

Nº 44
25/1



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**DETERMINACION DE DIAGRAMAS DE FASE
LIQUIDO - LIQUIDO EN SISTEMAS TERNARIOS
DEL TIPO: POLIETER + n-ALCANO + CICLOHEXANO.**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

LUIS ALFONSO GUERRERO RODRIGUEZ

MEXICO, D. F.

1992

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**



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.

INDICE

	Página	
CAPITULO I	Introducción	1
CAPITULO II	Diagramas de fase	
	2.1 Diagramas de sistemas binarios	4
	2.2 Diagramas de sistemas ternarios	6
	2.3 Propiedades de los diagramas ternarios	10
	2.4 Técnicas para medir diagramas de fase	
	2.4.1 Método analítico	12
	2.4.2 Método de titulación	14
CAPITULO III	Método experimental	
	3.1 Propiedades químicas y purificación de las sustancias empleadas	16
	3.2 Descripción del equipo y técnica experimental	19
	3.2.1 Detección visual	22
	3.2.2 Detección LASER	22
CAPITULO IV	Resultados y discusión	25
CAPITULO V	Conclusiones y sugerencias a futuro	49
APENDICE A	Especificaciones del equipo empleado	51
APENDICE B	Tablas de datos	52
APENDICE C	Celda para el muestreo de fases en equilibrio	58
BIBLIOGRAFIA		60

RESUMEN

El presente trabajo presenta la obtención de los diagramas de fase para los sistemas ternarios: Tetraglima - Tetradecano - Ciclohexano y Tetraglima - Dodecano - Ciclohexano a 25°C, Tetraglima - Decano - Ciclohexano a 10 y 15°C y Triglima - Hexadecano - Ciclohexano a 20°C. Se utilizó la técnica de titulación con dos métodos distintos para la detección del cambio de fases: el método visual y el LASER. Estos métodos son comparados entre sí utilizando el sistema ternario Acetonitrilo - Ciclohexano - Etanol a 25°C reportado en la literatura. Se observó que ambos métodos son confiables para la obtención de este tipo de diagramas de fase, sólo con algunas diferencias en la precisión, que es mayor en la detección por LASER, pero que tiene la desventaja de que sólo es adecuada para una pequeña porción de la curva (la región superior). Se discuten la influencia del tamaño del polímero y/o alcano sobre la forma y extensión de la región de dos fases.

CAPITULO I

INTRODUCCION

Recientemente, las mediciones de la capacidad calorífica de mezclas binarias de poliéteres + alcanos lineales, cíclicos y ramificados, han demostrado la existencia de fluctuaciones locales de concentración.⁽¹⁾ Dichas fluctuaciones se manifiestan en la obtención de capacidades caloríficas de exceso (C_p^E) en forma de W es decir, en una representación C_p^E vs. concentración, existen dos regiones de curvatura positiva separadas por una de curvatura negativa. Esta forma W se acentúa a medida que la temperatura del sistema se acerca al punto crítico de solubilidad superior (T.C.S.S.).⁽²⁾ Entre muchas propiedades termodinámicas de bulto, la capacidad calorífica ha resultado ser la más sensible a la presencia de estas fluctuaciones locales, ya que las C_p^E en forma W subsisten a temperaturas alejadas de la TCSS⁽²⁾ (hasta 50-60°C). A pesar de que el número de mezclas binarias en las que hasta la fecha se ha estudiado este fenómeno es ya considerable⁽²⁾, su estudio más extenso se ha visto limitado por: a) el hecho de que el equipo de medición de capacidades caloríficas tiene un intervalo pequeño de temperaturas donde es posible medir (aprox. de 5 a 60°C), y que b) muchos sistemas binarios presentan su TCSS a temperaturas fuera de este intervalo. Una alternativa es determinar la capacidad calorífica de exceso en sistema ternarios

a temperatura constante (preferentemente a 25°C), variando las concentraciones de los componentes acercándose al punto de pliegue (equivalente a una TCSS para los sistemas binarios). Es por esto que es importante la determinación de los diagramas de fase de los sistemas ternarios, y por consiguiente, la elección de una técnica que nos permita obtenerlos con relativa facilidad y confiabilidad. En este trabajo se determinaron los diagramas de fase líquido-líquido de cuatro mezclas del tipo poliéter + n-alcano + ciclohexano, empleando la técnica de titulación con dos formas de detección del cambio de fase (visual y LASER). Se ha demostrado que la técnica aquí empleada cumple con los requisitos de facilidad y confiabilidad, sólo con algunas diferencias en la precisión, que es mayor en la detección por LASER, pero que tiene la desventaja de que sólo es adecuada en una pequeña porción de la curva (la región superior).

Este trabajo se ha dividido en varios capítulos. En el Capítulo II se presenta una breve descripción de las características de los diagramas de fase líquido-líquido para sistemas binarios y ternarios con miscibilidad limitada, así como de las propiedades más importantes de los diagramas ternarios, algunas de las cuales se emplearon para el desarrollo del presente trabajo. También dentro de este Capítulo se describen brevemente las técnicas más empleadas para medir diagramas de fase de mezclas ternarias. En el Capítulo III, se presentan las propiedades químicas de los

reactivos empleados y su purificación y se describe detalladamente la técnica experimental empleada en este trabajo. Los resultados obtenidos se muestran en el Capítulo IV, y se discute la influencia del tamaño del poliéter y/o alcanos sobre la forma y extensión de la región de dos fases. Además, se discuten las ventajas y desventajas de los dos métodos de detección de cambio de fase empleados (visual y LASER). Finalmente en el Capítulo V se proponen algunos proyectos a futuro que surgen del trabajo que aquí se presenta. Con objeto de no romper la continuidad del texto, en el Apéndice A se proporcionan detalles adicionales del equipo empleado, en el Apéndice B se tabulan todos los resultados experimentales obtenidos y en el Apéndice C se muestra el diseño de la celda que deberá emplearse en uno de los proyectos de trabajo a futuro.

CAPITULO II

DIAGRAMAS DE FASE

Los diagramas de fase representan en forma gráfica las diferentes fases en equilibrio de un sistema a diferentes condiciones de presión y temperatura. En el presente trabajo nos referiremos a los diagramas de fase para sistemas condensados, del tipo líquido- líquido, en equilibrio con su fase de vapor. En los diagramas de fase se grafican las concentraciones de cada componente al equilibrio. Hay diagramas de fase para sistemas puros, binarios, ternarios, cuaternarios y diagramas que muestran una dependencia con alguna variable específica como puede ser la temperatura, presión, índice de refracción, densidad, etc.

2.1 Diagramas de sistemas binarios.

El diagrama de fase de dos líquidos con solubilidades limitadas (parcialmente miscibles) suele graficarse en un diagrama de coordenadas cartesianas, composición vs. temperatura. La regla de las fases indica que en una mezcla binaria se tienen 2 grados de libertad para el sistema a dos fases; es usual que sea la presión la que permanezca constante y la temperatura variable, ya que el cambio de solubilidad de ambos componentes es muy marcado con respecto a ésta. En contraste, el cambio observado en la solubilidad de los líquidos relativamente inmiscibles al variar la presión externa es muy pequeño. Teniendo un diagrama como lo

representa la figura 1, para dos líquidos A y B, encontramos lo siguiente: el vértice inferior izquierdo representa el componente A puro y el vértice derecho el componente B puro. La abscisa representa la variación de las composiciones relativas de un componente en otro (fracción mol) y cuya suma en todo punto de ésta es igual a 1.0. El eje de las ordenadas representa la temperatura. A la temperatura T_0 , el punto G nos representa el límite de solubilidad del componente B en A y el punto H el límite de solubilidad de A en B; a cualquier concentración dentro de estos dos límites, el sistema se encuentra a dos fases. Al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad de un componente en otro, llegando al punto L que es la Temperatura Crítica de

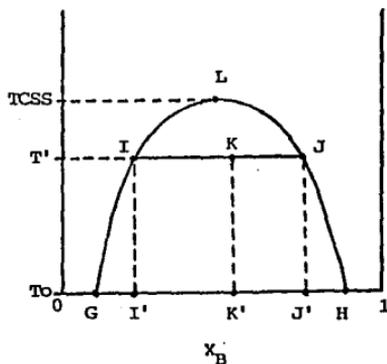


Fig. 1 Diagrama de fase temperatura-composición para un sistema binario.

Solubilidad Superior (T.C.S.S.) por encima de la cual solo encontramos una fase líquida.

Si dentro de la curva que forma la línea de equilibrio de solubilidad, se tiene un punto K, de composición K' y a una temperatura T', la mezcla se separa en dos fases; una rica en el componente A, y otra rica en B. Estos puntos están representados por I y J, cuyas composiciones están dadas por I' y J'.

Cabe señalar que hay sistemas cuyos diagramas muestran una Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior (T.C.S.I.), por debajo de la cual sólo existe una sola fase líquida y hay sistemas que poseen ambas.

2.2 Diagramas de sistemas ternarios.

Como en el caso de los sistemas binarios, para sistemas condensados de tres componentes, el efecto de la presión sobre el equilibrio de fases líquidas es pequeño, por lo cual describiremos el efecto de la temperatura y la composición únicamente. Para mezclas ternarias se emplea un triángulo equilátero como el mostrado en la figura 2 para ubicar las composiciones de las diferentes mezclas. Los vértices del triángulo representan a los componentes A, B, y C puros, respectivamente. Cualquier punto que se encuentre sobre un lado del triángulo representa una mezcla binaria. Así tenemos que el punto (1) es un binario A-C, el punto (2) es un binario B-C y el punto (3) es un binario A-B. Las composiciones respectivas se

conocen por la regla de la palanca, es decir, en el punto (1), la composición de C estará dada por la distancia A-(1) y la composición de A, por la distancia C-(1).

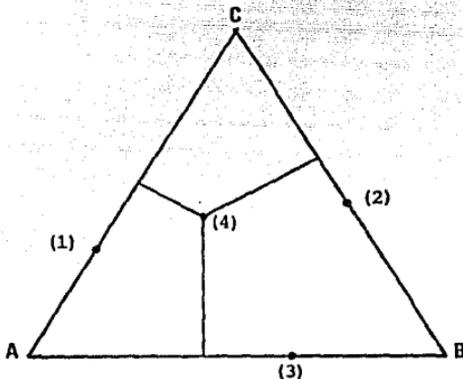


Fig. 2 Diagrama triangular para representar sistemas ternarios, a temperatura constante.

Un punto dentro del triángulo equilátero, como el punto (4), será una mezcla ternaria cuya composición se conoce por el hecho de que la suma de las perpendiculares que van desde (4) a cada lado del triángulo, son iguales a la altura de éste. Dado que esta altura es igual al 100%, la longitud de cada perpendicular, al punto (4), será la composición (en porcentaje) del componente que se encuentra en el vértice opuesto.

Para sistemas de tres componentes parcialmente miscibles, se

presentan diferentes tipos de diagramas de fase. Estos han sido clasificados^(3,4,5) en función del número y forma de las regiones de más de una fase que se presentan. El tipo de diagrama que nos interesa en este trabajo es el conocido como Tipo I⁽³⁾, el cual se ilustra en la figura 3. La curva L-P-G, se conoce como una curva de equilibrio de solubilidad o curva binodal, la cual es una isoterma. Se observa que el sistema binario A-B es parcialmente miscible, mientras que los sistemas A-C y B-C son miscibles en toda proporción.

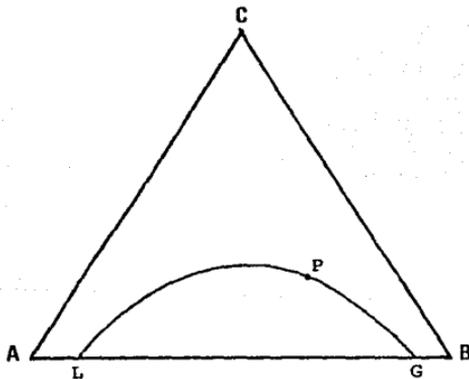


Fig. 3 Diagrama ternario del tipo I⁽³⁾ para sistemas ternarios de solubilidad limitada.

