

24/11



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE CIENCIAS

ELV DE SISTEMAS BINARIOS:
DETERMINACIONES ISOBARICAS

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
LICENCIADA EN FISICA
P R E S E N T A
BLANCA ESTELA GARCIA FLORES

México, D. F.

1988



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.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

I N D I C E

PAGINA

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABLAS	
NOMENCLATURA	
RESUMEN	
INTRODUCCION	

CAPITULO I

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

I.1	CRITERIOS DE EQUILIBRIO	1
I.2	REGLA DE LAS FASES	2
I.3	RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS TOTALES, ESPECIFICAS Y PARCIALES MOLARES	3
I.4	ECUACION DE GIBBS-DUHEM	5
I.5	FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD	6
I.6	ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD	7
I.7	EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	8
I.8	ECUACION DE CONSISTENCIA	10

CAPITULO II

DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL ELV

II.1	METODO EBULLOMETRICO PARA DETERMINAR EL ELV	13
II.2	EQUIPO Y PROCEDIMIENTO	14
II.3	DESCRIPCION DEL METODO DE MEDICION PARA SUBSTANCIAS PURAS Y MEZCLAS BINARIAS	19
II.4	PUREZA DE LAS SUBSTANCIAS	24

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL ELV

III.1	SUBSTANCIAS PURAS	28
	N-HEXANO, ISOBUTILBENCENO E ISOPROPILBENCENO	
III.2	MEZCLAS BINARIAS	41
	BENCENO-ACETONITRILO A 760 MMHG	
	ACETONITRILO-ISOBUTILBENCENO A 500, 760 Y 900 MMHG	
	ACETONITRILO-ISOPROPILBENCENO A 500, 760 y 900 MMHG	

CAPITULO IV

PRUEBAS DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA

IV.1	PRUEBA DIFERENCIAL	70
IV.2	PRUEBA INTEGRAL	71
IV.3	COMPARACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE VAPOR	79
	CONCLUSIONES	103
	BIBLIOGRAFIA	105
	APENDICE A PROPIEDADES DE EXCESO	108
	APENDICE B MEDICION DE LA PRESION	111
	APENDICE C PROGRAMA DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA	114

R E S U M E N

En este trabajo se realizó el estudio del Equilibrio Líquido Vapor (ELV), a bajas presiones, de sustancias puras y de mezclas binarias en condiciones isotérmicas, se utilizó un ebulómetro cuyo diseño se encuentra reportado en la literatura el cual fué construido en el laboratorio de termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo, que permite obtener mediciones de presión, temperatura y composición de las dos fases en equilibrio (P, T, x, y).

En primer lugar se realizaron mediciones de presiones de vapor de sustancias puras, se estudio n-hexano ya que es una sustancia que ha sido ampliamente estudiada y cuyos valores se encuentran reportados en la literatura por lo que permite realizar comparaciones de los datos experimentales con los reportados y determinar si la técnica de medición es la correcta. Posteriormente se obtuvieron las presiones de vapor para isobutilbenceno e isopropilbenceno que son sustancias utilizadas en este trabajo para la determinación del Equilibrio Líquido Vapor de mezclas binarias.

Una vez obtenidas las presiones de vapor se continuó con la determinación experimental del ELV de mezclas binarias estudiando el sistema: benceno + acetónitrilo a la presión de 760 mm Hg, del cual se encuentran valores confiables en la literatura y que permite hacer comparaciones para establecer la exactitud de las mediciones obteniendo resultados satisfactorios, por lo que se prosiguió con la medición de los sistemas: acetónitrilo + isobutilbenceno y acetónitrilo + isopropilbenceno a las presiones de 500, 760 y 900 mm Hg en todo el intervalo de composición.

Debido a que en estas determinaciones se obtienen valores de presión (P), temperatura (T), composición de la fase líquida (x) y composición de la fase vapor (y), se puede realizar la Prueba de Consistencia Termodinámica de acuerdo al criterio global de Herington que permite el cálculo de los coeficientes de actividad a partir de los datos experimentales del equilibrio y que satisfacen la ecuación de Gibbs - Duhem y que el valor obtenido sea menor que un cierto valor propuesto por Herington para que los datos sean consistentes, en este trabajo los sistemas estudiados cumplen con esta condición por lo que son consistentes.

También se calculan los valores de la composición de la fase vapor y se comparan con los valores experimentales, de los cuales se tiene una buena comparación.

- 3.16 DIAGRAMA T-x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 500 mmHg
- 3.17 DIAGRAMA T-x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 760 mmHg
- 3.18 DIAGRAMA T-x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 900 mmHg
- 3.19 DIAGRAMA x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.1 DIAGRAMA QUE MUESTRA LA PRUEBA DIFERENCIAL DE CONSISTENCIA PARA LOS DATOS DEL ELV
- 4.2 DIAGRAMA QUE MUESTRA LA PRUEBA INTEGRAL DE CONSISTENCIA PARA LOS DATOS DEL ELV
- 4.3 GRAFICA DE LA PRUEBA DE AREAS PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILLO A 760 mmHg
- 4.4 GRAFICA DE LA PRUEBA DE AREAS PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOBUTILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.5 GRAFICA DE LA PRUEBA DE AREAS PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.6 GRAFICA DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD CONTRA LA FRACCION MOL LIQUIDA PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILLO A 760 mmHg
- 4.7 GRAFICA DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILLO A 760 mmHg
- 4.8 GRAFICA γ VS x PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILLO A 760 mmHg
- 4.9 GRAFICA DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD CONTRA LA FRACCION MOL LIQUIDA PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOBUTILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.10 GRAFICA DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOBUTILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.11 GRAFICA γ VS x PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOBUTILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.12 GRAFICA DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD CONTRA LA FRACCION MOL LIQUIDA PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.13 GRAFICA DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.14 GRAFICA γ VS x PARA EL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCION
2.1	INDICES DE REFRACCION PARA LAS SUSTANCIAS ESTUDIADAS
3.1	VALORES DE LAS PRESIONES DE VAPOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA N-HEXANO
3.2	COMPARACION DE LAS CONSTANTES DE ANTINE PARA N-HEXANO
3.3	VALORES DE LA PRESION DE VAPOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA -- PARA ISOBUTILEBENCENO
3.4	VALORES DE LA PRESION DE VAPOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA -- PARA ISOPROPILEBENCENO
3.5	VALORES DE LA CURVA DE CALIBRACION DE INDICE DE REFRACCION CONTRA COMPOSICION PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILICO A 25°C
3.6	CONSTANTES OBTENIDAS DEL AJUSTE PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILICO
3.7	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILICO A 760 mmHg
3.8	VALORES DE LA CURVA DE CALIBRACION DE INDICE DE REFRACCION CONTRA COMPOSICION PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 25°C
3.9	CONSTANTES OBTENIDAS DEL AJUSTE PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO
3.10	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 500 mmHg
3.11	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 760 mmHg
3.12	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 900 mmHg
3.13	VALORES DE LA CURVA DE CALIBRACION DE INDICE DE REFRACCION CONTRA COMPOSICION PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOPROPILEBENCENO A 25°C
3.14	CONSTANTES OBTENIDAS DEL AJUSTE PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOPROPILEBENCENO
3.15	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOPROPILEBENCENO A 500 mmHg
3.16	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOPROPILEBENCENO A 760 mmHg
3.17	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOPROPILEBENCENO A 900 mmHg

- 4.1 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: BENCENO+ACETONITRILICO A 760 mmHg
- 4.2 VALORES DE LA PRUEBA DE AREAS PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILICO A 760 mmHg
- 4.3 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 500 mmHg
- 4.4 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 760 mmHg
- 4.5 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 900 mmHg
- 4.6 VALORES DE LA PRUEBA DE AREAS PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISOBUTILEBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg
- 4.7 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISO-PROPILEBENCENO A 500 mmHg
- 4.8 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISO-PROPILEBENCENO A 760 mmHg
- 4.9 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISO-PROPILEBENCENO A 900 mmHg
- 4.10 VALORES DE LA PRUEBA DE AREAS PARA EL SISTEMA: ACETONITRILICO + ISO-PROPILEBENCENO A 500, 760 Y 900 mmHg

N O M E N C L A T U R A

A	ENERGIA ESPECIFICA DE HELMHOLTZ
	ACTIVIDAD DE UNA ESPECIE EN UNA MEZCLA
A_0, A_1, A_2	CONSTANTES DEL AJUSTE POLINOMIAL
D	PORCENTAJE DE DESVIACION
F	GRADOS DE LIBERTAD
f	FUGACIDAD
f_i	FUGACIDAD PARCIAL DE LA ESPECIE i
G	ENERGIA ESPECIFICA DE GIBBS
H	ENTALPIA ESPECIFICA
K_i	COEFICIENTE DE LA LEY DE HENRY
M	CUALQUIER PROPIEDAD TERMODINAMICA INTENSIVA
n_i	NUMERO DE MOLES DE LAS ESPECIES EN EL SISTEMA
P	PRESION DEL SISTEMA
P^o	PRESION DE VAPOR
P^{sat}	PRESION DE SATURACION DEL COMPONENTE PURO
Q	TRANSFERENCIA DE CALOR
R	CONSTANTE DE LOS GASES
S	ENTROPIA ESPECIFICA
T	TEMPERATURA
U	ENERGIA INTERNA ESPECIFICA
V	VOLUMEN ESPECIFICO
W	TRANSFERENCIA DE TRABAJO
x_i	FRACCION MOL DE LA ESPECIE i EN UNA MEZCLA EN FASE LIQUIDA
y_i	FRACCION MOL DE LA ESPECIE i EN UNA MEZCLA EN FASE VAPOR

LETRAS GRIEGAS

γ_i	COEFICIENTE DE ACTIVIDAD DE LA ESPECIE i
λ_i	VALOR LIMITE DEL COEFICIENTE DE ACTIVIDAD A CONCENTRACION CERO O DILUCION INFINITA
Δ	UNA DIFERENCIA
μ	INDICE DE REFRACCION
ρ	DENSIDAD
ϕ_i	COEFICIENTE DE FUGACIDAD
ϕ_i	COEFICIENTE DE FUGACIDAD PARCIAL DE LAS ESPECIES i EN UNA MEZCLA

i POTENCIAL QUIMICO DE LAS ESPECIES i
 DERIVADA PARCIAL
 INTEGRAL
 DESVIACION ESTANDAR

SUBINDICES

i,j,k IDENTIFICACION A UNA ESPECIE EN UNA REDONDA
exp VALORES EXPERIMENTALES
cal VALORES CALCULADOS

SUPERINDICES

id PROPIEDAD DE UN GAS IDEAL
l PROPIEDAD DE UN LIQUIDO
v PROPIEDAD DE LA FASE VAPOR
E PROPIEDAD DE EXCESO
 DILUCION INFINITA

SIMBOLOS ESPECIALES

— BARRA SUPERIOR, PROPIEDAD PARCIAL MOLAR
 B_{ii} SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL DEL COMPUESTO i PURO
 B_{ij} SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL CRUZADO
 SUMATORIA MATEMATICA
 ENTALPIA DE VAPORIZACION

ACRONIMOS

ELV EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

INTRODUCCION

El equilibrio de fases ha sido el centro de interes de múltiples estudios con la finalidad de obtener información tanto de tipo práctico como de tipo teórico. En el primer caso, es ampliamente conocido que los datos del equilibrio de fases son necesarios para el diseño, operación y optimización de procesos de separación. En el segundo caso, los datos del equilibrio de fases ha sido utilizado para el desarrollo de teorías para obtener información a nivel molecular.

En los procesos de separación uno de los más utilizados es el de destilación por lo que es importante contar con datos de Equilibrio Líquido Vapor que sean confiables y de gran exactitud para el diseño de estos procesos.

Actualmente se cuenta con mucha información de mediciones de ELV pero la mayoría son mediciones isotérmicas y muy pocas isobáricas por lo que se tiene la necesidad de contar con información de datos experimentales isobáricos con gran exactitud ya que pueden ser utilizados en la predicción del comportamiento líquido-vapor de sistemas multicomponentes a partir de información obtenida de datos de sistemas binarios. Esto muestra que los datos que se obtienen para sistemas binarios son de gran utilidad, ya que también pueden utilizarse en la predicción de diagramas de fases líquido-líquido de sistemas multicomponentes.

Existe gran cantidad de sistemas que son importantes industrialmente los cuales no pueden ser predichos por lo que se deben obtener experimentalmente.

Para la obtención de las mediciones del ELV se cuenta con un ebulómetro construido en el Instituto Mexicano del Petróleo el cual ha sido utilizado anteriormente para mediciones isotérmicas aportando resultados confiables, por lo que este trabajo consiste en la determinación de datos de presiones de vapor de sustancias puras como son n-hexano, isobutilbenceno e isopropilbenceno en intervalos amplios de temperatura.

Una vez que se midieron las presiones de vapor, se realizó la determinación del ELV de los sistemas binarios benceno+acetonitrilo, acetonitrilo+isobutilbenceno y acetonitrilo+isopropilbenceno, a diferentes presiones.

Por último se realizaron pruebas de consistencia termodinámica para determinar la validez de los datos obtenidos experimentalmente de acuerdo al criterio global de Herington.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCION
2.1	EBULLOMETRO PARA DETERMINAR EL ELV
2.2	DIAGRAMA GENERAL DEL EQUIPO PARA LA MEDICION DEL ELV
2.3	DIAGRAMA QUE MUESTRA LA DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DE EBULLICION DEL NUMERO DE GOTAS EN EL EBULLOMETRO PARA SUBSTANCIAS PURAS
2.4	DIAGRAMA QUE MUESTRA LA DEPENDENCIA DE LA TEMPERATURA DE EBULLICION DEL NUMERO DE GOTAS EN EL EBULLOMETRO PARA MEZCLAS BINARIAS
3.1	DIAGRAMA DE PRESION DE VAPOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA N-HEXANO
3.2	DIAGRAMA DE LOS RESIDUALES DE PRESION PARA N-HEXANO
3.3	DIAGRAMA DE PRESION DE VAPOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA ISOBUTILBENCENO
3.4	DIAGRAMA DE PRESION DE VAPOR COMO FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA ISOPROPILBENCENO
3.5	DIAGRAMA DE LOS RESIDUALES DE PRESION PARA ISOBUTILBENCENO
3.6	DIAGRAMA DE LOS RESIDUALES DE PRESION PARA ISOPROPILBENCENO
3.7	CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILO A 25°C
3.8	DIAGRAMA T-x-y PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILO A 760MMHG
3.9	DIAGRAMA x-y PARA EL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILO A 760 MMHG
3.10	CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA: ACETONITRILO + ISOBUTILBENCENO A 25°C
3.11	DIAGRAMA T-x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILO + ISOBUTILBENCENO A 500 MMHG
3.12	DIAGRAMA T-x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILO + ISOBUTILBENCENO A 760 MMHG
3.13	DIAGRAMA T-x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILO + ISOBUTILBENCENO A 900 MMHG
3.14	DIAGRAMA x-y PARA EL SISTEMA: ACETONITRILO + ISOBUTILBENCENO A 500,760 Y 900 MMHG
3.15	CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA: ACETONITRILO + ISOPROPILBENCENO A 25°C

CAPITULO I

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

La Termodinámica es la ciencia con leyes y principios que pueden ser utilizados para el estudio del equilibrio de fases de mezclas binarias y multicomponentes.

En este capítulo se estudiarán los conceptos fundamentales de la Termodinámica Clásica aplicada al cálculo del equilibrio de fases. Primero se da un análisis de los criterios para tener un estado de equilibrio, para poder establecer las ecuaciones necesarias en la determinación del Equilibrio Líquido-Vapor (ELV), se continúa con la naturaleza del potencial químico debido a su aplicación en el equilibrio de fases y sus propiedades auxiliares como; la fugacidad y la actividad que suelen ser más útiles que el mismo potencial químico para la solución de problemas numéricos de equilibrio de fases. También se da la definición de una solución ideal que permite destacar el comportamiento de soluciones reales y poder realizar comparaciones haciendo uso de las funciones de exceso, y por último se dan los criterios para establecer que son válidos con los datos por medio del método de consistencia termodinámica.

I.1 CRITERIOS DE EQUILIBRIO

La Termodinámica Clásica tiene como objeto de estudio los sistemas en equilibrio, por lo que hay que definir los criterios que debe cumplir un sistema que se encuentra en equilibrio. El equilibrio implica una situación en la que no se producen cambios macroscópicos respecto al tiempo. El equilibrio requiere de un balance de todos los potenciales que pueden causar un cambio, el equilibrio se justifica cuando los resultados calculados de acuerdo con los métodos de equilibrio tienen una exactitud satisfactoria (30).

Se tiene que existen tres tipos de equilibrio que son, el mecánico, el térmico y el fisicoquímico. El mecánico tiene como criterio la igualdad de presiones (P) entre las fases, el térmico la igualdad de temperaturas (T) y para el fisicoquímico, se introduce una cantidad específica para cada componente llamado potencial químico y se denota por μ_i para el componente i , el cual es igual para todas las fases en equilibrio; entonces se tiene que

$$T^l = T^v, \quad (1.1.1)$$

$$p^l = p^v, \quad (1.1.2)$$

$$\mu_i^l = \mu_i^v, \quad i = 1, 2, \dots, \quad (1.1.3)$$

donde l representa el líquido y v el vapor. La ecuación (1.1.3) es un criterio general para el equilibrio de fases, la cual establece que, para un sistema a T y P constantes, se satisface la condición de equilibrio cuando el potencial químico de cada componente es el mismo en cada fase (29).

Debido a que el uso del potencial químico no es tan directo, se utilizan algunas funciones auxiliares como la fugacidad (f) y el coeficiente de actividad (γ) cuya relación se dará más adelante, entonces la ecuación (1.1.3) se puede escribir en términos de la fugacidad de la siguiente forma:

$$f_i^l = f_i^v. \quad (1.1.4)$$

Esta ecuación indica que un sistema a T y P constantes se encuentra en equilibrio si la fugacidad de cada componente es la misma en cada fase. La ecuación (1.1.4) es de utilidad práctica para resolver problemas de equilibrio de fases (24).

1.2 REGLA DE LAS FASES (33)

Para clasificar el equilibrio existe una regla general que permite determinar el número de variables independientes o grados de libertad que deben fijarse en forma arbitraria para establecer el estado intensivo de un sistema. Esta regla es la regla de fases donde el número de grados de libertad F están relacionados con el número de fases (π) presentes y el número de componentes (N) en estas fases y se puede escribir como

$$F = 2 - \pi + N. \quad (1.2.1)$$

El estado intensivo de un sistema en equilibrio se establece cuando su temperatura, presión y las composiciones de todas las partes son fijas. Por consiguiente, estas se toman como las variables de la regla de fases, pero no todas son independientes. La regla de fases indica el número de variables tomado de este conjunto, las cuales, cuando se especifican de modo arbi

trario, también fijaran las variables restantes en valores determinados (33).

I.3 RELACION ENTRE LAS PROPIEDADES TERMODINAMICAS, TOTALES ESPECIFICAS Y PARCIALES MOLARES.

La regla de fases establece que la especificación de un cierto número de propiedades intensivas de un sistema, también fija los valores de todas las otras propiedades intensivas; sin embargo dicha regla no da información acerca de como pueden calcularse estos otros valores por lo que se tiene que hacer uso de las relaciones termodinámicas entre estas propiedades.

La Termodinámica hace uso de modelos matemáticos que parten de algunos postulados fundamentales y que a través de este desarrollo llegan a una gran variedad de deducciones útiles.

Dentro de este desarrollo se tiene la combinación de las leyes primera y segunda de la Termodinámica.

La primera ley enuncia que la variación de la energía interna (U) está dada por la diferencia de flujo de calor (Q) y del trabajo (W).

$$dU = dQ - dW \quad \text{donde: } dW = PdV ,$$

y la segunda ley enuncia que no se producirán transformaciones en las cuales la entropía de un sistema aislado disminuya o lo que es igual, en cualquier transformación que se produzca en un sistema aislado, la entropía del sistema aumenta o permanece constante.

$$dQ = TdS, \quad \text{donde } S \text{ es la entropía,}$$

por lo que combinando estas dos leyes se tiene que

$$dU = TdS - PdV . \quad (1.3.1)$$

Esta es una ecuación fundamental que relaciona propiedades termodinámicas como son la energía interna U, la entropía S y el volumen V. Esta ecuación es válida para sistemas cerrados, de masa y composición constantes, que resulte en un cambio diferencial de un estado de equilibrio a otro.

De la misma forma que la ecuación fundamental (1.3.1) se pueden derivar otras tres ecuaciones como son:

$$dH = TdS + VdP, \quad (1.3.2)$$

$$dA = -PdV - SdT, \quad (1.3.3)$$

$$dG = VdP - SdT, \quad (1.3.4)$$

donde H es la entalpía, A la energía libre de Helmholtz y G la energía libre de Gibbs.

Todas estas ecuaciones tienen el mismo intervalo de aplicación, y se pueden aplicar a la masa total de cualquier sistema cerrado. La ecuación (1.3.4) desempeña un papel fundamental en el equilibrio de fases la cual se discutirá más adelante.

Considerando el caso de una sola fase en un sistema abierto en el que se puede intercambiar materia con sus alrededores, donde la energía interna total del sistema es $U = nU$ que sigue siendo función de $S = nS$ y $V = nV$ y del número de moles n_i de las diversas especies químicas (n) en el sistema, se tiene

$$nU = u(nS, nV, n_1, n_2, \dots, n_i, \dots) \quad (1.3.5)$$

cuya diferencial es

$$\begin{aligned} d(nU) = & \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV, n} d(nS) + \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS, n} d(nV) + \\ & + \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nV, nS, n_j} dn_i \end{aligned} \quad (1.3.6)$$

donde

$$\left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nS)} \right]_{nV, n} = T \quad ; \quad \left[\frac{\partial(nU)}{\partial(nV)} \right]_{nS, n} = -P$$

y el último término está definido como el potencial químico

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nU)}{\partial n_i} \right]_{nV, nS, n_j} \quad (1.3.7)$$

La ecuación (1.3.6) se puede escribir como

$$d(nU) = Td(nS) - Pd(nV) + \left(\sum_i \mu_i dn_i\right). \quad (1.3.8)$$

Esta ecuación es la relación fundamental para sistemas de una sola fase, aplicable a sistemas de masa variable y composición variable.

1.4 ECUACION DE GIBBS-DUHEM

Se puede caracterizar el estado intensivo de cada fase presente en un sistema heterogéneo en equilibrio interno y relacionar todas las variables independientes por medio de la ecuación de Gibbs-Duhem.

Si consideramos M como cualquier propiedad termodinámica, entonces, entonces la ecuación (1.3.7) se puede escribir como

$$\mu_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

Esta ecuación le corresponde alguna propiedad extensiva, M , que es una propiedad parcial molar, \bar{M}_i , para la cual es aplicable. Por el teorema de Euler se tiene que

$$nM = \sum(n_i \bar{M}_i), \quad (1.4.1)$$

y diferenciandola se tiene que

$$d(nM) = \sum(n_i d\bar{M}_i) + \sum(\bar{M}_i dn_i), \quad (1.4.2)$$

donde la diferencial total, $d(nM)$, representa cambios en nM resultante de cambios en T, P o en las n_i , de donde la relación fundamental es

$$nM = f(T, P, n_1, \dots, n_i). \quad (1.4.3)$$

Entonces la diferencial total $d(nM)$ esta dada por

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,x} dP + (\bar{M}_i dn_i). \quad (1.4.4)$$

Igualando las ecuaciones (1.4.2) y (1.4.4) se muestra que ambas pueden ser válidas sólo si

$$n \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x} dT + n \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum (n_1 d\bar{H}_1) = 0 \quad (1.4.5)$$

dividiendo entre n esta ecuación resulta que

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum (x_1 d\bar{H}_1) = 0 \quad (1.4.6)$$

Esta ecuación es la forma más general para cualquier propiedad termodinámica molar H en una fase homogénea, en particular para la ecuación de Gibbs-Duhem, la cual tiene aplicación en el equilibrio de fases como se verá en la sección 1.8 (33,37).

1.5 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

El concepto de fugacidad surge de una consideración del cambio de energía de Gibbs que resulta de cambios en presión y temperatura

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.5.1)$$

Para un gas ideal a temperatura constante la ecuación anterior se transforma en

$$dG = VdP; \quad \text{donde: } V = RT/P, \quad (1.5.2)$$

entonces

$$dG = RT \frac{dP}{P} = RT d \ln P \quad (1.5.3)$$

Esta misma ecuación se puede escribir para el caso de un gas real, reemplazando la presión por una nueva función llamada fugacidad (f) en la siguiente forma (30,33).

$$dG = RT d \ln f; \quad T \text{ cte.} \quad (1.5.4)$$

Entonces se puede decir que la fugacidad es una presión corregida que para un componente en una mezcla de gases ideales es igual a la presión par-

cial de aquel componente. Si la fugacidad es una presión corregida, entonces estas correcciones son debidas a las no idealidades las cuales pueden ser -- interpretadas por consideraciones moleculares (29).

El cociente de la fugacidad a su presión se define como el coeficiente de fugacidad y se define tanto para componentes puros como para mezclas homogéneas con las siguientes ecuaciones.

$$\beta_1 = \frac{f_1}{P}, \quad (\text{Para una sustancia pura}) \quad (1.5.6)$$

y

$$\hat{\beta}_1 = \frac{\hat{f}_1}{x_1 P}, \quad (\text{para una mezcla}) \quad (1.5.7)$$

los valores de β_1 y $\hat{\beta}_1$ se calculan de los datos PVT (30).

1.6 ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Para la fugacidad se estudian ciertos estados de referencia, que son - importantes debido a su relación con la energía de Gibbs, y aquí se discutirán para un proceso del estado i hasta un estado en solución a la misma T y P .

De la ecuación (1.5.5) se tiene que

$$\int_{G_i^o}^{G_i} d\bar{G}_i = RT \int_{f_i^o}^{f_i} \frac{df_i}{f_i} \quad \text{o} \quad \bar{G}_i - G_i^o = RT \ln \frac{f_i}{f_i^o}, \quad (1.6.1)$$

en donde a razón f_i/f_i^o se le conoce como actividad \hat{a}_i del componente i en - solución, y entonces la ecuación (1.6.1) se puede escribir como

$$\bar{G}_i - G_i^o = RT \ln \hat{a}_i. \quad (1.6.2)$$

Una cantidad llamada coeficiente de actividad, análoga al coeficiente - de fugacidad es

$$\gamma_i = \frac{\hat{f}_i}{x_i f_i^o}. \quad (1.6.3)$$

que corresponde a la razón de su fugacidad real respecto a la solución ideal.

La definición asemeja a ciertas condiciones límites o ideales.

Cuando

$$\gamma_i = 1, \quad \hat{f}_i = x_i f_i^0, \quad (1.6.4)$$

que es de la misma forma que la ley de Raoult, $P_i = x_i P_i^0$; en la vecindad de concentración cero o de dilución infinita.

$$f_i = \gamma_i^{\text{sp}} x_i f_i^0 = K_H \pi_i, \quad (1.6.5)$$

que es análoga a la ley de Henry. Estas relaciones indican de algún modo - que la fugacidad es una presión efectiva (33,37)

1.7 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Sistemas ideales

Existen diferentes formas de encontrar el estado de equilibrio entre la fase líquida y la fase vapor en donde las condiciones y propiedades son especificadas. La forma más general de expresar el equilibrio es en términos de fugacidad y coeficiente de actividad.

Para algún componente i se define el equilibrio de acuerdo a la ecuación (1.1.4), y de acuerdo con la ley de Lewis

$$x_i f_i^l = y_i f_i^v. \quad (1.7.1)$$

Esta ecuación da la relación de una solución ideal a partir de las fracciones molares y las fugacidades de los componentes puros.

Cuando la fase vapor es un gas ideal entonces

$$f_i^v = P_i, \quad (1.7.2)$$

y cuando la fase líquida es una solución ideal a la misma P y T se puede escribir

$$f_i^l = P_i^{\text{sat}}, \quad \text{donde: } P_i^{\text{sat}} \text{ es la presión de saturación del componente puro a la } T \text{ del sistema.} \quad (1.7.3)$$

Substituyendo estas ecuaciones en la ecuación (1.7.1) se tiene

$$y_i P = x_i P^{sat}, \quad (1.7.4)$$

y esta relación es conocida como la ley de Raoult; si las presiones de vapor de los componentes puros son conocidas, la composición de la fase vapor en equilibrio con la fase líquida de composición dada puede ser calculada fácilmente de esta.

BAJAS PRESIONES

Cuando se tienen bajas presiones se puede hacer la consideración de que las propiedades de la fase líquida γ_i y f_i^0 son independientes de la presión y con esto realizar consideraciones para la fase vapor que ayudaran al desarrollo de una ecuación para calcular los coeficientes de actividad de la fase líquida a partir de datos experimentales.

La condición de equilibrio (ecuación (1.1.4)) en términos del coeficiente de fugacidad esta dado por

$$y_i \phi_i^v P = x_i \phi_i^l P. \quad (1.7.5)$$

Donde el coeficiente de fugacidad parcial para la fase vapor puede ser derivable de una ecuación de estado. Esto no es tan directo para la fase líquida por lo que se introduce el coeficiente de actividad (ecuación(1.6.3))

$$y_i \phi_i^v P = x_i \gamma_i f_i^0 = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat}. \quad (i=1\dots N) \quad (1.7.6)$$

$$y_i \phi_i^v P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat}. \quad (i=1\dots N) \quad (1.7.7)$$

En esta ecuación ϕ_i^{sat} corresponde al coeficiente de fugacidad de i puro a su presión de saturación y a la temperatura T . Como ya se mencionó ϕ_i^{sat} puede calcularse a partir de una ecuación de estado, y una de las ecuaciones que resulta apropiada para muchas aplicaciones es la expresión del virial - con dos términos en P (10).

Cuando se emplea la ecuación del virial se tiene que

$$g_1^{\text{sat}} = \exp \frac{B_{11} P_1^{\text{sat}}}{RT}, \quad (1.7.8)$$

que es una función solo de la temperatura.

Si los coeficientes de actividad son independientes de la presión entonces γ_1 se toma como función de la temperatura y de la composición del líquido. Para su cálculo se requiere generalmente de datos experimentales, para emplear la forma sistemática de datos disponibles y reducir al mínimo la cantidad de datos necesarios, se aprovecha la relación entre el coeficiente de actividad y el exceso de energía libre de Gibbs (Apendice A).

A partir de la ecuación (A.6)

$$\frac{G^E}{RT} = (x_1 \ln \gamma_1'), \quad (A.6)$$

se pueden calcular los valores de G^E a partir de los coeficientes de actividad determinados experimentalmente, y de la ecuación (A.9)

$$\ln \gamma_1' = \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial n_1} \right]_{T, P, n_j}, \quad (A.9)$$

se pueden calcular los coeficientes de actividad una vez que G^E ha sido expresado como función de la composición.

Las dos ecuaciones dependen de que el $\ln \gamma_1'$ está relacionado con G^E/RT como una propiedad parcial molar.

I.8 ECUACION DE CONSISTENCIA

En la sección I.4 se tiene la forma más general de la ecuación de Gibbs-Duhem, ecuación (1.4.6), que es aplicada a cualquier propiedad molar termodinámica M , entonces si $M = G^E/RT$ se tiene

$$\begin{aligned} & \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P, x} dT + \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial P} \right]_{T, x} dP = \\ & = \sum_1 x_1 d \frac{\bar{G}_1^E}{RT}, \end{aligned} \quad (1.8.1)$$

donde las derivadas parciales se encuentran definidas como sigue

$$-T \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,x} = \frac{H^E}{RT} \quad \text{y} \quad \left[\frac{\partial G^E}{\partial P} \right]_{T,x} = V^E,$$

por lo que se puede escribir la ecuación (1.8.1) como

$$-\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP = \sum_i x_i d \ln \hat{a}_i^E. \quad (1.8.2)$$

Como la entalpía y el volumen de exceso son iguales a los cambios de entalpía y de volumen de la mezcla, ΔH y ΔV respectivamente entonces en la ecuación (1.8.2) se puede cambiar H^E por ΔH y V^E por ΔV por lo que se llega a la ecuación siguiente.

$$\frac{\Delta H}{RT^2} dT - \frac{\Delta V}{RT} dP = \sum_i x_i d \ln \hat{a}_i^E. \quad (1.8.3)$$

Esta ecuación se aplica a cualquier fase imponiendo una restricción sobre la forma en que los coeficientes de actividad de la fase pueden variar respecto a la temperatura, la presión y la composición. En el ELV aplicada a la fase líquida proporciona relaciones útiles.

Para un sistema binario en ELV, la regla de las fases especifica que sólo hay dos grados de libertad. Los datos pueden ser obtenidos tanto a presión constante como a temperatura constante. En este trabajo se realiza a presión constante por lo que se hace el desarrollo a P constante para el caso de T constante se tiene el desarrollo en las referencias (10,18).

Estas ecuaciones de consistencia se utilizan para asegurar la validez de los datos medidos experimentalmente del ELV, ya que las mediciones pueden estar sujetas a errores que pueden ser por un funcionamiento inapropiado de los instrumentos (33).

El desarrollo de esta prueba de consistencia se da en el capítulo IV.

CAPITULO II

DETERMINACION EXPERIMENTAL DEL ELV

Una serie de procesos industrialmente importantes, como destilación, absorción y extracción, implican la participación de dos fases que no están en equilibrio. La rapidez con que una especie se transfiere de una fase a otra depende del alejamiento de las condiciones de equilibrio, y para su tratamiento se requiere del conocimiento de los estados de equilibrio del sistema. El ELV es necesario para resolver muchos problemas industriales, los datos requeridos pueden ser calculados por consideraciones teóricas mediante una ecuación local, pero existen sistemas en los cuales no pueden calcularse por lo que frecuentemente son determinadas en forma directa mediante la experimentación.

En la determinación experimental del ELV se determinan los valores de P y T y se obtienen muestras de la fase líquida (x) como de la fase vapor (y) que se encuentran en verdadero equilibrio y así poder determinar su composición analíticamente. La determinación experimental de datos del ELV se pueden realizar a temperatura constante o a presión constante. Los datos isotérmicos son especialmente importantes y relativamente fáciles de determinar para cálculo de destilación y se obtienen los valores de temperatura y la composición de la fase líquida y la fase vapor (T, x, y).

Los métodos de determinación experimental de ELV son muchos y variados y se cuenta con gran información en la monografía de Mala (17). El método estático es el más altamente recomendado (1,23) pero los métodos de circulación permiten resultados de alta exactitud que pueden ser obtenidos en forma relativamente simple y rápida. Los métodos de circulación son los más utilizados para la obtención de datos de ELV debido a que su uso se concentra en las mediciones de bajas y medianas presiones. Las características comunes de todos los métodos de circulación son la continua separación de la fase vapor y de la fase líquida cuando se ha alcanzado el estado estacionario; la recirculación de la corriente de vapor que retorna a la fase líquida y la medición de los parámetros termodinámicos que determinan el estado del equilibrio. Se pueden medir simultáneamente todos los parámetros termodinámicos (T, P, x, y) o solo aquellos que sean suficientes para la determinación del equilibrio. Los parámetros que son escogidos son los datos P, T, x por ser los más sencillos y los que presentan menor error en la medición utilizando tanto el método ebullosétrico como el estático (22).

II.1 METODO EBULLOMETRICO PARA DETERMINAR EL ELV

Los datos de ELV son necesarios para diversos procesos de separación y como ya se menciona existen diferentes métodos para determinarlos.

El método ebullométrico es uno de los más precisos para determinar el ELV. La ebullometría es la medición precisa de las temperaturas de los puntos de ebullición (puntos de burbuja) de líquidos puros y mezclas. El punto de ebullición termodinámicamente está definido como la temperatura a la cual la presión de vapor del líquido es igual a una presión específica. En términos experimentales, esta es una presión externa en contacto con el líquido (28). Usos comunes de la ebullometría incluyen las mediciones de las presiones de vapor comparativamente de componentes puros (3), determinaciones de los pesos moleculares (20) y los estudios termodinámicos de acidos acuosos no volátiles (27).

