



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE M.

ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
ZÁRAGOZA

18
2ej.

**ESTUDIO TERMODINAMICO DEL EQUILIBRIO
LIQUIDO - VAPOR ISOTERMICO PARA
SISTEMAS BINARIOS
(HIDROCARBURO AROMATICO * SOLFOLANO)**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

T E S I S

**PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A

ESTEBAN MINOR PEREZ

**DIRECTOR DE TESIS
DR. ARTURO TREJO RODRIGUEZ**

MEXICO, D. F.

SEPTIEMBRE/1992



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

CONTENIDO

	Pag.
Nomenclatura	
Indice de Tablas	
Indice de Figuras	
Resumen	
Introducción	1

Capítulo 1

Relaciones Termodinámicas	4
1.1 Criterios de equilibrio entre fases	5
1.2 Regla de las fases	6
1.3 Fugacidad y coeficiente de fugacidad	7
1.4 Actividad y coeficiente de actividad	9
1.5 Ecuación de Gibbs-Duhem	10
1.6 Propiedades molares parciales	12
1.7 Propiedades de exceso	15

Capítulo 2

Pruebas y métodos de consistencia termodinámica	20
2.1 Prueba diferencial	21
2.2 Prueba integral	22
2.3 Comparación de la composición de la fase vapor y de las presiones totales	23

Capítulo 3

Métodos o técnicas experimentales

3.1 Método de circulación	26
3.2 Partes básicas que componen un ebulómetro	28
3.3 Descripción del ebulómetro y equipo auxiliar	30
3.4 Técnica de medición experimental de presiones de vapor de sustancias puras por el método de ebulometría en el intervalo de 666.61-159986.84 Pa.	35
3.5 Técnica de medición experimental isotérmica para mezclas binarias por el método de ebulometría en el intervalo de 666.61-159986.84 Pa.	37
3.6 Pureza de las sustancias utilizadas	38

Capítulo 4

Análisis de los resultados del equilibrio líquido-vapor

4.1 Sustancias puras (tolueno, benceno)	40
4.2 Mezclas binarias	55
A).- Benceno + Sulfolano a 343.15 y 353.15 K	
B).- Tolueno + Sulfolano a 353.15, 363.15 y 373.15 K	
C).- p-xileno + Sulfolano a 353.15, 363.15 y 373.15 K	

Capítulo 5

Determinación de los volúmenes de exceso

5.1 Densímetro	153
5.2 Determinación de los volúmenes de exceso	153
A).- Benceno + Sulfolano a 308.15 K	155
B).- Tolueno + Sulfolano a 308.15 K	157
C).- p-xileno + Sulfolano a 308.15 K	159
Conclusiones	161
Bibliografía	163
Apéndice I "Resultados".	168

Apéndice II "Presión y su medición".	192
Apéndice III " Método de Barker".	196
Apéndice IV " Modelos de solución".	206

NOMENCLATURA

G : Energía libre de Gibbs
 R : Constante universal de los gases
 T : temperatura, K
 F : Grados de libertad
 Ph : Fases
 C : Número de componentes
 S : Entropía
 V : Volumen
 P : Presión total
 f_i : Fugacidad del componente i puro
 ϕ_i : Coeficiente de fugacidad del componente i puro
 \hat{f}_i : Fugacidad del componente i en la mezcla
 $\hat{\phi}_i$: Coeficiente de fugacidad del componente i en la mezcla
 G^0 : Energía libre de Gibbs estandar
 f_i^{OL} : Fugacidad del componente i en la fase líquida en el estado estandar
 a_i : Actividad del componente i en la solución
 γ_i : Coeficiente de actividad del componente i en la solución
 x_i : Fracción molar del componente i en la fase líquida
 y_i : Fracción molar del componente i en la fase vapor
 p_i : Presión parcial del componente i
 M : Propiedad molar total
 \bar{M}_i : Propiedad molar parcial del componente i
 n : Número de moles totales
 n_i : Número de moles del componente i
 G^E : Energía libre de exceso de Gibbs
 \bar{G}_i^E : Energía libre de exceso molar parcial del componente i
 H^E : Entalpía de exceso
 V^E : Volumen de exceso
 ΔH_m : Entalpía de mezcla
 ΔV_m : Volumen de mezcla
 M^E : Propiedad molar total de exceso