Los puntos L y G representan soluciones saturadas del binario A-B y son los límites de solubilidad respectivos: en L, A está

saturado con B, y en G, B está saturado con A. Cualquier punto dentro del triángulo que esté por encima de la curva binodal es una solución homogénea (una fase líquida) y cualquier punto dentro de la curva, es una solución heterogénea, con dos fases líquidas en equilibrio.

Una mezcla de composición global M, como la indicada en la figura 4, originará dos soluciones líquidas de composiciones R y Q, las cuales se pueden unir por una recta, que pasará por M. Esta recta recibe el nombre de línea de unión.

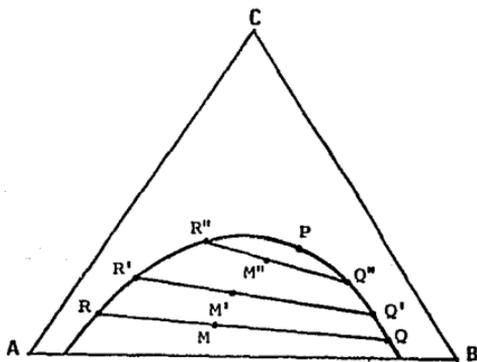


Fig. 4 Líneas de unión en un diagrama ternario.

Una mezcla de composición global M', originará dos soluciones de composiciones R' y Q', las cuales están unidas por otra línea de unión, que pasa por M', y así sucesivamente, hasta llegar al

punto P. El punto P se conoce como punto de pliegue o punto de equisolubilidad y es el punto al cual convergen las líneas de unión y por encima del cual solo obtendremos una sola fase líquida. Cabe aclarar que el punto P no corresponde por lo general al punto máximo de la curva binodal, y esto es debido a que la solubilidad de C en A y en B en la mezcla ternaria es distinta.

Al aumentar la temperatura, aumentan las solubilidades mutuas, por lo que el área dentro de la curva binodal disminuye, es decir, los límites de solubilidad L y G de la figura 3 se acercan. Dicho de otro modo, al aumentar la temperatura las distancias R-Q, R'-Q' etc. en la figura 4 disminuyen. Al decrecer la temperatura ocurre el proceso inverso, con lo cual el área bajo la curva binodal es mayor y las distancias L-G, R-Q, etc. aumentan.

2.3 Propiedades de los diagramas ternarios.

El triángulo equilátero en el cual se grafican las composiciones de mezclas ternarias tiene varias características importantes que vale la pena resaltar pues son utilizadas ampliamente en este trabajo. Estas son:

1) En la figura 5, si partimos de una mezcla binaria A+B de composición K (X_A y X_B , $X_A + X_B = 1.0$) y agregamos C (tercer componente), la composición de las mezclas ternarias se encuentra sobre la línea recta que une K con C. La relación X_A/X_B se

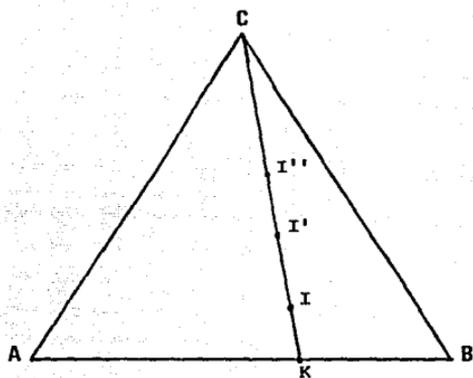


Fig. 5 Recta de composición A/B constante.

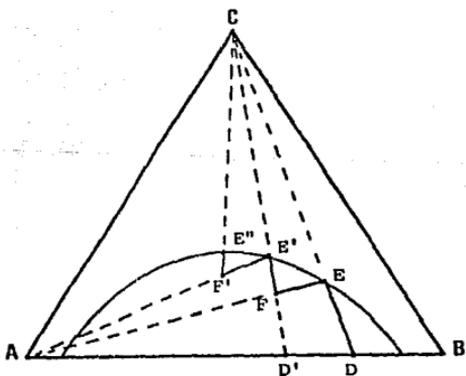


Fig. 6 Procedimiento para viajar a lo largo de la curva binodal partiendo de una mezcla binaria de composición D.

mantiene constante a lo largo de esta recta, es decir, $X_A/X_B = \text{cte}$ en K, I, I', I'', etc.

2) La figura 6, muestra que si partimos de una composición D (que contiene al compuesto B en mayor proporción), dentro de la región de dos fases, y agregamos continuamente el compuesto C, eventualmente llegaremos al punto E sobre la curva binodal. Si, en ese momento dejamos de agregar C y añadimos A, el sistema ingresará nuevamente a la región de dos fases (punto F). Al agregar C para pasar de dos a una fase, se llegará al punto E', al cual se hubiese llegado partiendo de la binaria D' y agregando C. Si repetimos el procedimiento obtendremos el punto E'' y así sucesivamente hasta llegar a un punto en el que la inclinación de la curva binodal no nos permita ingresar de nuevo a la región de dos fases.

2.4 Técnicas para medir diagramas de fase.

Las técnicas más empleadas para la determinación de diagramas de fase líquido-líquido de sistemas ternarios^(4,5,6,) son las denominadas como método analítico, y método de titulación. A continuación se describen brevemente ambos métodos.

2.4.1 Método analítico.

En este método se parte de una mezcla de composición global M (Fig. 7) que en el equilibrio se separa en dos fases de composiciones R y Q. Estas fases pueden ser analizadas por

separado para revelar su composición y así poder ubicar tales puntos dentro del diagrama. En este método, entonces, se determinan simultáneamente la curva binodal y las líneas de unión. Partiendo de distintas composiciones globales M, es posible determinar toda la curva binodal. Las técnicas más empleadas para conocer la composiciones de las fases son: cromatografía de gases, espectroscopía de infrarrojo y espectrometría de masa. Una variante, cuando no se cuente con este tipo de equipos, es medir el volúmen de las fases formadas, para después remover uno de los componentes de las fases con un líquido apropiado. La diferencia entre el volúmen del líquido, medido antes y después de la extracción, proporciona el volúmen de ese componente. Al ser removido uno de los componentes, queda

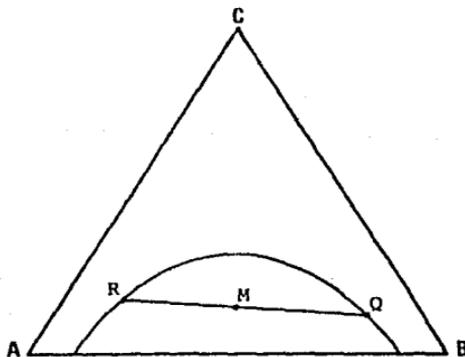


Fig. 7 Formación de las fases en equilibrio R y Q, cuyas composiciones se determinan por el método analítico.

una mezcla binaria cuya composición se obtiene de medir alguna propiedad física e interpolar en una curva de calibración previamente determinada. Las propiedades más empleadas en este caso son, el índice de refracción (n_D) y la densidad (ρ).

2.4.2 Método de titulación.

En este método se parte de un sistema binario cuya composición es conocida, tal como el punto K en la figura 8. Tal mezcla es colocada en una celda a temperatura constante, y lentamente se agrega el tercer componente hasta observar el paso de la región

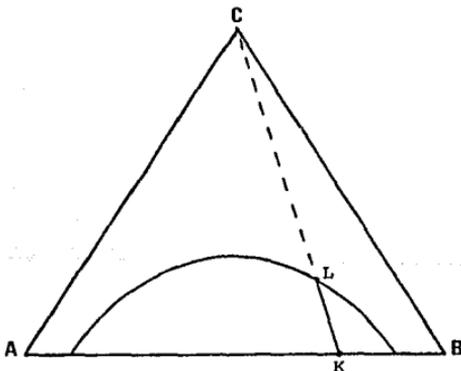


Fig. 8 Método de titulación. Obtención del punto L partiendo de la mezcla de composición K.

de dos fases a la región de una sola fase, en el punto L. Dada la

propiedad 1) que se describió en la sección 2.3 de este capítulo, el cociente de concentraciones A/B en el punto L es el mismo que el de la mezcla binaria de la que se partió. Conociendo el volúmen del componente C agregado, es posible determinar la composición de la mezcla ternaria en dicho punto (L). Como indica la figura 9, repitiendo el procedimiento para composiciones iniciales K', K'', K''', ..., etc. obtendremos la curva binodal (L', L'', L''', ..., etc.). Una alternativa, que ahorra el gasto de reactivos, es la de utilizar la propiedad 2) descrita en la sección 2.3. A diferencia del método analítico, este método no proporciona información alguna sobre las líneas de unión, y por lo tanto, de la ubicación del punto de pliegue.

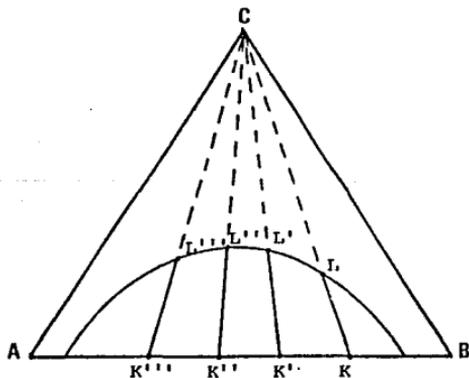


Fig. 9 Determinación de la curva binodal por el método de titulación.

CAPITULO III
METODO EXPERIMENTAL

3.1 Propiedades químicas y purificación de las sustancias empleadas.

Acetonitrilo. ($\text{CH}_3\text{-CN}$)

Es un compuesto líquido a temperatura ambiente, incoloro, con un característico olor etéreo. Punto de fusión = -45°C , punto de ebullición = 82°C , con un peso molecular de 41.05 g/mol y densidad de 0.7744 g/cm³ a 25°C .⁽⁷⁾

Es miscible con agua, metanol, acetato de metilo, acetato de etilo, acetona, éter, cloroformo y en general con hidrocarburos insaturados. Inmiscible con muchos hidrocarburos saturados. Causa irritación en la piel y es venenoso.

El Acetonitrilo utilizado (Merck, grado analítico) fué purificado mediante una deshidratación a reflujo con NaOH durante 8 hrs, seguida de una destilación fraccionada.^(7,8) La pureza se determinó en un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard, Series 5890A, con una columna capilar Carbowax MDI-2, de L=25m, DI= 0.2, $df=0.25$ a una temperatura de 150°C , con un aumento de temperatura de $10^\circ/\text{min}$. Sin determinar contenido de humedad, la pureza obtenida fué de 99.999%.

Ciclohexano. (C_6H_{12})

Es un líquido incoloro, insoluble en agua, flamable, no corrosivo. Punto de fusión= $6.55^{\circ}C$, punto de ebullición= $86.74^{\circ}C$, peso molecular de 84.16 g/mol , densidad de 0.7738 g/cm^3 a $25^{\circ}C^{(7)}$, con un índice de refracción de 1.42623 ($20^{\circ}C$). El ciclohexano utilizado (Merck, grado analítico) fué purificado mediante una sulfonación y oxidación (para separar las impurezas cromáticas) seguida de una destilación fraccionada.^(7,9) El análisis cromatográfico, bajo las condiciones anteriormente mencionadas, reveló una pureza de 99.881% .

Etanol. (CH_3-CH_2-OH)

Es un líquido claro y flamable. Absorbe agua rápidamente del aire y es tóxico. Soluble en solventes orgánicos. Punto de fusión= $-130^{\circ}C$, punto de ebullición= $78.5^{\circ}C$, peso molecular de 46.07 g/mol y densidad de 0.785 g/cm^3 a $25^{\circ}C$.⁽⁷⁾

El Etanol utilizado (J.T.Baker) no fué purificado ya que mostró una pureza de 99.993% en el análisis cromatográfico realizado bajo las condiciones anteriores.