El método ebullométrico proporciona ventajas con respecto a otros métodos como son:

- No se tiene la necesidad de desgasado (eliminación del aire) que es la mayor dificultad de los otros métodos donde se requiere un desgasado escrupuloso y gran cuidado en la ejecución para prevenir errores sistemáticos.
- El ebullómetro no requiere de una técnica robusta, se lleva a cabo sin complicaciones y un cuidado normal junto con el uso de aparatos sencillos.
- Las mediciones pueden ser rápidas y en caso favorable los datos pueden ser obtenidos en un amplio intervalo de temperatura.
- En el ebullómetro se pueden obtener datos tanto isotérmicos como isobáricos.
- Se tiene facilidad de muestreo en la fase vapor, ya que no existen perturbaciones notables al llevar a cabo el muestreo y el equipo de análisis es fácil de utilizar (22,34).

En el diseño y construcción de los aparatos de ELV pueden ser fuente de varios errores, debido a que se deben de tomar en cuenta todos los factores que puedan afectar la medición como son: Calor de vaporización, volatilidad relativa, presión de operación, temperatura de operación y naturaleza de las sustancias. Por esto mismo es imposible construir un aparato para -

las mediciones del ELV a cualquier presión y temperatura. Debido a las diferentes técnicas experimentales y procesamiento de datos, se pueden hacer mediciones del ELV dentro de las cuales podemos distinguir dos áreas de presión como son: las bajas y las altas presiones. En este trabajo se hace la determinación experimental del ELV a bajas presiones.

II.2 EQUIPO Y PROCEDIMIENTO

Para llevar a cabo el estudio experimental del ELV en este trabajo se utilizó un ebullicómetro construido en vidrio cuyo diseño original se encuentra reportado en la literatura (32).

Este ebullicómetro fué construido en el Instituto Mexicano del Petróleo y ha sido utilizado anteriormente en el Laboratorio de Termodinámica en la medición de presiones de vapor de componentes puros (27) y se han obtenido los parámetros FTX que son relativamente los más sencillos de medir y los necesarios para definir el equilibrio y así obtener la composición de la fase vapor (y) utilizando el método de Barker (10,18).

Posteriormente se diseñó y construyó una modificación al ebullicómetro con el fin de obtener mediciones experimentales de la fase vapor y poder compararla con la calculada y así poder establecer la precisión de los datos. Esta modificación fué realizada por Hernández 1985 y utilizado por él mismo realizando mediciones del ELV de mezclas binarias llevando a cabo el experimento con un sistema reportado en la literatura (T etc.) comparando resultados para establecer si la técnica de medición es la correcta y determinar la exactitud de los datos, de lo cual se obtuvieron buenos resultados por lo que se realizaron otras mediciones de sistemas de alcanos-alcanonitrilos a temperatura constante obteniendo resultados favorables.

En el presente trabajo se realizan mediciones tanto de componentes puros como de mezclas binarias, obteniendo valores P-T para sustancias puras y valores de P,T,x,y para mezclas binarias, lo que va a permitir hacer comparaciones de la composición de la fase vapor medida experimentalmente con valores calculados, utilizando para ello las pruebas de consistencia termodinámica (Capítulo IV) que tratan con el cumplimiento de la ecuación de Gibbs-Duhem ecuación (1.46)

El ebullicómetro utilizado en este trabajo se muestra en la figura 2.1 y en la figura 2.2 se muestra el equipo auxiliar para llevar a cabo las mediciones.

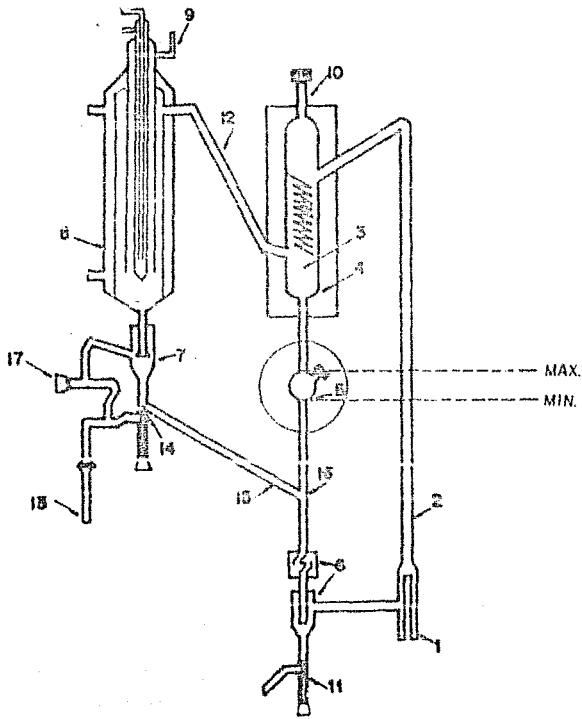


FIG. 2.1 EBULLOMETRO

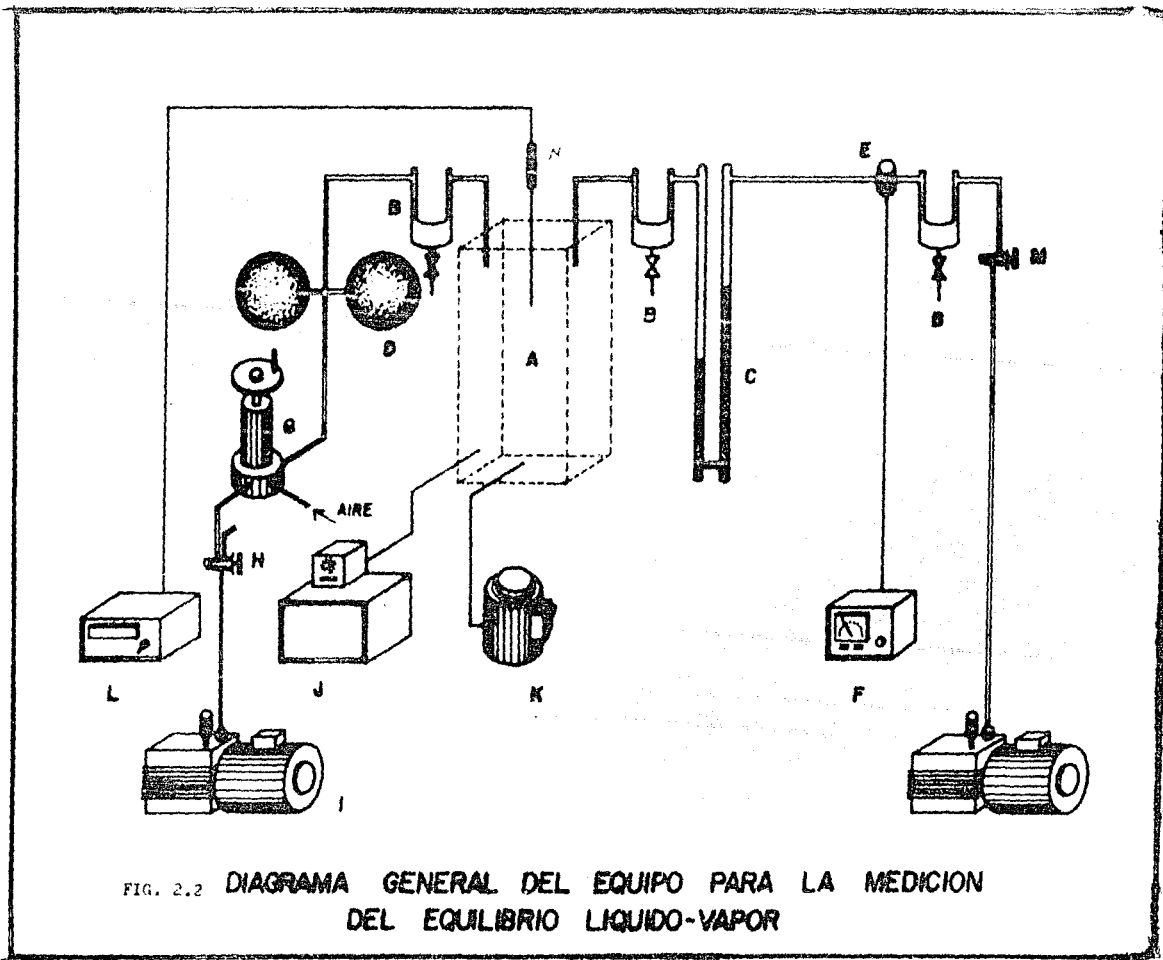


FIG. 2.2 **DIAGRAMA GENERAL DEL EQUIPO PARA LA MEDICION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR**

PARTES QUE COMPONEN EL EBULLOMETRO (Figura 2.1)

1. Resistencia eléctrica con una potencia máxima de 330 watts a 120 volts.
2. Bomba Cottrell que conduce el líquido con su vapor al dispositivo (3).
3. Cámara de equilibrio en donde se divide la fase líquida y la fase vapor.
4. Camisa al vacío que disminuye las pérdidas de calor por radiación en la cámara de equilibrio (3).
5. Dispositivo que permite muestrear la composición de la fase líquida.
6. Cámara de mezclado para uniformizar la composición de la mezcla.
7. Cuenta gotas para determinar el flujo de vapor dentro del ebullómetro.
8. Condensador de la fase vapor para que se mezcle nuevamente con la fase líquida.
9. Conector para adaptar al sistema de vacío o de presión al ebullómetro y al de medición de la presión.
10. Tubo Schott que permite introducir un termómetro de resistencia de platino, para leer la temperatura en la cámara de equilibrio (3).
11. Válvula de teflón que permite la salida de la mezcla.
12. Tubo que permite la salida de la corriente de vapor de la cámara de equilibrio (3).
13. Dispositivo para muestrear la composición de la fase vapor.
14. Válvula de teflón que permite la salida del vapor condensado hacia el dispositivo de muestreo (13).
15. Tubo que conduce el vapor condensado a la cámara de mezclado (6).
16. Tubo que conduce el líquido a la cámara de mezclado (6).
17. Válvula de teflón que permite que exista una presión igual a la del ebullómetro en el dispositivo de muestreo en el momento de muestrear.

EQUIPO AUXILIAR (Figura 2.2)

- A. Ebullómetro para replicar mediciones de ELV
- B. Trampas de vapor para lograr un mejor vacío de referencia en el lado 2° del manómetro (c).

1. Manómetro de mercurio en forma de U, construido en vidrio con un diámetro interior de 20mm y una altura de 1.30m.
2. Amortiguador de presión que consiste en un par de esferas de vidrio, con una capacidad aproximadamente de 20 litros cada una, para evitar cambios bruscos de presión.
- E.F. Medidor de vacío (VARIAN THERMOCOUPLE VACUUM GAUGE) (F) con un cabezal de conductividad térmica (E) con una precisión de ± 0.001 mmHg.
3. Manostato (PENWALT) para controlar la presión total del sistema que hace variar la rama del manómetro (C).
- H. Válvula de vidrio de tres vías.
- I. Bombas de vacío (ALCATEL) en una de las cuales se utiliza el manostato (3), y la otra bomba se utiliza para que exista una presión residual de solo 0.1 mmHg y afecta la rama 2 del manómetro.
- J. Circulador-enfriador (WESLAB) para el sistema de enfriado utilizado en la condensación de la fase vapor.
- K. Regulador de voltaje, por medio de este regulador se le suministra corriente a la resistencia de calentamiento.
- L. Termómetro digital de cuarzo (HEWLETT PACKARD TIPO 2801A) para medir la temperatura en la cámara de equilibrio con un intervalo de -80 a 250 °C y una exactitud de ± 0.04 °C.
- M. Válvula de teflón que permite realizar vacío por medio de la bomba (I).
- N. Sensor de Cuarzo para medir la temperatura en la cámara de equilibrio con una resolución de 0.001 K.

A continuación se explica el funcionamiento del ebulómetro. Una vez -- que se introduce el líquido por el dispositivo (5), se calienta por medio de un calefactor (resistencia con una potencia máxima de 330 watts a 120 volts) que se coloca en el recipiente (1) (Figura 2.1), en las paredes del recipiente son incrustados pequeños pedazos de vidrio proporcionando una superficie activa para obtener ebullición continua. El vapor generado proporciona el ascenso del líquido a través del tubo(2) que es conocido como bomba Cottrell, esta corriente de líquido y vapor sobrecalentado es conducida hacia la cámara de equilibrio (3), que entran en contacto con el sensor (N), la expansión causada por el impacto da como resultado que se establezca la temperatura de equilibrio en la pared exterior del sensor. Además para minimizar las pérdi

das de calor en la cámara de equilibrio se encuentra colocada en una chaqueta de vacío (4) y todo el ebulómetro se encuentra cubierto con cinta de asbesto y con una cubierta exterior de acrílico para minimizar el efecto de los cambios de temperatura del medio ambiente. La corriente del líquido y vapor se separa en la cámara de equilibrio a través del tubo (12), que conduce al condensador (8), donde la corriente de vapor es totalmente condensada. Este tubo largo (12) se calienta ligeramente por encima de la temperatura de equilibrio, para prevenir condensación parcial y reflujo, el cual puede afectar la composición del vapor condensado al salir del condensador (8). Este calentamiento es innecesario cuando el vapor condensado no es muestreado. El vapor es totalmente condensado y enfriado en el condensador (8). El condensado por tanto fluye a través de un cuentagotas (7) (medidor de flujo), y pasa a través del tubo (15) hasta donde se une con el flujo de líquido que proviene de la cámara de equilibrio (3) hasta llegar a la cámara de mezclado (6), un perfecto mezclado es muy importante para minimizar las fluctuaciones de la temperatura de ebullición por cambio en la composición. El ebulómetro está equipado con dos aparatos de mezclado (6). La corriente mezclada de composición uniforme vuelve a entrar a la bomba Cottrell (2) donde esta es parcialmente evaporada y nuevamente es conducida a la cámara de equilibrio (3) siguiendo el mismo proceso.

II.3 DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO DE MEDICIÓN PARA SUSTANCIAS PURAS Y MEZCLAS BINARIAS

La técnica experimental para llevar a cabo mediciones ebuliométricas se puede realizar de forma diferente dependiendo de los parámetros termodinámicos que se quieran determinar, ya sea P,T para sustancias puras o P,T,x,y para mezclas binarias. Los factores que se deben tomar en cuenta en ambos casos para obtener resultados correctos son los siguientes:

- La pureza de las sustancias: Antes de hacer cualquier medición se verifica la pureza de las sustancias, obteniendo su índice de refracción para el cual se utiliza un refractómetro (BAUSCH LORE con una precisión de ± 0.0001) y se comparan con los valores reportados en la literatura para determinar si las diferencias de valores entre los obtenidos y los de literatura corresponden de acuerdo a la pureza reportada por el fabricante. En caso de no ser correctos entonces se purifica la sustancia por medio de la destilación y como el agua es una impureza universal, entonces es nece-

sario adicionarle sodio como agente secante con el objeto de remover estas trazas de humedad. Una vez que se tenga la seguridad de que las sustancias esten puras se pueden realizar las mediciones.

- Otro factor muy importante lo representan las fugas de vacio o de presión dentro del equipo que pueden ocasionar escape de las sustancias y error en la presión real por lo que es necesario localizar posibles fugas, y en caso de que hayan se sellan.

Una vez cubiertos los factores anteriores se vierte la sustancia al ebullómetro utilizando el dispositivo encerrado en el círculo (5) de la figura 2.1, que conduce el líquido directamente a la cámara de mezclado (3) hasta que se alcance el nivel mínimo que se encuentra marcado en la figura y que no sobrepase el nivel máximo. Para tener un buen vacío de referencia en el lado 2 del manómetro y condensar los vapores que pudiesen salir del condensador se agrega nitrógeno líquido o hielo seco (CO_2) a las trampas que se encuentran conectadas al ebullómetro, entonces se prosigue a la determinación de los parámetros termodinámicos que se requieran ya sea para sustancias puras o para mezclas.

SUBSTANCIAS PURAS

En la obtención de presiones de vapor de sustancias puras se empezó a estudiar el n-hexano para familiarizarse con el equipo, determinando límites de operación, las condiciones óptimas de operación y los factores que afectan el equilibrio.

De acuerdo a la regla de fases de Gibbs existe sólo un grado de libertad para un sistema de un componente en dos fases, por lo que en el desarrollo experimental de este trabajo se tomo como variable independiente a la presión, dado que al fijar un valor de presión a este le corresponde un valor único de temperatura el cual se mide directamente con un termómetro digital (L).

Una vez introducida la sustancia en el ebullómetro, se verifica que todas las válvulas esten cerradas y se establece la presión deseada. La presión dentro del equipo puede ser menor o mayor a la presión atmosférica. Para obtener vacío se utiliza una bomba mecánica (F) de alto vacío que se regula por medio de un termostato (G) que esta en contacto con la bomba de vacío. Para lograr presiones mayores a la atmosférica se utiliza gas Nitrógeno

no que es un gas inerte, la línea de nitrógeno se coloca en el manostato - en donde anteriormente se permitía el paso del aire al realizar vacío. El - intervalo en donde se obtienen valores confiables es de 50 - 900 mmHg que -- son restringidos por la altura del manómetro y del catetómetro y por el vi- -- drío del que está construido el ebulómetro.

Se comienza a proporcionar calor al sistema por medio de la resisten- -- cia que se coloca en el recipiente (1) y se le suministra calor al tubo (12) por medio de una cinta de calentamiento que tiene un regulador de voltaje, - éste calentamiento se realiza con el fin de evitar condensación de la fase - vapor antes de llegar al condensador. La temperatura es una función de la - cantidad de calor liberado a la bomba Cottrell. El flujo de condensado -- a través del cuenta gotas (7) puede ser usado como un indicador de la opera- -- ción apropiada al ebulómetro.

Dependiendo de las sustancias a estudiar se determinan las condiciones óptimas de operación como son la temperatura del condensador, el voltaje re- -- querido para el calentamiento y el tiempo de equilibrio ya que las propieda- -- des termodinámicas de cada sustancia son diferentes.

La curva en la figura (2.3) representa la temperatura de ebullición de una sustancia pura como función del número de gotas (D) por unidad de tiem- -- po. La meseta corresponde a la operación en el estado estacionario, el in- -- tervalo de flujo es de 70 90 gotas por minuto (34).

Para determinar la presión se debe tomar en cuenta la temperatura ambi- -- ente, la aceleración de la gravedad y otros factores que pueden ocasionar -- errores en las lecturas de la presión, esto se explica en el apéndice B. Ob- -- teniendo la primera medición se varía nuevamente la presión y se mide la tem- -- peratura cuando se alcance el equilibrio, así hasta cubrir el intervalo com- -- plete de presión y temperatura que pueda realizarse en el ebulómetro.

El tiempo requerido para la determinación del ELV de una sustancia pu- -- ra en el intervalo de 100-1200 mmHg es de aproximadamente de cuatro semanas- -- una vez que se cuenta con los servicios necesarios y ya conocidas las condi- -- ciones óptimas de operación.

MEZCLAS BINARIAS.

En la determinación del ELV de un sistema binario, se requiere del cono- -- cimiento de la presión, de la temperatura, la composición de la fase líquida

y la composición de la fase vapor. En este trabajo se determinaron isobáricamente estos valores.

La regla de fases afirma que en el caso de mezclas binarias que se encuentran en Equilibrio Líquido Vapor existen dos grados de libertad. Si dos de las variables ($P-T-x-y$) son especificadas, las otras deben tener valores únicos. En este caso se fija la composición inicial de la mezcla y la presión y entonces se obtiene un único valor de temperatura y de composición de la fase vapor.

Para el estudio de mezclas binarias es necesario tomar en cuenta, como ya se mencionó, la pureza de las sustancias y una vez realizada esto, entonces se procede a colocar uno de los componentes en el aullómetro y se determina su presión de vapor como función de la temperatura y es una forma de verificar si en la sustancia no se encuentra alguna impureza que haga variar la presión en un valor mayor al error experimental. Posteriormente se le adiciona una pequeña cantidad del otro componente, o al aproximadamente, el agregar un componente diferente ocasiona un cambio en la temperatura por lo que se debe esperar hasta que esta temperatura permanezca estable para saber si está en equilibrio, al adicionar más sustancia se debe observar que el líquido no rebasa el nivel máximo marcado en la figura 2.1 y para eliminar el exceso de sustancia se quita el suministro de calor y de vacío que se tiene dentro del equipo y se abre la válvula (11) hasta alcanzar el nivel deseado.

Al igual que en el estudio de sustancias puras se debe observar el número de gotas que sea constante ya que es un factor determinante para el ELV. La curva 2.4 representa la temperatura de ebullición de una mezcla en función del número de gotas (D) en la unidad de tiempo. En este caso la temperatura de ebullición no forma una meseta, sino que se incrementa con el número de gotas. Las mediciones para mezclas deben ser hechas para un número constante de gotas. Este número de gotas deberá escogerse de tal manera que quede dentro de la meseta determinada para las sustancias puras presentes en la mezcla examinada. Si existe un número de gotas menor que el establecido se le suministra más calor y al contrario si existe un número mayor se le disminuye el calor.

El tiempo necesario para alcanzar el estado estacionario después de una nueva muestra sin la interrupción de la ebullición no excede de 10-15 minutos. Una vez que se alcanza el estado estacionario a la presión dada (corre

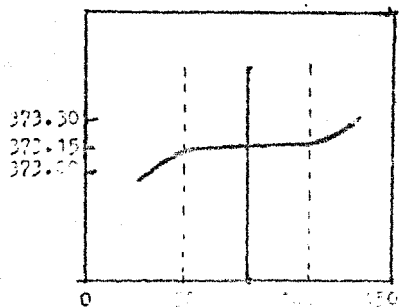


FIG. 2.3 TEMPERATURA DE EBULLICION COMO UNA FUNCION DEL NUMERO DE GOTAS (D) EN EL CUENTAGOTAS PARA UNA SUSTANCIA PURA.

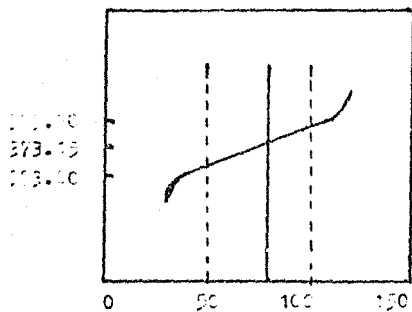


FIG. 2.4 TEMPERATURA DE EBULLICION COMO UNA FUNCION DEL NUMERO DE GOTAS (D) EN EL CUENTAGOTAS PARA UNA MEZCLA.

gida con la fórmula que se indica en el apéndice B), se mide la temperatura directamente en el termómetro (L), se muestrea la fase líquida con una jeringa hipodérmica con sello hermético de teflón, y la fase de vapor condensado con el tubo muestreador (12). Para determinar la composición de esta muestra se realiza previamente una curva de calibración. Esto se efectúa preparando muestras de composiciones conocidas y determinando el índice de refracción de cada composición y realizando el ajuste de esta curva a un polinomio, como se verá en el capítulo III.

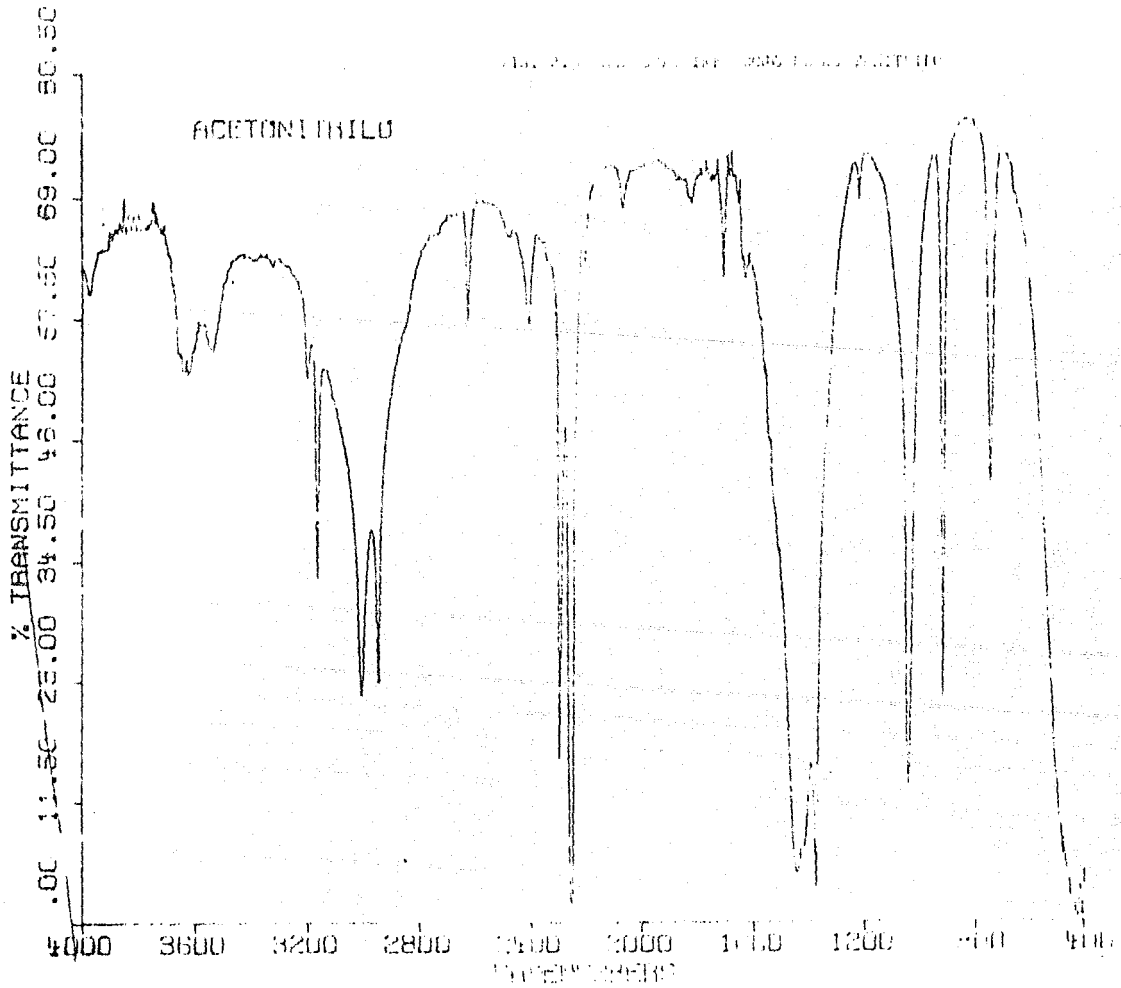
Una vez hecho esto se adiciona nuevamente 5ml del segundo componente y se espera hasta que alcance el equilibrio en la presión determinada y se realiza nuevamente la medición, esto se realiza hasta alcanzar el valor aproximado de 0.5 fracción mol, cuando se ha alcanzado este valor se retira del ebullicómetro las sustancias através de la válvula (13), en seguida se adiciona el segundo componente y se van agregando pequeñas cantidades (5ml aproximadamente) del primer componente hasta alcanzar el valor de 0.5 fracción mol con lo que queda cubierto todo el intervalo de 0-1 fracción mol.

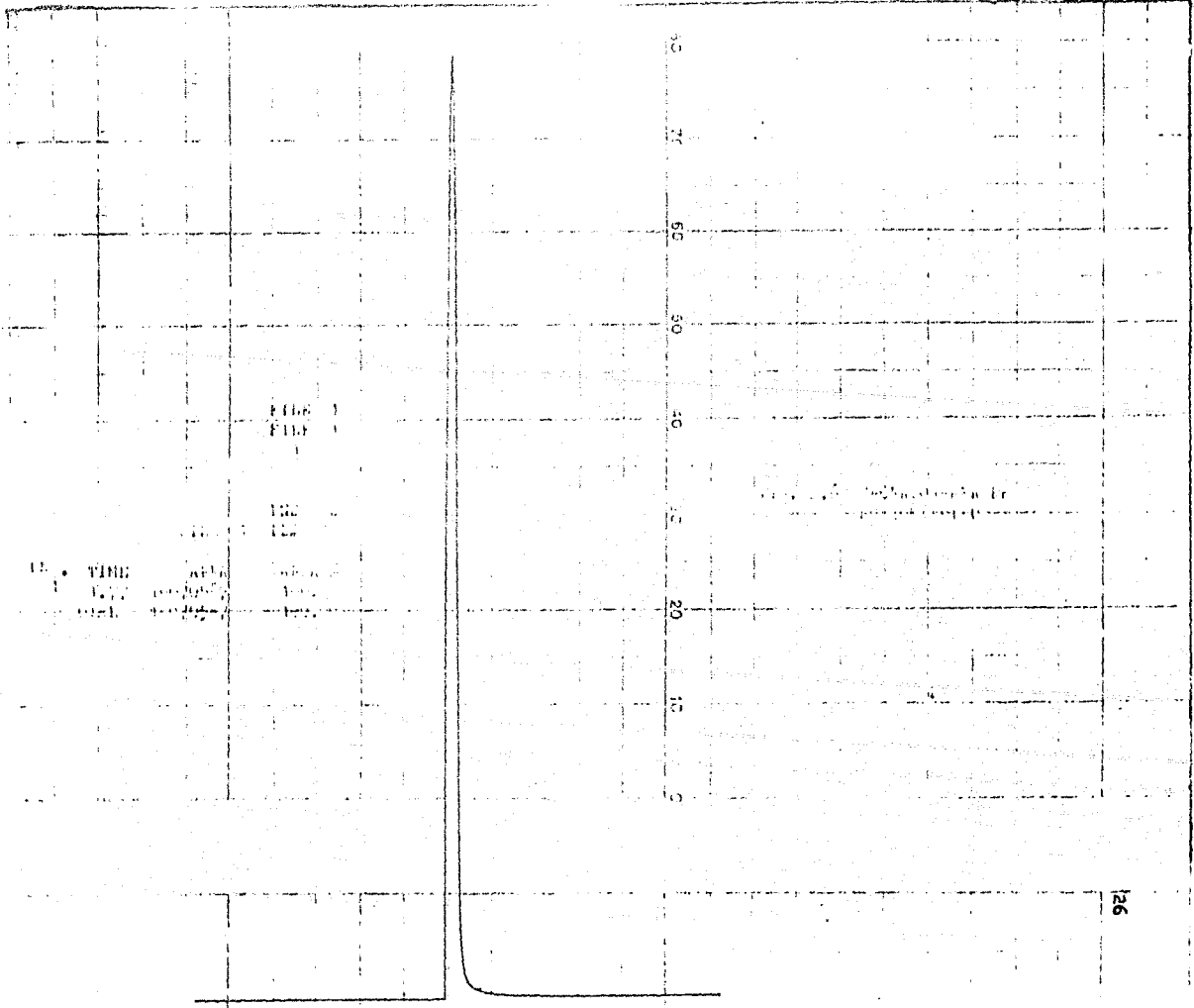
En este caso de mezclas binarias, el tiempo utilizado para la determinación del ELV a bajas presiones, es de aproximadamente cinco semanas una vez que se conocen las condiciones óptimas de operación y contando con todos los servicios que se requieren, de este tiempo una semana se utiliza para obtener la curva de calibración y las otras cuatro para la medición del ELV -- para cada una de las presiones en que se mide.

II.4 PUREZA DE LAS SUSTANCIAS

Como ya se mencionó uno de los factores que hay que tomar en cuenta es la pureza de las sustancias para no tener errores en la medición del equilibrio, ya que si una sustancia contiene impurezas, su punto de ebullición cambia durante el curso de la destilación (excepto cuando la impureza tiene el mismo punto de ebullición).

Existen diferentes métodos para verificar la pureza de las sustancias como por ejemplo se puede obtener un espectro infrarrojo como el que se muestra en la figura 2.5 para el acetonitrilo, que determina si existen impurezas o si no existen o también por medio de un cromatograma como el de la figura 2.6 que también detecta si es pura la sustancia o si existen impurezas otro método es midiendo el índice de refracción de las sustancias y compará-





1. THE
 1. THE
 1. THE

FILE 1
 FILE 1

1. THE
 1. THE

ario con los que se encuentran reportados en la literatura a alguna temperatura específica, en este trabajo se utilizaron los tres métodos pero el más utilizado es el del índice de refracción a la temperatura de 25°C y se comparan con los de literatura a esta misma temperatura. (Tabla 2.1).

Los reactivos utilizados en la determinación del ΔD_V son los siguientes:

REACTIVO	Marca	PUREZA(%)
Acetonitrilo	Baker	99.9
Benceno	Phillips	99.9
Isotulbenceno	Phillips	99.0
Isopropilbenceno	Phillips	99.0
n-Hexano	Baker	99.9

TABLA 2.1

REACTIVO	INDICE DE REFRACCION (n) A 25°C	
	EXP	LIT
Acetonitrilo	1.3416	1.3416 (3)
Benceno	1.4979	1.4979 (3)
n-Hexano	1.3722	1.3722 (2)
Isotulbenceno	1.4859	1.4840 (31)
Isopropilbenceno	1.4881	1.4889 (J)

El índice de refracción es un método de medición simple y rápido para sustancias líquidas, y una pequeña cantidad de sustancia es suficiente para esta determinación.

CAPITULO III

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL LLV

3.1 SUBSTANCIAS PURAS

En el presente trabajo como ya se ha mencionado, se llevaron a cabo mediciones de presiones de vapor de sustancias puras. En primer lugar se realizaron mediciones para n-hexano, que es una sustancia que ha sido estudiada y de la cual se encuentran valores confiables en la literatura, esto se realizó con el fin de familiarizarse con el manejo del ebuliómetro y realizar comparaciones para determinar la exactitud de las mediciones.

Las mediciones de presión de vapor se obtuvieron en el intervalo de presión de 187.66-1100.75 mmHg y en el intervalo de temperatura de 303.23-354.21 K (30.08-81.04 °C). Los resultados experimentales se ajustaron a la ecuación de Antoine por el método de mínimos cuadrados; para el ajuste se utilizó un programa escrito en FORTRAN y se tiene su codificación en (1).

La ecuación de Antoine es

$$\log P = A - \frac{B}{T + C} \quad (3.1.1)$$

donde P es la presión en mmHg, T es la temperatura en K y ABC son las constantes de la ecuación.

La desviación estandar (σ) se obtuvo con la siguiente expresión:

$$\sigma = \left[\frac{\sum (P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}})^2}{(N - M)} \right]^{1/2} \quad (3.1.2)$$

donde N es el número de puntos experimentales, M el número de parámetros, P_{exp} es la presión experimental y P_{cal} es la presión calculada obtenida del ajuste. En la figura 3.1 se muestran los valores de presión de vapor obtenidos experimentalmente y se comparan con los calculados utilizando las constantes de Antoine de literatura (31). En la tabla 3.1 se dan los valores experimentales de P y T, así como los calculados a partir de la ecuación de Antoine, como se puede apreciar de esta tabla la desviación estandar en presión de estos valores es de $\sigma = 0.61$ mmHg lo que muestra que los datos experimentales de presión de vapor como función de la temperatura son confiables.