P^{SAT} : Presión de saturación
 ϕ_i^{SAT} : Coeficiente de fugacidad del componente i en la saturación
 A, B, C : Constantes de la ecuación de Antoine
 T_b : Temperatura normal de ebullición
 g : Valor local de la aceleración de la caída libre
 g_n : Valor estandar de la aceleración de la caída libre
 t : Temperatura , K
 h : Altura
 B_{ij} : Coeficiente virial
 m : Masa o peso
 PM : Masa molecular relativa
 P_i^o : Presión de vapor del componente i

LETRAS GRIEGAS

σ : Desviación estandar
 ρ : Densidad
 η : índice de refracción
 Σ : Sumatoria
 Δ : Diferencia
 β : Coeficiente de expansión térmica del Hg
 α : Coeficiente de expansión de la escala del catetómetro.

INDICE DE TABLAS

- Tabla 1 Comparación de la pureza de las sustancias empleadas
- Tabla 2 Comparación de índice de refracción y densidad
- Tabla 3 Datos experimentales de presión de vapor de benceno
- Tabla 4 Datos experimentales de presión de vapor de Tolueno.
- Tabla 5 Curva de calibración de índice de refracción Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados, para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- Tabla 6 Curva de calibración de densidad Vs composición ajustada por el método de mínimos cuadrados, para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- Tabla 7 Curva de calibración de densidad Vs composición ajustada por el método de mínimos cuadrados para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- Tabla 8 Curva de calibración de densidad Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- Tabla 9 Parámetros de los componentes puros para el cálculo de volúmenes molares y segundo coeficiente virial.
- Tabla 10 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema : (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K
- Tabla 11 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de la expansión inversa de Redlich-Kister para el sistema : (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K.
- Tabla 12 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema : (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.

- Tabla 13 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de la expansión inversa de Redlich-Kister para el sistema :
(x_1)Benceno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K.
- Tabla 14 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K.
- Tabla 15 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de Polinomios Ortogonales para el sistema :
(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K.
- Tabla 16 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 363.15 K.
- Tabla 17 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de Polinomios Ortogonales para el sistema :
(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 363.15 K.
- Tabla 18 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 373.15 K.
- Tabla 19 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de Polinomios Ortogonales para el sistema :
(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 373.15 K.
- Tabla 20 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K.
- Tabla 21 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de Polinomios Ortogonales para el sistema :
(x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K.
- Tabla 22 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :

- (x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 363.15 K.
- Tabla 23 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de Polinomios Ortogonales para el sistema :
- (x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 363.15 K.
- Tabla 24 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
- (x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 373.15 K.
- Tabla 25 Coeficientes de actividad y energía libre de Gibbs de exceso utilizando el modelo de Polinomios Ortogonales para el sistema :
- (x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 373.15 K.
- Tabla 26 Volúmenes de exceso experimental y calculado del sistema (x_1)Benceno + ($1-x_1$)Sulfolano a 308.15 K.
- Tabla 27 Volúmenes de exceso experimental y calculado del sistema (x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 308.15 K.
- Tabla 28 Volúmenes de exceso experimental y calculado del sistema (x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 308.15 K.