Glimas.

Son poliéteres lineales, con estructura del tipo $CH_3-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_3$. Son totalmente solubles en agua, alcoholes e hidrocarburos de bajo peso molecular. A excepción de que forman

peróxidos, son relativamente inertes, por lo que se utilizan como solventes de reacciones químicas. Estas sustancias son de baja toxicidad. ⁽¹⁰⁾ Los poliéteres utilizados en este trabajo son:

a) 2,5,8,11-tetraoxadodecano (triglima o G_3), con punto de fusión= -45°C , punto de ebullición= 216°C , peso molecular de 178.22 g/mol, densidad de 0.996 g/cm^3 e índice de refracción de 1.4233 (a 20°C).

b) 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (tetraglima o G_4), con punto de fusión= -27°C , punto de ebullición= 275°C , peso molecular de 222.28 g/mol, densidad de 1.0087 g/cm^3 y un índice de refracción de 1.4325 ⁽¹⁰⁾ (ambos a 20°C).

Ambas sustancias se obtuvieron de Aldrich Chem. Co. con una pureza establecida de 99% mol y se utilizaron sin purificación adicional. A ambas se les adicionó tamiz molecular para evitar su hidratación.

El análisis cromatográfico de estos reactivos en una columna capilar RSL-300 cuya fase es fenilmetilsiloxano reveló, sin considerar el contenido de agua, una pureza de 99.89% y 98.85% para G_3 y G_4 respectivamente.

n-Alcanos.

Los alcanos utilizados fueron n-Decano, n-Dodecano, n-Tetradecano y n-Hexadecano. Se obtuvieron de Aldrich Chem. Co. con una pureza establecida del 99% y se utilizaron sin purificación adicional.

3.2 Descripción del equipo y técnica experimental.

Los diagramas de fase líquido-líquido que se informan en este trabajo fueron determinados mediante el método de titulación siguiendo el procedimiento utilizado en las figuras 6 y 8. La figura 10 muestra el equipo empleado cuyas especificaciones se detallan en el Apéndice A.

En el método de titulación el experimento se inicia con una solución binaria A+B de composición conocida por diferencia de pesos. Estos fueron determinados utilizando una balanza con precisión de ± 0.001 g con lo cual el error en las fracciones mol calculadas es de ± 0.0005 . Si se desea partir de una composición binaria en particular, los volúmenes de los componentes A y B que es necesario utilizar se estiman mediante:

$$V_A = \frac{V_T}{\left(1 - \frac{X_B \rho_A M_B}{X_A \rho_B M_A}\right)} \quad (1)$$
$$\text{y} \quad V_B = V_T - V_A$$

donde X_1 , ρ_1 y M_1 ($1 = A$ o B) son las fracciones mol deseadas, las densidades y los pesos moleculares de A y B respectivamente. En la ecuación (1), V_T es el volúmen total de la solución que, en este trabajo, varió de 2.5 a 3.5 ml.

La celda en la que se prepararon las soluciones binarias se muestra en la figura 11. Esta celda es cilíndrica de vidrio pyrex,

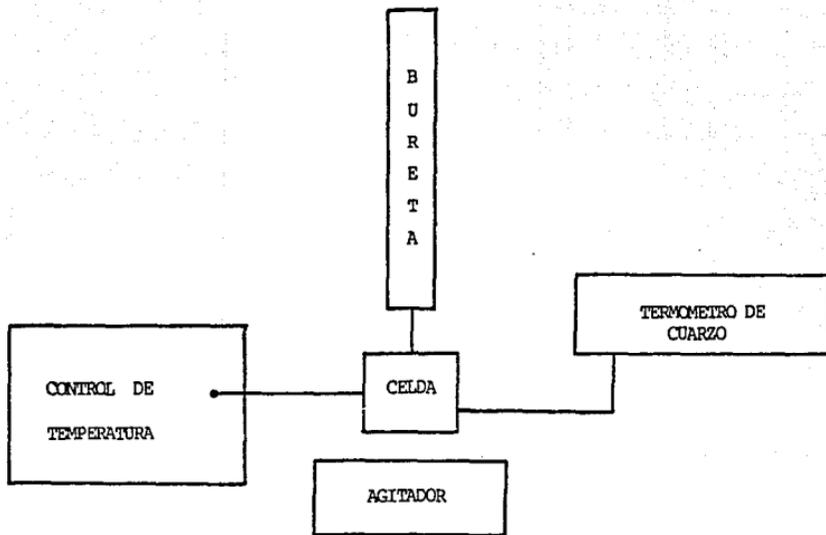


Fig. 10

Equipo de Titulación.

de base plana, cuello esmerilado y camisa con entradas inferior y superior para permitir el control de temperatura. Como muestra la figura 10, esta celda está conectada a una bureta de 50 ml con

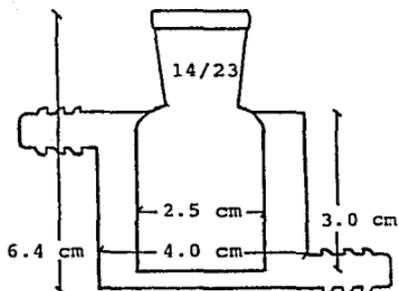


Fig. 11 Celda empleada en las detecciones Visual y LASER.

chaqueta y graduaciones de 0.1 ml. La conexión entre la celda y la bureta se establece con un tapón oradado cubierto con teflón, cerrando de este modo el sistema para evitar, en lo posible, cambios en la composición. Ambas, celda y bureta, están conectadas al mismo control de temperatura (Fig. 10) de tal forma que todos los componentes (A y B en celda y C en bureta) se encontraban a la misma temperatura. Con el equipo utilizado, se logró mantener la temperatura con una precisión máxima de ± 0.01 .

Las mezclas ternarias se obtienen mediante la adición, gota a gota, del componente C en la bureta. En todo momento, la solución

en la celda se mantiene bajo agitación. Esta adición del componente C se mantiene hasta que se detecta el paso de la zona de dos fases a la de una sola fase. Como se mencionó en el Capítulo I, en este trabajo se utilizaron dos métodos de detección de este cambio de fases: el visual y LASER. A continuación se describen brevemente cada uno:

3.2.1 Deteccion visual.

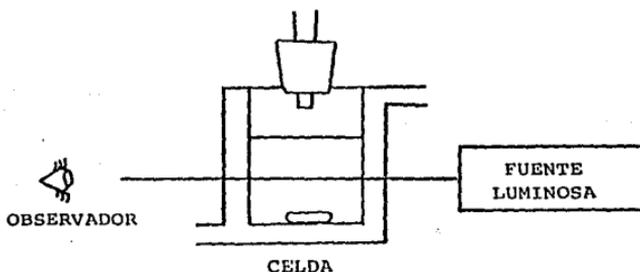
En éste método, la adición del componente C se suspende en el momento en el que el experimentador observa la desaparición total de la turbidez característica de la zona de dos fases. Con objeto de facilitar esta detección se empleó una fuente luminosa de baja intensidad colocada como se muestra en la figura 12a. Como punto de referencia se observa el filamento de la fuente luminosa el cual sólo es perfectamente nítido cuando se llega a la región de una sola fase.

3.2.2 Deteccion LASER.

En este método la desaparición de las dos fases es detectada por un fotómetro que recibe directamente el haz luminoso del LASER al atravesar la celda (Fig. 12b). En la zona de dos fases el medidor de potencia registra una lectura mínima y constante ya que la dispersión el haz es prácticamente total (ver fig. 13); al aumentar la concentración de C se registra un aumento en la

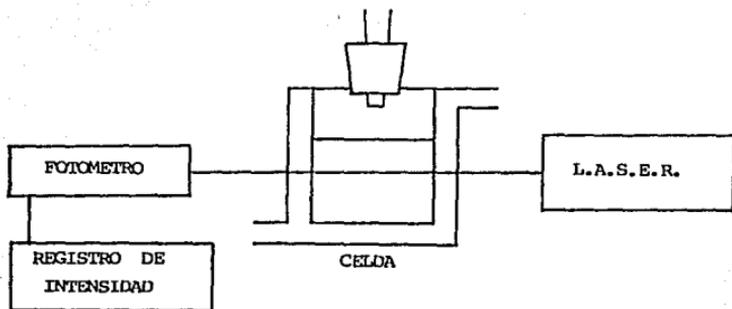
potencia que llega a ser máximo al alcanzar la zona de una fase, donde la dispersión de luz es mínima.

Para el cálculo de la concentración de la mezcla ternaria sobre la curva binodal es necesario conocer el volúmen del componente C, V_c , adicionado. En el caso del método visual, V_c es leído directamente en la bureta y en el caso del método LASER, V_c es el volúmen correspondiente al punto de inflexión en la figura 13. Conociendo la densidad de C a la temperatura de trabajo, se obtiene la masa de C adicionado que, junto con las cantidades de A y B que formaron la mezcla original, permiten el cálculo de la concentración de la mezcla ternaria. Considerando la precisión en la determinación de V_c en cada método, la precisión en las



a) Detección Visual.

Fig. 12 Métodos de detección.



b) Detección LASER.

Fig. 12 Métodos de detección.

fracciones mol de la mezcla ternaria calculadas es de ± 0.004 .
 (Para detalles consultar el Apéndice B).

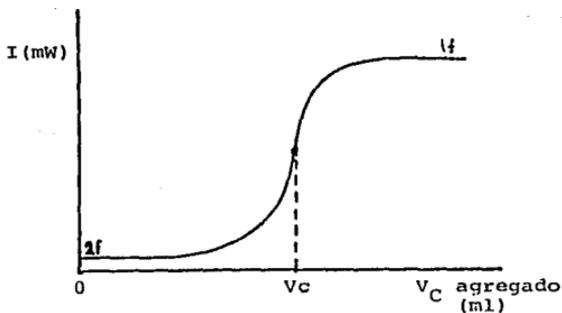


Fig. 13 Curva de Intensidad (mW) vs. volúmen de C agregado.

El volúmen V_c es el correspondiente al punto de inflexión.

CAPITULO IV

RESULTADOS Y DISCUSION

La Tabla 1 lista las mezclas ternarias para las cuales se determinaron los diagramas de fase líquido-líquido; en ella también se indican la temperatura de medición y el método de detección del cambio de fases (visual o LASER) utilizado. Las concentraciones de los componentes que constituyen las curvas de coexistencia se tabulan en el Apéndice B. Estas curvas de coexistencia fueron determinadas utilizando las técnicas descritas en la sección 3.2 y el equipo listado en el Apéndice A.

Con objeto de estimar la confiabilidad del equipo y técnicas empleadas, se determinó el diagrama de fases a 25°C para el sistema Acetonitrilo + Ciclohexano + Etanol el cual ha sido previamente medido⁽¹¹⁾ utilizando el método analítico. La figura 14 muestra los resultados experimentales de la referencia [11]. En la figura 15, se comparan los resultados obtenidos en este trabajo utilizando el método de detección visual con los de la referencia [11]. Esta comparación muestra que los resultados obtenidos en este trabajo están en excelente concordancia con los reportados previamente. La figura 15, además, ilustra dos hechos significativos que es interesante señalar: a) el equipo y técnicas empleadas en este trabajo permitieron la obtención de puntos de coexistencia en una zona de concentración ($0.1468 < X_{AcN} < 0.2798$

TABLA 1

MEZCLAS TERNARIAS PARA LAS CUALES SE DETERMINO EL
EQUILIBRIO LIQUIDO-LIQUIDO.