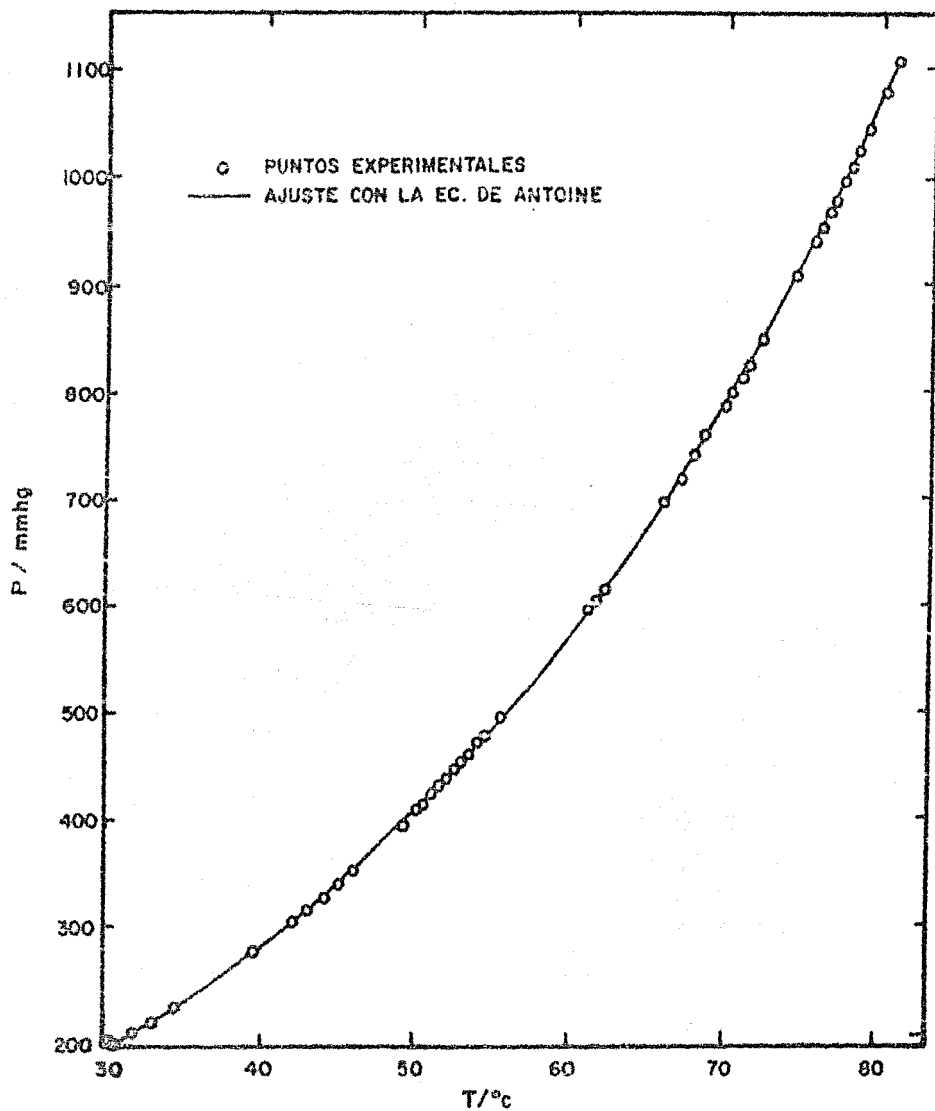


FIG. 3.1 DATOS DE PRESION DE VAPOR DE n-HEXANO

TABLA 3.1 VALORES DE LA PRESION DE VAPOR COMO FUNCION
 DE LA TEMPERATURA PARA N-HEXANO

T / K	P _{exp} /mmHg	P _{calc} /mmHg	P/mmHg
303.23	187.66	189.24	-0.58
304.80	201.09	200.78	0.32
306.09	211.50	211.63	-0.13
307.73	226.69	226.03	0.61
312.75	276.25	275.76	0.49
315.22	303.49	302.60	0.89
316.27	314.87	314.70	0.09
317.29	326.70	327.00	-0.30
318.28	338.42	338.30	-0.28
319.28	351.42	352.01	-0.59
322.29	391.59	392.68	-0.69
323.29	406.30	407.05	-0.69
323.78	417.99	414.27	-0.28
324.29	422.10	423.83	-0.27
324.79	429.18	429.41	-0.26
325.30	436.71	437.09	-0.38
325.79	444.16	444.77	-0.61
326.28	452.10	452.47	-0.37
326.78	461.11	460.50	0.61
327.29	469.57	468.71	0.86
327.79	477.73	476.84	0.89
328.80	484.42	483.76	0.66
334.36	596.37	595.61	0.76
334.79	603.95	604.09	-0.14
335.55	614.50	615.43	-0.93
339.24	697.26	698.13	-0.87
340.37	722.85	723.60	-0.75
341.09	740.09	740.33	0.55
341.27	743.76	744.57	-0.81
341.84	758.88	758.14	0.74
343.02	787.59	786.70	0.89
343.44	797.39	797.14	0.25
344.03	812.28	811.88	0.40

344.49	824.03	823.52	0.51
345.40	847.07	846.32	0.15
347.63	907.17	906.44	0.73
348.75	937.81	937.60	0.21
349.33	954.57	954.00	0.57
349.75	965.59	966.00	-0.44
350.26	981.01	980.32	0.15
350.73	994.89	994.57	0.32
351.18	1008.13	1008.16	-0.03
351.68	1022.90	1023.07	-0.17
352.47	1046.76	1047.13	-0.37
353.47	1077.57	1078.34	-0.77
354.21	1100.72	1101.71	-0.99

P_{exp} : presiones de vapor experimentales

P_{cal} : presiones de vapor calculadas con la ecuación de Antoine (ecuación 3.1.1)

δ ($P_{exp} - P_{cal}$): presiones residuales.

DESVIACION ESTÁNDAR = 0.61 mmHg

TABLA 3.2 COMPARACION DE LAS CONSTANTES DE ANTOINE

CONSTANTES	AJUSTE (1)	LITERATURA (2)
A	6.99	6.88
B	1238.69	1171.53
C	- 40.72	- 48.79

(1) AJUSTADO CON LOS DATOS EXPERIMENTALES

(2) VALORES OBTENIDOS DE LA LITERATURA (31).

en el mismo intervalo de presión y temperatura.

DONDE: P/mmHg y T/K.

En la tabla 3.2 se hace la comparación de las constantes obtenidas de los datos experimentales con los de literatura (37).

En la figura 3.2 se muestran los residuales de presión (ΔP) como función de la temperatura por medio de la ecuación (3.1.1) representados por puntos, también se incluyen en esta figura los límites de cambios de presión correspondientes a los cambios de temperatura de ± 0.05 K, ± 0.10 K y ± 0.15 K representados por las líneas curvas. Estos límites de cambio de presión se obtienen a partir de la derivación de la ecuación de Antoine de la forma siguiente:

$$\frac{dP}{dt} = \frac{2.303 \cdot b \cdot P}{(t + c)^2} \quad (3.1.3)$$

En esta grafica se observa una distribución aleatoria de los residuales de presión alrededor de cero y la mayoría de estos se encuentra dentro del límite de cambio de temperatura de ± 0.05 K que es un resultado satisfactorio.

Una vez que se obtuvieron las presiones de vapor de n-hexano con resultados satisfactorios, se procedió a realizar las mediciones de presiones de vapor de las sustancias isobutilbenceno e isopropilbenceno, que se utilizaron para la determinación del ELV de mezclas binarias, aunque también se utilizan las sustancias acetronitrilo y benceno, de estas no se obtienen mediciones debido a que han sido ampliamente estudiadas en la literatura con buenos resultados (7).

Las presiones de vapor obtenidas experimentalmente para isobutilbenceno e isopropilbenceno cubren los intervalos de presión y temperatura siguientes:

	P/mmHg	T/K
isobutilbenceno	138.41-930.80	398.471-52.276
isopropilbenceno	201.74-214.18	380.751-432.810

En las tablas 3.3 y 3.4 aparecen los datos de presiones de vapor experimentales y los calculados utilizando la ecuación de Antoine (3.1.1) y también las desviaciones estandar, obtenidas con la ecuación (3.1.2), para isobutilbenceno e isopropilbenceno, respectivamente.

Las desviaciones estandar obtenidas para isobutilbenceno e isopropilbenceno son de 0.050 y 0.084 mmHg respectivamente, los cuales son excelentes resultados.

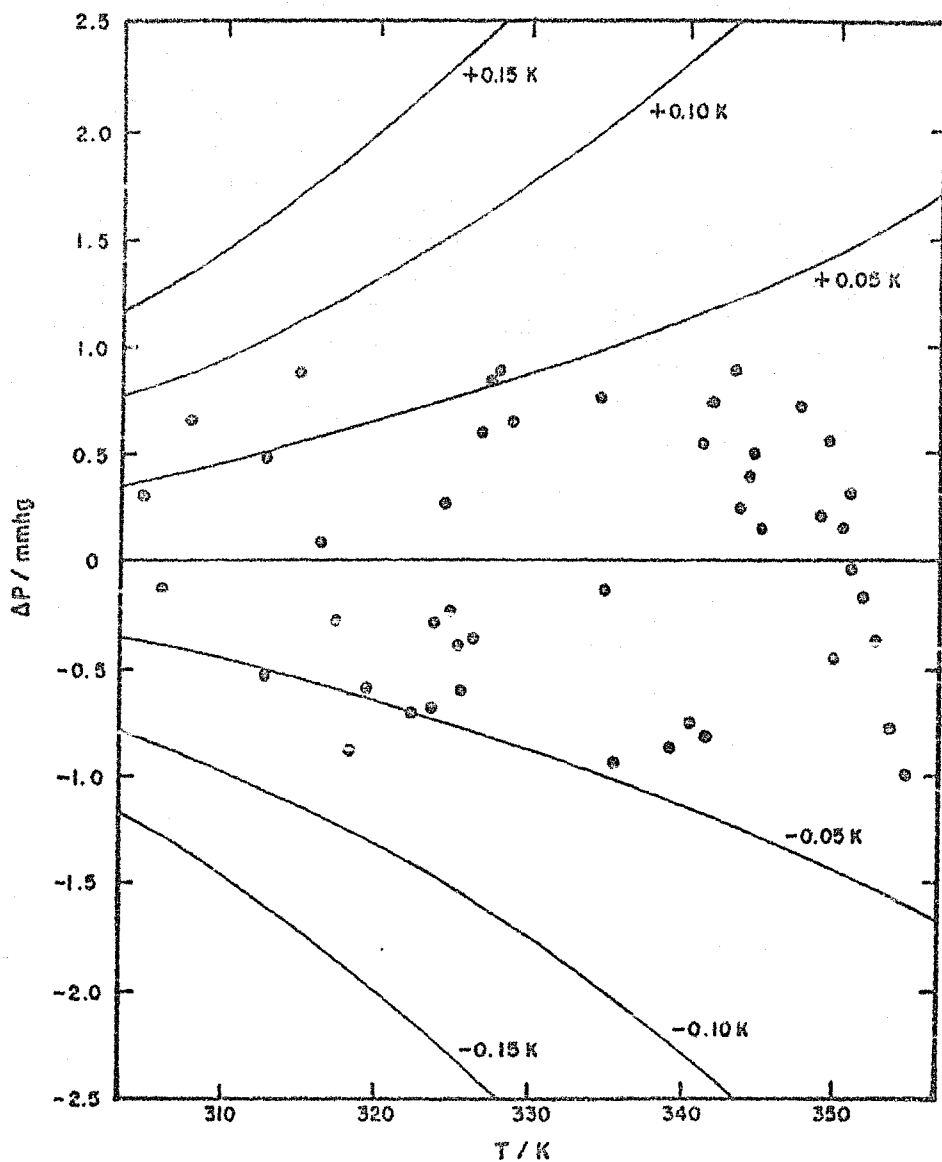


FIG. 3.2 RESIDUALES DE PRESION ΔP PARA n-HEXANO, UTILIZANDO LA ECUACION DE ANTOINE AJUSTADA A LOS DATOS EXPERIMENTALES. LAS LINEAS CURVAS CORRESPONDEN A VALORES DE ΔP PARA LOS VALORES INDICADOS DE ΔT . (● PUNTOS EXPERIMENTALES)

TABLE 3.3 VALORES DE LA PRESION DE VAPOR COMO FUNCION
DE LA TEMPERATURA PARA ISOBUTILBERGENO

T / K	P _{exp} /mmHg	P _{cal} /mmHg	P/mmHg
298.471	198.440	198.445	-0.035
403.272	231.370	231.301	0.069
404.903	243.420	243.417	0.003
413.104	312.340	312.362	-0.022
415.814	338.300	338.318	-0.018
419.276	373.950	373.965	-0.015
425.507	422.000	422.810	-0.013
427.128	468.760	468.775	-0.015
433.354	531.100	531.117	-0.017
437.001	598.020	597.966	0.054
437.605	616.040	615.989	0.051
439.117	640.000	640.465	0.035
444.058	725.810	725.848	-0.038
445.746	757.040	756.985	0.055
446.735	776.830	776.858	-0.029
448.367	807.390	807.403	-0.013
449.602	832.030	832.054	-0.024
450.615	852.580	852.712	-0.132
452.092	883.540	883.548	-0.008
453.472	913.190	913.142	0.048
454.276	930.800	930.737	0.063

P_{exp}: PRESIONES DE VAPOR EXPERIMENTALES

P_{cal}: PRESIONES DE VAPOR CALCULADAS CON
LA ECUACION (3.1.1).

P (P_{exp} - P_{cal}): PRESIONES RESIDUALES

DESVIACION ESTANDAR $\sigma = 0.010$ mmHg.

CONSTANTES OBTENIDAS DEL AJUSTE

A = 6.938

B = 1531.671

C = -68.425

DONDE T/K y P/mmHg.

TABLA 3.4 VALORES DE LA PRESION DE VAPOR COMO FUNCION
DE LA TEMPERATURA PARA ISOPROPILBENCENO

T / K	P _{exp} /mmHg	P _{cal} /mmHg	P/mmHg
350.771	261.740	261.732	0.008
390.514	277.940	277.888	0.052
391.068	288.200	288.244	-0.024
396.060	330.420	330.548	-0.070
402.341	399.520	399.547	-0.027
407.631	466.160	466.202	-0.042
412.551	540.400	540.375	0.027
414.956	573.470	573.437	0.033
416.698	600.840	600.797	0.043
418.460	630.170	630.198	-0.028
421.465	683.200	682.952	0.248
423.919	728.510	728.263	-0.053
426.057	770.160	770.224	-0.044
428.000	810.930	810.231	-0.001
431.167	877.300	877.391	-0.091
432.810	914.180	914.218	-0.038

P_{exp}: PRESIONES DE VAPOR EXPERIMENTALES

P_{cal}: PRESIONES DE VAPOR CALCULADAS CON

LA ECUACION (3.1.1)

P(P_{exp} - P_{cal}): PRESIONES RESIDUALES

DESVIACION ESTANDAR $\sigma = 0.084$ mmHg

CONSTANTES OBTENIDAS DEL AJUSTE

A = 6.935

B = 1459.511

C = -65.528

DONDE: T / K y P / mmHg

En las figuras 3.3 y 3.4 se muestran las gráficas de presiones de vapor, los círculos (o) representan los datos experimentales y la línea continua -- representa los valores calculados. En las figuras 3.5 y 3.6 se muestran las presiones residuales que resultan del ajuste de la ecuación (3.1.1), y que están representadas por los puntos (e), así como los límites de cambios de presión correspondientes a los cambios de temperatura ± 0.005 K, ± 0.010 K y ± 0.015 K; tanto para isobutilbenzeno como para isopropilbenzeno que están representados por las líneas curvas y los cuales fueron obtenidos de la misma forma que para n-hexano por medio de la ecuación (3.1.3). Se observa que los valores residuales de las presiones de vapor se distribuyen alrededor de cero al igual que en el caso de n-hexano aunque estos resultados son mejores debido a que n-hexano era la primer sustancia estudiada y para estas dos últimas ya se conocía mejor el manejo del aparato, y también porque el intervalo de T para para los dos derivados bencénicos está por arriba del estudiado para n-hexano, no obstante, los bencénicos son subsecuentemente menos volátiles que n-hexano.

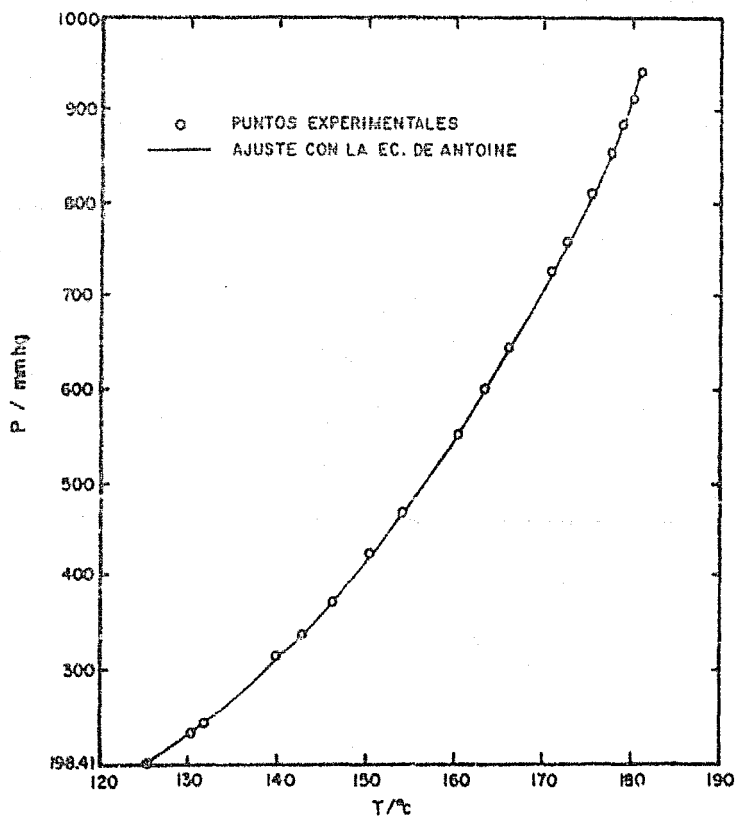


FIG. 3.3 DATOS DE LA PRESION DE VAPOR DE ISOBUTILBENCENO

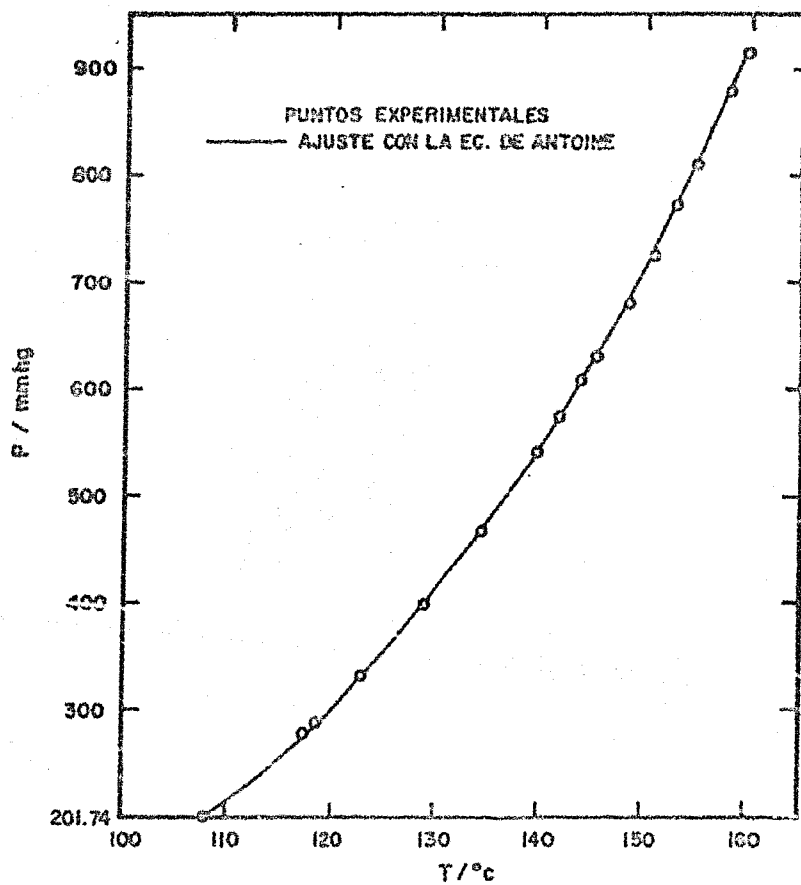


FIG. 3.4 DATOS DE PRESION DE VAPOR DE ISOPROPILBENCENO

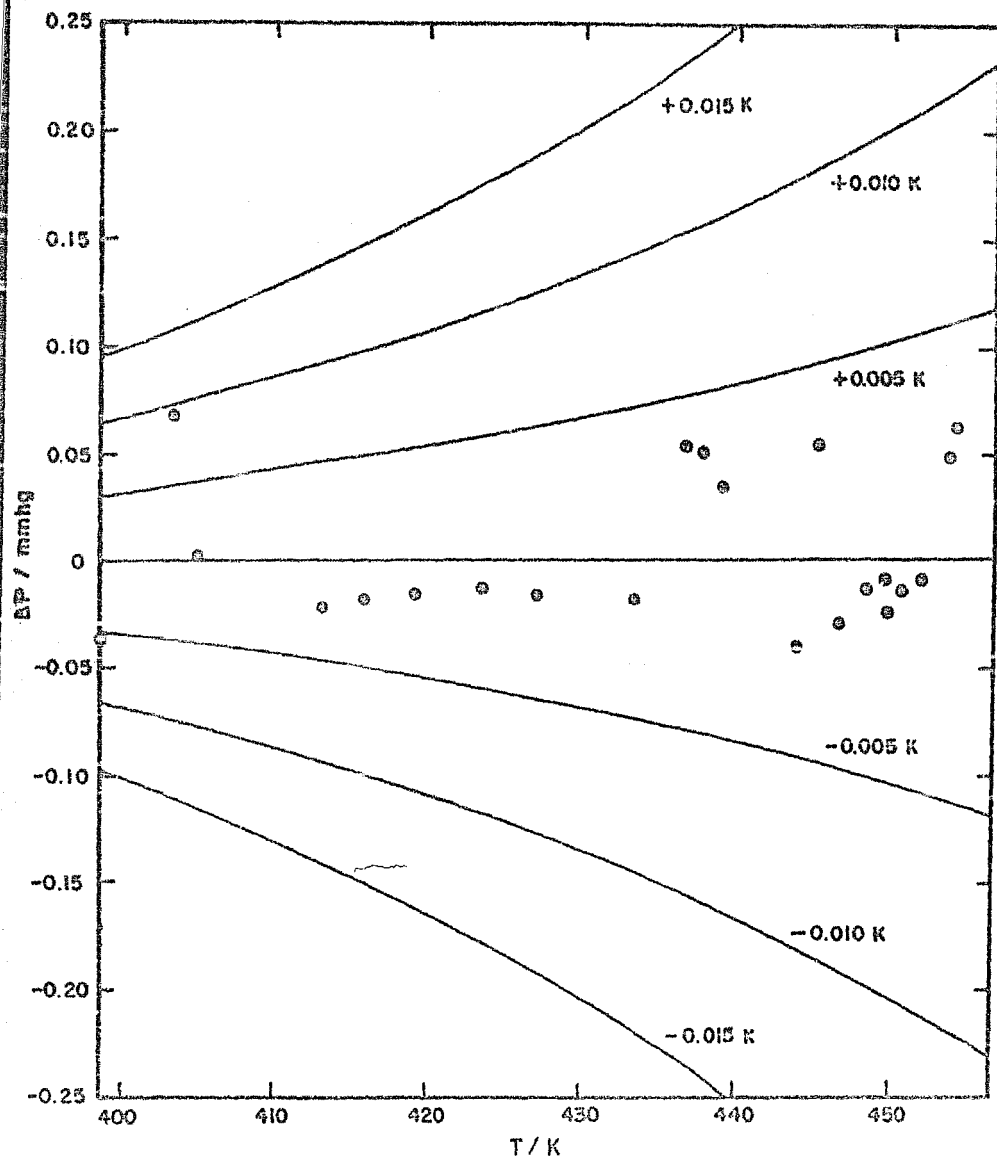


FIG. 3.5 RESIDUALES DE PRESION ΔP PARA ISOBUTILBENCENO, UTILIZANDO LA ECUACION DE ANTOINE AJUSTADA A LOS DATOS EXPERIMENTALES. LAS LINEAS CORRESPONDEN A VALORES DE ΔP PARA LOS VALORES INDICADOS DE ΔT . (● PUNTOS EXPERIMENTALES)

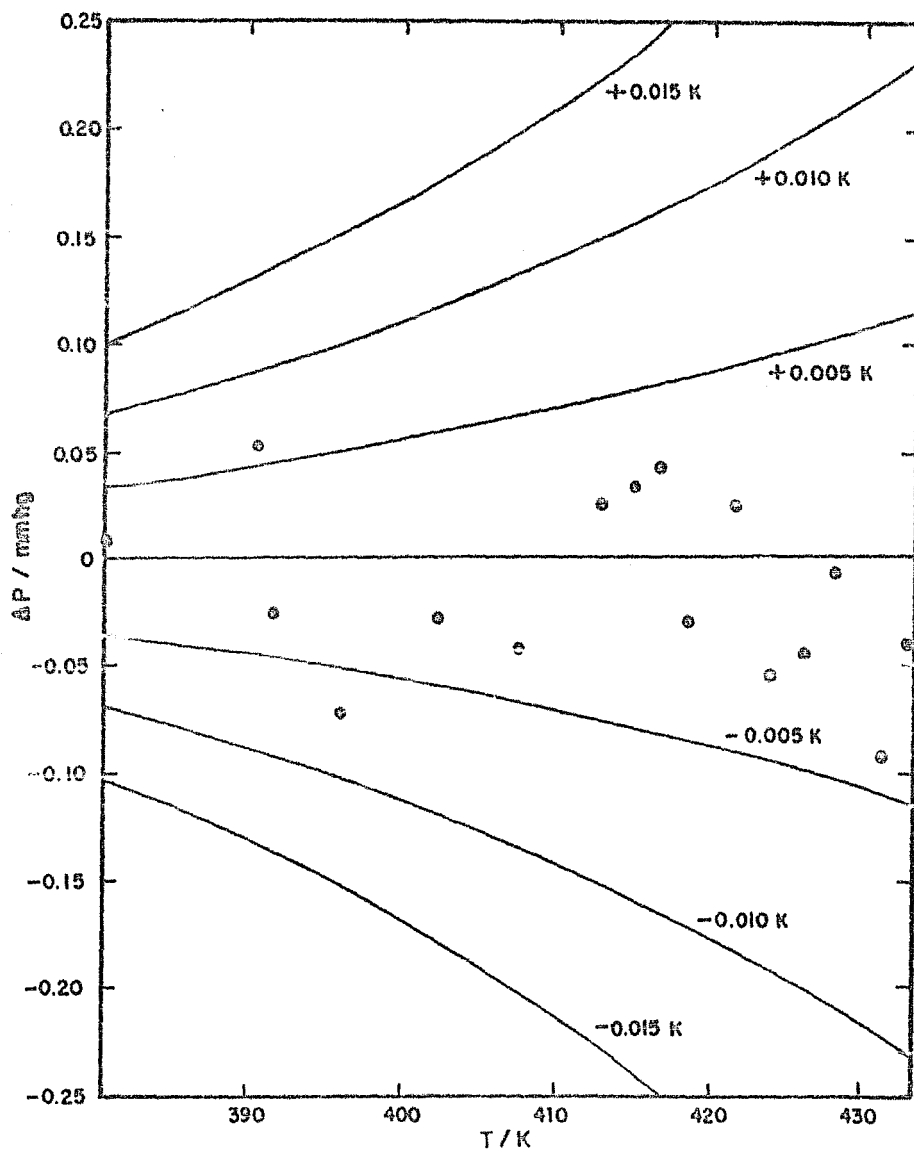


FIG. 3.6 RESIDUALES DE PRESION ΔP PARA ISOPROPILBENCENO UTILIZANDO LA EC. DE ANTOINE AJUSTADA A LOS DATOS EXPERIMENTALES. LAS LINEAS CURVAS CORRESPONDEN A VALORES DE ΔP PARA LOS VALORES MARCADOS DE ΔT . (\odot PUNTOS EXPERIMENTALES)

3.2 MEZCLAS BINARIAS

x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILLO

En la determinación isobárica del ELV de mezclas binarias es necesario medir un sistema reportado en la literatura para realizar comparaciones y así poder establecer si la técnica de medición es la correcta en el caso de mezclas binarias y determinar la precisión de los resultados que es posible obtener en el ebulómetro. En este trabajo el sistema medido fué benceno + acetónitrilo a la presión de 760 mmHg y se encuentra reportado por Garhlin, Onken Arlt (16).

Antes de obtener mediciones del ELV en el ebulómetro, se realizó previamente una curva de calibración de índice de refracción contra la composición de mezclas sintéticas a la temperatura de 25°C. Los valores de la curva de calibración se ajustaron por el método de mínimos cuadrados a un polinomio de la forma:

$$\eta = A_0 + A_1x_1 + A_2x_1^2 + \dots \quad (3.2.1)$$

Donde η es el índice de refracción, A_i son las constantes a determinar y x_1 es la fracción mol del componente uno en la mezcla.

Una vez que se han obtenido las constantes A_0, A_1, A_2, \dots y utilizando el método de Newton-Raphson se pueden derivar valores de la fracción mol líquida (x) y la fracción mol vapor (y), a partir de valores experimentales del índice de refracción para muestras de cada fase en equilibrio del ebulómetro.

Los datos obtenidos de la curva de calibración η - x del sistema benceno + acetónitrilo se muestran en la gráfica 3.7, que fueron ajustados a un polinomio de tercer grado (ecuación (3.2.1)).

En la tabla 3.5 se dan los valores experimentales de x_{exp} , η_{exp} y los valores calculados de η_{cal} y x_{cal} donde η_{cal} se obtiene substituyendo x_{exp} en la ecuación (3.2.1) utilizando las constantes de la tabla 3.6 y x_{cal} se obtiene substituyendo η_{exp} en esta misma ecuación resuelta con el método de Newton-Raphson. La desviación estandar que se obtuvo al comparar el índice de refracción ajustado y el experimental es de 0.005 que es un buen valor al igual que la desviación estandar en composición, ya que esta por abajo del error permitido para la fase vapor de acuerdo con el criterio de confia-

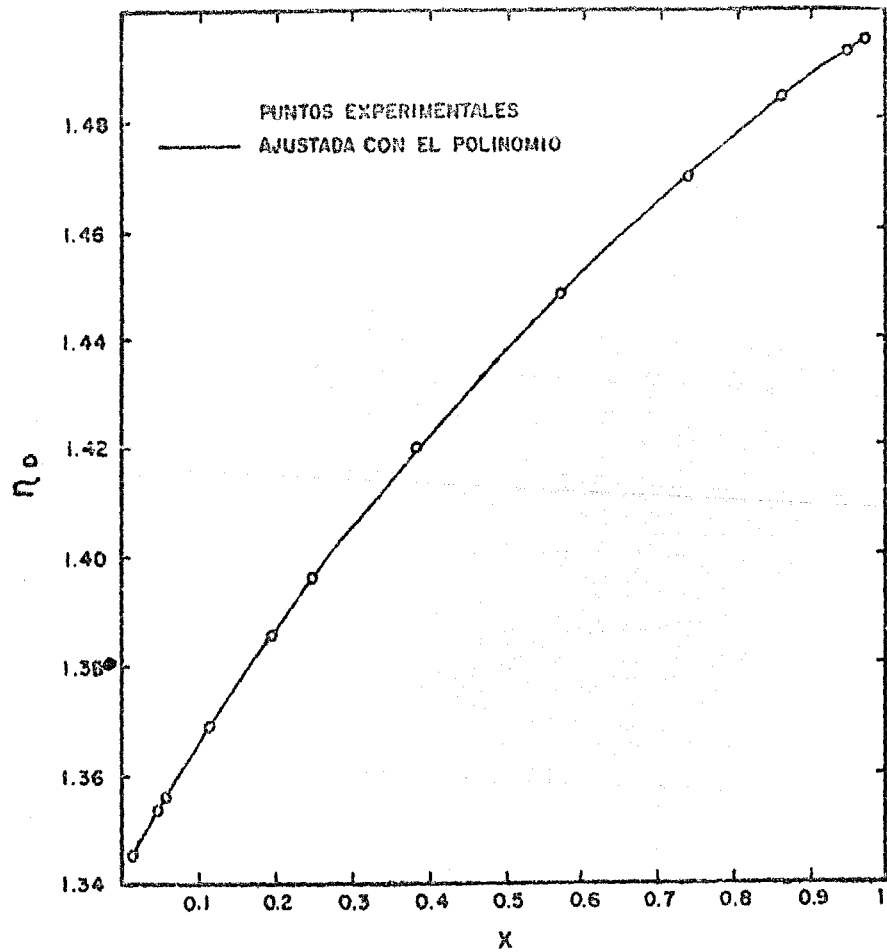


FIG. 3.7 CURVA DE CALIBRACION DEL SISTEMA: BENCENO + ACETONITRILLO AJUSTADA A UN POLINOMIO DE TERCER GRADO.

TABLA 3.5 CALIBRACION DE INDICE DE REFRACCION CONTRA COMPOSICION
 PARA EL SISTEMA: x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILLO A 25°C

η_{exp}	x_1, exp	x_1, cal (1)	η_{cal} (2)	Δx_1 (3)	$\Delta \eta$ (4)
1.3410	0	0	1.3410	0	-0.0002
1.3463	0.0182	0.0187	1.3462	-0.0005	0.0001
1.3539	0.0514	0.0500	1.3541	0.0014	-0.0002
1.3560	0.0593	0.0589	1.3559	0.0004	0.0001
1.3629	0.1161	0.1158	1.3627	0.0003	0.0002
1.3650	0.1958	0.1960	1.3634	-0.0002	0.0002
1.3691	0.2515	0.2505	1.3663	0.0010	-0.0002
1.4201	0.3851	0.3832	1.4202	-0.0031	-0.0001
1.4489	0.5727	0.5802	1.4489	-0.0075	0.0000
1.4704	0.7390	0.7447	1.4704	-0.0017	0.0000
1.4842	0.8605	0.8602	1.4842	-0.0003	0.0000
1.4950	0.9471	0.9394	1.4934	0.0077	-0.0004
1.4974	0.9750	0.9800	1.4962	-0.0050	0.0012
1.4970	1.0	0.9847	1.4957	0.0113	-0.0008
				$\sigma_x = 0.0065$	$\sigma_\eta = 0.0005$

DONDE: (1) VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
 (2) VALORES OBTENIDOS CON LA ECUACION AJUSTADA A LOS

DATOS EXPERIMENTALES

(3) Δx_1 ($x_1, exp - x_1, cal$)

(4) $\Delta \eta$ ($\eta_{exp} - \eta_{cal}$)

TABLA 3.6 CONSTANTES OBTENIDAS, DEL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE INDICE DE REFRACCION-COMPOSICION DEL SISTEMA:

x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILLO

$A_0 = 1.3413$	$A_2 = -0.1178$
$A_1 = 0.2446$	$A_3 = 0.0301$

bilidad de Fredenslund (15), como se verá en el capítulo IV.

Una vez que se tiene la curva de calibración, se procede con la realización de la medición del ELV, obteniendo los valores de la temperatura, la composición de la fase líquida y la composición de la fase vapor (T, x, y) a la presión de 760 mmHg, (tabla 3.7).

En la figura 3.8 se tiene la gráfica Txy que se obtuvo con los valores experimentales de la tabla 3.7, en donde se observa el comportamiento tanto de la fase líquida como de la fase vapor con respecto a la temperatura, en la figura 3.9 se muestra la gráfica $x-y$ de estos mismos valores, en estas gráficas se observa que el sistema forma un azeótropo con 52% mol de benceno. En las dos gráficas los puntos (o) y (o) representan los valores experimentales y la línea continua los valores de la literatura (16), de donde se puede observar que los valores experimentales concuerdan muy bien con los de literatura lo que indica que los valores experimentales tienen buena exactitud, en el capítulo IV se dan los argumentos para la consistencia de estos valores. Además se puede apreciar de las gráficas 3.8 y 3.9 la desviación de la idealidad de este sistema.

x. ACETONITRILLO + (1-x) ISOBUTILBENCENO

Una vez que se midió el sistema de prueba en donde se observó que la técnica de medición es la correcta, se continuó con la realización del sistema: acetonitrilo-isobutilbenceno a las presiones de 500, 760 y 900 mmHg para conocer el comportamiento que presenta el sistema con el cambio de presión.