SISTEMA	TEMPERATURA	METODO DE DETECCION
1. - AcN + C ₆ H ₁₂ + EtOH	25°C	Visual y LASER
2. - G ₄ + n-C ₁₄ + C ₆ H ₁₂	25°C	Visual y LASER
3. - G ₄ + n-C ₁₂ + C ₆ H ₁₂	25°C	Visual
4. - G ₄ + n-C ₁₀ + C ₆ H ₁₂	10 y 15°C	Visual
5. - G ₃ + n-C ₁₆ + C ₆ H ₁₂	20°C	Visual

AcN = Acetonitrilo

EtOH = Etanol

C₆H₁₂ = Ciclohexano

G₄ = Tetraglima

G₃ = Triglima

n- C_n = Alcano lineal de n carbonos

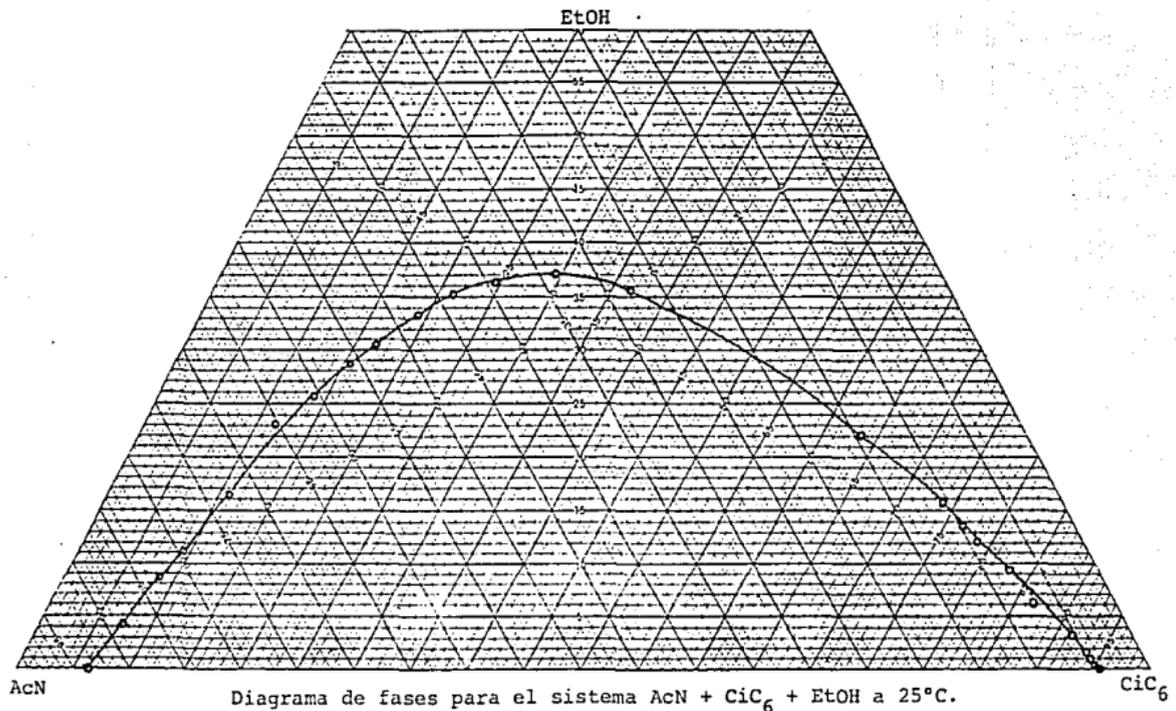


Fig. 14

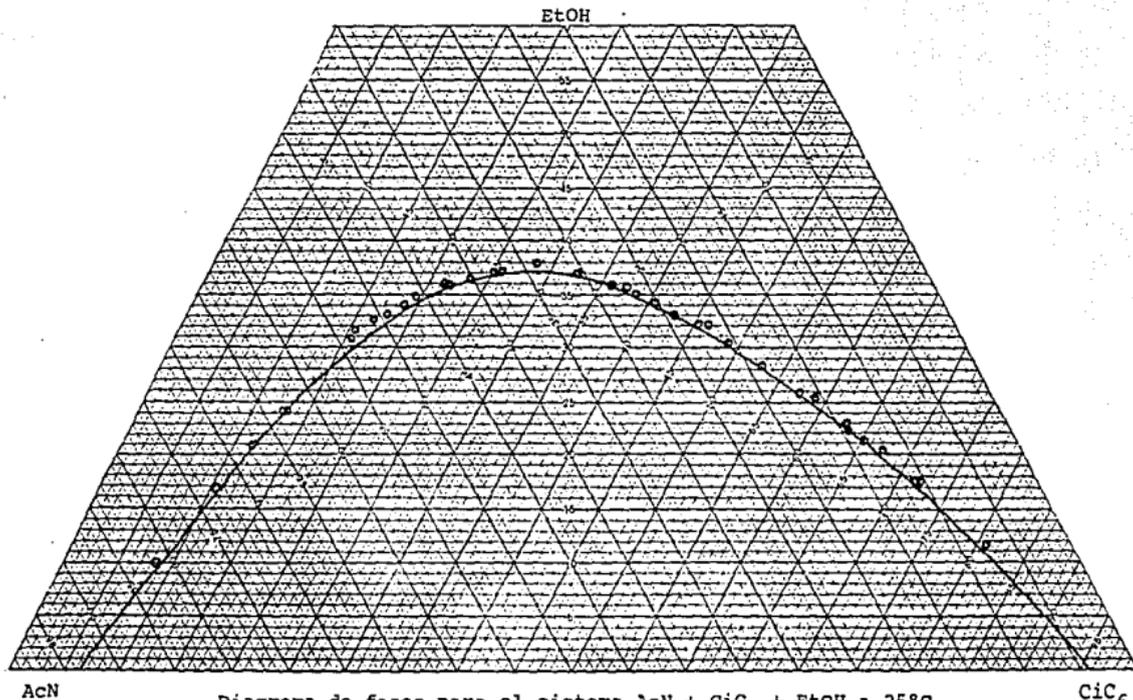


Diagrama de fases para el sistema AcN + C_6Cl_6 + EtOH a 25°C.
Puntos obtenidos por el método de detección visual, comparados
con la curva de la referencia (11).

Fig. 15

y 0.3657 < X_{C_6} < 0.2219) para la cual la referencia [11] no reporta datos y b) en la región superior de la curva de coexistencia (domo) se observa que, de manera sistemática, los puntos obtenidos por esta técnica están ligeramente por encima de los de la referencia [11]. La razón por la cual esto sucede es que el volúmen mínimo del componente C que la bureta utilizada permite agregar es mayor que el volúmen necesario para llegar justo al punto de cambio de fase. En el Capítulo V se presenta una sugerencia a trabajo futuro que pretende minimizar este error.

La figura 16 muestra, de nuevo para el sistema AcN + C₆H₆ + EtOH a 25°C, una comparación entre los datos de la referencia [11] y los obtenidos aquí usando el método de detección LASER. De nuevo se observa que en el domo de la curva de coexistencia la concordancia con los datos de la referencia [11] es excelente. En contraste con el método de detección visual, en la figura 16 no se observa ninguna desviación sistemática en el domo. Esto se debe a que en éste método el volúmen del componente C agregado utilizado en el cálculo de la composición no es el agregado por medio de la bureta sino un punto intermedio entre las dos últimas adiciones (punto de inflexión en la figura 13); de hecho, este volúmen corresponde a haber adicionado una cantidad de C menor a la mínima que la bureta es capaz de proporcionar. El éxito del método de detección LASER en el domo contrasta con el hecho de que a medida que nos acercamos a la línea del sistema binario A-B

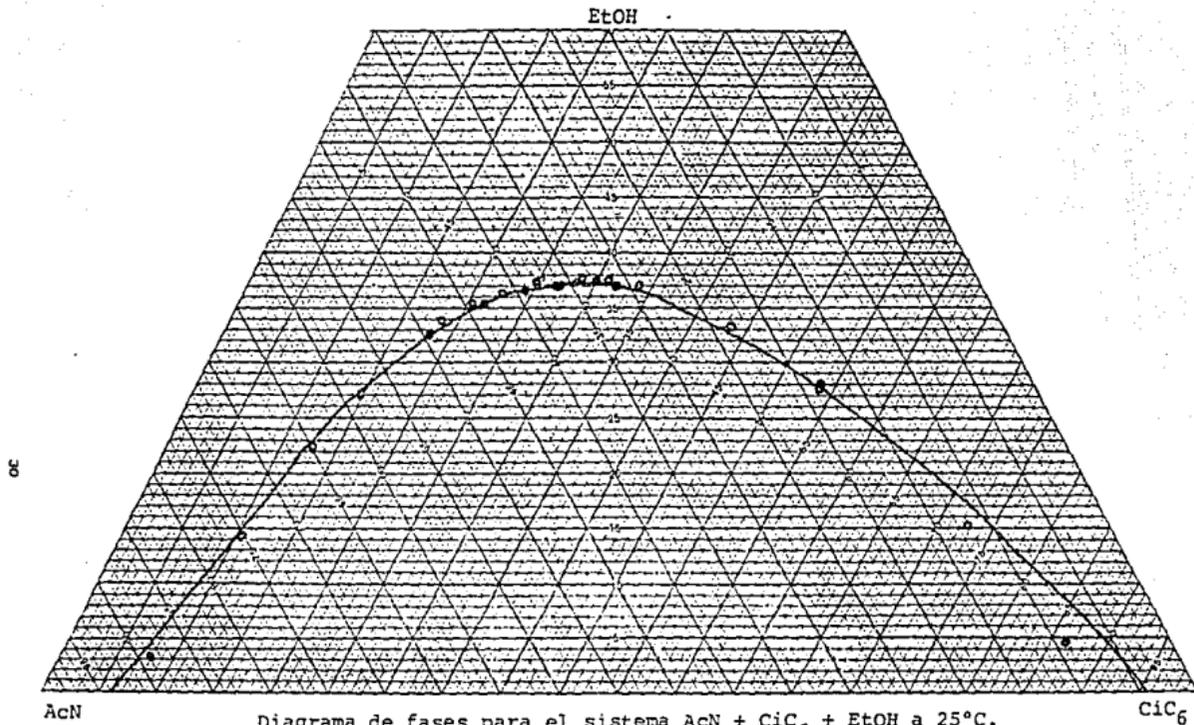
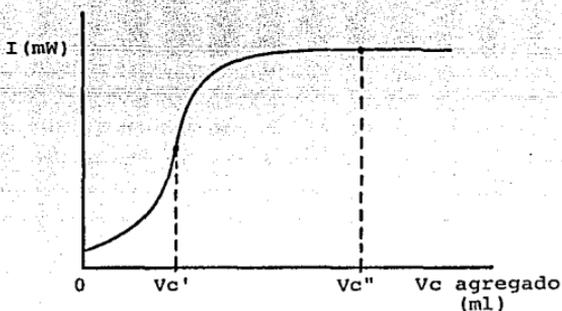


Diagrama de fases para el sistema AcN + C₆Cl₆ + EtOH a 25°C.
 Puntos obtenidos por el método de detección LASER, comparados
 con la curva de la referencia (11).

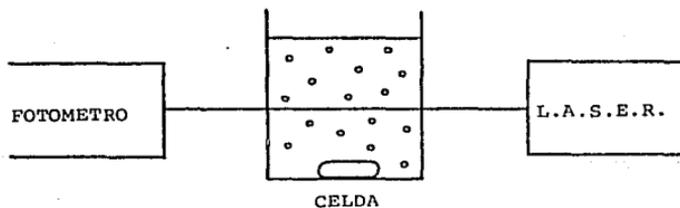
Fig. 16

se observan desviaciones importantes respecto de los datos de la referencia [11]. Este problema se debe a que en estas regiones se tiene en la celda un sistema binario con abundancia de un componente (ya sea A o B), lo cual resulta en una fase mucho mayor en volúmen que la otra. Como consecuencia de ello, en la solución bajo agitación en la celda se observan pequeñas gotas de una fase (la de menor volúmen) dispersas en la otra fase (la de mayor volúmen). A bajas concentraciones de C estas gotas son aun lo suficientemente grandes como para producir dispersión en el haz del LASER (baja intensidad). Como indica la figura 17a, al adicionar C se observa un incremento en la intensidad del haz y un punto de inflexión en V_c' ; este punto de inflexión es, sin embargo, prematuro ya que visualmente se observan dos fases en el sistema (pequeñas gotas dispersas) que solo desaparecen en V_c'' . Los puntos de coexistencia graficados en la figura 16 (extremos ricos en A o B) fueron calculados utilizando los volúmenes prematuros V_c' . Entre V_c' y V_c'' el tamaño de estas gotas se reduce ya que la solubilidad de A y B aumenta. Al atravesar el haz luminoso del LASER por este sistema (figura 17b), no se produce dispersión de luz; en otras palabras, las gotas de la fase de menor volúmen son tan escasas y pequeñas que sólo eventualmente el haz incide sobre alguna de ellas. Ello provoca que antes de alcanzar V_c'' , la curva de intensidad vs. volúmen de C agregado sea una línea recta de intensidad máxima. En

conclusión, mientras que el método de detección visual permite la determinación satisfactoria de toda la curva de coexistencia, el



a)



b)

Fig. 17 a) Curva I vs. V agregado para soluciones ricas en A o B. $V_{c'}$ es el punto de inflexión prematuro (ver texto), $V_{c''}$ es el volúmen de C tal que ya no se observan, visualmente, dos fases. Entre $V_{c'}$ y $V_{c''}$ el sistema se encuentra como indica la figura 17b.

método de detección LASER sólo es adecuado en el domo de ésta.

Considerando, además, que el tiempo total requerido para la determinación de un diagrama de fases empleando el método LASER es mayor que el necesario en el método visual, la moraleja que estos resultados ofrece es que al menos para este tipo de sistemas la sofisticación técnica que involucra el uso de un LASER es innecesaria.

Las desventajas del método de detección LASER descritas anteriormente fueron confirmadas en la determinación del diagrama de fases para la mezcla $G_4 + n-C_{14} + C_{12}C_6$ a $25^\circ C$. Las figuras 18 y 19 muestran los resultados obtenidos con el método de detección visual y LASER respectivamente. Ambos conjuntos de datos se presentan juntos en la figura 20. En esta figura se observa, que en las zonas ricas en A y B los datos obtenidos vía LASER están por debajo de los correspondientes al método visual. Dado que, de nuevo, la observación visual de la mezcla mostró la presencia de dos fases a concentraciones de $C_{12}C_6$ mayores a la concentración que el LASER "detectó" como la del cambio de fase, puede concluirse que la curva de coexistencia más cercana a la realidad es la obtenida por el método visual. En el domo de la curva, al igual que sucedió con el sistema prueba $AcN + C_{12}C_6 + EtOH$, los puntos obtenidos vía visual están por encima de los obtenidos vía LASER. La razón de esta diferencia sistemática es la misma que se describió con detalle al discutir la figura 16. En las figuras 18

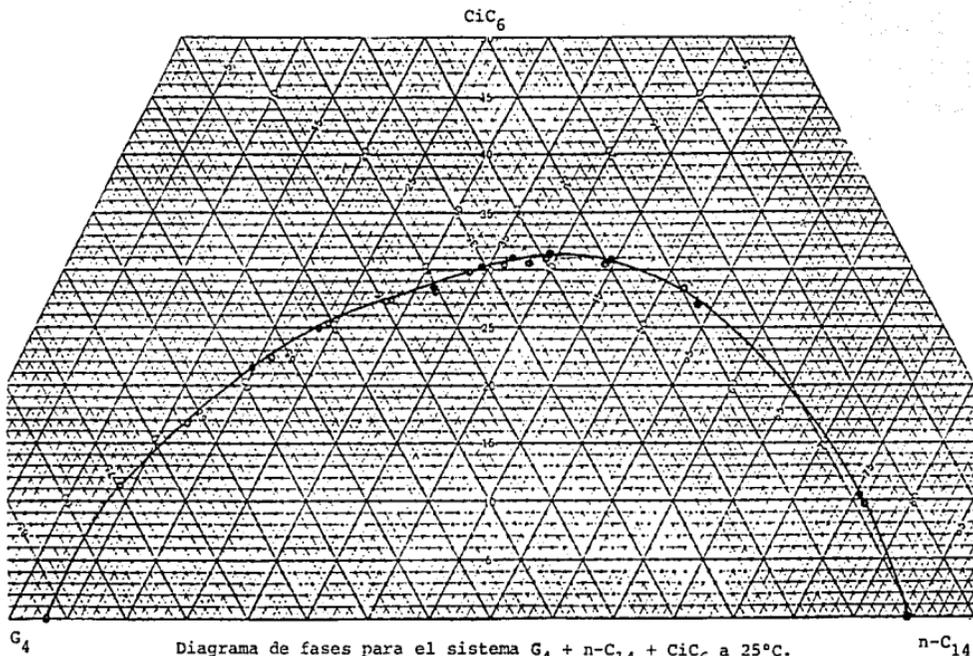


Fig. 18

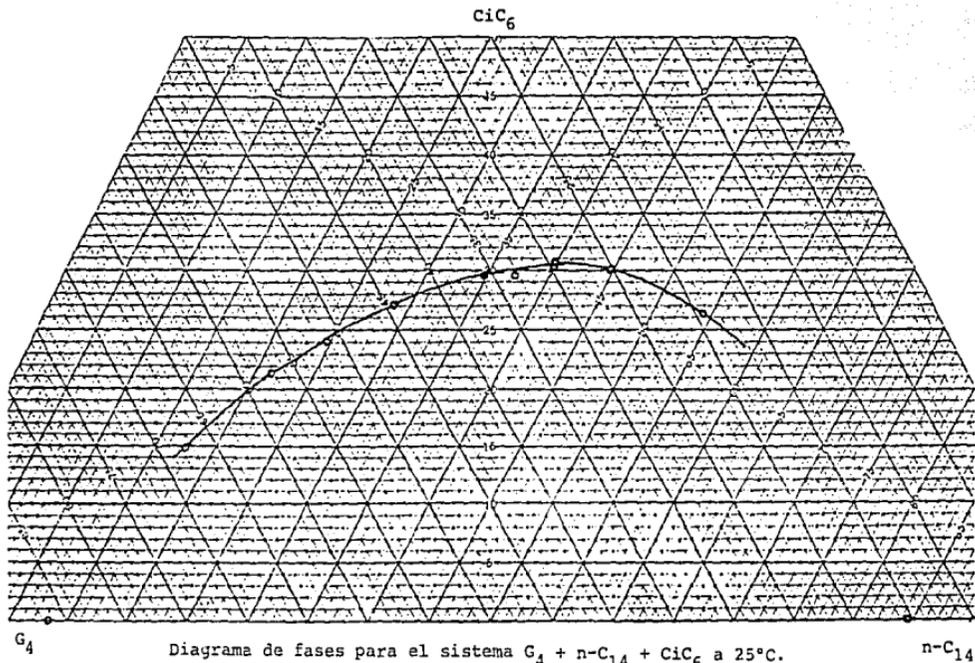


Fig. 19

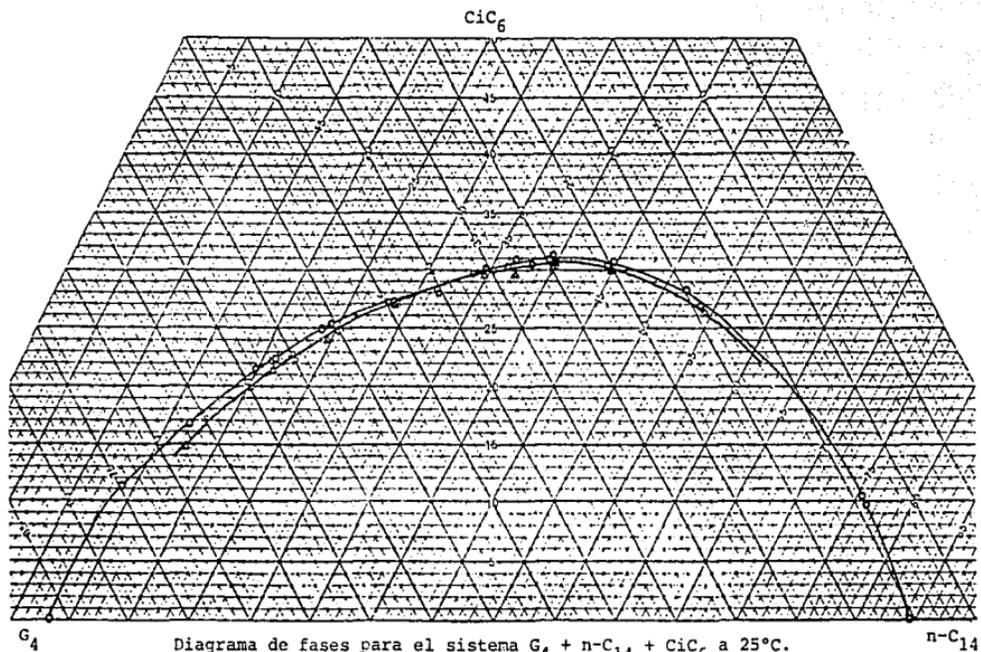


Fig. 20

a 20, al igual que en las que a continuación se presentan, las líneas continuas sólo tienen la intención de facilitar la observación del conjunto de datos y no son el resultado de algún tipo de correlación o aplicación de algún modelo o teoría.

Dados los resultados de la comparación entre los métodos de detección visual y LASER, los diagramas de fase de los sistemas 3, 4 y 5 en la Tabla 1 fueron determinados empleando únicamente el método visual. Considerando que este trabajo es un prerrequisito para la determinación de los C_p^E en las cercanías del punto de pliegue (ver Capítulo I) y suponiendo que éste se encontrará en la región superior de la curva de coexistencia, el trabajo experimental aquí reportado para las mezclas 2 a 5 en la Tabla 1 se concentró en esta zona de concentración.

La figura 21 muestra la curva de coexistencia a 25°C para el sistema $G_4 + n-C_{12} + ClC_6$. En esta misma figura se reproduce el sistema $G_4 + n-C_{14} + ClC_6$ mostrado anteriormente (Fig. 18). Como puede observarse el efecto de incrementar el tamaño del n-alcano es el de ampliar la zona de inmiscibilidad. Esto es una consecuencia de que a 25°C la mezcla binaria $G_4 + n-C_{12}$ presenta un intervalo de inmiscibilidad menor que el correspondiente para $G_4 + n-C_{14}$ y por tanto es necesario agregar menor cantidad de ciclohexano para llegar a una sola fase. Esta situación es análoga a la que se presenta en diagrama T-x donde al incrementar la temperatura, la mezcla $G_4 + n-C_{12}$ llega a su TCSS antes que la