En primer lugar se realizó la curva de calibración de índice de refracción contra composición a la temperatura de 25°C (figura 3.10) ya que el índice de refracción es una propiedad física para determinar la composición de la mezcla. Los valores de índice de refracción-composición se ajustaron a un polinomio de quinto grado de la forma de la ecuación (3.2.1).

En la tabla 3.8 aparecen los valores experimentales y los calculados de la fracción mol (x) y de índice de refracción, así como también las desviaciones en composición que es de 0.0034 y en índice de refracción que es de 0.0002 que son suficientes para la precisión requerida en la determinación de la composición de las fases en equilibrio. En la tabla 3.9 se muestran las constantes obtenidas del ajuste de los valores de la curva de calibración de índice de refracción-composición y en la figura 3.10 se muestra la

TABLA 3.7 DATOS DEL ELV PARA LA DISTANCIA (x_1) CONDENS +
 $(1-x_1)$ ACETONITRILC = 760 mmHg

T	x	y_{calc}	y_{cal}	Δy
354.41	0.000	1.000	1.000	-0.004
354.33	0.001	0.999	1.000	-0.008
353.64	0.002	0.991	1.002	-0.011
352.96	0.025	0.986	1.007	0.005
352.87	0.032	0.981	1.000	0.001
352.77	0.033	0.980	1.000	0.001
352.53	0.039	1.003	1.006	-0.003
351.69	0.046	1.125	0.134	0.001
351.67	0.047	1.127	0.140	-0.002
351.64	0.048	1.128	0.138	0.000
351.61	0.064	1.140	0.145	-0.001
351.48	0.066	1.145	0.149	-0.004
351.40	0.067	0.134	0.151	0.003
351.38	0.070	0.135	0.156	-0.001
351.36	0.074	0.136	0.163	-0.004
351.30	0.075	0.134	0.165	-0.001
351.17	0.074	0.107	0.167	0.001
351.14	0.077	0.107	0.169	-0.001
351.12	0.080	0.101	0.173	-0.002
350.97	0.086	0.106	0.175	-0.007
350.90	0.085	0.107	0.182	0.003
350.68	0.092	0.107	0.192	-0.008
350.31	0.102	0.202	0.208	-0.006
350.26	0.104	0.198	0.211	-0.002
349.75	0.122	0.227	0.236	-0.007
349.57	0.133	0.240	0.251	-0.011
349.54	0.137	0.240	0.249	-0.009
349.63	0.140	0.235	0.234	-0.015
348.44	0.189	0.294	0.313	-0.019
347.86	0.230	0.332	0.350	-0.018
347.56	0.256	0.250	0.371	-0.021
347.17	0.294	0.383	0.390	-0.010
346.80	0.350	0.423	0.434	-0.011
346.75	0.360	0.430	0.440	-0.010
346.56	0.390	0.446	0.456	-0.010
346.40	0.451	0.484	0.488	-0.004
346.30	0.450	0.482	0.488	-0.006
346.39	0.478	0.500	0.502	-0.002
346.35	0.496	0.506	0.511	-0.005
346.36	0.500	0.508	0.513	-0.005
346.35	0.549	0.533	0.537	-0.004
346.41	0.568	0.544	0.547	-0.003
346.47	0.611	0.564	0.569	-0.005
346.47	0.614	0.570	0.571	0.003
346.54	0.620	0.579	0.574	0.005
346.57	0.636	0.585	0.583	0.002
346.57	0.637	0.590	0.583	0.007
346.74	0.678	0.615	0.607	0.008

CONTINUACION DE LA TABLA 3.7

T	x	y _{exp}	y _{cal}	y
346.89	0.704	0.631	0.627	0.007
347.05	0.746	0.651	0.653	0.008
347.49	0.743	0.662	0.651	0.011
347.56	0.766	0.682	0.662	0.014
347.57	0.772	0.675	0.673	0.002
347.56	0.812	0.717	0.709	0.009
347.53	0.821	0.733	0.711	0.003
347.90	0.822	0.727	0.718	0.009
348.31	0.845	0.747	0.742	0.005
348.50	0.853	0.754	0.751	0.003
348.50	0.863	0.765	0.762	0.003
348.51	0.863	0.769	0.760	0.007
348.57	0.874	0.772	0.775	-0.003
348.54	0.874	0.774	0.775	-0.001
348.29	0.886	0.784	0.791	-0.007
348.54	0.896	0.785	0.790	-0.001
348.40	0.897	0.793	0.792	0.001
348.48	0.898	0.797	0.795	0.002
348.57	0.899	0.800	0.801	-0.003
349.68	0.909	0.824	0.825	0.001
349.74	0.911	0.831	0.826	0.005
349.97	0.913	0.835	0.823	0.010
349.94	0.913	0.838	0.829	0.009
350.00	0.912	0.842	0.834	0.004
350.48	0.927	0.848	0.851	-0.003
350.28	0.927	0.855	0.851	0.004
350.31	0.924	0.853	0.846	0.007
350.67	0.925	0.872	0.864	0.008
351.03	0.949	0.894	0.889	0.005
351.31	0.956	0.904	0.902	-0.002
351.42	0.957	0.908	0.904	0.004
351.44	0.958	0.912	0.906	0.006
351.54	0.964	0.915	0.918	-0.003
351.57	0.964	0.917	0.918	-0.001

y_{cal}: COMPOSICION DE LA FASE VAPORES CALCULADA
CON LA ECUACION (4.3.5)

$$y = (y_{exp} - y_{cal})$$

DESVIACION ESTANDAR: $y = 0.006$

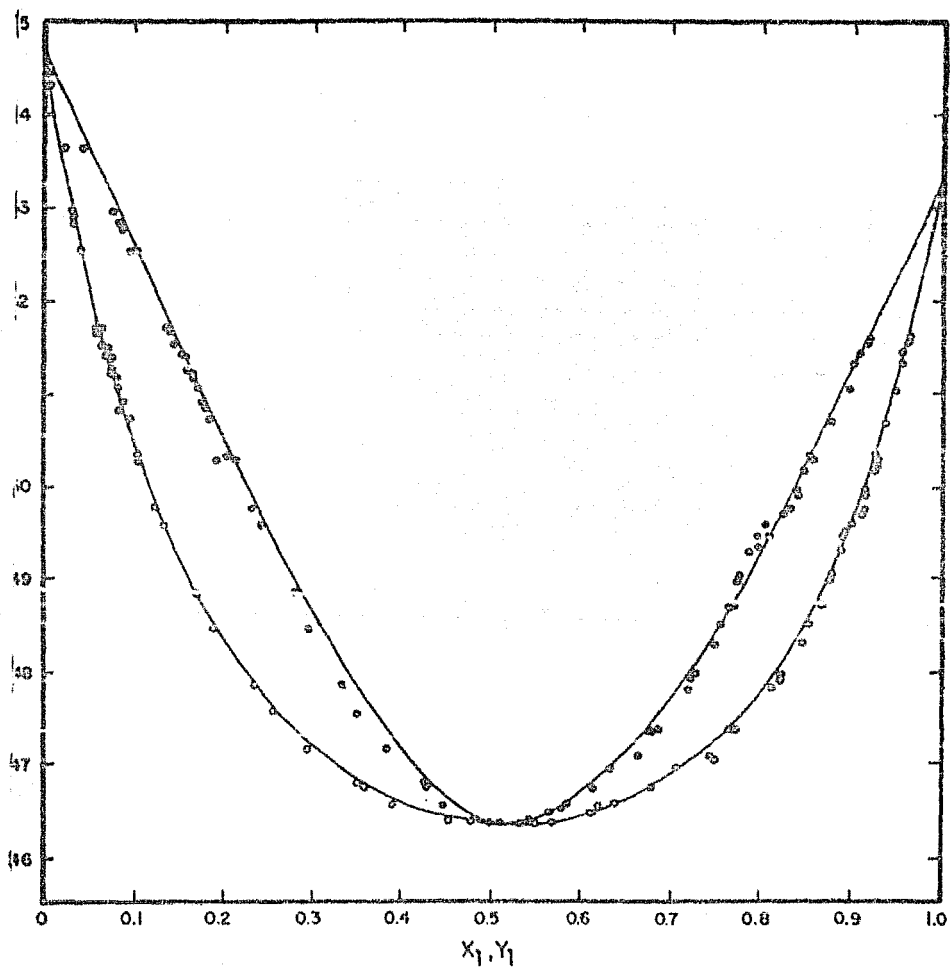


FIG. 3.8 GRÁFICA DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-LÍQUIDO DEL SISTEMA: n-BUTANO +
 x_1) XILENO / LA PRESIÓN DE 360mmHg. (○)P-x, (○)P-y
 PUNTOS EMPERIMENTALES: (-) VALORES DE LITERATURA.

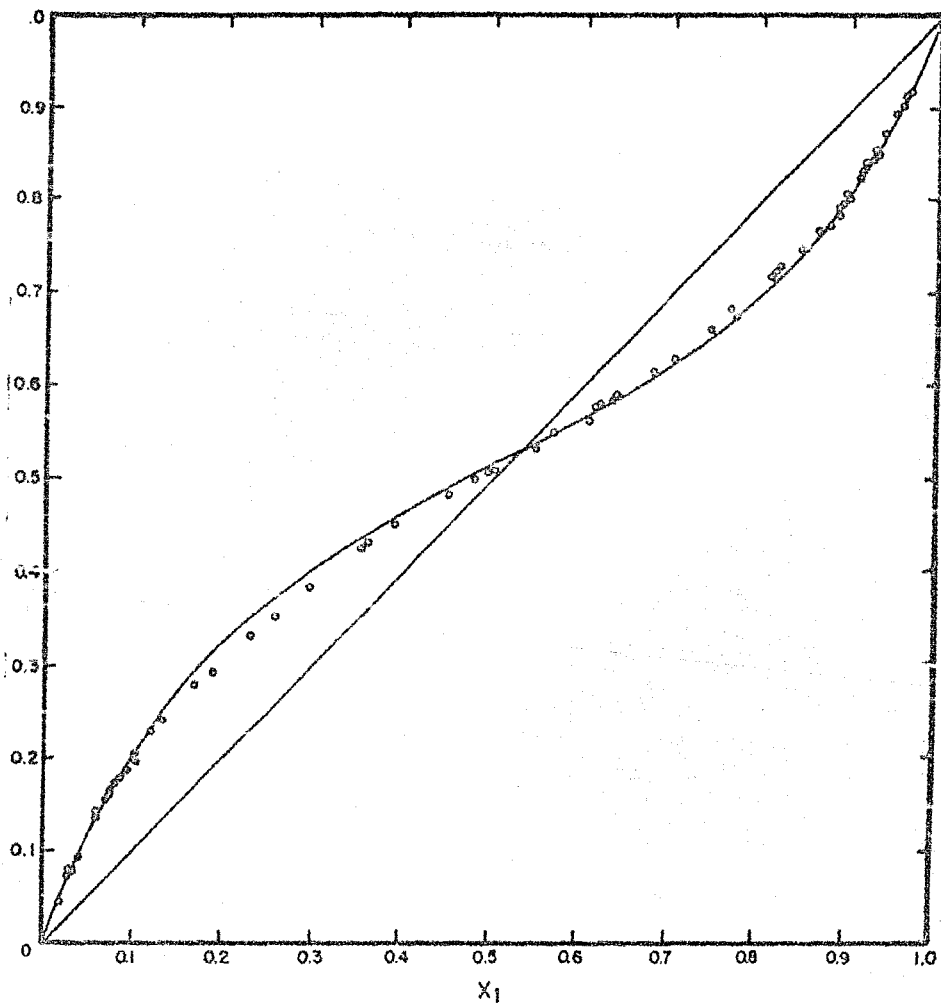


FIG. 3.9 DIAGRAMA x_1 - y DEL SISTEMA: x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILO A LA PRESION DE 750mmHg. (o) PUNTOS EXPERIMENTALES; — CALCULADA.

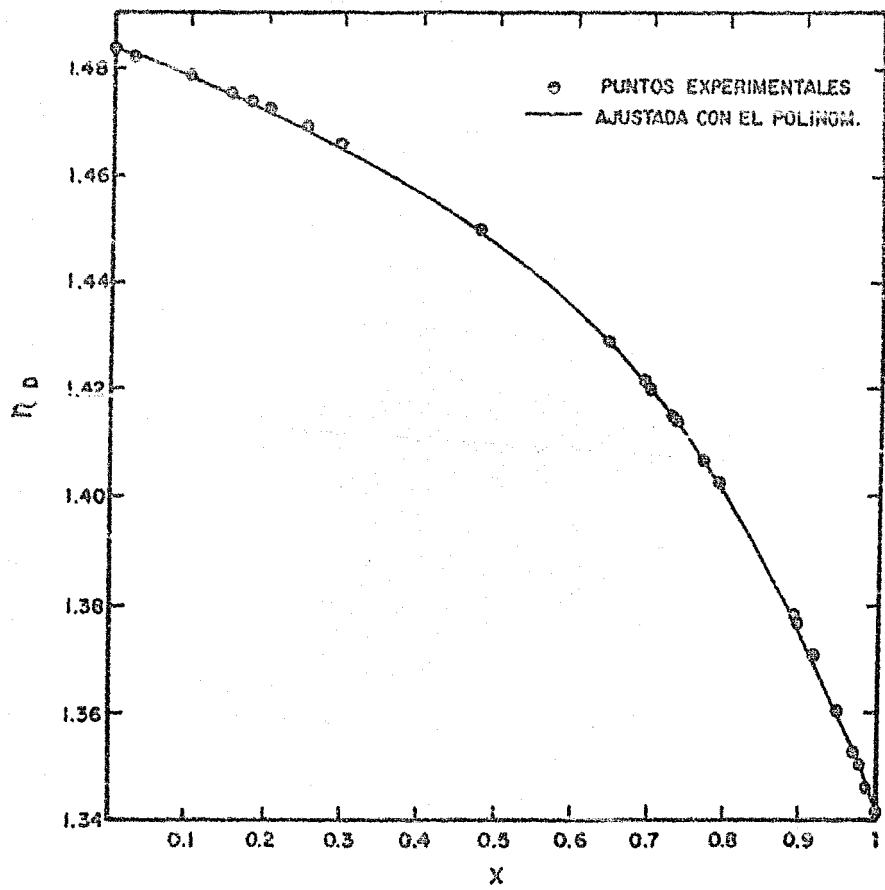


FIG. 3. 10, CURVA DE CALIBRACION DEL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOBUTILBENCENO, AJUSTADA A UN POLINOMIO DE QUINTO GRADO.

TABLA 3.8 CALIBRACION DE INDICE DE REFRACCION CONTRA COMPOSICION
 PARA EL SISTEMA: x_1 ACETONITRILICO + $(1-x_1)$ ISOBUTILBEN-
 CENO A 25°C

η_{exp}	$x_{1,exp}$	$x_{1,cal}$ (1)	η_{cal} (2)	Δx_1 (3)	$\Delta \eta$ (4)
1.4839	0	0.0007	1.4841	-0.0007	-0.0002
1.4820	0.0384	0.0380	1.4819	0.0004	0.0001
1.4783	0.1015	0.0973	1.4784	0.0042	0.0004
1.4752	0.1546	0.1531	1.4754	-0.0012	-0.0002
1.4740	0.1796	0.1786	1.4739	0.0010	0.0001
1.4721	0.2078	0.2081	1.4722	-0.0007	-0.0001
1.4691	0.2508	0.2532	1.4694	-0.0024	-0.0003
1.4661	0.2962	0.2950	1.4662	0.0012	-0.0001
1.4507	0.4754	0.4723	1.4503	0.0031	0.0004
1.4291	0.6457	0.6462	1.4290	-0.0005	0.0001
1.4217	0.6922	0.6926	1.4217	-0.0004	0.0000
1.4206	0.6969	0.6990	1.4209	-0.0021	-0.0003
1.4149	0.7301	0.7311	1.4151	-0.0012	-0.0002
1.4146	0.7338	0.7327	1.4144	-0.0011	0.0002
1.4070	0.7711	0.7716	1.4073	-0.0005	-0.0003
1.4029	0.7932	0.7912	1.4027	0.0020	0.0002
1.3775	0.8932	0.8932	1.3775	0.0000	0.0000
1.3774	0.8946	0.8950	1.3775	-0.0004	-0.0001
1.3703	0.9199	0.9191	1.3700	0.0008	0.0003
1.3603	0.9499	0.9502	1.3602	-0.0003	0.0001
1.3526	0.9716	0.9717	1.3525	-0.0001	0.0001
1.3506	0.9765	0.9770	1.3507	-0.0005	-0.0001
1.3454	0.9902	0.9905	1.3455	-0.0003	-0.0001
1.3416	1.0	0.9950	1.3416	0.0005	-0.0000

$\sigma_x = 0.0034$ $\sigma_\eta = 0.0002$

DONDE: (1) VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
 (2) VALORES OBTENIDOS CON LA ECUACION AJUSTADA A LOS
 DATOS EXPERIMENTALES
 (3) Δx_1 ($x_{1,exp} - x_{1,cal}$)
 (4) $\Delta \eta$ ($\eta_{exp} - \eta_{cal}$)

TABLA 3.9 CONSTANTES OBTENIDAS DEL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMENTALES DE INDICE DE REFRACCION-COMPOSICION DEL SISTEMA: x_1 ANTONITRILLO + $(1-x_1)$ ISONITRILBENCENO

$A_0 = 1.4841$	$A_3 = 0.3025$
$A_1 = -0.0200$	$A_4 = 0.1477$
$A_2 = 0.0191$	$A_5 = -0.1208$

gráfica de estos valores.

Teniendo la curva de calibración se realizan las mediciones del ELV -- obteniendo los valores T-x-y a las diferentes presiones. Los resultados -- obtenidos se encuentran en las tablas 3.10, 3.11 y 3.12. En las figuras -- 3.11, 3.12 y 3.13 se muestra el comportamiento de estos, y en la figura 3.14 se tiene la gráfica T-y de estos mismos valores. Este sistema presenta gran desviación con respecto a la idealidad y es superior a la presentada -- por el sistema benceno-acetonitrilo como se puede observar de la gráfica -- $\frac{S^H}{RT} \ln a_1$ mostrada en la figura 4.10 ya que para un sistema ideal $\frac{S^H}{RT} \ln a_1$ -- sería cero en todo el intervalo de composición. Los argumentos para la consistencia termodinámica de estos valores se da en el capítulo IV.

x_1 ACETONITRILICO + (1- x_1) ISOPROPILBENCENICO

Para tener mejor conocimiento de los sistemas acetonitrilo y de la cadena bencénica se realizaron las mediciones del ELV del sistema: acetonitrilo + isopropilbenceno a las presiones de 500, 700 y 900 mmHg.

Al igual que en los sistemas anteriores se realizó la curva de calibración de índice de refracción contra composición para este sistema para así -- determinar la composición de las muestras de las fases en equilibrio.

Los valores fueron ajustados a un polinomio de cuarto grado por medio de la ecuación (3.3.1). En la tabla 3.13 aparecen los valores de esta curva de calibración obtenidos experimentalmente, los calculados y las desviaciones que se obtuvieron.

En la tabla 3.14 aparecen las constantes obtenidas del ajuste de la curva de calibración y en la figura 3.15 se muestra la gráfica de esta curva. -- De esta curva también se puede observar que la desviación estandar en índice de refracción es de 0.0001 y en composición de 0.0037 mostradas en la tabla 3.13 que son suficientes para la precisión requerida en la determinación de la composición de las fases en equilibrio, por lo que se procede con la determinación del ELV para este sistema a las diferentes presiones, obteniendo los parámetros T-x-y.

En las tablas 3.15, 3.16 y 3.17 aparecen los valores obtenidos experimentalmente de las variables mencionadas, en las figuras 3.16, 3.17 y 3.18 -- se muestra el comportamiento de este sistema en las tres diferentes presiones en donde al igual que los sistemas anteriores se observa la gran desvia--

TABLA 3.10 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: (x_1) ACETONI-
TRILO + ($1-x_1$) ISOBUTILBENCENO A 500 mmHg.

T	x	y_{exp}	y_{cal}	Δy
341.82	1.000	1.000	1.000	0.000
342.07	0.984	0.988	0.997	-0.009
342.45	0.965	0.991	0.993	-0.002
342.70	0.949	0.988	0.990	-0.002
342.83	0.940	0.987	0.989	-0.002
342.99	0.933	0.986	0.988	-0.002
343.23	0.915	0.985	0.986	-0.001
343.58	0.891	0.982	0.983	-0.001
343.75	0.872	0.979	0.981	-0.002
344.10	0.848	0.980	0.980	0.000
344.30	0.830	0.978	0.978	0.000
344.68	0.802	0.976	0.977	-0.001
344.73	0.801	0.977	0.977	0.000
344.85	0.744	0.975	0.975	0.000
346.05	0.694	0.973	0.973	0.000
346.34	0.671	0.973	0.972	0.001
346.84	0.637	0.971	0.971	0.000
350.67	0.426	0.960	0.961	-0.001
353.17	0.351	0.961	0.953	0.008
353.96	0.335	0.959	0.951	0.008
356.33	0.279	0.954	0.941	0.013
362.58	0.206	0.915	0.916	-0.001
365.74	0.190	0.938	0.907	0.031
381.35	0.105	0.877	0.816	0.061
389.36	0.064	0.836	0.710	0.126
429.63	0.002	0.087	0.038	0.049
429.72	0.000	0.000	0.000	0.000

y_{cal} : COMPOSICION DE LA FASE VAPORES CALCULADA CON LA
EQUACION (4.3.5).

$$y: (y_{exp} - y_{cal})$$

DESCIACION ESTANDAR: $\sigma_y = 0.013$

TABLA 3.11 DATOS DEL LÍV PARA EL SISTEMA: (x_1) ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOPRILBENCENO A 760 mmHg.

T	x	y_{exp}	y_{cal}	Δy
354.60	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000
354.83	0.9860	0.9997	0.9997	0.0000
355.24	0.9681	0.994	0.993	0.001
355.46	0.9566	0.991	0.991	0.000
355.45	0.9560	0.992	0.991	0.001
355.78	0.9413	0.987	0.989	-0.002
355.79	0.9392	0.989	0.988	0.001
356.00	0.9319	0.988	0.987	0.001
356.17	0.9188	0.985	0.985	0.003
356.51	0.9026	0.985	0.983	0.002
358.42	0.8873	0.977	0.973	0.004
358.64	0.8789	0.977	0.972	0.005
359.02	0.87373	0.978	0.971	0.007
359.69	0.8698	0.976	0.969	0.007
359.99	0.8686	0.970	0.968	0.002
360.21	0.8628	0.972	0.968	0.005
360.75	0.8485	0.972	0.966	0.006
360.84	0.8400	0.968	0.965	0.003
361.35	0.8338	0.966	0.964	0.002
361.56	0.8222	0.968	0.964	0.004
362.11	0.8133	0.965	0.962	0.003
365.11	0.4180	0.955	0.953	0.006
369.15	0.3210	0.949	0.937	0.010
371.38	0.2752	0.941	0.929	0.012
377.28	0.2074	0.930	0.909	0.027
379.61	0.1883	0.921	0.891	0.030
424.73	0.0309	0.524	0.461	0.063
425.24	0.0170	0.397	0.305	0.092
440.10	0.0084	0.205	0.171	0.034
443.75	0.0032	0.060	0.071	0.009
444.67	0.0016	0.043	0.036	0.007
445.91	0.0000	0.000	0.000	0.000

y_{cal} : COMPOSICION DE LA FASE VAPOR CALCULADA
CON LA ECUACION (4.3.5).

Δy : $(y_{exp} - y_{cal})$

ECUACION ESTADISTICA: $\sigma_y = 0.011$

TABLA 3.12 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: (x_1) ACETONI-
TRILO + ($1-x_1$) ISOBUTILANECENO A 900 mmHg.

T	x	y_{exp}	y_{cal}	Δy
360.24	0.0001	0.000	0.000	0.000
361.24	0.0440	0.986	0.989	-0.003
361.24	0.0443	0.985	0.989	-0.004
361.27	0.0422	0.986	0.989	-0.003
361.31	0.0370	0.985	0.988	-0.003
361.33	0.0307	0.985	0.988	-0.003
361.42	0.0327	0.987	0.987	-0.000
361.46	0.0278	0.982	0.987	-0.005
361.51	0.0274	0.984	0.987	-0.003
361.54	0.0272	0.984	0.987	-0.003
362.06	0.0005	0.982	0.983	-0.001
362.37	0.8761	0.978	0.980	-0.002
362.79	0.8952	0.977	0.978	-0.001
363.51	0.8100	0.974	0.975	-0.001
363.83	0.8010	0.974	0.974	0.000
364.54	0.7438	0.973	0.973	0.000
365.08	0.6904	0.969	0.969	0.000
365.16	0.6910	0.967	0.969	-0.002
365.36	0.6222	0.967	0.967	0.000
366.22	0.6222	0.967	0.965	0.001
366.64	0.6004	0.967	0.964	0.003
367.74	0.5464	0.962	0.961	0.001
369.06	0.4931	0.958	0.957	0.001
369.23	0.4450	0.959	0.957	0.002
376.21	0.3223	0.946	0.934	0.012
377.08	0.3093	0.946	0.931	0.015
381.97	0.2402	0.936	0.909	0.027
387.03	0.1317	0.901	0.879	0.022
438.65	0.0239	0.849	0.825	0.024
444.91	0.0135	0.820	0.822	-0.002
449.70	0.0065	0.814	0.822	-0.008
450.22	0.0049	0.808	0.805	0.003
451.48	0.0032	0.806	0.802	0.004
451.89	0.0016	0.809	0.802	0.007
452.86	0.0000	0.800	0.800	0.000

y_{cal} : COMPOSICION DE LA FASE VAPOR CALCULADA
CON LA ECUACION (4.3.5)

Δy : ($y_{exp} - y_{cal}$)

DESVIACION ESTANDAR: $\sigma_y = 0.011$

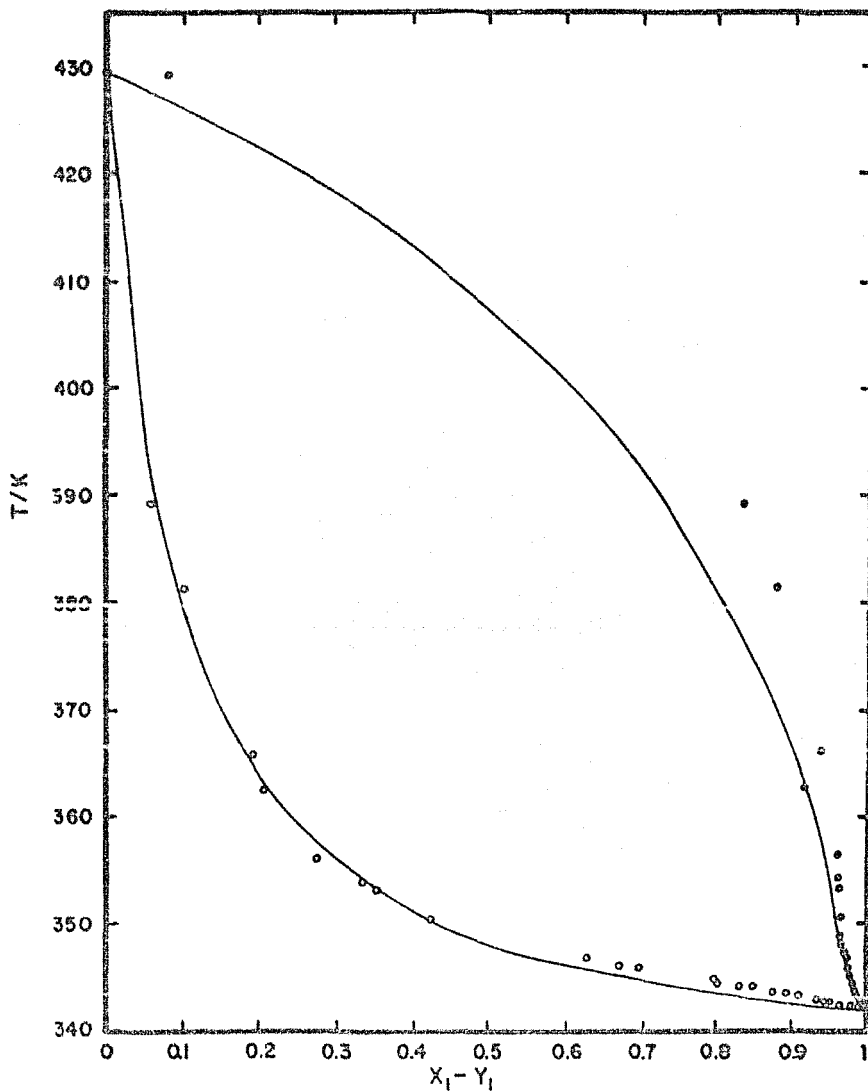


FIG. 3.11 DATOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOBUTILBENCENO A LA PRESION DE 500 mmhg.

[\circ] P-X, (\bullet) P-Y] PUNTOS EXPERIMENTALES ; — CALCULADA

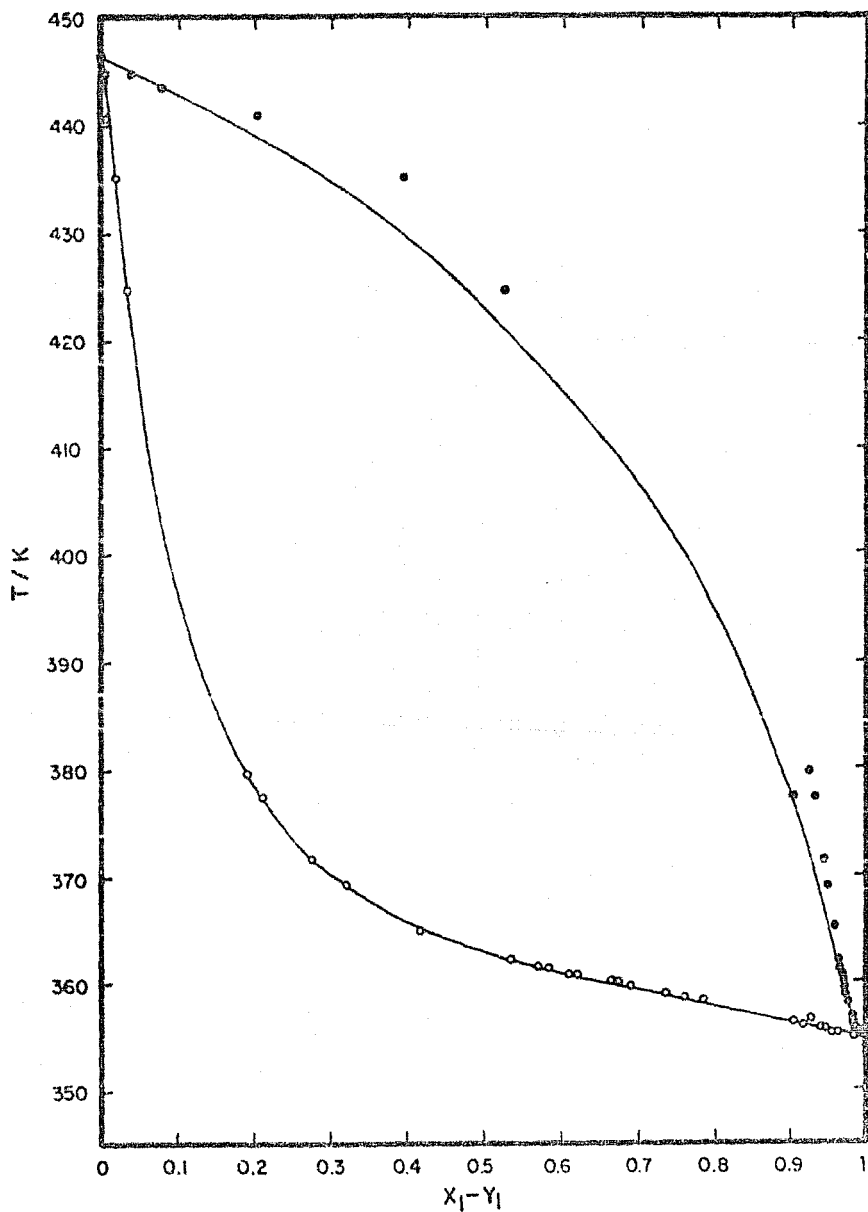


FIG. 3.12 DATOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA : X_1 ACETONITRILLO + $(1-X_1)$ ISOBUTILBENCENO A LA PRESION DE 760 mmhg.

[(\circ)P-X, (\bullet)P-Y] PUNTOS EXPERIMENTALES ; — CALCULADA

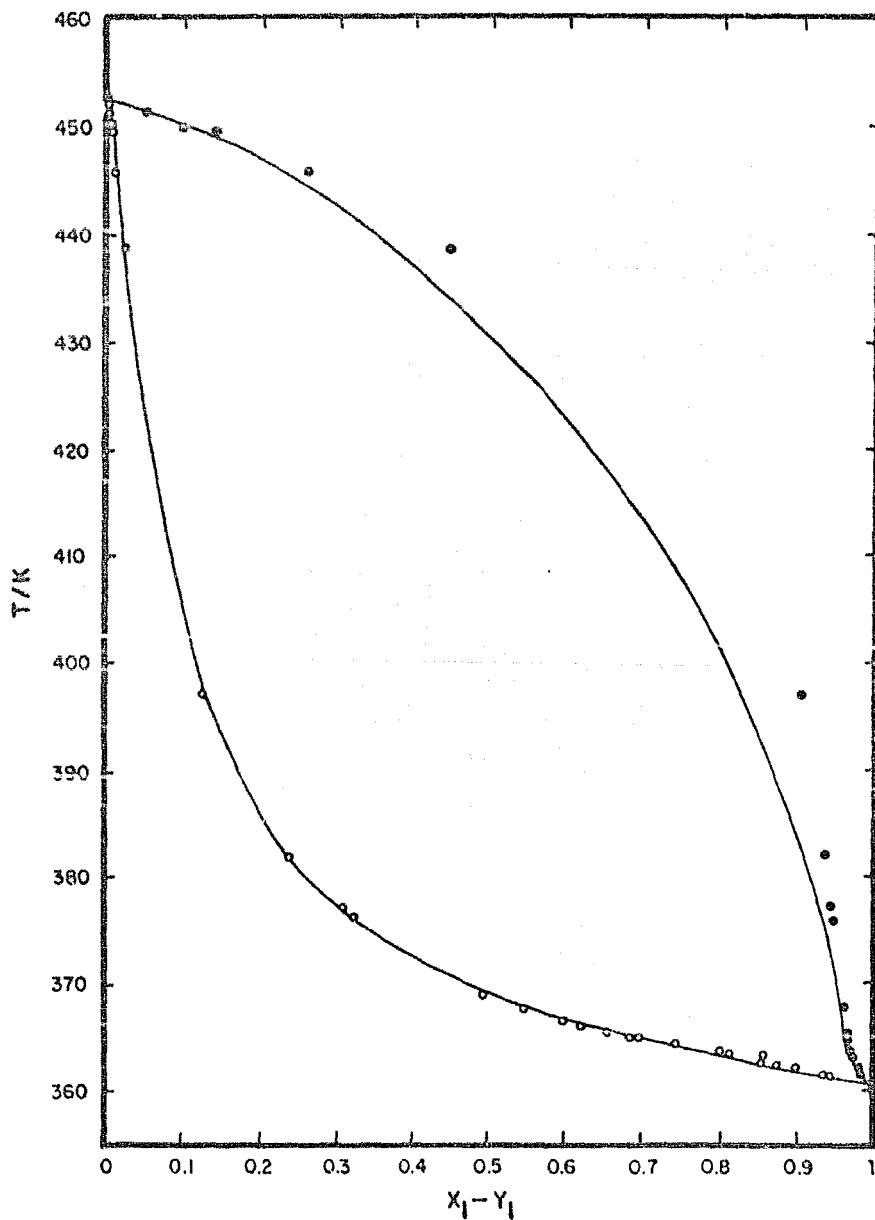


FIG. 3.13 DATOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA : X_1 ACETONITRILLO +
 (1-X) ISOBUTILBENCENO A LA PRESION DE 900 mmhg.
 [(\circ) P-X, (\bullet) P-Y] PUNTOS EXPERIMENTALES ; — CALCULADA

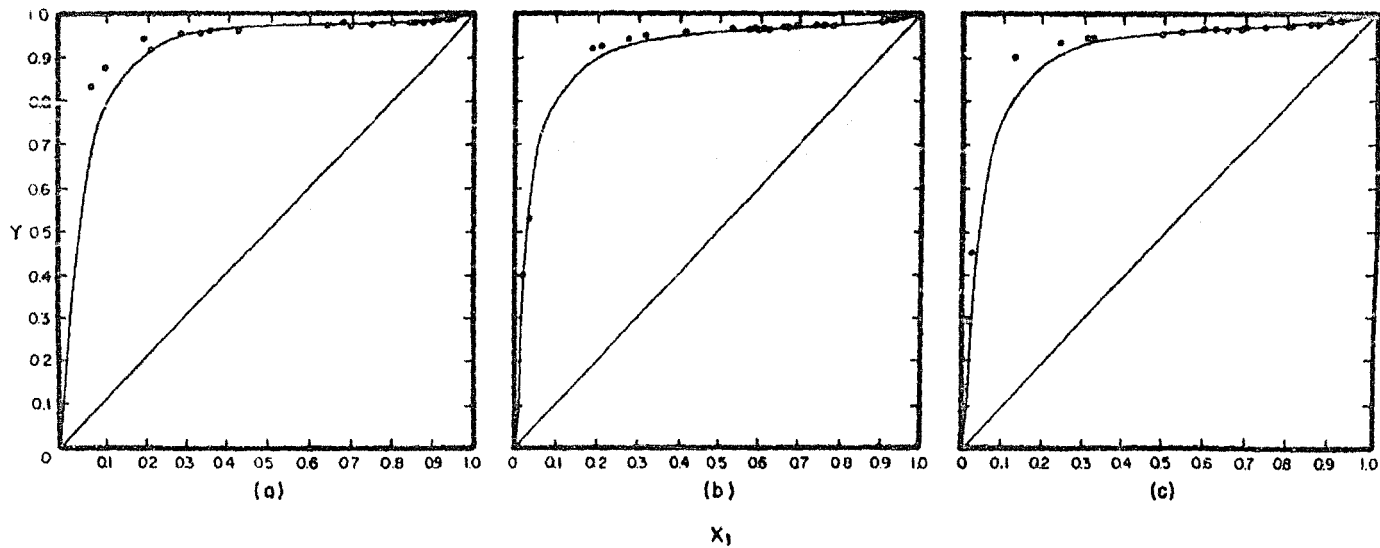


FIG. 3.14 DIAGRAMAS x_1 - y DEL SISTEMA: x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOBUTILBENCENO A LAS PRESIONES DE (a) 500, (b) 760, (c) 900mmHg. (•) PUNTOS EXPERIMENTALES; — CALCULADA.