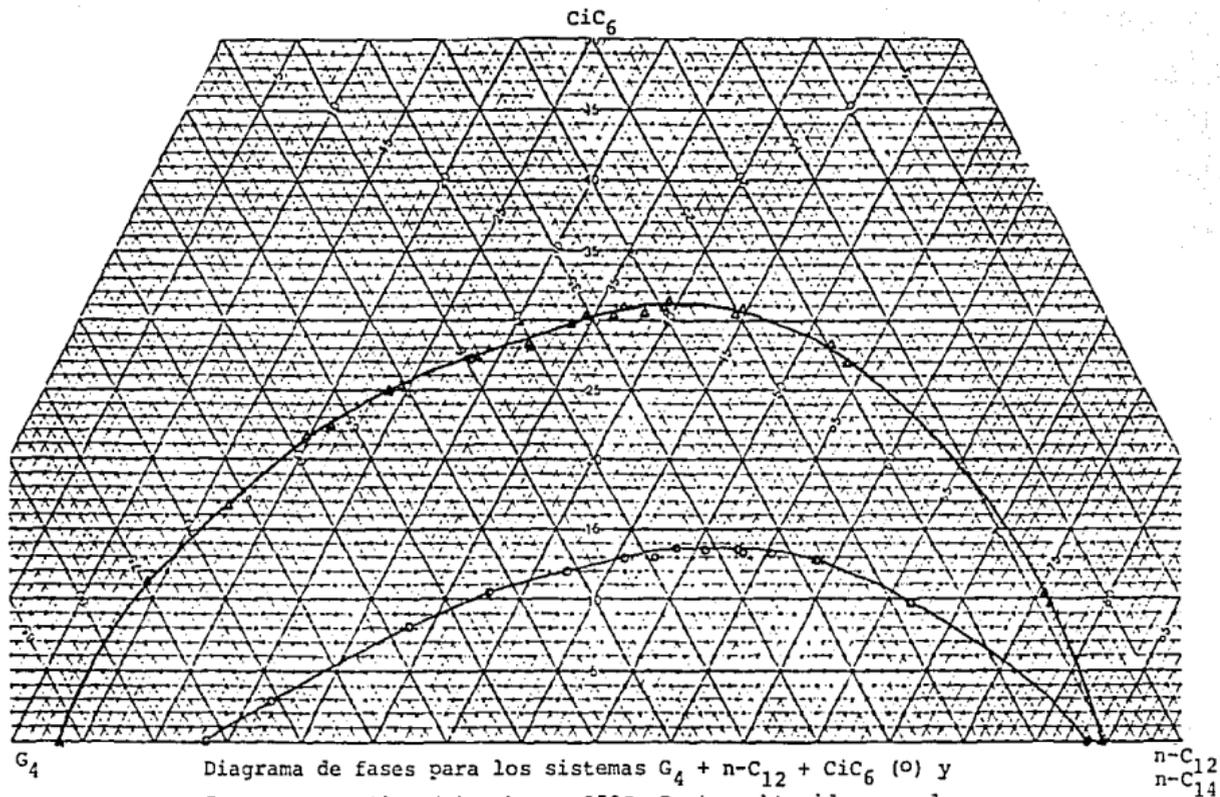
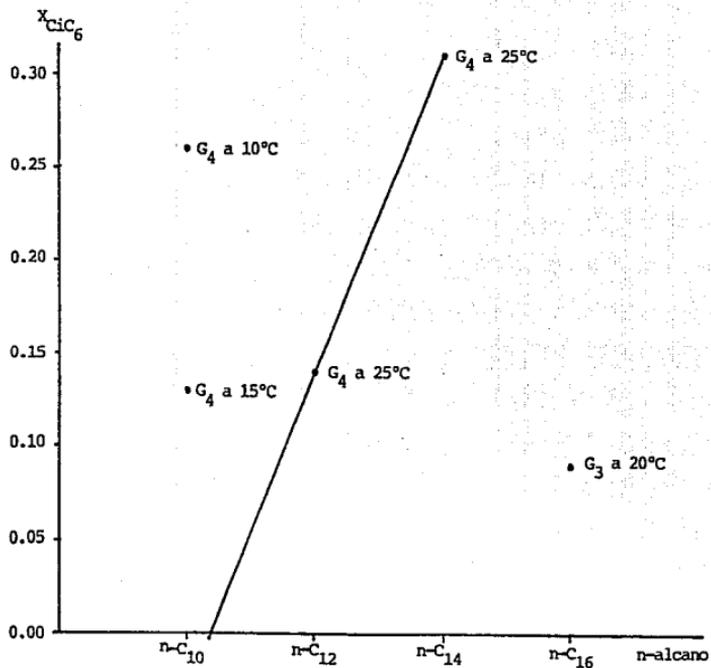


Fig. 21

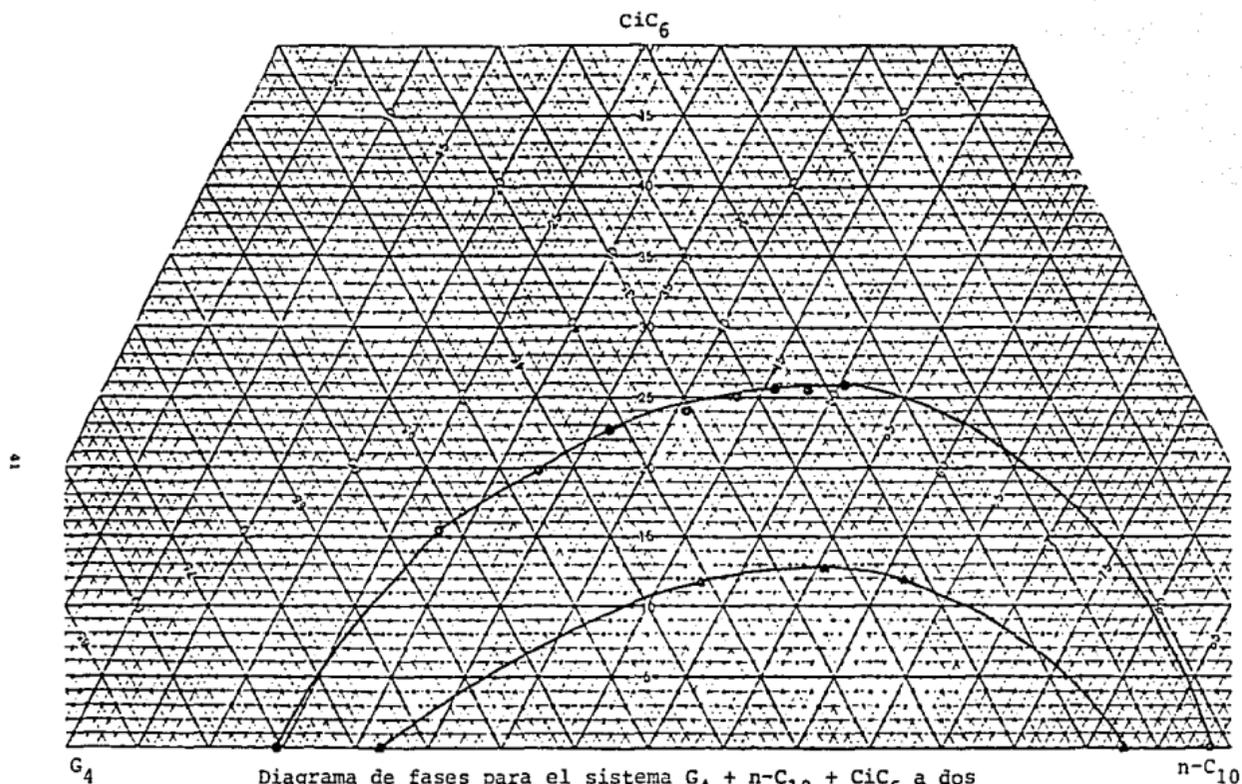


Gráfica de concentración máxima de C_6 vs. n-alcano para los sistemas de la Tabla 1.

Fig. 22

mezcla $G_4 + n-C_{14}$. La figura 22 muestra la concentración de ciclohexano en el máximo de las curvas de coexistencia de los sistemas en la Tabla 1, graficado contra el tamaño del n-alcano. Suponiendo que el incremento en la inmiscibilidad al viajar de $n-C_{12}$ a $n-C_{14}$ es lineal puede trazarse la recta que se muestra en la figura 22. Esta recta cruza al eje de las abscisas ($X_{C_6} = 0.0$) a un valor de $n > 10$ y por tanto predice que a $25^\circ C$ la mezcla binaria $G_4 + n-C_{10}$ debe ser miscible a toda concentración. Esta predicción es correcta ya que la TCSS de $G_4 + n-C_{10}$ está localizada a $19.8^\circ C^{(12)}$ y por tanto a $25^\circ C$ este binario es miscible en toda proporción.

De la discusión anterior es claro que para que exista una curva de coexistencia para el sistema $G_4 + n-C_{10} + C_6$ es necesario reducir la temperatura por debajo de $19.8^\circ C$. La figura 23 muestra las curvas de coexistencia para este sistema a 15 y $10^\circ C$. Otra manera de apreciar la dependencia de la zona de inmiscibilidad con la temperatura es demostrada en la figura 24 donde se grafica la concentración de ciclohexano necesaria para llegar a miscibilidad contra la temperatura a composición de G_4 y $n-C_{10}$ constante. La figura 24 muestra esta dependencia para tres concentraciones diferentes los binarios $G_4/n-C_{10}$; estos puntos se leyeron de la figura 23 y son el cruce de la curva de coexistencia con la recta que une la base del triángulo con el vértice superior (ver figura 5 del Capítulo II). Suponiendo que

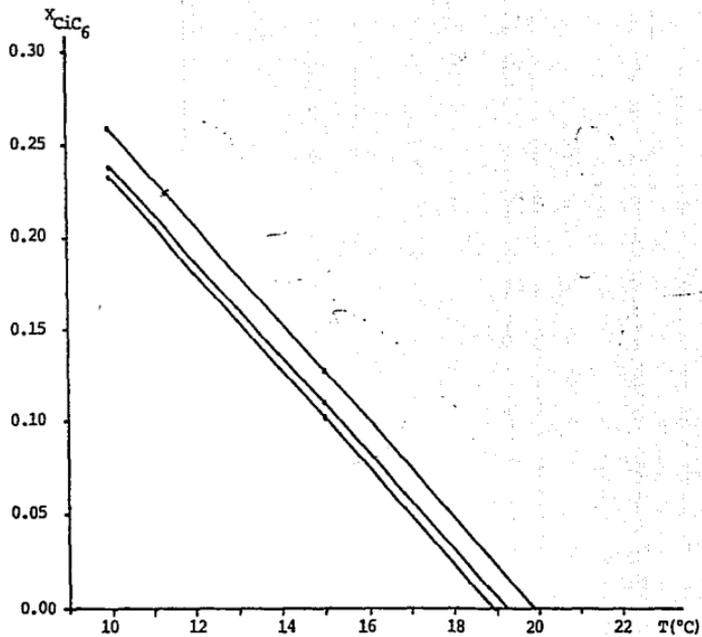


G₄

Diagrama de fases para el sistema G₄ + n-C₁₀ + CiC₆ a dos temperaturas 10°C (O) y 15°C (Δ). Puntos obtenidos por detección Visual.

n-C₁₀

Fig. 23



Gráfica de concentración máxima de C_6H_6 vs. temperatura (de la figura 23) a concentraciones constantes de C_4 y $n-C_{10}$ a 10 y 15°C.

Fig. 24

el decremento en la concentración de ciclohexano necesaria para pasar a una sola fase es lineal con la temperatura pueden trazarse las rectas que se muestran en la figura 24. La intersección de estas rectas de concentración $G_4/n-C_{10}$ constante con el eje de las abscisas ($X_{\text{cic6}} = 0.0$) representa la temperatura a la cual la binaria $G_4 + n-C_{10}$ presenta un cambio de fases. Utilizando varias concentraciones de la binaria $G_4 + n-C_{10}$ y obteniendo las intersecciones con el eje de abscisas analíticamente, se obtuvieron el conjunto de puntos T-X para la binaria $G_4 + n-C_{10}$ que se muestra en la figura 25. En esta misma figura se incluye la curva de solubilidad T-X reportada en la literatura⁽¹²⁾. La comparación entre ambos diagramas de fase T-X muestra que el diagrama producido a partir de la información de la mezcla ternaria (Fig. 23) es una muy buena aproximación al diagrama real: la TCSS, la concentración a la cual ésta ocurre y la forma de la curva de solubilidad están muy cerca de los valores y forma real. Este resultado permite pensar que cuando se desee obtener el diagrama T-X de una mezcla binaria A+B dada cuya TCSS sea tan elevada que dificulte la medición directa en sus alrededores, es posible obtener una buena aproximación a este diagrama T-X midiendo la curva de coexistencia para una ternaria A+B+C a al menos dos temperaturas.

La mezcla binaria $G_3 + n-C_{15}$ presenta una C_p^E en forma W a 25°C (Fig. 26) cuyo máximo positivo tiene un valor muy elevado⁽¹³⁾; de

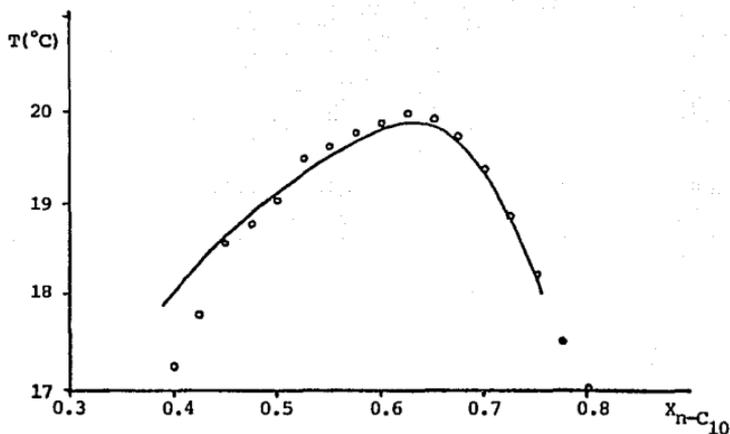


Fig. 25 Curva de solubilidad T-X para el sistema $G_4 + n-C_{10}$. La línea continua es la reportada en [12]; los puntos son los obtenidos de la figura 24 (ver texto) y se tabulan a continuación.

	Máx ClC6		$X_{n-C_{10}}$	T a $X_{ClC6} = 0$ (Fig. 24) (°C)
	10°C	15°C		
1)	0.197	0.061	0.400	17.24
2)	0.210	0.075	0.425	17.78
3)	0.221	0.088	0.450	18.58
4)	0.228	0.098	0.475	18.77
5)	0.235	0.105	0.500	19.04
6)	0.241	0.114	0.525	19.49
7)	0.246	0.118	0.550	19.61
8)	0.250	0.122	0.575	19.77
9)	0.253	0.125	0.600	19.88
10)	0.255	0.127	0.625	19.96
11)	0.256	0.127	0.650	19.92
12)	0.257	0.125	0.675	19.73
13)	0.255	0.119	0.700	19.38
14)	0.252	0.110	0.725	18.87
15)	0.246	0.097	0.750	18.25
16)	0.238	0.080	0.775	17.53
17)	0.225	0.065	0.800	17.03

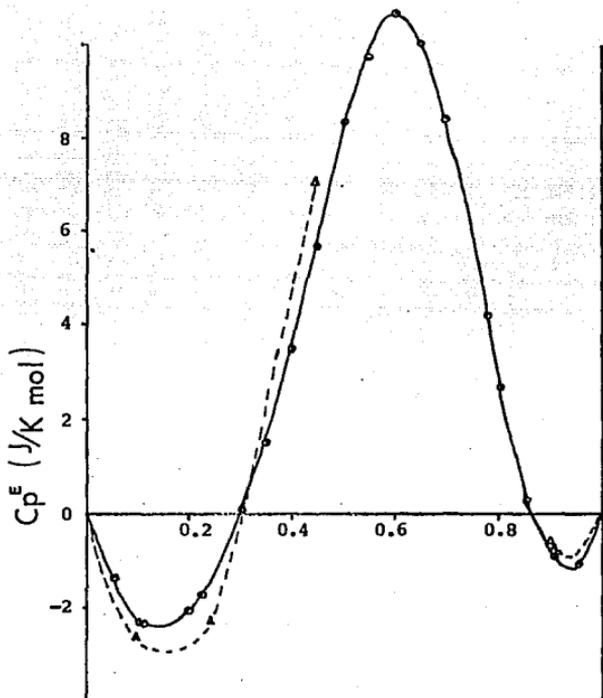


Fig. 26 C_p^E en forma W para los sistemas $G_3 + n-C_{15}$ y $G_3 + n-C_{16}$ a 25°C . Datos de la referencia [13].

hecho, este valor es uno de los más grandes reportados para mezclas que no presentan asociación via puentes de hidrógeno. Esta forma W tan marcada es el resultado de que a 25°C la mezcla $G_3 + n-C_{15}$ se encuentra cerca de su TCSS que en la referencia [12] se reporta localizada a 20.7°C. En la misma figura 26 se muestran los valores de C_p^E a 25°C para algunas concentraciones de la binaria $G_3 + n-C_{16}$ ⁽¹³⁾; para esta mezcla, se encontró separación de fases para $0.90 > X_{C_4} > 0.45$. Este sistema, por tanto, es un buen candidato para formar una mezcla ternaria con ciclohexano y, obtenida la curva de solubilidad, medir C_p^E acercándose a su punto de pliegue. Antes de proceder a determinar la curva de coexistencia de esta mezcla ternaria se procedió a determinar los límites de solubilidad de la binaria $G_3 + n-C_{16}$ a 25°C (base del triángulo). Se encontró, sin embargo, que en contradicción a lo reportado en la referencia [13] a 25°C la binaria $G_3 + n-C_{16}$ es homogénea a toda concentración. Decreciendo la temperatura, se encontró que a 24.8°C la mezcla ya presenta separación de fases. La homogeneidad a toda concentración a 25°C, por otra parte, concuerda con la referencia [14] donde se reportó el volumen de exceso V^E para esta mezcla a través de todo el intervalo de concentración y no se reporta ninguna observación al respecto de separación de fases. La discrepancia entre la referencia [14] (y este trabajo) y la referencia [13] puede deberse a la presencia de agua en la muestra de G_3 utilizada en

la medición de C_p^E ya que se ha comprobado (2b,12) que su presencia desplaza el domo de la curva de solubilidad hacia temperaturas mayores. Sabiendo entonces, que a 25°C la mezcla $G_3 + n\text{-C}_{16} + \text{ClC}_6$ es homogénea a toda concentración, se procedió a determinar su curva de coexistencia a 20°C la cual se muestra en la figura 27.

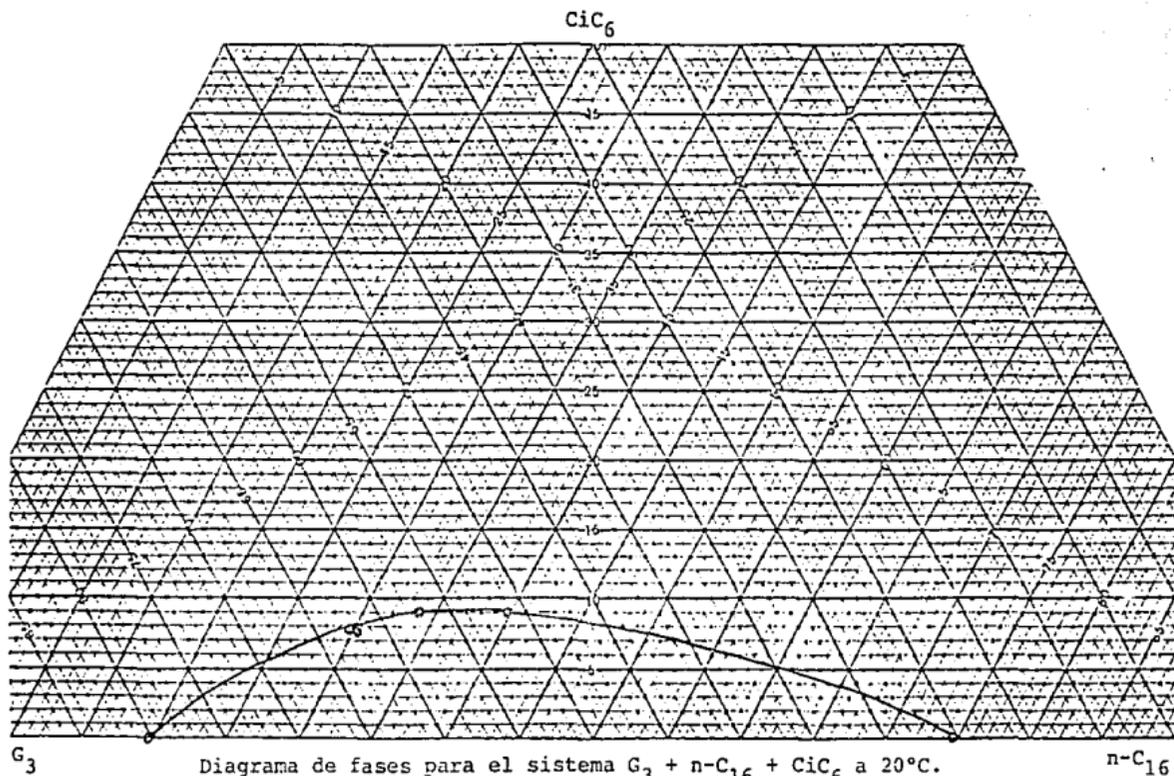


Diagrama de fases para el sistema $G_3 + n-C_{16} + CiC_6$ a $20^\circ C$.
Puntos obtenidos por el método de detección Visual.

Fig. 27

CAPITULO V
CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS A FUTURO

CONCLUSIONES:

1.- El método de titulación con detección visual permite obtener el diagrama de fases completo, no así el método de titulación con detección LASER, el cual es más preciso en la región superior de la curva binodal pero que a concentraciones altas de un componente dentro de la región de dos fases la resolución de este método es inaceptable.

2.- Considerando lo anterior y tomando en cuenta que el tiempo requerido para la determinación del diagrama completo es mayor para el caso de detección vía LASER, se puede decir que para este tipo de sistemas la sofisticación técnica que involucra el uso del LASER es innecesaria.

3.- El efecto de incrementar el tamaño del n-alcano es el de ampliar la zona de inmiscibilidad, es decir aumenta la región de dos fases.

Estas conclusiones son discutidas ampliamente en el Capítulo IV.

SUGERENCIAS:

1.- Con objeto de eliminar, o de reducir de manera significativa el error sistemático involucrado en la técnica de titulación debida al tamaño de la gota, se sugiere el uso de una bureta

automática que permita agregar volúmenes conocidos más pequeños durante la determinación de la curva de coexistencia.

2.- Con objeto de determinar las líneas de unión y el punto de pliegue en los diagramas de fase líquido-líquido de los sistemas ternarios aquí estudiados, se sugiere el uso de un método o técnica analítica (cromatografía), que permita determinar las concentraciones de cada componente en las fases en equilibrio. Con objeto de muestrear eficientemente cada fase se ha diseñado una celda especial cuyas especificaciones se detallan en el Apéndice C.

3.- Una vez conocidos los puntos de pliegue de las mezclas estudiadas aquí, se sugiere realizar las mediciones de las C_p^E para estos sistemas acercándose a dichos puntos. Estas mediciones permitirán comparar la manera en que C_p^E varía acercándose a la TCSS en una mezcla binaria con la forma en que lo hace acercándose al punto de pliegue en una mezcla ternaria.

4.- Una vez determinadas las líneas de unión, se sugiere realizar una correlación de los datos empleando el modelo UNIFAC o algún tipo de ecuación empírica.

APENDICE A
ESPECIFICACIONES DEL EQUIPO EMPLEADO

1) Control de Temperatura:

Marca Haake, Tipo NK22, de 1500 VA, No 73205

2) Termómetro de Cuarzo:

Marca Hewlett-Packard, Modelo 2801A. Se utilizó para las mediciones la punta # 2, con una resolución de ± 0.001 .

3) Celda de vidrio:

Celda con camisa para controlar la temperatura, de aproximadamente 10cc. de capacidad, con boca esmerilada de 14/23. (Ver Fig. 11).

4) Agitador Magnético:

Marca Cole-Parmer, Modelo 4802-00, 115V a 60 Hz.

5) LASER: (Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation)

Marca Uniphase, Modelo Series 1300 He-Ne Lasers (1103P)

Número de Serie 581882, Clase IIIa, de 4mW de Potencia.

Fuente de Poder; Modelo 1201-1, 115V, 0.12 Amp.