TABLA 3.13 CALIBRACION DE INDICE DE REFRACCION CONTRA COMPOSICION
 PARA EL SISTEMA: x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOPROPILBEN-
 ZENO A 25°C

η_{exp}	$x_{1,\text{exp}}$	$x_{1,\text{cal}}$ (1)	η_{cal} (2)	Δx_1 (3)	$\Delta \eta$ (4)
1.4881	0	0.0000	1.4881	-0.0000	0.0000
1.4884	0.0011	0.0005	1.4845	-0.0004	-0.0001
1.4800	0.1425	0.1320	1.4800	0.0000	0.0000
1.4738	0.2852	0.2821	1.4738	0.0000	0.0000
1.4701	0.4279	0.4250	1.4701	-0.0002	-0.0002
1.4670	0.5706	0.5650	1.4670	-0.0005	-0.0001
1.4653	0.7133	0.7145	1.4663	0.0007	0.0003
1.4543	0.8560	0.8550	1.4553	-0.0009	-0.0001
1.4400	0.9987	0.9985	1.4400	-0.0001	-0.0001
1.4114	0.0000	0.7358	1.4115	0.0007	-0.0001
1.4000	0.1425	0.7440	1.4095	0.0005	0.0001
1.3970	0.2852	0.7053	1.3972	0.0002	-0.0001
1.3932	0.4279	0.6667	1.3931	-0.0001	0.0001
1.3763	0.5706	0.6248	1.3761	-0.0002	0.0002
1.3498	0.7133	0.5805	1.3494	-0.0004	-0.0001
1.3416	1.0	0.0000	1.3416	0.0000	0.0000

$\sigma_x = 0.0037$ $\sigma_\eta = 0.0001$

DONDE: (1) VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE NEWTON-RAPHSON
 (2) VALORES OBTENIDOS CON LA ECUACION AJUSTADA A LOS
 DATOS EXPERIMENTALES
 (3) Δx_1 ($x_{1,\text{exp}} - x_{1,\text{cal}}$)
 (4) $\Delta \eta$ ($\eta_{\text{exp}} - \eta_{\text{cal}}$)

TABLA 3.14 CONSTANTES OSERNILLO, DEL AJUSTE DE LOS DATOS EXPERIMEN-
 TALES DE INDICE DE REFRACCION-COMPOSICION DEL SISTEMA:
 x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOPROPILBENZENO

n_0	= 1.4880	A_2	= -0.0950
A_1	= -0.0454	A_3	= -0.0789
		A_4	= -0.0949

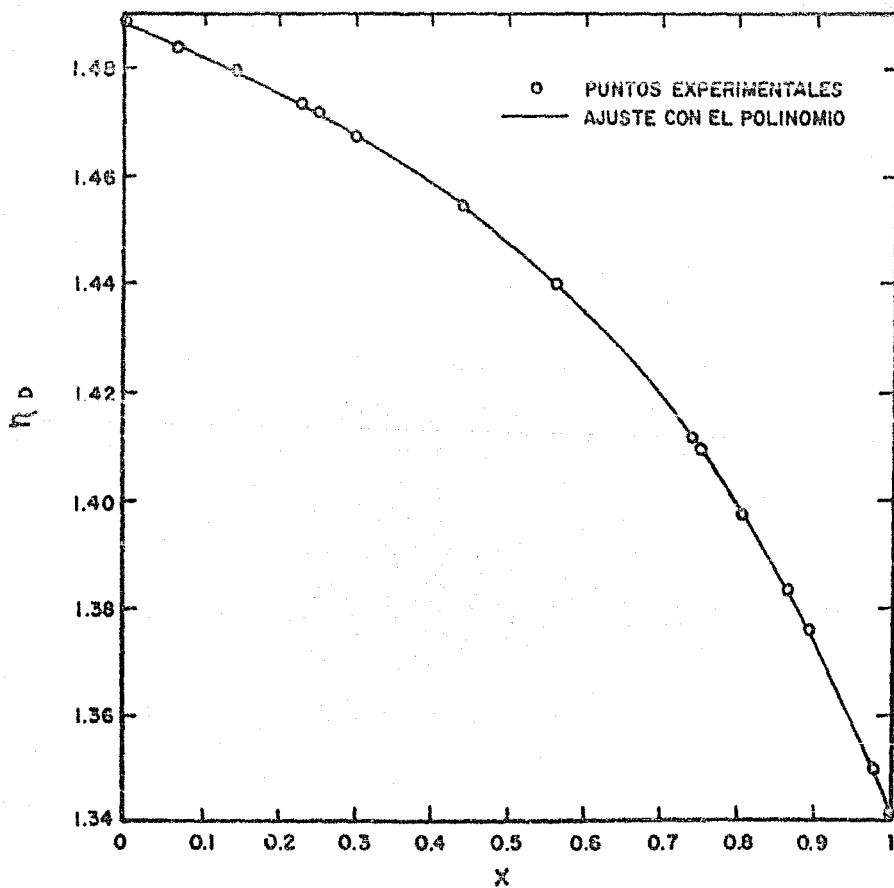


FIG. 3.15 CURVA DE CALIBRACION DEL SISTEMA ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO, AJUSTADA A UN POLINOMIO DE CUARTO GRADO.

TABLA 3.15 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: (x_1) ACETONITRILLO + ($1-x_1$) ISOPROFILBENCENO A 500 mmHg

T	x	y_{exp}	y_{cal}	Δy
341.82	1.000	1.000	1.000	0.000
341.87	0.992	0.995	0.997	-0.002
341.94	0.984	0.993	0.994	-0.001
342.08	0.976	0.989	0.991	-0.002
342.32	0.959	0.984	0.986	-0.002
342.41	0.949	0.981	0.983	-0.002
342.59	0.939	0.978	0.980	-0.002
342.72	0.930	0.975	0.978	-0.003
342.86	0.920	0.973	0.975	-0.002
343.26	0.894	0.968	0.969	-0.001
343.44	0.880	0.966	0.967	-0.001
343.62	0.868	0.963	0.964	-0.001
343.78	0.854	0.962	0.962	0.000
343.91	0.843	0.960	0.960	0.000
344.10	0.827	0.956	0.958	-0.002
344.31	0.811	0.953	0.955	-0.002
344.48	0.800	0.954	0.954	0.000
344.48	0.797	0.953	0.953	0.000
344.73	0.780	0.953	0.951	0.002
344.86	0.769	0.951	0.950	0.001
344.98	0.759	0.948	0.949	-0.001
345.18	0.746	0.950	0.947	0.003
345.48	0.719	0.950	0.944	0.006
345.67	0.706	0.947	0.943	0.004
345.95	0.687	0.947	0.941	0.006
346.22	0.667	0.945	0.939	0.006
346.40	0.651	0.940	0.938	0.002
346.68	0.627	0.940	0.936	0.004
346.98	0.617	0.940	0.935	0.005
347.30	0.599	0.940	0.933	0.007
347.59	0.585	0.936	0.932	0.004
347.83	0.572	0.937	0.931	0.006
348.04	0.554	0.936	0.929	0.007
348.41	0.534	0.930	0.928	0.002
348.61	0.518	0.931	0.926	0.005
349.05	0.497	0.928	0.924	0.004
349.56	0.486	0.926	0.923	0.003
350.37	0.448	0.923	0.918	0.005
350.68	0.432	0.919	0.916	0.003
352.31	0.377	0.915	0.907	0.008
352.99	0.353	0.914	0.902	0.012
353.55	0.337	0.913	0.898	0.015
355.47	0.286	0.906	0.884	0.022
356.13	0.270	0.903	0.879	0.024
360.93	0.193	0.871	0.841	0.030
367.35	0.134	0.836	0.782	0.054
384.88	0.047	0.663	0.533	0.130
407.48	0.001	0.076	0.010	0.066
410.08	0.000	0.000	0.000	0.000

y_{cal} : COMPOSICION DE LA FASE VAPOR CALCULADA
 CON LA ECUACION (4.3.5); $y = (y_{exp} - y_{cal})$
 DESVIACION ESTANDAR: $\sigma_y = 0.010$

TABLA 3.16 DATOS DEL LRV PARA EL SISTEMA: (x_1) ACOSTUMBRADO + ($1-x_1$) LUGEROLLENDUNDO A 760 mmHg

T	x	y_{exp}	y_{cal}	Δy
354.60	1.000	1.000	1.000	0.000
356.05	0.995	0.967	0.970	-0.003
356.32	0.887	0.963	0.966	-0.003
356.52	0.875	0.961	0.964	-0.003
356.76	0.851	0.957	0.960	-0.003
357.06	0.832	0.956	0.958	-0.002
357.07	0.835	0.954	0.957	-0.003
357.36	0.815	0.952	0.955	-0.003
357.63	0.801	0.949	0.953	-0.004
357.84	0.732	0.951	0.951	0.000
358.63	0.670	0.942	0.940	0.002
359.04	0.658	0.937	0.939	-0.002
359.49	0.627	0.935	0.936	-0.001
360.20	0.588	0.930	0.933	-0.003
360.30	0.582	0.933	0.932	0.001
361.18	0.543	0.926	0.928	-0.002
361.33	0.503	0.922	0.923	-0.001
362.01	0.506	0.923	0.924	-0.001
362.03	0.503	0.923	0.923	0.000
362.43	0.486	0.919	0.921	-0.002
362.32	0.474	0.916	0.919	-0.003
364.34	0.426	0.913	0.911	0.002
364.50	0.420	0.908	0.910	-0.002
366.73	0.364	0.899	0.896	0.003
367.05	0.355	0.897	0.894	0.003
369.18	0.313	0.881	0.880	0.001
369.60	0.311	0.881	0.879	0.002
371.62	0.278	0.867	0.865	0.002
372.00	0.259	0.862	0.861	0.001
373.03	0.257	0.859	0.854	0.005
381.80	0.178	0.800	0.790	0.010
384.73	0.130	0.797	0.720	0.077
392.35	0.093	0.695	0.632	0.063
402.26	0.062	0.577	0.514	0.063
411.54	0.038	0.462	0.373	0.089
413.20	0.034	0.416	0.346	0.070
425.50	0.001	0.001	0.007	-0.006
425.54	0.000	0.000	0.000	0.000

y_{cal} : COMPLECIÓN DE LA FASE VAPORES CALCULADA
CON LA ECUACION (4.3.5)

Δy : ($y_{exp} - y_{cal}$)

DESVIACION ESTANDAR: $\sigma_y = 0.012$

TABLA 3.17 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA: (x_1) ACETONITRILO + ($1-x_1$) ISOPROPILBENCENO A 900 MMHG

T	x	y_{exp}	y_{cal}	y
360.06	1.000	1.000	1.000	0.000
359.65	0.988	0.995	0.995	0.000
360.23	0.949	0.979	0.981	-0.002
360.39	0.941	0.976	0.979	-0.003
360.58	0.934	0.974	0.977	-0.003
361.07	0.902	0.967	0.969	-0.002
361.36	0.882	0.964	0.965	-0.001
361.48	0.865	0.961	0.962	-0.001
361.82	0.864	0.958	0.960	-0.002
362.12	0.835	0.955	0.957	-0.002
362.37	0.820	0.952	0.955	-0.003
362.57	0.804	0.949	0.953	-0.004
362.83	0.787	0.949	0.951	-0.002
363.23	0.767	0.946	0.948	-0.002
363.58	0.745	0.944	0.946	-0.002
363.83	0.735	0.941	0.945	-0.004
364.47	0.692	0.939	0.940	-0.001
364.92	0.670	0.936	0.938	-0.002
365.30	0.647	0.936	0.936	0.000
365.64	0.617	0.933	0.935	0.002
365.98	0.597	0.932	0.931	0.001
366.62	0.583	0.928	0.930	-0.002
367.23	0.545	0.927	0.925	0.002
367.34	0.543	0.925	0.925	0.000
368.09	0.524	0.921	0.922	-0.001
368.45	0.496	0.920	0.919	0.001
368.89	0.492	0.920	0.918	0.002
369.33	0.479	0.919	0.916	0.003
371.57	0.408	0.909	0.903	0.006
372.49	0.377	0.904	0.895	0.009
374.21	0.349	0.896	0.887	0.009
378.26	0.262	0.869	0.849	0.020
378.97	0.253	0.865	0.844	0.021
387.99	0.171	0.817	0.770	0.047
404.66	0.085	0.658	0.589	0.069
408.60	0.060	0.616	0.489	0.127
419.89	0.020	0.400	0.219	0.181
432.18	0.000	0.000	0.000	0.000

y_{cal} : COMPOSICION DE LA FASE VAPOR CALCULADA
CON LA ECUACION (4.3.5)

y : $(y_{exp} - y_{cal})$
DESVIACION ESTANDAR: $y = 0.015$

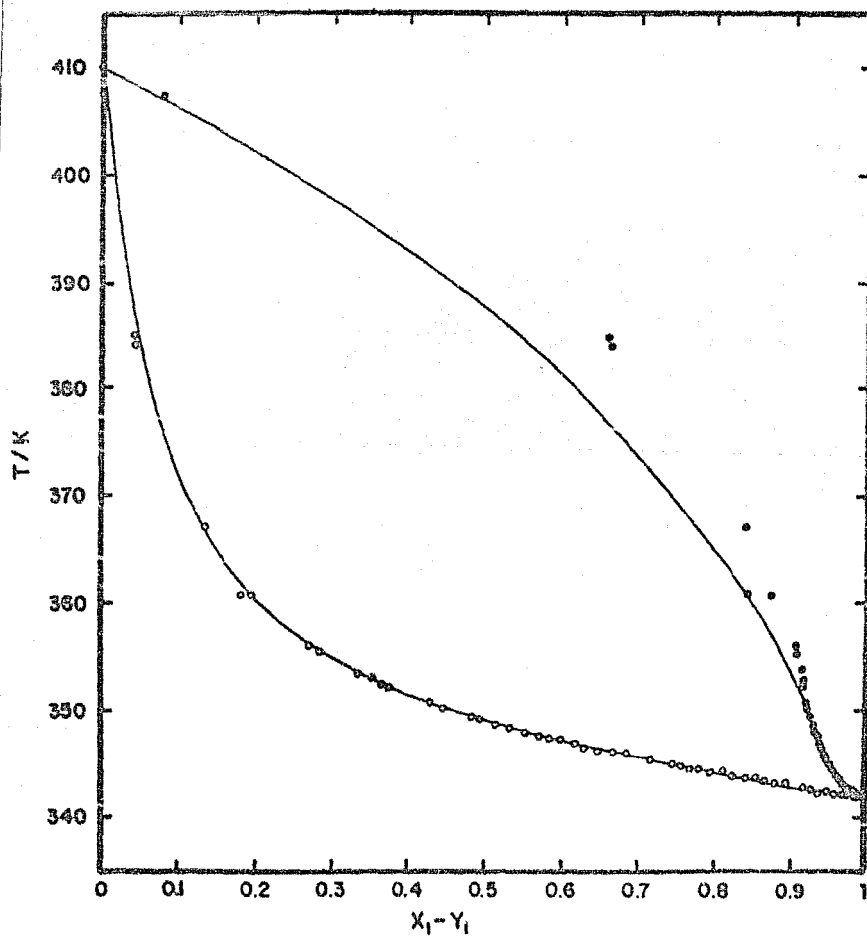


FIG. 3.16 DATOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: X_1 ACETONITRILLO + $(1-X_1)$ ISOPROPILBENCENO A LA PRESION DE 500 mmhg.
 [(o) P-X, (o) P-Y] PUNTOS EXPERIMENTALES ; — CALCULADA

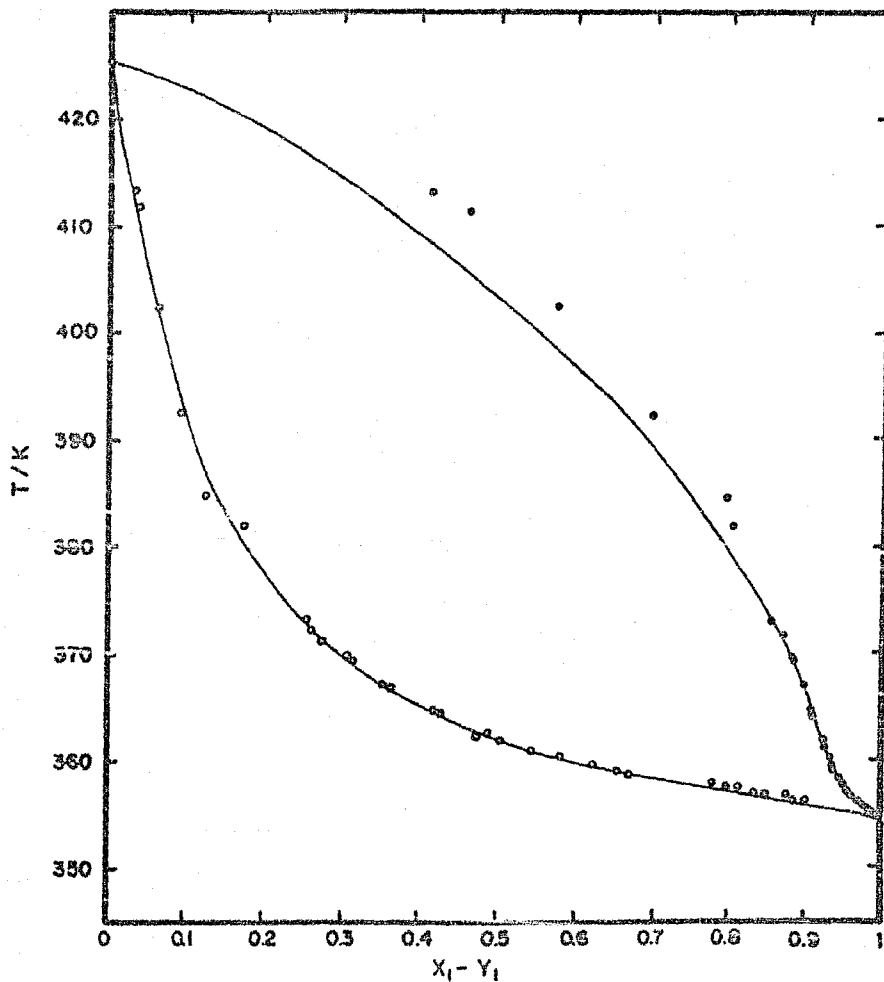


FIG. 3.17 DATOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA : X_1 ACETONITRILLO +
 $(1-X_1)$ ISOPROPILBENCENO A LA PRESION DE 760 mmHg.
 [(o) P-X, (•) P-Y] PUNTOS EXPERIMENTALES ; — CALCULADA

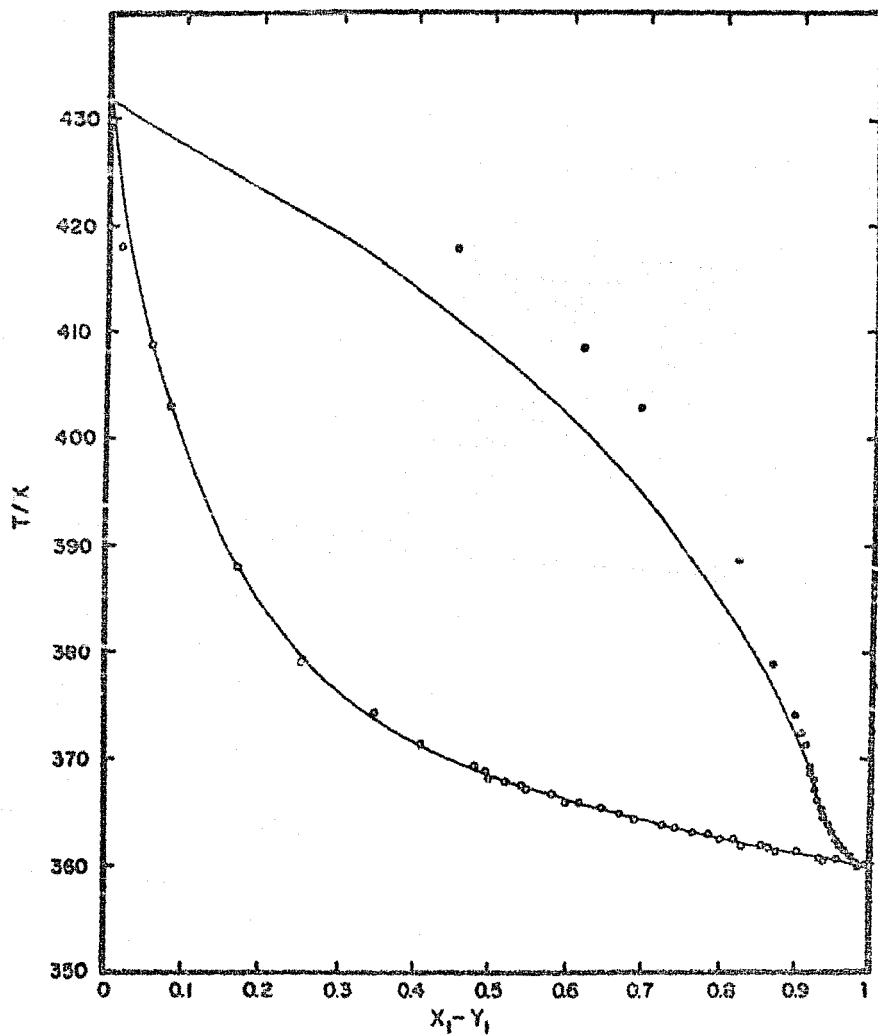


FIG. 3.18 DATOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA : x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOPROPILBENCENO A LA PRESION DE 500 mmHg.
 [(o)P-X, (•)P-Y] PUNTOS EXPERIMENTALES; — CALCULADA

ción de la estabilidad que presenta este sistema (fig. 4.13), en la figura -- 2.15 se tienen las gráficas x-y para las diferentes presiones. La consistencia termodinámica de estos valores se muestra en el capítulo IV.

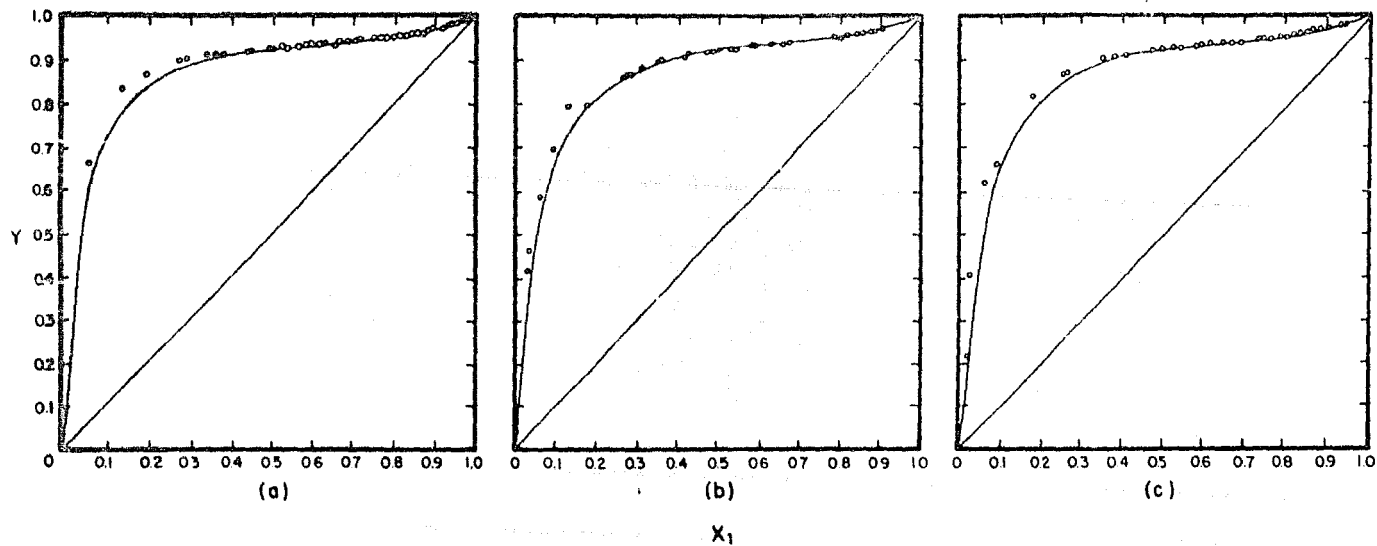


FIG. DIAGRAMA x_1 - γ DEL SISTEMA: x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$
 3.19 ISOPROPILBENCENO A LAS PRESIONES DE (a) 500, (b) 760 y
 (c) 900 mmHg. (o) PUNTOS EXPERIMENTALES; — CALCULADA.

CAPITULO IV

PRUEBAS DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA

Las mediciones experimentales generalmente estan sujetas a errores de pendiendo de la exactitud que se quiera. Dentro de los errores más frecuentes se encuentran los sistemáticos que son causados por un funcionamiento - inapropiado de los instrumentos.

Para establecer la validez de los datos, se hace uso de un modelo matemático que describa mediante un razonamiento lógico la situación física que se este estudiando. En el caso del ELV se tiene este modelo matemático dentro de la termodinámica, ya que esta proporciona expresiones rigurosas que - al relacionar la información proveniente de las fases en coexistencia, proporcionan el medio para investigar su consistencia termodinámica. Estas -- expresiones rigurosas estan relacionadas con la ecuación de Gibbs=duhem (ecuación (1.4.6)) para que se satisfagan estrictamente. Para esta satisfacción se define un margen de desviación cuya violación implique necesariamente el rechazo de los datos obtenidos experimentalmente o una cancelación fortuita de errores que no violen el criterio de validez.

IV.1 PRUEBA DIFERENCIAL

Los datos pueden ser medidos ya sea a presión o a temperatura constante. En caso de presión constante el término $V/RT \, dP$ en la ecuación (1.8.3) es - cero, entonces esta ecuación toma la forma

$$\frac{H}{RT^2} \, dT = \sum_i x_i \, d \ln x_i, \quad (4.1.1)$$

y como la regla de fases especifica que solo hay un grado de libertad, en - este caso como P es constante sólo queda un grado de libertad, x_1 puede considerarse como la única variable independiente, entonces pueda dividirse entre dx_1 a la ecuación (4.1.1) y se obtiene

$$\frac{\Delta H}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \quad (4.1.2)$$

El término calor de mezclado (ΔH) suele ser muy pequeño por lo que la ecuación (4.1.2) se puede escribir como

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \quad (4.1.3)$$

esta ecuación consiste en la satisfacción directa de la ecuación de Gibbs-Duhem, la cual relaciona los coeficientes de actividad.

A partir de la ecuación (4.1.3) se pueden preparar sencas gráficas de $\ln \gamma_1$ contra x_1 y $\ln \gamma_2$ contra x_1 (figura 4.1), de esta forma se puede obtener una aproximación gruesa para la determinación de la consistencia termodinámica, que ayudaría a detectar serios errores en los datos de equilibrio (15).

IV.2 PRUEBA INTEGRAL

La prueba integral o prueba de áreas de consistencia termodinámica consiste en la satisfacción de la ecuación de Gibbs - Duhem utilizando el criterio global de Herington.

Resolviendo la ecuación (4.1.1) se tiene que

$$\int_0^1 \frac{H}{RT^2} dT = \int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx \quad (4.2.1)$$

Herington propone calcular $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ a partir de los datos experimentales de equilibrio. A presión constante las áreas A y B (figura 4.2) no necesariamente son las mismas, en este caso los valores de la integral, que es la suma algebraica de estas áreas, puede ser igual a algún valor I.

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = I \quad (4.2.2)$$

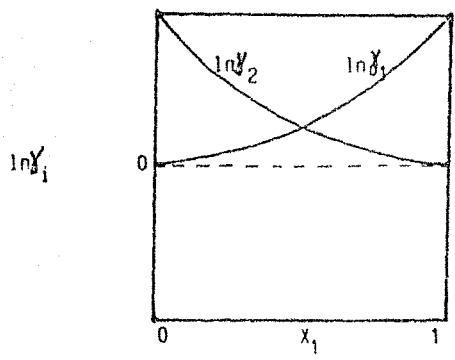


FIG. 4.1 LA PRUEBA DE CONSISTENCIA DIFERENCIAL PARA LOS DATOS DEL ELV.

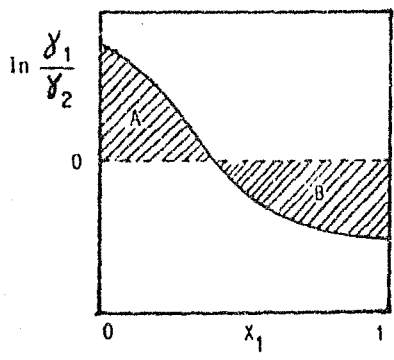


FIG. 4.2 LA PRUEBA DE AREAS PARA DATOS DEL ELV.

Si se denota la suma algebraica de las magnitudes, de las áreas A y B - como Σ , el porcentaje de desviación D es expresado por la ecuación

$$D = 100 \frac{|A|}{\Sigma} \quad (4.2.3)$$

y se compara este porcentaje de desviación, con un valor J

$$J = 150 \frac{\Delta T_{\max}}{T_{\min}} \% \quad (4.2.4)$$

en donde T_{\min} representa el punto de ebullición más bajo dentro del intervalo de composición $0 \leq x \leq 1$ y ΔT_{\max} es la diferencia máxima de puntos de ebullición para el mismo intervalo de composición.

Sobre la base del tratamiento de una gran cantidad de datos medidos, Herington prueba termodinámicamente que si la condición

$$D < J \quad (4.2.5)$$

se cumple, entonces se asume que los datos son consistentes, y que si

$$D - J < 10 \quad (4.2.6)$$

entonces los datos de ebullición pueden considerarse correctos.

A continuación se dan los resultados obtenidos al realizar la prueba de consistencia termodinámica, para los tres sistemas estudiados y en cada presión en que se midieron.

x. BENCENO + (1-x₁) ACETONITRILLO

Es importante determinar la validez de los datos del ELV obtenidos experimentalmente por lo que se cuenta con expresiones exactas para poder llevar a cabo pruebas de consistencia termodinámica. Una forma de establecer la consistencia termodinámica en la prueba de áreas $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ de acuerdo al criterio global de Herington (ecuación (4.2.2)), esta prueba requiere que el área total bajo la curva sea igual a un valor 1. Primeramente se obtienen los coeficientes de actividad a partir de los datos experimentales P-T-x-y (ecuación (4.2.7)) y el logaritmo natural de la relación del coeficiente de actividad del componente 1 con respecto al componente 2 (tabla 4.1)

$$\gamma_1(\text{exp}) = \frac{\gamma_1(\text{exp}) \gamma_2^*(\text{exp})}{x_1(\text{exp}) \gamma_2^*(\text{exp})} \quad (4.2.7)$$

En la tabla 4.2 se dan los valores de las áreas, el porcentaje de áreas A, el porcentaje de desviación D, así como también la diferencia D-A. De estos valores se observa que el porcentaje de áreas A es menor que el valor del porcentaje de desviación D, lo que permite decir que los datos son consistentes termodinámica, pero además se cumple que D-A < 10 por lo que los datos pueden considerarse con suficiente exactitud. En la gráfica de la figura 4.3 se muestra la prueba de áreas para los valores del ELV de este sistema.

x₁ ACETONITRILLO + (1-x₁) ISOBUTILBENCENO

Después de haber establecido la consistencia termodinámica de los datos experimentales P-T-x-y del ELV del sistema de prueba se continuó a realizar la consistencia termodinámica de los valores de los sistemas que forman parte central de este trabajo en las diferentes presiones estudiadas.

En primer lugar se midió el sistema: acetonitrilo-isobutilbenceno a las presiones de 500, 760 y 900 mmHg. Con los datos experimentales se calculan los coeficientes de actividad de la misma forma que en el sistema: benceno-acetonitrilo y el logaritmo natural de la relación del coeficiente de actividad del componente 1 con respecto al coeficiente de actividad del componente 2 en las tres presiones estudiadas (Tablas 4.3, 4.4, 4.5).

TABLA 4.1 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: 1. BENZENO + (1-x₁) ACETONITRILO A 760 mmHg.

x	T _{sat}	P _{sat}	ΔH	γ ₁	γ ₂	ln(γ ₁ /γ ₂)	G ^E /RT
0.000	1.00	1.00	0.00	1.000	1.000	0.000	0.000
0.005	1.00	1.00	0.00	2.838	1.000	0.197	0.009
0.020	1.00	1.00	0.00	2.721	1.000	0.749	0.024
0.032	1.00	1.00	0.00	2.578	1.001	1.056	0.031
0.037	1.00	1.00	0.00	2.507	1.001	0.987	0.032
0.039	1.00	1.00	0.00	2.450	1.001	0.981	0.033
0.058	1.00	0.99	0.00	2.303	1.004	0.930	0.062
0.061	1.00	1.00	0.00	2.268	1.004	0.901	0.064
0.060	1.00	1.00	0.00	2.213	1.004	0.819	0.064
0.064	1.00	1.00	0.00	2.163	1.004	0.899	0.068
0.077	1.00	1.00	0.00	2.088	1.005	0.873	0.070
0.067	1.00	1.00	0.00	2.075	1.005	0.828	0.067
0.070	1.00	1.00	0.00	2.064	1.005	0.820	0.071
0.071	1.00	1.00	0.00	2.045	1.000	0.857	0.076
0.075	1.00	1.00	0.00	2.041	1.000	0.880	0.077
0.074	1.00	1.00	0.00	2.045	1.000	0.894	0.075
0.077	1.00	1.00	0.00	2.031	1.000	0.870	0.076
0.080	1.00	1.00	0.00	2.027	1.000	0.869	0.080
0.080	1.00	1.00	0.00	2.000	1.000	0.814	0.080
0.085	1.00	1.00	0.00	2.004	1.000	0.847	0.087
0.092	1.00	1.00	0.00	2.063	1.009	0.799	0.093
0.092	1.00	1.00	0.00	2.018	1.011	0.792	0.102
0.104	1.00	1.00	0.00	2.010	1.011	0.710	0.111
0.122	1.00	1.00	0.00	2.034	1.016	0.750	0.119
0.133	1.00	1.00	0.00	2.060	1.019	0.707	0.127
0.132	1.00	1.00	0.00	2.094	1.018	0.716	0.127
0.170	1.00	1.00	0.00	2.051	1.001	0.611	0.159
0.189	1.00	1.00	0.00	2.086	1.002	0.557	0.170
0.230	1.00	1.00	0.00	1.896	1.057	0.481	0.193
0.256	1.00	1.00	0.00	1.781	1.071	0.417	0.207
0.294	1.00	1.00	0.00	1.621	1.094	0.364	0.222
0.350	1.00	1.00	0.00	1.554	1.136	0.269	0.239
0.360	1.00	1.00	0.00	1.533	1.145	0.253	0.241
0.390	1.00	1.00	0.00	1.474	1.172	0.188	0.250
0.451	1.00	1.00	0.00	1.369	1.236	0.085	0.257
0.450	1.00	1.00	0.00	1.371	1.235	0.081	0.257
0.478	1.00	1.00	0.00	1.329	1.269	0.035	0.257
0.496	1.00	1.00	0.00	1.303	1.292	-0.010	0.258
0.500	1.00	1.00	0.00	1.298	1.298	-0.019	0.258
0.549	1.00	1.00	0.00	1.236	1.369	-0.116	0.255
0.568	1.00	1.00	0.00	1.215	1.400	-0.152	0.252
0.611	1.00	1.00	0.00	1.107	1.476	-0.252	0.244
0.614	1.00	1.00	0.00	1.108	1.482	-0.216	0.245
0.620	1.00	1.00	0.00	1.163	1.493	-0.230	0.242
0.636	1.00	1.00	0.00	1.148	1.525	-0.275	0.238
0.637	1.00	1.00	0.00	1.147	1.527	-0.258	0.239

CONTINUACION DE LA TABLA 4.1

x	Pexp	Pcal	ΔP	χ^2_1	χ^2_2	$\ln(\chi^2_1/\chi^2_2)$	G^S/RT
0.678	1.00	1.00	0.00	1.114	1.515	-0.339	0.227
0.704	1.00	1.00	0.00	1.085	1.477	-0.395	0.217
0.746	1.00	1.00	0.00	1.071	1.457	-0.478	0.203
0.743	1.00	1.00	0.00	1.071	1.477	-0.458	0.204
0.766	1.00	1.00	0.00	1.055	1.444	-0.493	0.191
0.772	1.00	1.00	0.00	1.056	1.451	-0.560	0.185
0.812	1.00	1.00	0.00	1.038	1.415	-0.608	0.186
0.821	1.00	1.00	0.00	1.034	1.420	-0.645	0.159
0.822	1.00	1.00	0.00	1.034	1.423	-0.626	0.159
0.845	1.00	1.00	0.00	1.025	1.401	-0.692	0.143
0.853	1.00	1.00	0.00	1.023	1.416	-0.718	0.134
0.865	1.00	1.00	0.00	1.020	1.417	-0.741	0.127
0.865	1.00	1.00	0.00	1.020	1.424	-0.716	0.128
0.871	1.00	1.00	0.00	1.017	1.415	-0.794	0.113
0.874	1.00	1.00	0.00	1.017	1.418	-0.787	0.112
0.886	1.00	1.00	0.00	1.014	1.407	-0.845	0.100
0.890	1.00	1.00	0.00	1.013	1.424	-0.819	0.102
0.897	1.00	1.00	0.00	1.013	1.422	-0.801	0.101
0.897	1.00	1.00	0.00	1.012	1.429	-0.765	0.102
0.897	1.00	1.00	0.00	1.011	1.414	-0.850	0.092
0.909	1.00	1.00	0.00	1.009	1.407	-0.844	0.093
0.911	1.00	1.00	0.00	1.008	1.426	-0.820	0.093
0.915	1.00	1.00	0.00	1.008	1.425	-0.797	0.091
0.913	1.00	1.00	0.00	1.008	1.435	-0.794	0.088
0.923	1.00	1.00	0.00	1.006	1.421	-0.876	0.077
0.927	1.00	0.99	0.01	1.006	1.450	-0.912	0.074
0.927	1.00	1.00	0.00	1.006	1.450	-0.856	0.075
0.931	1.00	1.00	0.00	1.006	1.436	-0.828	0.075
0.933	1.00	1.00	0.00	1.004	1.468	-0.837	0.066
0.949	1.00	1.00	0.00	1.003	1.554	-0.884	0.055
0.956	1.00	1.00	0.00	1.002	1.574	-0.930	0.042
0.957	1.00	1.00	0.00	1.002	1.589	-0.906	0.044
0.958	1.00	1.00	0.00	1.002	1.604	-0.882	0.044
0.964	1.00	1.00	0.00	1.001	1.635	-1.006	0.037
0.964	1.00	1.00	0.00	1.001	1.635	0.000	0.000

Pcal: VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE POLINOMIOS DE LEGENDRE

P: (Pexp - Pcal)

DESVIACION ESTANDAR: $\sigma = 0.002$ mmHg

TABLA 4.2 VALORES DE LA FUNCIÓN DE ÁREAS PARA EL SISTEMA:
 x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ *CEICILITOLC

P/mmHg	ÁREA SUPERIOR	ÁREA INFERIOR	δ	σ	$\delta-\sigma$
760	0.142	-0.253	2.252	3.451	-1.198

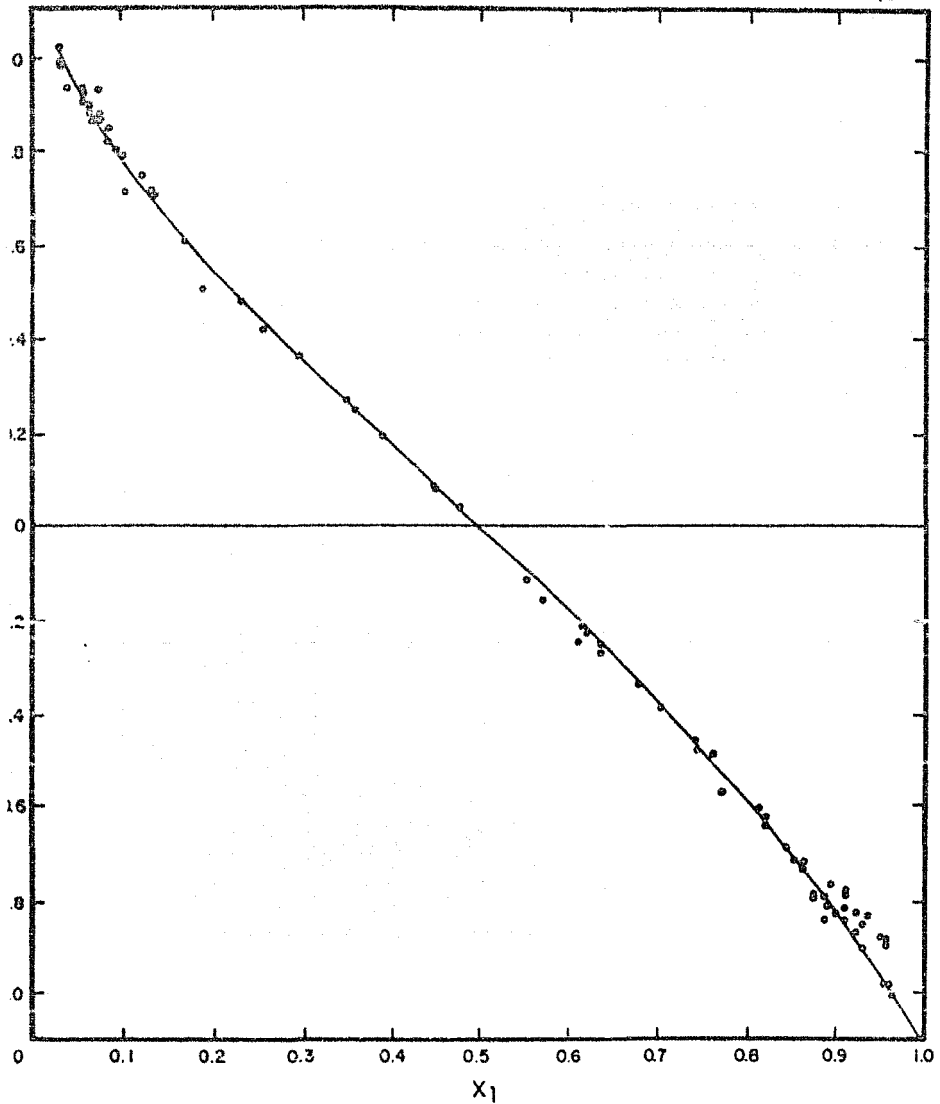


FIG. 4.3 GRAFICA DE LA PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILO A LA PRESION DE 760mmHg.

TABLA 4.3 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: (x₁) ACETONITRILIC + (1-x₁) ISOBUTILBENCENO A 500 mmHg.

x	P _{exp}	P _{cal}	ΔP	γ ₁	γ ₂	ln(γ ₁ /γ ₂)	G ^E /RT
0.0000	0.658	0.658	0.000	1.000	3.996	0.000	0.000
0.0643	0.658	0.658	0.002	1.001	3.511	-2.925	0.042
0.0950	0.658	0.658	0.003	1.003	3.203	-1.841	0.070
0.0993	0.658	0.654	0.004	1.007	2.837	-1.794	0.099
0.0904	0.658	0.653	0.005	1.009	2.446	-1.656	0.113
0.0930	0.658	0.654	0.004	1.011	2.296	-1.589	0.122
0.09152	0.658	0.652	0.006	1.018	3.964	-1.387	0.144
0.0908	0.658	0.651	0.007	1.030	3.508	-1.313	0.181
0.0733	0.658	0.649	0.009	1.040	3.306	-1.259	0.212
0.08480	0.658	0.650	0.008	1.057	3.005	-1.011	0.222
0.08299	0.658	0.649	0.009	1.070	2.809	-0.991	0.249
0.08023	0.658	0.651	0.007	1.094	2.547	-0.873	0.272
0.08005	0.658	0.652	0.006	1.096	2.531	-0.839	0.268
0.07449	0.658	0.643	0.015	1.135	2.117	-0.605	0.322
0.06940	0.658	0.660	-0.002	1.219	1.842	-0.412	0.322
0.06711	0.658	0.662	-0.004	1.252	1.710	-0.302	0.319
0.06368	0.658	0.666	-0.008	1.305	1.608	-0.195	0.325
0.04264	0.658	0.670	-0.018	1.720	1.159	0.378	0.303
0.03910	0.658	0.671	-0.013	1.999	1.088	0.243	0.152
0.03543	0.658	0.672	-0.014	1.948	1.077	0.273	0.140
0.03734	0.658	0.652	0.006	2.023	1.345	0.944	0.076
0.0261	0.658	0.640	0.012	2.353	1.019	0.770	0.217
0.0299	0.658	0.671	-0.013	2.288	1.015	1.253	-0.173
0.01049	0.658	0.682	-0.024	2.447	1.003	1.371	-0.296
0.0044	0.658	0.663	-0.055	2.504	1.001	1.652	-0.378
0.0015	0.658	0.665	-0.007	2.556	1.000	1.817	-0.006
0.0000	0.658	0.642	0.015	2.552	1.000	0.000	0.000

F_{cal}: VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE POLINOMIOS DE LEGENDRE

P: (P_{exp} - P_{cal})

DESVIACION ESTANDAR $\sigma_p = 0.070$ mmHg

ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA

TAULA 4.4 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCESO PARA EL SISTEMA: (x₁) ACETONITRILLO + (1-x₁) ISOBUTILENOCENO A 160 mmHg.

x	P _{exp}	P _{cal}	ΔP	γ ₁	γ ₂	ln(γ ₁ γ ₂)	G ^E /RT
0.0000	1.000	0.977	0.023	1.000	5.524	0.000	0.000
0.0569	1.000	0.983	0.017	1.011	4.998	-1.813	0.023
0.0631	1.000	0.998	0.002	1.002	4.577	-1.425	0.051
0.0526	1.000	1.002	-0.002	1.004	4.344	-1.175	0.077
0.0560	1.000	1.002	-0.002	1.005	4.333	-1.172	0.078
0.0415	1.000	1.005	-0.005	1.002	4.060	-1.491	0.099
0.0332	1.000	1.005	-0.005	1.009	4.024	-1.269	0.092
0.0318	1.000	1.006	-0.006	1.011	3.850	-1.244	0.102
0.0188	1.000	1.005	-0.005	1.015	3.650	-1.128	0.115
0.0026	1.000	1.004	-0.004	1.022	3.455	-1.029	0.137
0.0015	1.000	0.998	0.002	1.024	3.274	-0.829	0.127
0.0589	1.000	0.994	0.006	1.022	2.914	-0.980	0.034
0.0373	1.000	0.980	0.020	1.051	1.900	-0.292	0.020
0.0898	1.000	0.999	0.001	1.208	1.001	-1.124	0.025
0.0680	1.000	1.001	-0.001	1.225	1.680	-1.227	0.288
0.0628	1.000	1.002	-0.002	1.245	1.022	-1.177	0.251
0.0169	1.000	1.018	-0.012	1.313	1.007	-0.170	0.074
0.0100	1.000	1.020	-0.020	1.323	1.405	-0.133	0.282
0.0330	1.000	1.029	-0.029	1.306	1.400	0.023	0.290
0.0122	1.000	1.032	-0.032	1.306	1.002	0.125	0.059
0.0355	1.000	1.041	-0.041	1.452	1.315	0.161	0.272
0.0420	1.000	1.034	-0.034	1.688	1.145	0.530	0.205
0.0210	1.000	0.989	0.011	1.903	1.066	0.766	0.127
0.0252	1.000	0.968	0.032	2.006	1.043	0.248	0.100
0.0094	1.000	0.996	0.004	2.148	1.020	1.092	-0.036
0.0883	1.000	0.960	0.040	2.101	1.015	1.136	-0.060
0.0309	1.000	1.009	-0.009	2.434	1.000	1.170	-0.113
0.0170	1.000	1.028	-0.028	2.446	1.000	1.331	-0.135
0.0084	1.000	0.977	0.023	2.453	1.000	1.341	-0.031
0.0032	1.000	0.971	0.029	2.456	1.000	1.045	0.009
0.0016	1.000	0.962	0.038	2.457	1.000	1.105	0.015
0.0000	1.000	0.953	0.047	2.458	1.000	0.000	0.000

P_{cal}: VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE POLINOMIOS DE LEGENDRE

P: (P_{exp} - P_{cal})

DISTRIBUCION ESTADISTICA: σ_p = 0.01 mmHg

TABLE 1. VAPOR PRESSURES, COEFFICIENTS OF ACTIVITY AND FREE ENERGY IN EXCESS FOR THE SYSTEM: (x₁) ACETONITRILE + (1-x₁) ISOBUTYRACENE AT 900 mmHg.

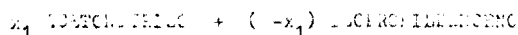
x	P _{exp}	P _{calc}	ΔP	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E/RT
0.0000	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	0.000	0.000
0.0010	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.548	0.102
0.0020	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.656	0.102
0.0030	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.581	0.103
0.0040	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.573	0.110
0.0050	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.518	0.109
0.0060	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.537	0.117
0.0070	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.557	0.126
0.0080	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.435	0.128
0.0090	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.451	0.132
0.0100	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.243	0.149
0.0120	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.177	0.180
0.0140	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-1.028	0.195
0.0160	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-0.819	0.232
0.0180	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-0.779	0.235
0.0200	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-0.547	0.275
0.0220	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-0.375	0.296
0.0240	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-0.394	0.309
0.0260	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-0.327	0.305
0.0280	1.000	1.000	0.000	1.000	1.000	-0.103	0.298
0.0300	1.000	1.000	-0.002	1.325	1.424	0.004	0.282
0.0320	1.000	1.000	-0.014	1.413	1.307	0.109	0.286
0.0340	1.000	1.000	-0.027	1.507	1.219	0.232	0.271
0.0360	1.000	1.000	-0.027	1.566	1.220	0.240	0.266
0.0380	1.000	1.000	-0.016	1.641	1.052	0.759	0.095
0.0400	1.000	1.000	-0.011	1.867	1.052	0.839	0.052
0.0420	1.000	1.000	0.023	2.000	1.024	1.061	-0.065
0.0440	1.000	1.000	0.034	2.175	1.004	1.473	-0.377
0.0460	1.000	1.000	-0.025	2.273	1.000	1.210	-0.148
0.0480	1.000	1.000	-0.011	2.276	1.000	1.149	-0.078
0.0500	1.000	1.000	0.005	2.278	1.000	1.013	-0.014
0.0520	1.000	1.000	0.000	2.279	1.000	0.879	0.007
0.0540	1.000	1.000	0.015	2.279	1.000	0.713	0.022
0.0560	1.000	1.000	0.020	2.280	1.000	0.707	0.021
0.0580	1.000	1.000	0.026	2.279	1.000	0.000	0.000

FOR THE VALUES CALCULATED WITH THE METHOD OF POLYNOMIALS OF LEGENDRE

$P_{calc} = P_{exp} + \Delta P$

$\Delta P = 0.002 \text{ mmHg}$

En la tabla 4.6 se dan los valores de las áreas, el porcentaje de áreas D, el porcentaje de desviación J y la diferencia D-J para cada una de las presiones. Para este sistema se obtuvieron valores de porcentaje de áreas menores que el porcentaje de desviación para las tres presiones en que fue estudiado. Estos resultados prueban que los valores obtenidos de P-T-x-y experimentalmente poseen buena exactitud y son consistentes termodinámicamente de acuerdo al criterio global de Herington. En la figura 4.4 se muestra la prueba de áreas para este sistema en las presiones de 500, 760 y 900 mmHg.



Para tener más información acerca del comportamiento de este tipo de sistemas se estudio el sistema acetónitrilo - isopropilbenceno a las presiones de 500, 760 y 900 mmHg.

De la misma forma que los sistemas anteriores, a partir de los datos experimentales P-T-x-y se determina su consistencia termodinámica, por lo que se procedió a realizar la prueba de áreas, esto se llevo a cabo calculando los coeficientes de actividad γ_1 , los valores son dados en las tablas 4.7, 4.8 y 4.9 así como la relación de $\ln(\gamma_1/\delta_2)$. Los valores del porcentaje de áreas y el porcentaje de desviación aparecen en la tabla 4.10, los valores del porcentaje de áreas son menores que los del porcentaje de desviación y además el valor D-J cumple con la condición de ser menor que 10 para las tres presiones estudiadas por lo que los datos son consistentes termodinámicamente y además tienen buena exactitud. En la figura 4.5 se muestra la gráfica de la prueba de áreas para este sistema.

TABLA 4.6 VALORES DE LA PRUEBA DE AREAS PARA EL SISTEMA:
 x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOBUTILBENCENO

F/mmg	AREA SUPERIOR	AREA INFERIOR	D	J	D-J
500	0.537	-0.401	12.869	38.571	-25.702
750	0.456	-0.286	22.519	38.622	-16.103
900	0.425	-0.345	30.943	38.662	-27.719

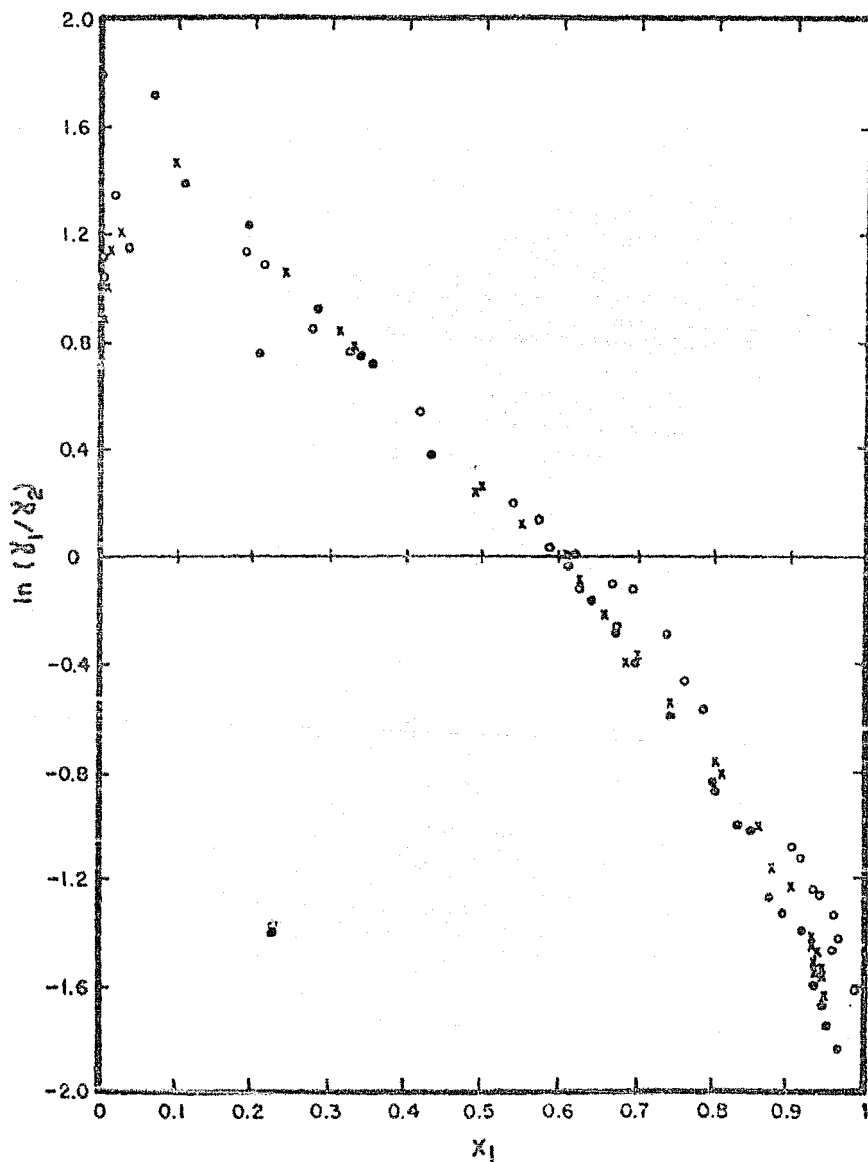


FIG. 4.4 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOBUTILBENCENO

DATOS EXPERIMENTALES: * P=500mmhg
 o P=760mmhg
 x P=900mmhg

TABLA 4.7 VALORES DE PRESION, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y
 ENERGIA LIBRE DE EXCELSO PARA EL SISTEMA: (x₁) ACE-
 TOMITHILO + (1-x₁) ISOCROFILBENCENO A 500 mmHG

x	Pexp	Pcal	Δi	y ₁	y ₂	ln(y ₁ /y ₂)	G ^o /RT
1.0000	0.658	0.638	0.020	1.000	4.779	0.000	0.000
0.9975	0.658	0.644	0.014	1.000	4.625	-2.009	0.020
0.9844	0.658	0.649	0.009	1.000	4.468	-1.723	0.029
0.9756	0.658	0.654	0.004	1.001	4.336	-1.694	0.042
0.9588	0.658	0.660	-0.002	1.003	4.064	-1.521	0.066
0.9485	0.658	0.662	-0.004	1.005	3.910	-1.467	0.082
0.9393	0.658	0.663	-0.005	1.007	3.779	-1.433	0.097
0.9295	0.658	0.664	-0.006	1.010	3.647	-1.371	0.111
0.9159	0.658	0.664	-0.006	1.013	3.524	-1.337	0.126
0.8935	0.658	0.661	-0.003	1.022	3.217	-1.186	0.160
0.8796	0.658	0.655	-0.003	1.025	3.072	-1.111	0.176
0.8676	0.658	0.656	0.002	1.024	2.955	-1.080	0.192
0.8544	0.658	0.654	0.004	1.041	2.831	-0.960	0.202
0.8425	0.658	0.651	0.007	1.048	2.731	-0.921	0.215
0.8269	0.658	0.648	0.010	1.058	2.606	-0.944	0.235
0.8111	0.658	0.645	0.013	1.069	2.489	-0.893	0.250
0.8001	0.658	0.644	0.014	1.077	2.440	-0.888	0.251
0.7970	0.658	0.643	0.015	1.075	2.392	-0.803	0.254
0.7900	0.658	0.641	0.017	1.093	2.283	-0.699	0.258
0.7692	0.658	0.640	0.018	1.102	2.118	-0.697	0.270
0.7550	0.658	0.640	0.018	1.111	2.060	-0.685	0.280
0.7401	0.658	0.640	0.018	1.123	2.021	-0.581	0.274
0.7190	0.658	0.640	0.018	1.150	1.957	-0.432	0.271
0.7059	0.658	0.641	0.017	1.164	1.899	-0.444	0.286
0.6873	0.658	0.644	0.014	1.186	1.821	-0.346	0.284
0.6673	0.658	0.647	0.011	1.210	1.745	-0.286	0.289
0.6514	0.658	0.650	0.008	1.231	1.689	-0.368	0.313
0.6271	0.658	0.656	0.002	1.264	1.611	-0.191	0.305
0.5988	0.658	0.658	0.000	1.278	1.581	-0.147	0.302
0.5888	0.658	0.663	-0.005	1.306	1.530	-0.070	0.296
0.5847	0.658	0.666	-0.008	1.322	1.493	-0.080	0.315
0.5723	0.658	0.669	-0.011	1.348	1.463	0.001	0.299
0.5544	0.658	0.673	-0.015	1.378	1.421	0.053	0.297
0.5343	0.658	0.678	-0.020	1.414	1.379	0.054	0.317
0.5182	0.658	0.681	-0.023	1.443	1.347	0.133	0.300
0.4966	0.658	0.684	-0.026	1.485	1.308	0.184	0.298
0.4863	0.658	0.685	-0.027	1.506	1.291	0.194	0.303
0.4479	0.658	0.686	-0.028	1.567	1.233	0.309	0.280
0.4320	0.658	0.685	-0.027	1.622	1.212	0.331	0.281
0.3773	0.658	0.675	-0.017	1.754	1.149	0.509	0.225
0.3530	0.658	0.668	-0.010	1.816	1.126	0.607	0.185
0.3366	0.658	0.663	-0.005	1.860	1.112	0.675	0.156
0.2859	0.658	0.645	0.013	2.003	1.076	0.844	0.088
0.2701	0.658	0.639	0.019	2.050	1.066	0.897	0.068
0.1934	0.658	0.622	0.036	2.292	1.031	1.058	0.042
0.1336	0.658	0.631	0.027	2.496	1.013	1.281	-0.041
0.0472	0.658	0.665	-0.008	2.803	1.001	1.639	-0.207
0.0005	0.658	0.660	0.048	2.980	1.000	3.192	-0.017
0.0000	0.658	0.608	0.050	2.982	1.000	0.000	0.000

Pcal: VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE POLINOMIOS DE LEGENDRE
 P: (Pexp - Pcal)
 DESVIACION ESTADISTICA: $\sigma_p = 0.010$ mmHg

TABLA 4.8 VALORES DE EFECTON, COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE EXCELO PARA EL SISTEMA: (x₁) A2-TOMITRILO + (1-x₁) ISOPROFILBENDENO A 760 mmHg

x	lexp	Pcal	Δp	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E/RT
1.0000	1.000	0.984	0.016	1.000	4.741	0.000	0.000
0.9055	1.000	1.017	-0.017	1.019	3.108	-1.234	0.144
0.8870	1.000	1.015	-0.015	1.020	2.787	-1.166	0.163
0.8752	1.000	1.009	-0.009	1.030	2.564	-1.112	0.174
0.8513	1.000	1.001	-0.001	1.017	2.038	-0.986	0.193
0.8395	1.000	0.996	0.004	1.055	1.530	-0.930	0.203
0.8352	1.000	0.995	0.005	1.057	1.505	-0.943	0.205
0.8146	1.000	0.988	0.012	1.072	1.340	-0.846	0.227
0.8010	1.000	0.994	0.016	1.082	1.232	-0.819	0.232
0.7819	1.000	0.978	0.022	1.099	1.111	-0.655	0.237
0.6904	1.000	0.973	0.027	1.211	1.020	-0.227	0.291
0.6576	1.000	0.975	0.025	1.233	1.030	-0.222	0.314
0.6265	1.000	0.981	0.019	1.275	1.060	-0.184	0.326
0.5882	1.000	0.992	0.008	1.331	1.091	-0.086	0.328
0.5810	1.000	0.994	0.006	1.341	1.077	-0.024	0.312
0.5433	1.000	1.005	-0.005	1.402	1.000	0.047	0.319
0.5025	1.000	1.015	-0.015	1.471	1.233	0.164	0.301
0.5000	1.000	1.014	-0.014	1.465	1.238	0.160	0.301
0.5034	1.000	1.015	-0.015	1.470	1.237	0.171	0.298
0.4863	1.000	1.015	-0.015	1.500	1.210	0.193	0.299
0.4741	1.000	1.021	-0.021	1.522	1.193	0.204	0.301
0.4262	1.000	1.024	-0.024	1.611	1.139	0.368	0.252
0.4196	1.000	1.024	-0.024	1.624	1.133	0.342	0.267
0.3637	1.000	1.018	-0.018	1.732	1.086	0.495	0.217
0.3552	1.000	1.018	-0.018	1.745	1.080	0.515	0.210
0.3129	1.000	1.004	-0.004	1.832	1.055	0.554	0.210
0.3107	1.000	1.003	-0.003	1.836	1.054	0.566	0.204
0.2775	1.000	0.992	0.008	1.901	1.039	0.622	0.189
0.2690	1.000	0.990	0.010	1.917	1.036	0.626	0.190
0.2566	1.000	0.986	0.014	1.941	1.031	0.669	0.171
0.1779	1.000	0.970	0.030	2.082	1.011	0.784	0.128
0.1302	1.000	0.978	0.022	2.156	1.005	1.187	-0.132
0.0933	1.000	0.991	0.009	2.204	1.002	1.081	-0.068
0.0620	1.000	1.003	-0.003	2.238	1.001	1.070	-0.066
0.0375	1.000	1.008	-0.008	2.259	1.000	1.136	-0.109
0.0337	1.000	1.008	-0.008	2.262	1.000	1.119	-0.077
0.0005	1.000	0.988	0.012	2.281	1.000	-1.811	0.006
0.0000	1.000	0.988	0.012	2.281	1.000	0.000	0.000

Pcal: VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE POLINOMIOS DE LEGENDRE

P: (Pexp - Pcal)

DESVIACION ESTANDAR: $\sigma_P = 0.003$ mmHg

TABLE 4.9 VALORES DE ENTALPIA, ENTALPIAS DE ACTIVIDAD Y ENERGÍA LIBRE DE GIBBS PARA EL SISTEMA: x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ DICHLOROFENILACENO A 900 mmHg

x	Pexp	Pcal	AP	δ_1	δ_2	$\ln(\delta_1/\delta_2)$	G ^F /RT
1.000	1.124	1.161	0.023	1.000	1.583	0.000	0.000
0.955	1.124	1.165	0.019	1.000	1.351	-1.503	0.029
0.944	1.124	1.169	0.015	1.000	3.078	-1.408	0.094
1.941	1.124	1.169	0.015	1.000	3.263	-1.379	0.106
0.924	1.124	1.169	0.015	1.000	2.572	-1.357	0.117
0.902	1.124	1.166	0.012	1.000	3.068	-1.363	0.125
0.852	1.124	1.164	0.020	1.000	2.853	-1.358	0.176
0.865	1.124	1.162	0.022	1.000	2.601	-1.381	0.113
0.854	1.124	1.161	0.023	1.004	2.595	-0.958	0.204
0.835	1.124	1.159	0.025	1.256	2.441	-0.593	0.221
1.620	1.124	1.159	0.025	1.260	2.222	-0.741	0.222
0.804	1.124	1.159	0.025	1.275	2.222	-1.302	0.247
0.787	1.124	1.159	0.025	1.092	2.116	-0.702	0.252
0.767	1.124	1.160	0.024	1.110	2.000	-0.635	0.264
0.745	1.124	1.163	0.021	1.140	1.890	-0.545	0.270
0.735	1.124	1.164	0.020	1.140	1.852	-0.555	0.282
0.692	1.124	1.173	0.011	1.177	1.668	-0.371	0.286
1.670	1.124	1.178	0.000	1.210	1.591	-0.215	0.294
0.647	1.124	1.185	-0.001	1.242	1.521	-0.202	0.284
0.617	1.124	1.193	-0.009	1.282	1.441	-0.128	0.288
0.597	1.124	1.199	-0.019	1.311	1.392	-0.258	0.283
0.583	1.124	1.202	-0.015	1.331	1.362	-0.044	0.291
0.545	1.124	1.211	-0.027	1.389	1.288	0.099	0.269
0.543	1.124	1.211	-0.027	1.393	1.284	0.071	0.282
0.524	1.124	1.214	-0.021	1.423	1.253	0.101	0.285
0.456	1.124	1.217	-0.030	1.470	1.211	0.206	0.263
0.492	1.124	1.217	-0.033	1.476	1.207	0.230	0.255
0.479	1.124	1.218	-0.034	1.498	1.190	0.264	0.250
0.408	1.124	1.212	-0.028	1.626	1.114	0.444	0.208
0.377	1.124	1.206	-0.022	1.682	1.090	0.525	0.183
0.349	1.124	1.198	-0.014	1.736	1.071	0.579	0.167
0.262	1.124	1.172	0.012	1.894	1.030	0.768	0.090
0.253	1.124	1.169	0.015	1.909	1.027	0.790	0.080
0.171	1.124	1.157	0.027	2.041	1.009	0.995	-0.033
0.085	1.124	1.163	0.021	2.144	1.001	1.068	-0.066
0.060	1.124	1.162	0.022	2.165	1.000	1.302	-0.180
0.020	1.124	1.136	0.048	2.188	1.000	1.662	-0.190
0.000	1.124	1.098	0.086	2.194	1.000	0.000	0.000

Pcal: VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE POLINOMIOS DE LEGENDRE

P: (Pexp - Pcal)

DESVIACION ESTANDAR: $p = 0.022$ mmHg

TABELA 4.10 VALORES DE LA PUNTA DE AREAS PARA EL SISTEMA:
 x_1 ACETONITRILE + $(1-x_1)$ ISOPROPILBENCENO

P/mmHg	AREA SUPERIOR	AREA INFERIOR	T	S	D-S
500	0.382	-0.319	10.051	30.958	-19.907
760	0.281	-0.327	9.039	30.007	-20.968
900	0.425	-0.347	9.212	30.046	-20.934

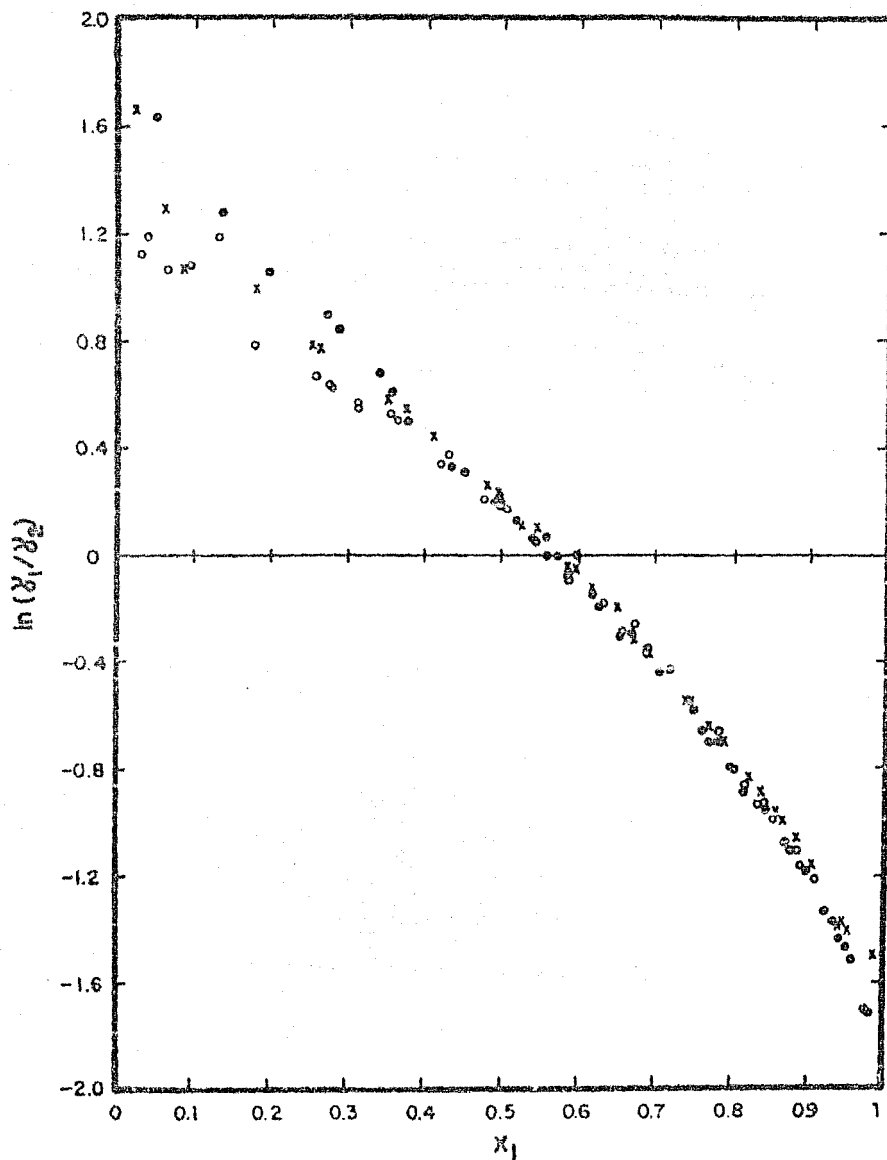


FIG 4.5 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: ACETONITRILLO + ISOPROPILBENCENO

DATOS EXPERIMENTALES:
 ● P = 500 mmhg
 ○ P = 760 mmhg
 x P = 900 mmhg

IV.3 COMPARACION DE LA FASE VAPORES DEL ELV

Debido a que la composición de la fase vapor (y) es la que presenta mayor dificultad para ser medida experimentalmente, es común utilizar expresiones que permitan el cálculo a partir de los datos experimentales P, T, x para posteriormente comparar los valores calculados (y_{cal}) con los obtenidos experimentalmente. De acuerdo al criterio propuesto por Prud'homme (15), la desviación absoluta $y_{exp} - y_{cal}$ debe ser alrededor de 0.01 el cual es un valor arbitrario y que muchas veces puede ser razonable para la suma de errores en la fracción mol de la fase vapor medida.