6) Receptor (Fotómetro):

Marca Spectra-Physics 404, Modelo 385.

Número de Serie 20282 2425.

7) Fuente de Luz:

Marca Me Opta, Modelo 59601, de 60W, (Praga, Checoslovaquia).

8) Balanza:

Marca Mettler (Suiza), Modelo PM 400; 100-120V: T125mA, Se empleó en las mediciones con una sensibilidad de 0.001g.

APENDICE B
TABLAS DE DATOS

La incertidumbre en el cálculo de las fracciones mol (δX) se realizó utilizando las ecuaciones que se reportan al final de este Apéndice. El valor promedio de δX es de 0.004. Este valor fué estimado utilizando las incertidumbres máximas posibles en las variables que determinaron a δX . Estas son: peso de la muestra g ($\delta g = 0.001g$), peso molecular de los compuestos M ($\delta M = 0.01g$), volúmen del componente C añadido V_c ($\delta V_c = 0.02ml$, estimado) y densidad de los componentes puros ρ ($\delta \rho = 0.001g/ml$).

Sistema: Acetonitrilo - Ciclohexano - Etanol a 25°C.

Método de detección: Visual, graficados en la Fig. 15

X_{AcH}	X_{Cic6}	X_{EtOH}
0.044	0.956	0.000 *
0.074	0.808	0.118
0.095	0.861	0.044
0.103	0.720	0.177
0.111	0.717	0.172
0.121	0.729	0.151
0.124	0.674	0.203
0.137	0.650	0.213
0.141	0.628	0.231
0.144	0.633	0.223
0.157	0.589	0.254
0.168	0.574	0.258
0.189	0.530	0.281
0.208	0.490	0.302
0.216	0.462	0.322
0.228	0.452	0.320
0.241	0.429	0.330
0.252	0.404	0.344

Cont.

X_{AcN}	X_{Cic6}	X_{EtOH}
0.265	0.383	0.352
0.269	0.371	0.360
0.281	0.358	0.362
0.305	0.320	0.375
0.337	0.285	0.378
0.371	0.256	0.373
0.379	0.251	0.370
0.401	0.234	0.365
0.421	0.218	0.361
0.428	0.212	0.360
0.459	0.194	0.347
0.474	0.188	0.338
0.490	0.178	0.332
0.508	0.169	0.323
0.529	0.159	0.312
0.538	0.159	0.303
0.626	0.130	0.244
0.629	0.125	0.246
0.672	0.118	0.210
0.727	0.103	0.170
0.816	0.082	0.102
0.888	0.079	0.033
0.940	0.060	0.000

* de la referencia [11].

Sistema: Acetonitrilo - Ciclohexano - Etanol a 25°C

Método de detección: LASER; graficados en la Fig. 16

X_{AcN}	X_{Cic6}	X_{EtOH}
0.184	0.536	0.280
0.189	0.538	0.274
0.234	0.434	0.332
0.291	0.339	0.370
0.311	0.319	0.370
0.316	0.309	0.375
0.329	0.299	0.372
0.340	0.283	0.377

Cont.

X_{AcH}	X_{C16}	X_{EtOH}
0.344	0.283	0.373
0.364	0.267	0.369
0.378	0.248	0.374
0.391	0.243	0.366
0.412	0.224	0.365
0.433	0.214	0.353
0.442	0.203	0.355
0.477	0.185	0.338
0.495	0.180	0.325
0.580	0.150	0.270
0.650	0.127	0.223
0.752	0.105	0.144

Sistema: Tetraglima - Tetradecano - Ciclohexano a 25°C

Método de detección: Visual; graficados en la Fig. 18

X_{G4}	X_{C14}	X_{C16}
0.157	0.843	0.000
0.141	0.760	0.099
0.145	0.757	0.098
0.193	0.538	0.269
0.199	0.517	0.284
0.248	0.443	0.308
0.250	0.445	0.305
0.293	0.393	0.314
0.298	0.393	0.309
0.315	0.381	0.304
0.326	0.365	0.309
0.335	0.363	0.302
0.355	0.347	0.298
0.368	0.338	0.294
0.402	0.311	0.287
0.404	0.316	0.280
0.443	0.282	0.275
0.448	0.281	0.271
0.503	0.243	0.254
0.510	0.238	0.252
0.567	0.209	0.224
0.587	0.197	0.216

Cont.

X_{G4}	X_{C14}	X_{C1C6}
0.660	0.169	0.171
0.749	0.140	0.111
0.870	0.130	0.000

Sistema: Tetraglima - Tetradecano - Ciclohexano a 25°C

Método de detección: LASER; graficados en la Fig. 19

X_{G4}	X_{C14}	X_{C1C6}
0.157	0.843	0.000
0.194	0.541	0.265
0.251	0.447	0.302
0.298	0.399	0.303
0.299	0.394	0.307
0.332	0.370	0.298
0.356	0.348	0.296
0.447	0.284	0.269
0.512	0.247	0.241
0.573	0.212	0.216
0.678	0.174	0.148

Sistema: Tetraglima - Dodecano - Ciclohexano a 25°C.

Método de detección: Visual; graficados en la Fig. 21

X_{G4}	X_{C12}	X_{C1C6}
0.163	0.837	0.000
0.240	0.663	0.097
0.287	0.586	0.127
0.314	0.551	0.135
0.334	0.531	0.135
0.335	0.528	0.137
0.359	0.506	0.135
0.379	0.485	0.136

Cont.

X_{C_4}	$X_{C_{12}}$	$X_{C_{16}}$
0.393	0.477	0.130
0.418	0.454	0.129
0.459	0.420	0.121
0.519	0.376	0.105
0.584	0.332	0.083
0.705	0.269	0.026
0.763	0.237	0.000

Sistema: Tetraglima - Decano - Ciclohexano a 10°C.

Método de detección: Visual; graficados en la Fig. 23

X_{C_4}	$X_{C_{10}}$	$X_{C_{16}}$
0.177	0.823	0.000 *
0.564	0.285	0.151
0.472	0.329	0.199
0.410	0.364	0.226
0.355	0.406	0.239
0.316	0.434	0.250
0.286	0.459	0.255
0.261	0.481	0.258
0.239	0.502	0.259
0.685	0.315	0.000 *

* de la referencia [2b].

Sistema: Tetraglima - Decano - Ciclohexano a 15°C

Método de detección: Visual; graficados en la Fig. 23

X_{C_4}	$X_{C_{10}}$	$X_{C_{16}}$
0.113	0.887	0.000 *
0.267	0.614	0.119
0.316	0.555	0.129
0.406	0.478	0.116

Cont.

X_{C_4}	$X_{C_{10}}$	$X_{C_{16}}$
0.753	0.247	0.000

▪ de la referencia [2b].

Sistema: Triglina - Hexadecano - Ciclohexano a 20°C

Método de detección: Visual; graficados en la Fig. 27

X_{C_3}	$X_{C_{16}}$	$X_{C_{16}}$
0.253	0.747	0.000
0.513	0.399	0.088
0.574	0.337	0.089
0.621	0.302	0.077
0.623	0.299	0.078
0.803	0.197	0.000

ECUACIONES EMPLEADAS:

Binario: $X_i = n_i/n_T$; $X_j = 1 - X_i$; $n_i = g_i/M_i$

Ternario: $X_k = 1 - X_i - X_j$

Incertidumbre:

a) En división: $Z = X/Y$

$$Z = Z_0 \pm \delta Z = (X_0/Y_0) \pm ((X_0 \delta Y + Y_0 \delta X)/Y_0^2)$$

b) En suma: $Z = X+Y$ donde $X = X_0 \pm \delta X$; $Y = Y_0 \pm \delta Y$

$$Z = Z_0 \pm \delta Z = (X_0 + Y_0) \pm (\delta X + \delta Y)$$

Primero se calculó el número de moles n_i y después se calcularon las fracciones mol X_i empleando las incertidumbres para la suma y la división de manera conjunta. El valor promedio de la incertidumbre en las fracciones mol calculadas es de $\delta X = \pm 0.004$.

APENDICE C
CELDA PARA EL MUESTREO DE FASES EN EQUILIBRIO

Para el diseño de una celda que permita el muestreo de las fases en equilibrio y con ello la determinación de sus concentraciones (líneas de unión) es necesario considerar las características que dicha celda debe tener: a) permitir la observación de la formación de las fases, b) permitir la extracción de una muestra

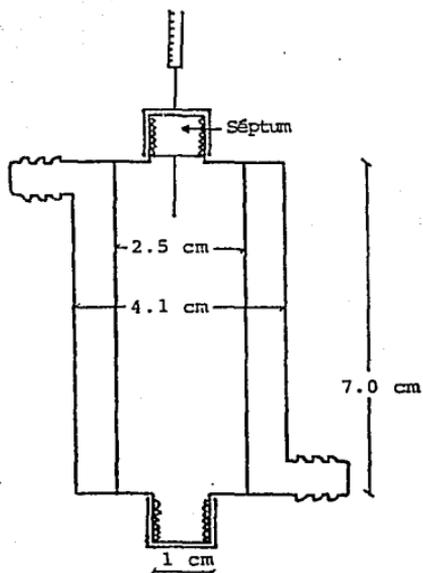


Fig. 28 Celda para el muestreo de fases en equilibrio.

pequeña de cada fase sin alterar, en lo posible, el equilibrio, c) tener un volumen total y geometría que facilite su manejo y su limpieza, y d) permitir el uso de pastillas de agitación, séptums de goma y jeringas estándar. La figura 28 muestra el diseño final de la celda que cumple con las características antes descritas.

**ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

REFERENCIAS

1. Trejo L.M., Costas M. y Patterson D., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **87**, 3001, (1991).
2. a) Saint-Victor M.E. y Patterson D. *Fluid Phase Equil.*, **35**, 237 (1987); b) Allende, A. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Química, U.N.A.M. (1991); c) Rubio R.G., Cáceres M., Masegosa R.M., Andreoli-Ball L., Costas M., Patterson D. *Ber Bunsenges. Phys. Chem*, **93**, 48 (1989); d) Rubio R.G., Cáceres M., Masegosa R.M., Andreoli-Ball L., Costas M., Patterson D. *Ber Bunsenges. Phys. Chem*, **93**, 882 (1989).
3. Sørensen, J.M. & Arlt, W. DECHEMA, Chemistry Data Series Vol. V Part 2 *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection* (Ternary Systems), (1980).
4. Treybal, R.E. *Extracción en Fase Líquida.*, 1ra Ed. en español de la segunda en inglés, U.T.E.H.A. 6-50, (1968).
5. Adler, L. *Liquid-Liquid Extraction*. 2da Ed., Elsevier Publishing Company, (1959).
6. Renon, H. & Prausnitz, J. M. "Liquid-Liquid and Vapor-Liquid Equilibria for Binary and Ternary Systems". I & E.C. Process Design and Development. Vol 7, No 2, 220, (1968).
7. Mariscal P., *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Química, U.N.A.M. (1991)
8. Vogel A.I., *A Textbook of Practical Organic Chemistry*, 3ra Ed., Logman, N.Y. (1972).
9. Perrin D.D., Amarengo L.F. y Perrin R.D., *Purification of Laboratory Chemicals*, 2da Ed., Pergamon Press Ltd (1980).

10. Weissberger, *Techniques of Chemistry*, Vol I. *Physical Methods of Chemistry*, Ed. John Wiley & Sons. N.Y. U.S.A. 256, (1970).
- 11) Nagata, I., *Fluid Phase Equilibria*, 26, 59, (1986).
- 12) Moya, L.M., *Tesis de Licenciatura*, Facultad de Química, U.N.A.M. (1991)
- 13) Trejo, L.M., Costas, M. y Patterson, D. *International Data Series*, Series A. 1, 42, (1991).
- 14) Treszczanowicz T, Benson, G.C. y Lu, B.C.Y., *Thermochemical Acta*, 168, 95, (1990).