En primer lugar se realiza la comparación de las presiones experimentales obtenidas en este trabajo con los calculados con el método de polinomios ortogonales. Considerando relativamente baja la presión en que fué realizado este trabajo, se puede eliminar el término $\Delta H / RT^2$ de la ecuación (4.1.1) entonces queda como

$$\sum_i x_i \, d \ln i = 0 \quad (4.3.1)$$

de la condición de equilibrio se tiene que

$$P = \sum_i x_i \, y_i \, f_i^0 / \psi_i \quad i=1,2,\dots \quad (4.3.2)$$

de donde se obtiene que

$$F = x_1 P_1^S \frac{\psi_1^S}{\psi_1} \exp \left\{ g + x_2 g' + \frac{V_1 (P - P_1^S)}{RT} \right\} + x_2 P_2^S \frac{\psi_2^S}{\psi_2} \exp \left\{ g - x_1 g' + \frac{V_1 (P - P_2^S)}{RT} \right\} \quad (4.3.3)$$

donde: $g = G^E/RT$; $g' = (dg/dx_1)$; $g=0$ para x_1 y $x_2=0$

$$\begin{aligned} \ln y_1 &= g + x_2 g' \\ \ln y_2 &= g - x_1 g' \end{aligned} \quad (4.3.4)$$

La ecuación (4.3.3) puede ser resuelta para $g(x_1)$, y de aquí para $g'(x_1)$

los coeficientes de actividad calculados se obtienen de la ecuación (4.3.4) y la fracción mol de la fase vapor se calcula de la siguiente expresión

$$y_i(\text{cal}) = x_i \gamma_i f_i^0 / P \bar{V}_i \quad (4.3.5)$$

Es necesario un procedimiento iterativo, entonces \bar{V}_i en las ecuaciones (4.3.3) y (4.3.5) depende de $y_i(\text{cal})$; $g(x_1)$ es representada por los polinomios de Legendre mediante la ecuación

$$g = \frac{G^E}{RT} = x_1 (1-x_1) \sum_{K=0}^n a_K L_K(x_1) \quad (4.3.6)$$

donde: $L_K(x_1) = (2K-1)(2x_1-1)L_{K-1}(x_1) - (K-1)L_{K-2}(x_1) / K$

$$L_0(x_1) = 1; \quad L_1(x_1) = 2x_1 - 1; \quad L_2(x_1) = 6(x_1^2 - x_1 + \frac{1}{6})$$

Y a partir de esta se resuelve la ecuación (4.3.3) encontrando los valores de las a_K deseadas. Para resolver todas estas ecuaciones se utilizó un programa escrito en FORTRAN y cuya codificación aparece en el apéndice C.

Mediante este procedimiento se calculan las composiciones de la fase vapor y se realiza la comparación con los valores experimentales obteniendo los resultados siguientes.

x_2 BENCENO + $(1-x_2)$ ACETONITRILLO

Una vez que se ha realizado la con la teoría termodinámica de los datos experimentales $P-T-x-y$, estos fueron tratados con el método de polinomios de Legendre, se realizaron estos según un cambio el grado del polinomio para determinar el grado del polinomio que representara mejor los valores experimentales, en este caso con un polinomio de grado uno se tiene una buena representación por lo que se obtuvieron los valores de presión, en la tabla 4.1 aparecen estos valores y también los coeficientes de actividad y de la energía libre de exceso para este sistema. En las figuras 4.6 y 4.7 se muestran las gráficas de $\ln \gamma_1^L$ vs x_1 y G^E/RT vs x_1 , en donde los puntos representan los valores experimentales y la línea representa los valores de literatura, se puede observar de las dos gráficas que los valores experimentales con los de literatura comparan muy bien, también en la tabla 4.7 se tienen los valores de la composición de la fase vapor experimental y la calculada (4.3.) que dan una desviación de $\sigma_p = 0.006$ alrededor de 0.04, lo que indica que los datos experimentales tienen buena exactitud (figura 4.8), también en la figura 4.8 se tiene la gráfica de Δy vs x_1 que muestra que los valores de $(y_{exp} - y_{calc})$ oscilan alrededor del valor 0, lo que muestra que los valores experimentales con los de literatura comparan muy bien y que además la desviación en presión es de $\sigma_p = 0.0024$ mmHg que es un valor correcto, que permite decir que los valores experimentales cumplen con la exactitud requerida y esto ya se ha probado son consistentes termodinámicamente.

 x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOBUTILBENCENO

Los valores experimentales $P-T-x-y$ para este sistema también fueron tratados mediante el método de polinomios de Legendre, en este caso la mejor representación se tiene con un polinomio de grado dos, en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 se reportan los valores de presión, coeficientes de actividad y de energía libre de exceso de Gibbs en las tres presiones en que fueron medidos (500, 700 y 900 mmHg). En las figuras 4.9 y 4.10 se muestran las gráficas de $\ln \gamma_1^L$ vs x_1 y de G^E/RT vs x_1 respectivamente, en estas gráficas se tienen tanto los valores experimentales como los calculados con el método de polinomios de Legendre para las tres presiones en que fue estudiado, de estas gráficas se observa una desviación entre los valores experimentales y los calculados a diferencia del sistema: benceno + acetonitrilo que compara-

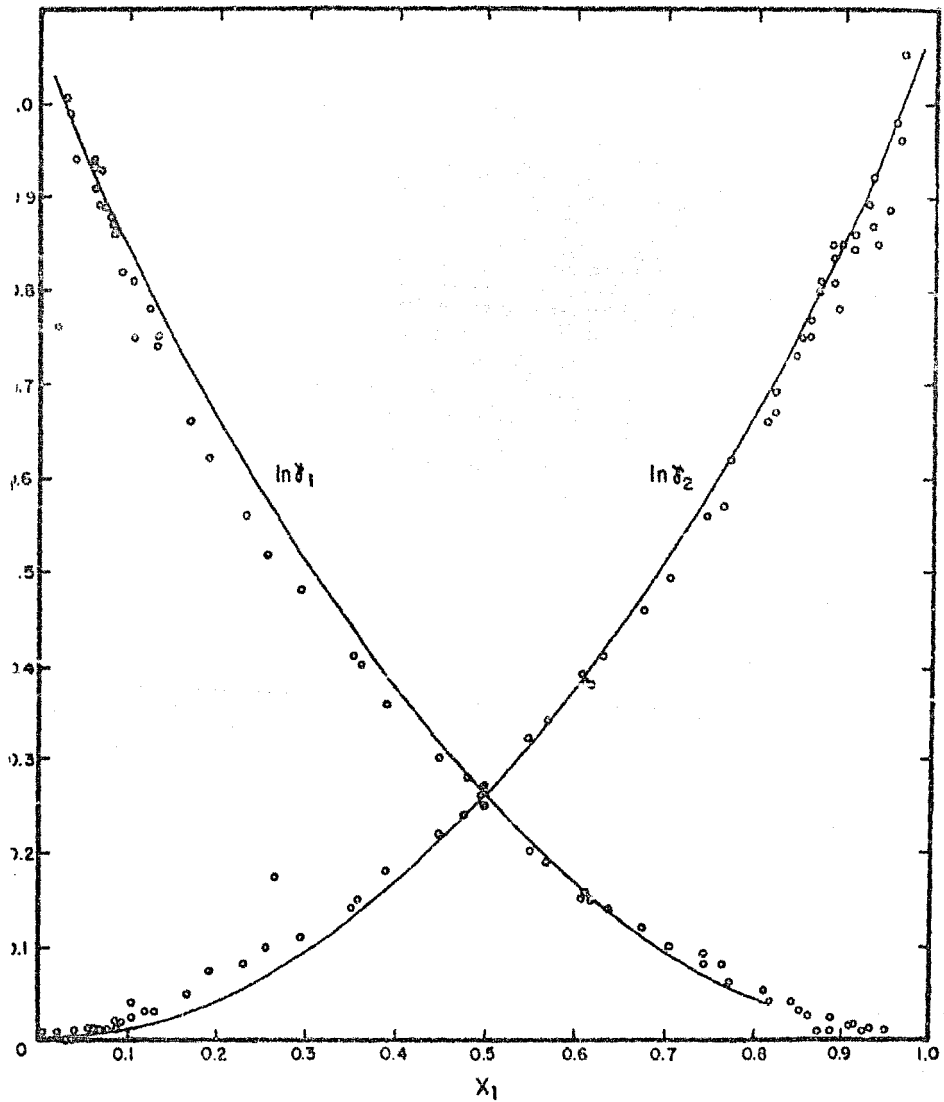


FIG. 4.6 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ VS x_1 DEL SISTEMA: x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILLO A LA PRESION DE 760mmHg. (o) PUNTOS EXPERIMENTALES; CALCULADA.

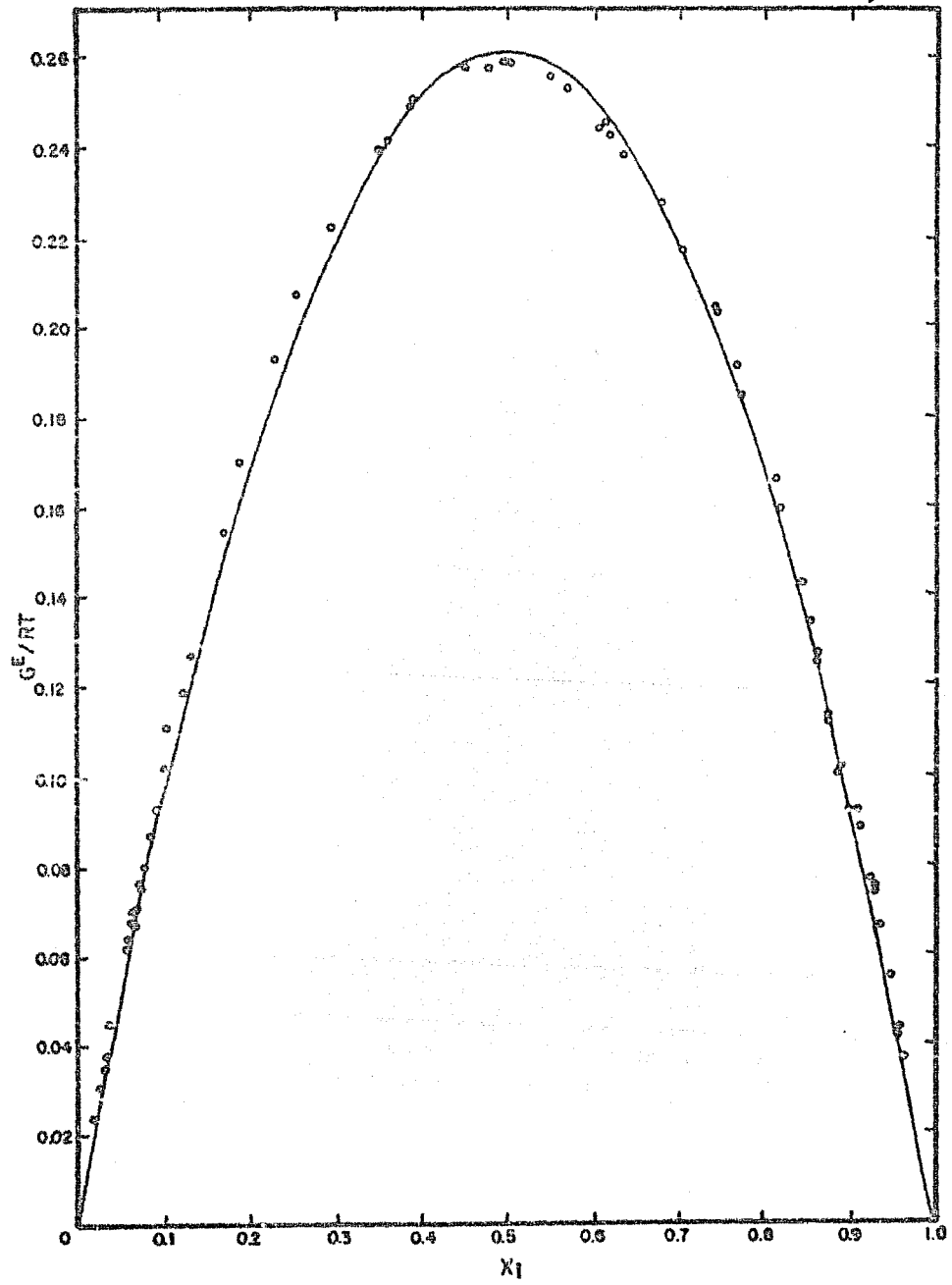


FIG. 4.7 GRAFICA DE G^E/RT vs x_1 DEL SISTEMA: x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILLO A LA PRESION DE 760mmHg. (o) PUNTOS EXPERIMENTALES; — CALCULADA.

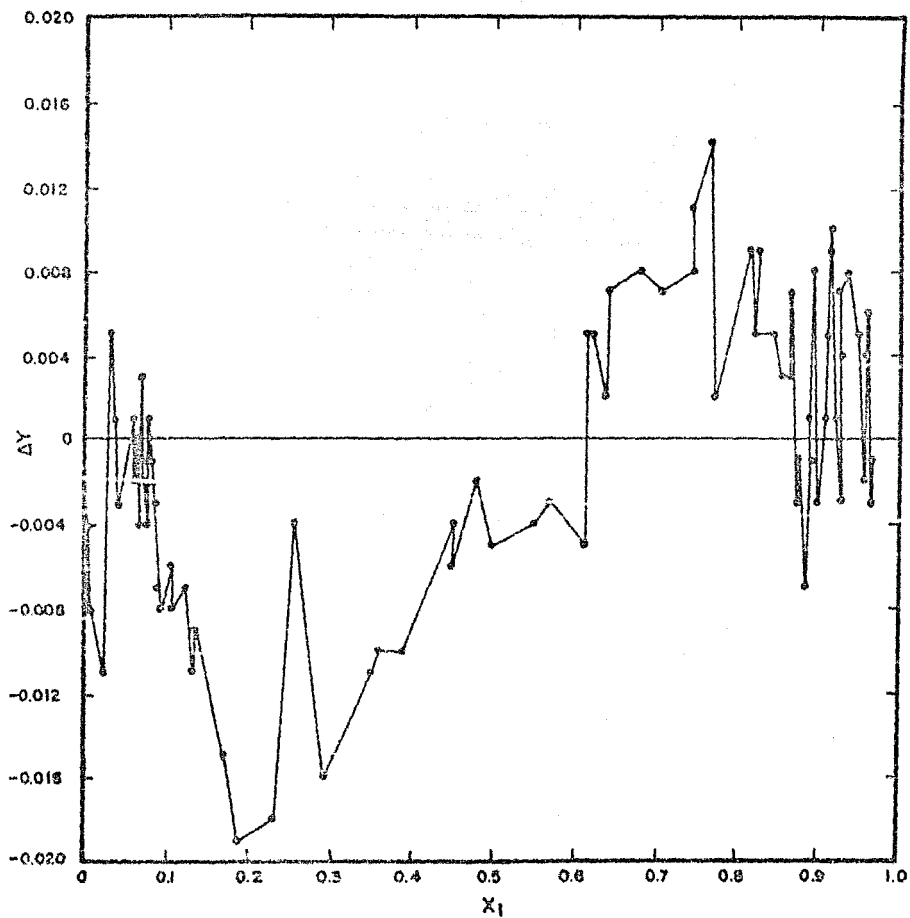


FIG. 4.8 GRÁFICA Δy vs x_1 . DPL SISTEMA: x_1 BENCENO + $(1-x_1)$ ACETONITRILLO A LA PRESIÓN DE 760mmHg. y ($y_{exp}-y_{calc}$).

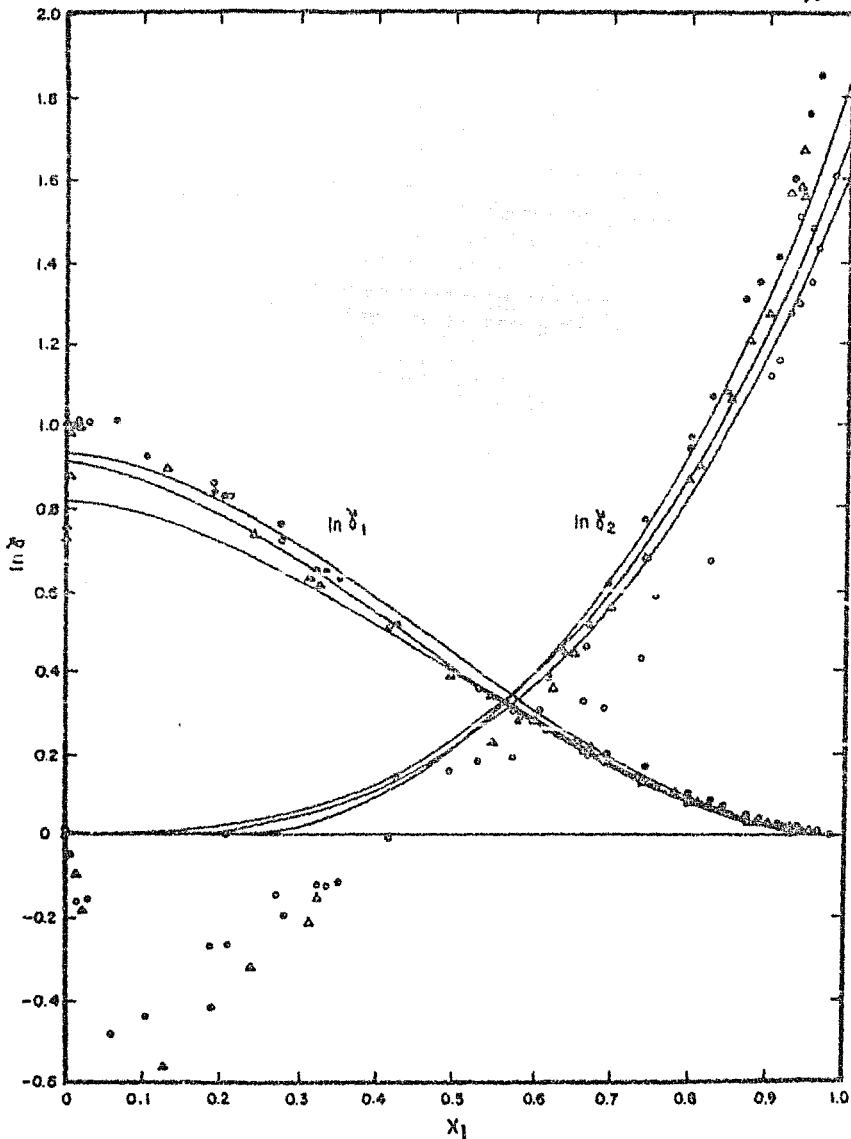


FIG. 4.9 GRÁFICA DE $\ln \gamma_1$ vs x_1 DEL SISTEMA: x_1 ACETONITOLUENO + $(1-x_1)$ ISOBUTILBENCENO A LAS PRESIONES DE: 500 (●) - 760 (■) y 900 (▲) mmHg; — VALORES CALCULADOS.

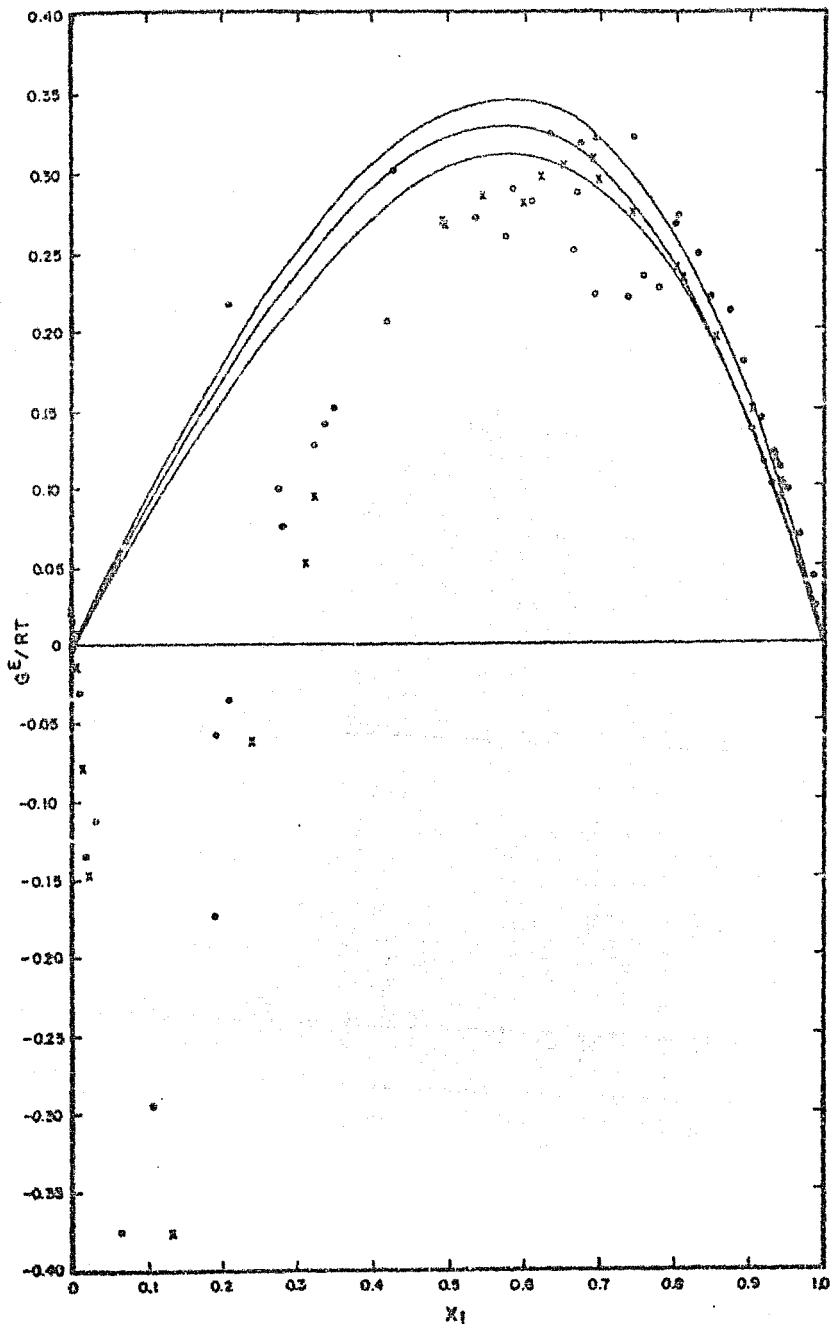


FIG. 4.10 GRÁFICA DE G^E/RT vs X_1 DEL SISTEMA: X_1 ACETONITRILLO + $(1-X_1)$ ISOBUTILBENZENO A LAS PRESIONES DE 500, 760 Y 900 mmHg. (○) 500, (◻) 760 y (×) 900 PUNTOS EXPERIMENTALES; -

can muy bien, esto se debe a que el modelo analítico utilizado no representa adecuadamente el comportamiento para este sistema, esta desviación también se puede ver de las gráficas 3.11, 3.12 y 3.13 al comparar la composición de la fase vapor experimental con la calculada (ecuación (4.3.5)), pero al observar de esta desviación se puede apreciar que la mayoría de los valores ($y_{exp} - y_{calc}$) en la figura 4.11 se encuentran oscilando entre el valor de ± 0.01 que es el valor considerado para determinar si los valores experimentales tienen suficiente exactitud. También de las tablas 3.10, 3.11 y 3.12 se puede observar que la desviación estándar en composición de la fase vapor para este sistema a las presiones de 300, 760 y 900 mmHg son cercanos a este valor al igual que la desviación estándar en presión mostrada en las tablas 4.3, 4.4 y 4.5 son menores que 0.5 mmHg lo que también muestra que los valores están dentro del error permitido por lo que los valores experimentales son buenos.

x_1 ACETONITRIL + $(1-x_1)$ ISOBUTILBENCENO

De este sistema se obtuvieron datos del equilibrio líquido-vapor a las presiones de 300, 760 y 900 mmHg, al igual que los dos sistemas anteriores los valores experimentales obtenidos en este trabajo se comparan con las presiones calculadas con el método de polinomios de Legendre que fueron ajustados a un polinomio de segundo grado al igual que en el caso del sistema: acetonitrilo + isobutilbenceno, obteniendo una desviación en presión para cada una en la que fue estudiado este sistema menor de 0.5 mmHg como se puede apreciar en las tablas 4.7, 4.8 y 4.9, en donde también aparecen los valores de los coeficientes de actividad y los de energía libre de exceso, en las figuras 4.12 y 4.13 se muestran las gráficas de $\ln a_1^L$ vs x_1 y G^E/RT vs x_1 respectivamente, se puede apreciar de estas gráficas la desviación entre los valores experimentales y los calculados y como es un sistema del mismo tipo que el de acetonitrilo + isobutilbenceno el modelo analítico tampoco da una buena representación, este sistema también muestra una desviación de la composición de la fase vapor experimental y calculada que se puede observar de las figuras 3.15, 3.16 y 3.17 y de la figura 4.1 se puede apreciar que las desviaciones se encuentran cercanas al valor de ± 0.01 por lo que la desviación mostrada en las gráficas están dentro del error experimental requerido por lo que los datos del ELV para esta cadena terciaria tienen suficiente exactitud y son consistentes termodinámicamente.

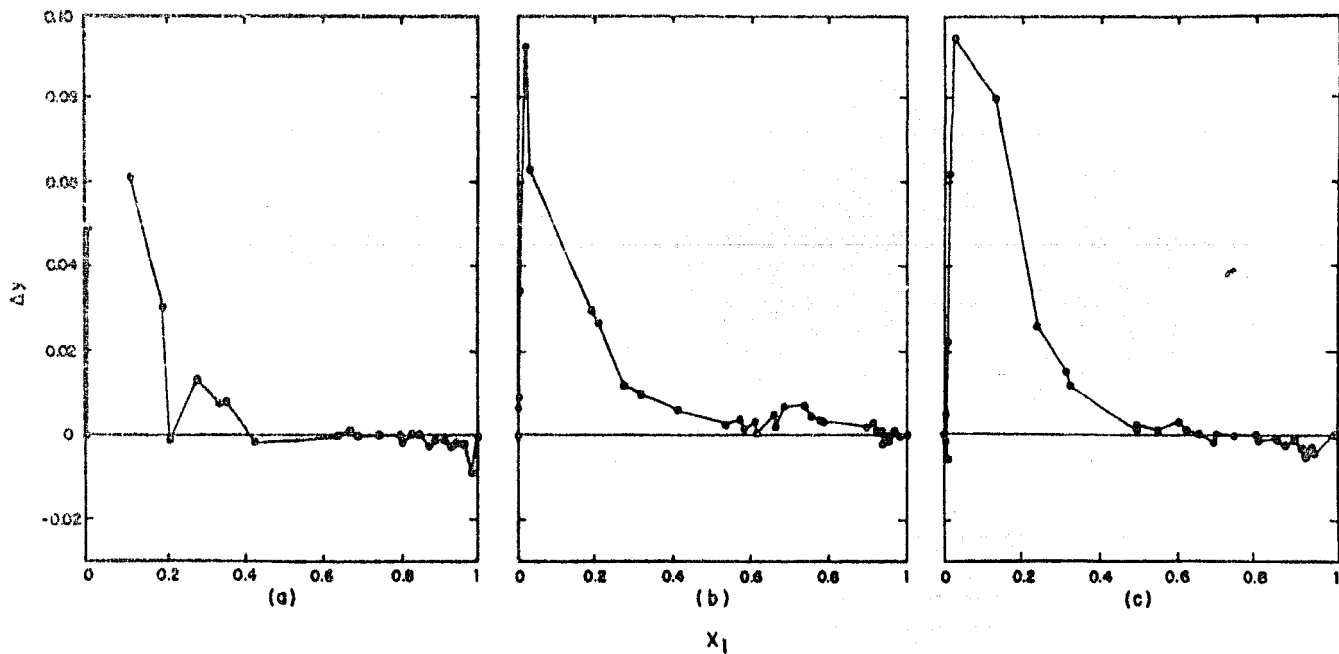


FIG. GRAFICA Δy vs x_1 QUE MUESTRA EL COMPORTAMIENTO DE LA
 4.11 FASE VAPOR DEL SISTEMA: x_1 ACETONITRILO + $(1-x_1)$ ISO-
 BUTILBENCENO A LAS PRESIONES DE (a) 500, (b) 760 y (c)
 900 mmHg. $\Delta y = (y_{\text{exp}} - y_{\text{cal}})$.

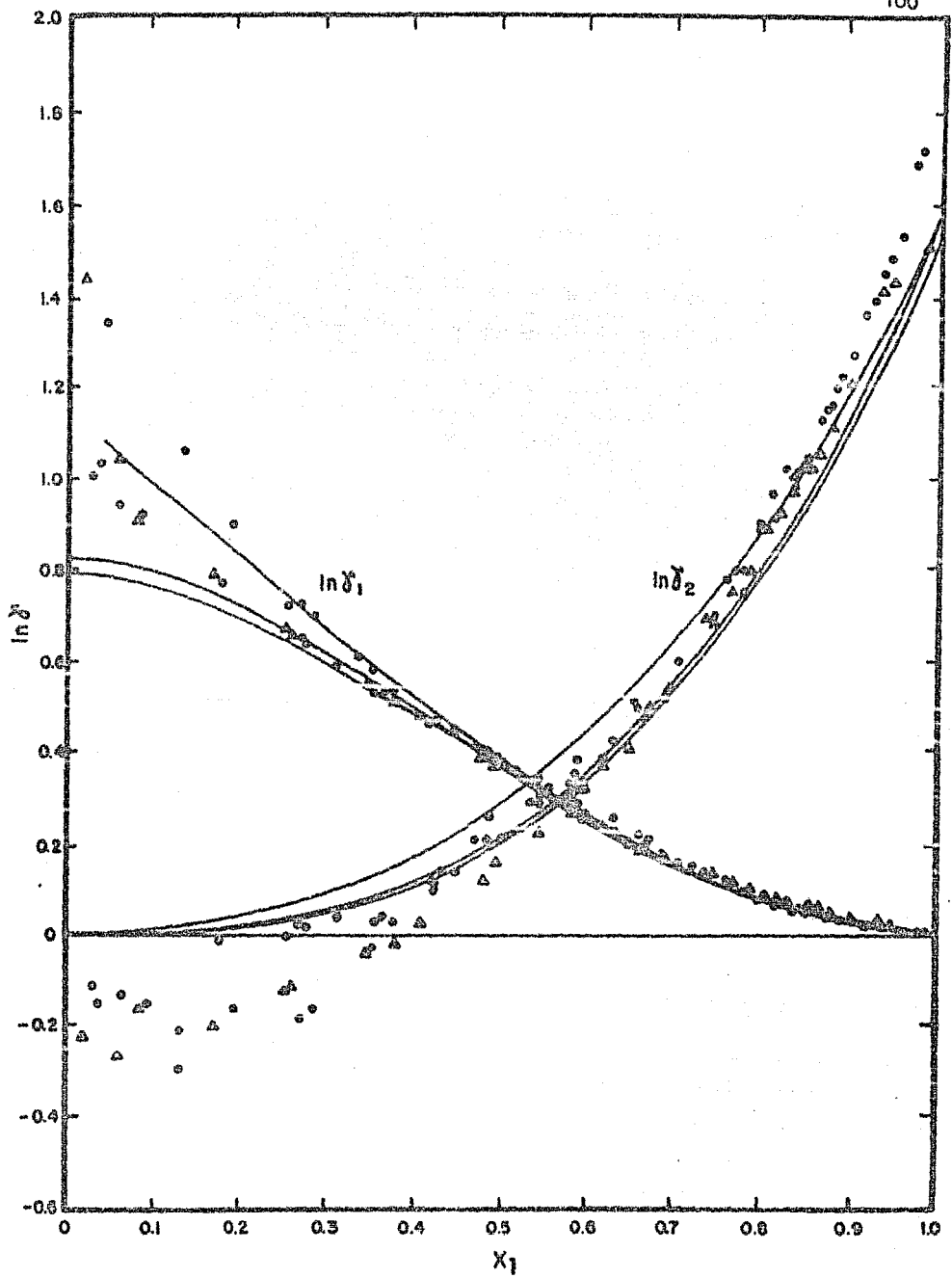


FIG. 4.12 GRAPICA DE $\ln \gamma_1$ Vs x_1 DEL SISTEMA: x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ ISOPROPILBENCENO A LAS PRESIONES DE: 500(\circ) - 760(\circ) Y 900(Δ) mmHg: VALORES CALCULADOS.

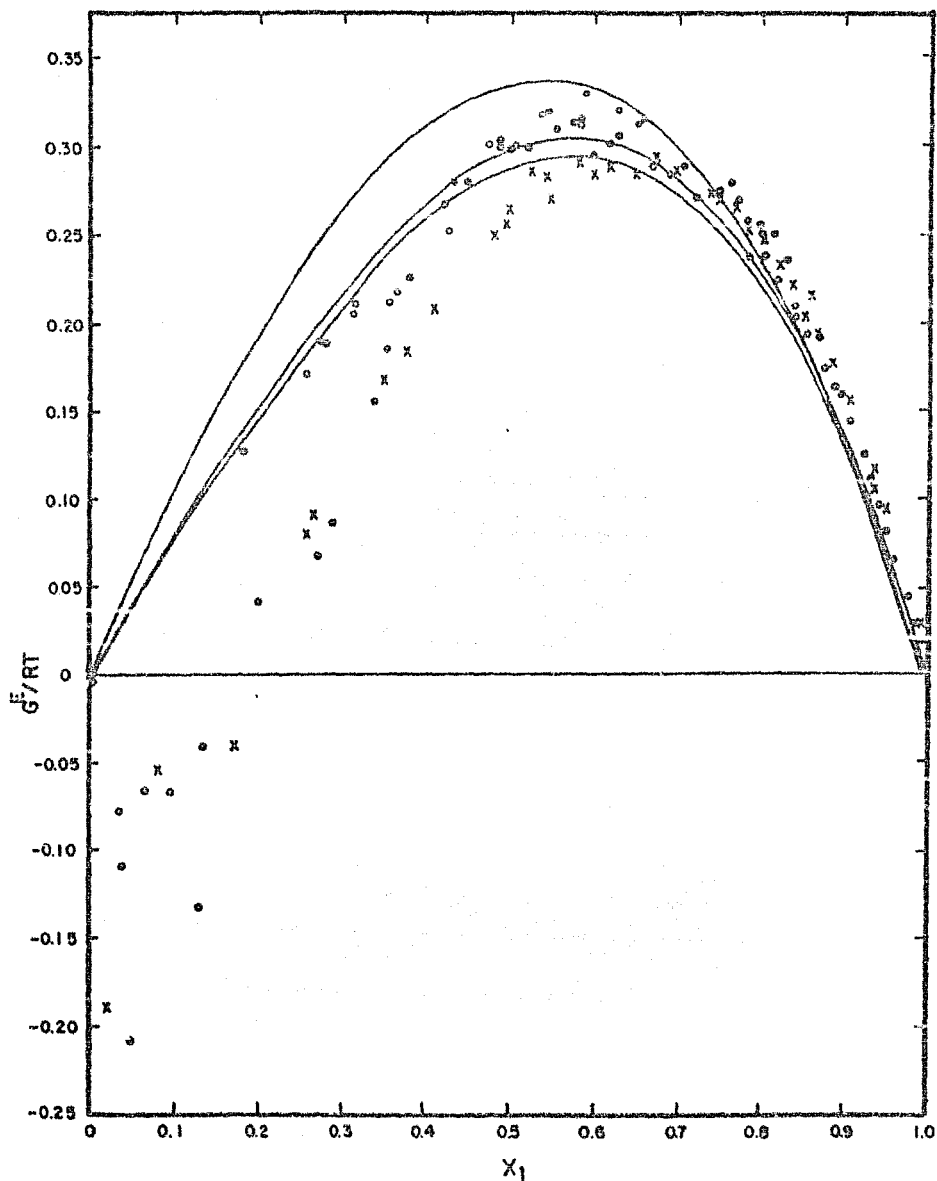


FIG. 4.13) GRAFICA DE G^E/RT Vs x_1 DEL SISTEMA: x_1 ACETONITRILO + $(1-x_1)$ ISOPROPILBENCENO A LAS PRESIONES DE 500, - 760 y 900 mmHg. (●) 500, (○) 760, (x) 900 PUNTOS EXPERIMENTALES; CALCULADA.

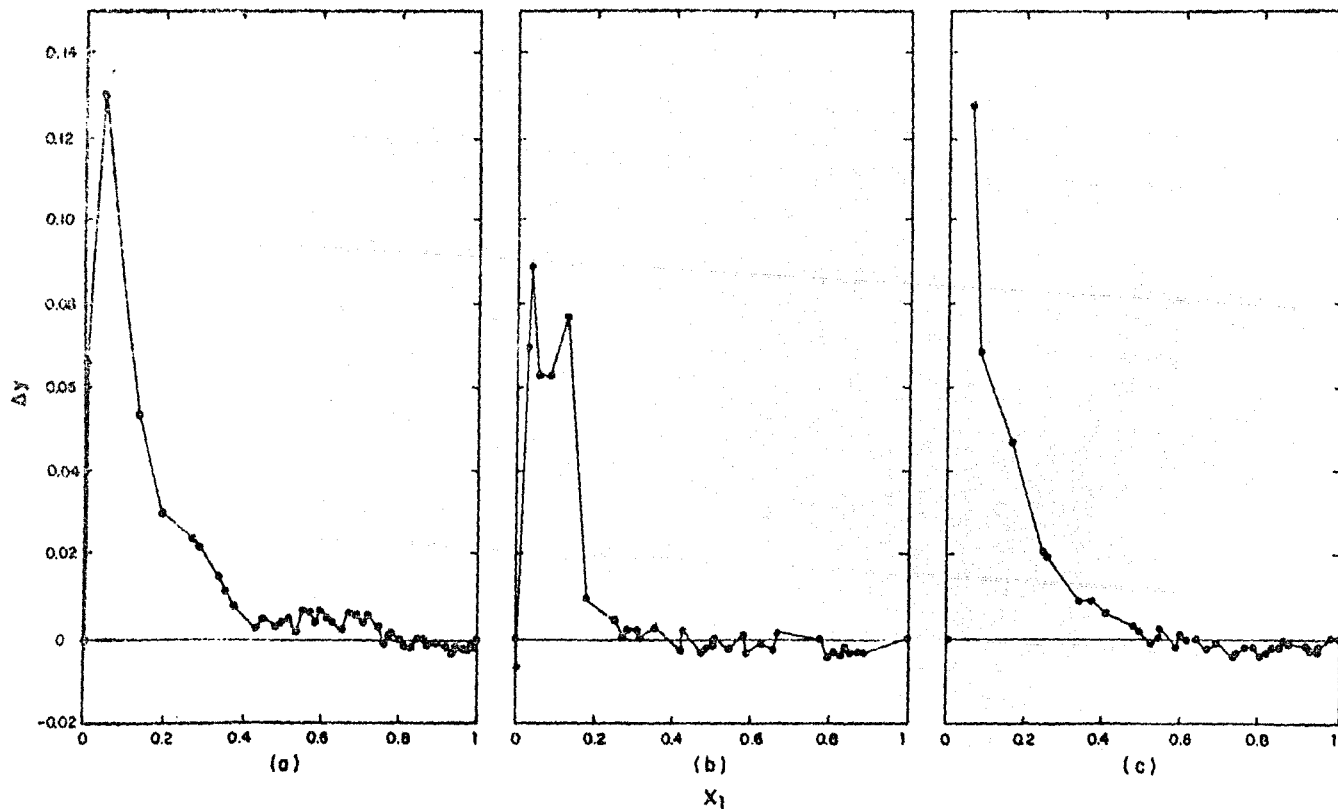


FIG. GRAFICA Δy vs x_1 QUE MUESTRA EL COMPORTAMIENTO DE LA
 4.14 FASE VAPOF DEL SISTEMA: x_1 ACETONITRILLO + $(1-x_1)$ BISO-
 PROFILBENCENO A LAS PRESIONES DE (a) 500, (b) 760 y -
 (c) 900 mmHg. $\Delta y = (y_{exp} - y_{cal})$.

CONCLUSIONES

De los datos reportados en la literatura sobre Equilibrio Líquido-Vapor, se eligieron n-hexano y benceno + acetonitrilo como sistemas de referencia, de los resultados obtenidos se concluye que: el equipo y la técnica de medición utilizados, son los adecuados para la determinación del Equilibrio Líquido-Vapor, en los intervalos de presión y temperatura siguiente:

$$P: 2 - 1100 \text{ mmHg}$$

$$T: 10 - 180 \text{ }^{\circ}\text{C} .$$

En la determinación de presiones de vapor se realizó el ajuste de los datos experimentales, utilizando la ecuación de Antoine por el método de mínimos cuadrados. Para el Equilibrio Líquido-Vapor los datos fueron analizados por consistencia termodinámica de acuerdo con el criterio global de Herington, resultando ser consistentes termodinámicamente.

Por otra parte los valores de la composición en equilibrio se compararon con los valores calculados con el método de polinomios ortogonales (polinomios de Legendre), obteniendo una excelente concordancia. Por lo anterior se puede decir que los datos obtenidos en este trabajo son originales y tienen una exactitud aceptable.

PERSPECTIVAS

Debido a que los valores de ELV resultaron ser consistentes termodinámicamente, se correlacionarán con diferentes modelos de solución como son: Wilson, NRTL, UNIQUAC, etc.

Para mejorar la exactitud en la determinación de la composición de equilibrio de la fase líquida o vapor, se tratará de adaptar un cromatógrafo al ebullómetro, para determinar la composición de dichas fases con una gran precisión en un tiempo relativamente corto, y que, al llevar a cabo la prueba de consistencia termodinámica se obtengan resultados con un alto grado de confiabilidad.

Se contempla realizar mediciones de sistemas formados con acetonitrilo y algún hidrocarburo, aunque solo fuera en miscibilidad parcial, debido a que -- este tipo de sistemas son de gran importancia en los procesos industriales.

Finalmente, como los resultados obtenidos en este trabajo son consistentes termodinámicamente, pueden ser utilizados para el diseño de procesos de separación con gran exactitud. También se pueden utilizar para predecir el comportamiento Líquido-Vapor de sistemas multicomponentes, y para la predicción de diagramas Líquido-Líquido de sistemas multicomponentes y representan un esfuerzo más para el desarrollo de la Termodinámica experimental en México.

B I B L I O G R A F I A

1. Abbott M. M., "Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry", Strovick y Sandler, Editors, Am. Chem. Soc., Symp. Ser. 60, WASHINGTON D.C., (1978)
2. Abbott M.M., J.K. Floss, G.E. Walsh, and H. Van Ness, "Vapor-Liquid Equilibria: Part IV (1975)
3. Ambrose D., "Vapor-Liquid Critical Properties", NPL Report Chem. , 107, U.K., (1980)
4. Barker J.A., Austral J. Chem., 6, 207, (1953)
5. Balchizer R.D., Samuels M.F., Eliassen J.D., "Chemical Engineering Thermodynamics", Prentice Hall, N.J., (1972)
6. Brewster E.R., Mc. Glashan M.L., J. Chem. Soc., Faraday Trans., 62, 2046, (1973).
7. Boublík T., Fried V., Halis E. "The Vapour Pressures of Pure Substances, (1973)
8. Callen H.B. "Thermodynamics", John Wiley & Sons, Inc., (1960)
9. Castellan G.W., "Physical Chemistry", Addison Wesley, (1964)
10. Carnahan B., Luther H.A., Wilkes J.O., "Applied Numerical Methods" 1a. Edición, John Wiley Sons Inc., N.Y., (1969)
11. Castillo L.N., TESIS, Univesidad Autonoma de Puebla, Pue. Pue., -- (1985)
12. Díaz P.M., "Equilibrio Líquido-Vapor", Instituto Mexicano del Petróleo", (1982)
13. Díaz P.M., Rodríguez Cheda, "Físico Química", (1970)
14. Dreisbach R.R., "Physical Properties of Chemical Compounds", Vol. I,II, 1a. Edición, Am. Chem. Soc., Washington D.C., (1959)
15. Fredeslund A., Gmehling J., Rasmussen P., "Vapor-Liquid Equilibria" using UNIFAC", 1a. Edición, Elsevier Scientific Publishing Co., -- Amsterdam Holanda, (1977)
16. Gmehling J., Onken U., Arlt W., "Vapour-Liquid Equilibrium Data - Collection", Vol. I Part. , DECHEMA, Frankfurt/Main, (1977)

17. Hála E., Píck J., Fried V., Vilin O., "Vapour-Liquid Equilibrium", 2a. Edición, Pergamon Press, N.Y., (1967)
18. Hernández G. M.A., TESIS, Instituto Politécnico Nacional, México -- D.F., (1985)
19. Hernández V., Gasca J., Rodríguez E., Acosta R., Revista del Instituto Mexicano del Petróleo, 10, 62, (1975).
20. Lehrle, R.S., "Progress in High Polymers", J.C. Robb and F.W. Peaker Eds., Academy Press, N.Y., (1961)
21. Ljunglin J.C., Van Ness H.C., "Calculation of Vapour-Liquid Equilibria from Vapor Pressure Data", (1962)
22. Malanowski S., Fluid Phase Equilibria, 9, 197, (1982)
23. March K.M., Specialist Periodical Reports, "In Chemical Thermodynamics", Vol. 2, M.L. Mc Glashan, Editor, Chem. Soc., Chap. 1, 27. --- London, (1978)
24. McCabe W.L., Smith J.C., "Unit Operations of Chemical Engineering", Mc. Graw Hill Book Co., N.Y., (1976)
25. McLure L.A., Trejo A., J. Chem. Thermodynamics 12, 745 (1980)
26. Nonfort J.P., Rojas L., "Fluid Phase Equilibria", Instituto Mexicano del Petróleo, (1978)
27. Olivares A., Suarez J., Trejo A., Revista Mexicana de Física 30, 63, (1983)
28. Olson J.D.,
29. Prausnitz J.M., "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria" 1a. Edición, Prentice Hal, N.J., (1969)
30. Prausnitz J.M., Reid R.C., Sherwood T.K., "The Properties of Gases - and Liquids", 3a. Edición, Mc. Graw Hill Co., N.Y., (1977)
31. Riddick J.A., Bunger W.B., "Techniques of Chemistry", Vol. II, 3a. Edición, Wiley-Interscience, N.Y., (1970)
32. Rogalski M., Malanowski S., "Ebullometer Modified for the Accurate -- Determination of Vapor-Liquid Equilibrium", (1980)

33. Smith J.M., Van Ness H.C., "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 2a. Edición, Mc. Graw Hill Book Co., N.Y., (1975)
34. Stalano-sky, Rogalski M., "Rapid and Accurate Method for Determination of Vapor Liquid Equilibrium.
35. Suarez J., TESIS, Instituto Politécnico Nacional, México D.F., - (1981)
36. Tsao H.C., Smith J.M., "Chem. Eng. Prog.", Simposium 49, 107, -- (1953)
37. Walas J.M., "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth, London, (1985)

APENDICE A

PROPIEDADES EN EXCESO

Muchos datos son informativos y más fáciles de manejar cuando se expresan referidos a algún tipo de comportamiento ideal, un ejemplo claro es la diferencia entre el volumen de un gas real y el de uno que se ajusta a la ley de gas ideal a la misma T y P .

Es muy frecuente representar los cambios en propiedades termodinámicas - de mezclas reales como desviaciones del comportamiento ideal. Una propiedad de exceso se define como la diferencia entre una propiedad real y el valor de la propiedad calculada a las mismas condiciones de T, P y x para la solución ideal.

Las funciones de exceso se representan en su forma general como

$$M^E = M - M^{id} , \quad (A.1)$$

o bien

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} , \quad (A.2)$$

donde M^E se conoce como el exceso de la propiedad en solución y ΔM^E es el cambio de la propiedad en exceso en la mezcla. Como M^E y ΔM^E son iguales entonces

$$M^E = \Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} . \quad (A.3)$$

Para todas las propiedades excepto para la entropía y aquellas definidas en términos de la entropía, la propiedad de cambio de mezclado para una solución ideal es cero. La más importante de las propiedades de exceso en este estudio es el exceso de la energía de Gibbs, el cual está dado por

$$G^E = \Delta G - RT \sum (x_i \ln x_i) . \quad (A.4)$$

Si se divide la ecuación (A.4) por RT se hace adimensional por lo que se tiene que

$$\frac{G^E}{RT} = \frac{\Delta G}{RT} - \sum (x_i \ln x_i) , \quad (A.5)$$

y como $\frac{\Delta G}{RT} = \sum (x_i \ln \hat{a}_i)$ donde \hat{a}_i esta dado por la ecuación (1.6.2) entonces la ecuación (A.5) se puede escribir en la siguiente forma

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (x_i \ln \hat{a}_i) - \sum (x_i \ln x_i) ,$$

o

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (x_i \ln \frac{\hat{a}_i}{x_i}) ,$$

y por la ecuación (1.6.4) la podemos escribir como

$$\frac{G^E}{RT} = \sum (x_i \ln \gamma_i) . \quad (A.6)$$

La ecuación (1.6.4) se puede escribir en forma logaritmica como

$$\ln \gamma_i = \ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} - \ln x_i , \quad (A.7)$$

y como $\ln \frac{\hat{f}_i}{f_i^o} = \frac{\bar{G}_i - G_i^o}{RT}$, y $\ln x_i = \frac{\bar{G}_i^{id} - G_i^o}{RT}$,

entonces la ecuación (A.7) se puede escribir en la forma

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i - G_i^o}{RT} - \frac{\bar{G}_i^{id} - G_i^o}{RT} ,$$

y la ecuación (A.1) en propiedades parciales molares se convierte en

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} . \quad (A.8)$$

Esta ecuación indica que $\ln \gamma_i$ esta relacionado con \bar{G}_i^E/RT o $\Delta G^E/RT$ como una propiedad parcial molar. Y de la ecuación (1.3.17) que es una definición-

de propiedad parcial molar se puede escribir a la ecuación (A.8) como

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T, P, n_j} . \quad (\text{A.9}).$$

APENDICE B

MEDICION DE LA PRESION

En todos los métodos en que se determina el ELV una de las tareas fundamentales es la medición de la presión.

Para mediciones exactas de presión en un intervalo de 0-1000 mmHg se utilizan los manómetros en forma de U, que son llenados con mercurio hasta la mitad de su capacidad, se debe verificar que el mercurio utilizado sea lo más puro posible para obtener mediciones correctas. Una rama del manómetro se conecta al sistema y la otra a la atmósfera o a una unidad de bombeo de alto vacío con un medidor que indique la lectura del vacío logrado como es el caso de este trabajo.

El nivel del mercurio en cada brazo da la diferencia que existe entre la presión del sistema y la presión residual lograda. La determinación de la diferencia de niveles es de ± 0.01 mmHg utilizando un catetómetro, es importante asegurar la verticalidad tanto del manómetro como del catetómetro, ya que un grado de desviación de la posición vertical en el manómetro causa un error de aproximadamente 0.1 mmHg en la medición. También se debe asegurar la posición horizontal precisa del telescopio del catetómetro en la lectura de los niveles.

La relación que permite conocer la presión a partir de la diferencia de alturas del manómetro y las consideraciones que hay que tomar en cuenta para evitar errores significativos en la medición se da en seguida.

La ecuación que relaciona la presión con la altura de la columna de líquido es

$$P = \int(t)gh(t), \quad (B.1)$$

donde P es la presión, $\rho(t)$ y $h(t)$, es la densidad del líquido y la altura de la columna respectivamente a la temperatura "t" en °C a la cual la observación es hecha, y g es el valor de la aceleración en caída libre.

Si la altura de la columna ha sido medida por medio de una escala graduada para ser corregida a 20°C, la altura observada $h'(t)$ es relacionada a la altura verdadera por la siguiente relación

$$h(t) = h'(t) \left[1 + (\alpha) \cdot (t' - 20) \right], \quad (B.2)$$

donde t' es la temperatura en $^{\circ}\text{C}$ y α es el coeficiente de expansión de la escala.

La expresión que relaciona la variación de la densidad del mercurio con la temperatura y la presión es dada en la Escala Práctica de Temperatura de 1968 (IPTS-68), lo cual es apropiado para barometría de mayor exactitud. La densidad del mercurio varía de manera aproximadamente lineal hasta presiones cerca de 100 Kpa. En relación a la medición de presiones un poco mayor a la presión atmosférica, una relación lineal entre la densidad y la temperatura, independiente de la presión, es

$$\rho(t) = (\rho_{20^{\circ}\text{C}}) \cdot [1 + \beta(t - 20)]^{-1}, \quad (\text{B.3})$$

donde $\rho(t)$ es la densidad a la temperatura $t^{\circ}\text{C}$ y β es el coeficiente de expansión cúbica del mercurio y al substituir la ecuación (B.2) y (B.3) en la ecuación (B.1) se tiene

$$P = \frac{\rho(20^{\circ}\text{C}) \cdot g \cdot h(t) + [1 + \alpha(t - 20)]}{[1 + \beta(t - 20)]}, \quad (\text{B.4})$$

el efecto de expansión de la escala es pequeño en comparación con la que sufre el mercurio, y normalmente es despreciable si la temperatura de la escala es considerada ser la misma que la del mercurio $t' = t$.

Los valores apropiados de los coeficientes de expansión para uso en las ecuaciones anteriores son

$$\alpha(\text{acero}) = 1.1 \times 10^{-5} \quad \text{y} \quad \beta = 1.818 \times 10^{-4},$$

y la densidad del mercurio puro a 20°C (IPTS-68) es

$$\rho_{\text{Hg}}^{20^{\circ}\text{C}} = 13.54587 \times 10^3 \text{ kgm}^{-3}.$$

La presión generalmente se expresa en milímetros de mercurio (mm Hg), lo cual es la presión ejercida bajo condiciones de aceleración de caída libre por una columna de 1 mm de altura de mercurio a 0°C donde mercurio a 0°C significa un fluido hipotético con una densidad invariable de $13.5951 \times 10^{-3} \text{ kgm}^{-3}$ exactamente. Cuando la altura observada del mercurio ha sido medida por medio de una escala ajustada para ser corregida a 20°C , como el catetómetro utilizado en

este trabajo, la presión se puede obtener de la siguiente expresión

$$p = \frac{(20^{\circ}\text{C}) \cdot g \cdot (h) \cdot 1 + \alpha(t - 20)}{(0^{\circ}\text{C}) \cdot g_n \cdot 1 + \beta(t - 20)} + P_0 \quad (\text{B.5})$$

donde: $g_n = 9.80665 \text{ ms}^{-2}$ es el valor estandar de la aceleración de caída libre.

$g = 9.7795101 \text{ ms}^{-2}$ es el valor de la aceleración en el laboratorio de termodinámica.

y P_0 es la presión residual que se obtiene del brazo del manómetro que está conectado a la bomba de vacío, ya que no existe un vacío total.


```

602 CONTINUE
IT=IT+1
CARR=1+ITERACION+1.0
DO 70 I=1,IK
61 SS(I)=DDE*(P(I)-PEXP(I))+CARR
DO 70 J=1,IK
SS(I,J)=1.0
62 SS(I,IK+1)=SS(I,IK+1)-DPEST(J,I)+(PEST(J)-PEXP(J))
DO 70 I=1,IK
DO 70 J=1,IK
SS(I,J)=0.
DO 70 K=1,IK
C=SS(I,J)-SS(I,K)+DPEST(K,I)*DPEST(K,J)
63 CALL GAUSSL(10,11,IK,1,SS)
P=0.
RR=0.
DO 70 I=1,IK
UBA=UBA+DDE*(SS(I,IK+1))
64 RR=RR+DDE*(SS(I,IK+1)+C)
D=705*(P-RR)
PRINT(10,20)D
IF (D-EPST) 42,42,45
42 YDEV=0.
PDEV=0.
DO 70 I=1,IK
G(I)=1.0*(1-HI(I)*795.557.795
Y(I)=Y(I)+DDE*(G(I)+PE(I))/PE(I)
65 G1(I)=G(I)*DDE*(PHI1(I)-G(I)/PP1(I)
G2(I)=G(I)*DDE*(PHI2(I)-G(I)/PP2(I)
G1(I)=1.505*(G1(I)+GEXP(I))
G2(I)=1.505*(G2(I)+GEXP(I)
66 GO TO 555
45
DO 70 I=1,IK
67 G(I)=G(I)+DDE*(G1(I)+OPAR(J,I))*PHI(J)
558 G(I)=G(I)+DDE*(G2(I)+OPAR(J,I))*PHI(J)
G(I)=EXP(G(I)+DDE*G(I))
G(I)=EXP(G(I)-X(I))*DDE*G(I)
68 GO TO 555
DO 70 I=1,IK
69 G(I)=G(I)+DDE*(G(I)+OPAR(J,I))*PHI(J)
559 G(I)=G(I)+DDE*(G(I)+OPAR(J,I))*PHI(J)
G(I)=EXP(G(I)+DDE*G(I))
G(I)=EXP(G(I)-X(I))*DDE*G(I)
70 GO TO 555
DO 70 I=1,IK
71 G(I)=G(I)+DDE*(G(I)+OPAR(J,I))*PHI(J)
560 G(I)=G(I)+DDE*(G(I)+OPAR(J,I))*PHI(J)
G(I)=EXP(G(I)+DDE*G(I))
G(I)=EXP(G(I)-X(I))*DDE*G(I)
72 GO TO 555
43 CONTINUE
IF (YDEV-.0001)703,702,702
703 IF (.150,CT,0.)GO TO 1703
DO 704 I=1,NT
Y(I)=Z(I)
YY(I)=Y(I)
IF(YY(1).EQ.0.)YY(1)=1.E-04
YY(2)=1.E-04
IF(YY(2).EQ.0.)YY(2)=1.E-06
704 CALL PHIF(10,P,TEMP,YY,PHI,ICID)
PHI(1)=PHI(1)
PHI(2)=PHI(2)
GO TO 706
1703 DO 1706 I=1,NT
Y(I)=Z(I)
YY(I)=Y(I)
IF(YY(1).EQ.0.)YY(1)=1.E-04
YY(2)=1.E-04
IF(YY(2).EQ.0.)YY(2)=1.E-06
T=EXP(I)
CALL PHIF(10,P,TEMP,T,YY,PHI,ICID)
PHI(1)=PHI(1)
PHI(2)=PHI(2)
706 GO TO 706
702 YDEV=0.
WRITE(N,48)
48 FORMAT(// ' X PEXP PEST YI-XP YEST GANA1 GANA2 G/RT'
// ' G1XP G2EXP (NO) // '
DO 711 I=1,NT
YDEV= YDEV +DDE*(Z(I)-YE(I))/(NT-2)
711 YDEV= YDEV +DDE*(Z(I)-YE(I))/(NT-2)

```


END

COMPOSITE YENHO(T,VLIG)

SUBROUTINE YENHO(T,VLIG)

```

DIMENSION VLIG(2)
COMMON/VIPDAT/PC(2),RC(2),RD(2),PMO(2),HT(2),TC(2),ZC(2)
DO 10 I=1,2
  A=17.44E-2*(PC(I)+759.522E(2C(I)+3)-1082.0E(2C(I)+3)
  B=1.4E-2*(RC(I)+100.101
  C=1.4E-2*(RD(I)+100.101
  D=1.4E-2*(PMO(I)+100.101
  E=1.4E-2*(HT(I)+100.101
  F=1.4E-2*(TC(I)+100.101
  G=1.4E-2*(ZC(I)+100.101
  VLIG(I)=A+B+C+D+E+F+G
  IF (VLIG(I).GT.0) THEN
    TR=1-TR/(3.)
    TR=1-TR/(3.)
    TR=1-TR/(3.)
    RM=1+ABS(1-TR)
    VLIG(I)=ABS(0.5*TC(I)*TC(I)/(PC(I)*RM))
  ELSE
    RETURN
  END

```

SUBROUTINE GAUL(ND,NCOL,NIE,A)

SUBROUTINE GAUL(ND,NCOL,NIE,A)

IMPLICIT REAL (A-H,O-Z)
DIMENSION A(ND,NCOL)
NIE=1
IF (NIE.EQ.0) GO TO 10

COMIENZA LA ELIMINACION

```

DO 10 I=2,N
  IP=I-1
  II=IP
  X=DAIS(A(II, I))
  DO 11 J=I+1,N
    IF (DAIS(A(J, I)).LT. X) GO TO 11
    X=DAIS(A(J, I))
    IP=J
  11 CONTINUE
  IF (IP.EQ. I) GO TO 13

```

INTERCAMBIO DE RENCLONES

```

DO 12 J=I+1,N
  X=A(II, J)
  A(II, J)=A(IP, J)
  A(IP, J)=X
DO 10 J=I+1,N
  X=A(J, II)/A(II, II)
  DO 10 K=I+1,N
  A(J, K)=A(J, K) - X*A(II, K)

```

ELIMINACION TERMINADA. APERA SIGUEA SUBSTITUCION

```

50 DO 20 IP=1,N
  I=NI-IP
  DO 20 K=I+1,NI
    A(I, K) = A(I, K)/A(I, I)
    IF (I.EQ. 1) GO TO 20
    II= I - 1
    DO 20 J=1, II
      A(J, K) = A(J, K) - A(I, K)*A(J, I)
  20 CONTINUE
  RETURN
END

```

SUBROUTINE GAUL(N,X,PC,RC,PMO,HT,TC,ZC)

SUBROUTINE NEMEN(N, X, POL, DPOL)

```

DIMENSION POL(50), DPOL(50)
POL(1)=1
POL(2)=2**X-1
DPOL(1)=1
DPOL(2)=1
FX=POL(2)
DO 100 I=3, 50
  XX=(2*I-2)*POL(I-1)
  POL(I)=(FX*XX+I-1)*POL(I-1)-(I-1)*DPOL(I-2)+2.**XX/(I-1)
100 DPOL(I)=(2*I-2)*FX*DPOL(I-1)-(I-1)*DPOL(I-2)+2.**XX/(I-1)
RETURN
END

```

CALCULO DEL GRUPO DE COEFICIENTES VIRTUALES

subroutine coef(a, l, m, b, n)

```

dimension a(50), b(50), w(50), epsi(3), sigma(3), rdmu(3),
rdmu(3), dmu(3), dmu(3), dmu(3), dmu(3), dmu(3), dmu(3),
COEFICIENTES(2), TAU(2), PC(2), PC(2), DMU(3), ETA(3), TC(2), ZC(2)
do 101 i=1, n
  w(i)=0.005*rd(i)+0.00297*(i-1)**2+0.00175*rd(i)**3
  epsi(i)=*c(1)*c(0.7483+0.91*rd(i))+0.4**c(1)/(2+29.*w(i))
  sigma(3)=*c(44)*w(i)**3*c(1)/ac(i)
  if(dmu(1)-dmu(2)) 101, 101, 103
  pc(i)=i*dmu(1)
103  c2=0.02-1.5*rd(i)/(0.05*w(i))
  r1=dmu(1)+.47*(c2*epsi(i)*sigma(i)**2)*c(1)*c(5.723E-8)
  ppp=pc(i)-r1
  epsi(3)=c(1)*w(i)*sigma(3)*ppp*(ppp-1.)*(r1**2)/Z.
  sigma(3)=sigma(3)*w(i)*ppp*(ppp-1.)*(r1**2)/Z.
101  rdmu(i)=i*dmu(1)*7483+2*epsi(i)*sig-2(i)
  if(n-1) 300, 300, 400
  j=1
  go to 301
400  j=0
  go to 401

  parametros para el calculo de la mezcla
  no polar - no polar
401  epsi(3)=0.7*sqrt(epsi(1)*epsi(2))+0.60/(1./epsi(1)+1./epsi(2))
  sigma(3)=sqrt(sigma(1)*sigma(2))
  w(3)=0.5*w(1)+w(2)
  if(dmu(1)-dmu(2)) 501, 501, 503
  polar = si polar
501  if(dmu(1)-dmu(2)) 500, 500, 19
  19  r1=dmu(1)**2+epsi(2)**2+sigma(2)**2+(1./3.)*sigma(2)+dmu(2)**2
  18  k(eps(1)+2*sigma(1))*c(1)+c(1)*sigma(3)/c(eps(3)+sigma(3)**2)
  ppp=1.+500.*w(i)
  epsi(3)=epsi(1)+epsi(2)+r139*ppp*(w(3.))
  sigma(3)=sigma(2)*c(1.-3.*r139*(ppp-3.))
  polar = polar
500  rdmu(3)=7483+8*dmu(1)*dmu(2)/(epsi(3)*sigma(3))
301  do 600 i=1, l
  if(i) 14, 14, 15, 15
  14  rdmu(i)=rdmu(i)
  go to 15
  15  if(i) 16, 16, 17, 17
  16  rdmu(i)=0.0
  go to 300
  17  rdmu(i)=rdmu(i)+0.25
600  continue

```

ultimos parametros

```

do 600 i=1, l
  b0(i)=1.2518*sigma(i)
  a(i)=0.5-0.92*rdmu(i)
  delh(i)=1.59+0.35*dmu(i)**2
  if(eta(i)=.1522, .04, .60)
600  d(i)=.00175*rdmu(i)**3

```


424

 EQ 01 GO TO 425

CCCCCCCCCCCC

```
*****
SERVICIO A LAS INTEGRACIONES POR METODO DEL RECTANGULO DE LA
SERIE DE POTENCIAS
ALIM= LIMITE INFERIOR DE INTEGRACION (XL)
BLIM= LIMITE SUPERIOR DE INTEGRACION (XU)
EPS= CRITERIO DE CONVERGENCIA
AREA= AREA A RECORRER (AREA)
FUN= FUNCION QUE SE INTEGRA (FX)
*****
```

```
425 LET (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z)
100 READ (A, B, C, D, E, F, G, H, I, J, K, L, M, N, O, P, Q, R, S, T, U, V, W, X, Y, Z)
110 IF (A) = 'F9. 5, 0, 0, (A2) = 'F7. 4, 0, 0, (A3) = 'F9. 5, //)
  XL= A
  XU= B
  AREA= C
  EPS= D
  AERR= E
  BERR= F
  IERR= G
  CALL DCADRE (FX, XL, XU, AERR, BERR, IERR, IER)
  WRITE (L, 225) XL, XU
223 FORMAT (//, 'CON CUADRATURA DE ROMBERG', //,
  LIM. INFERIOR =', F7. 4, SX, ' LIM. SUPERIOR =', F7. 4)
  AREA= C
  EPS= D
  AERR= E
  BERR= F
  IERR= G
  CALL DCADRE (FX, XL, XU, AERR, BERR, IERR, IER)
  WRITE (L, 225) XL, XU
225 FORMAT (//, 'LIM. INFERIOR =', F7. 4, SX, ' LIM. SUPERIOR =', F7. 4)
  AREA= C
  EPS= D
  AERR= E
  BERR= F
  IERR= G
  CALL DCADRE (FX, XL, XU, AERR, BERR, IERR, IER)
  WRITE (L, 225) XL, XU
226 FORMAT (//, 'LIM. INFERIOR =', F7. 4)
  AREA= C
  EPS= D
  AERR= E
  BERR= F
  IERR= G
  CALL DCADRE (FX, XL, XU, AERR, BERR, IERR, IER)
  WRITE (L, 225) XL, XU
220 FORMAT (//, 'POR CIENTO DE AREA', //, 'LIM. INFERIOR =', F7. 4, SX, ' LIM. SUPERIOR =', F7. 4)
  AREA= C
  EPS= D
  AERR= E
  BERR= F
  IERR= G
  CALL DCADRE (FX, XL, XU, AERR, BERR, IERR, IER)
  WRITE (L, 225) XL, XU
92 GO TO 99
206 FORMAT (25X, 'NO HAY CONVERGENCIA DESPUES DE ', I3, ' ITERACIONES')
99 STOP
END
```

CCCC

C

```
FUNCTION FX(X)
  IMPLICIT REAL*4 (A-H,O-Z)
  COMMON /1/
  DIMENSION Z1(4)
  FX= Z1(1)+Z1(2)*X+Z1(3)*X**2+Z1(4)*X**3
  FX4= Z1(1)+Z1(2)*X+Z1(3)*X**2
  RETURN
END
```