INDICE DE FIGURAS

- Fig. 1.1 Principales tipos de equilibrio líquido-vapor.
- Fig. 2.1 Prueba diferencial del logaritmo del coeficiente de actividad Vs composición.
- Fig. 2.2 Prueba integral, aplicando el criterio de Herington.
- Fig. 3.1 Principio de operación del método ebullométrico.
- Fig. 3.2 Descripción de las partes que componen el ebullómetro
- Fig. 3.3 Criterio empleado para el número de gotas condensadas de la fase vapor.
- Fig. 3.4 Descripción del equipo auxiliar integrado al ebullómetro.
- Fig. 4.1 Datos experimentales de presión de vapor Vs Temperatura de la sustancia benceno.
- Fig. 4.2 Presiones residuales ΔP ($P_{exp}-P_{cal}$) Vs Temperatura de los valores experimentales de benceno.
- Fig. 4.3 Datos experimentales de presión de vapor Vs Temperatura de la sustancia tolueno.
- Fig. 4.4 Presiones residuales ΔP ($P_{exp}-P_{cal}$) Vs Temperatura de los valores experimentales de Tolueno.
- Fig. 4.5 Presiones residuales ΔP ($P_{cal}-P_{lit}$) Vs Temperatura para el tolueno.
- Fig. 4.6 Curva de calibración de índice de refracción Vs. composición del sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K
- Fig. 4.7 Curva de calibración de densidad Vs composición del sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- Fig. 4.8 Curva de calibración de densidad Vs composición del sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- Fig. 4.9 Curva de calibración de densidad Vs composición del sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.

- Fig. 4.10 Datos experimentales $P-x$ para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano.
- Fig. 4.11 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K.
- Fig. 4.12 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- Fig. 4.13 Datos experimentales $y-x$ para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K.
- Fig. 4.14 Datos experimentales $y-x$ para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K
- fig. 4.15 Datos experimentales $P-x$ para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano.
- fig. 4.16 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.17 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.18 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K.
- fig. 4.19 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.20 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.21 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K.
- fig. 4.22 Datos experimentales $P-x$ para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano.
- fig. 4.23 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.24 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.25 Datos experimentales $P-x-y$ para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K.
- fig. 4.26 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.

- fig. 4.27 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.28 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K.
- Fig. 4.29 Diagrama de flujo del método de Barker.
- fig. 4.30 Diagrama de flujo simplificado para el modulo de los modelos de solución.
- fig. 4.31 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K.
- fig. 4.32 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K.
- fig. 4.33 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.34 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.35 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker para los sistemas de (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano.
- fig. 4.36 ΔP Vs. composición para el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K. Utilizando el método de Barker.
- fig. 4.37 ΔP Vs composición para el sistema (x_1) Benceno +

(1-x₁)Sulfolano a 353.15 K Utilizando el método de Barker.

- fig. 4.38 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.39 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.40 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.41 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.42 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.
- fig. 4.43 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.
- fig. 4.44 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund para los sistema

(x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano.

- fig. 4.45 ΔP Vs. composición para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K. Utilizando el método de Fredenslund.
- fig. 4.46 ΔP Vs. composición para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K. Utilizando el método de Fredenslund.
- fig. 4.47 ΔP Vs. composición para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K. Utilizando el método de Fredenslund.
- fig. 4.48 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.49 Curva de la energía libre de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K.
- fig. 4.50 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de Wilson con dos parámetros para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.51 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de Wilson con dos parámetros para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K.
- fig. 4.52 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K.
- fig. 4.53 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada

por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K.

- fig. 4.54 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso para los sistemas (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano.
- fig. 4.55 ΔP Vs. composición para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15 K. Utilizando el método de Fredenslund.
- fig. 4.56 ΔP Vs. composición para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K. Utilizando el método de Barker.
- fig. 4.57 ΔP Vs. composición para el sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K Utilizando el método de Fredenslund.
- fig. 4.58 Energía libre de Gibbs de exceso a la composición de 0.5 en función de la temperatura para los tres sistemas.
- fig 4.59 Volumen de exceso Vs composición del sistema (x_1) benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- fig 4.60 Volumen de exceso Vs composición del sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.
- fig 4.61 Volumen de exceso Vs composición del sistema (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K.

RESUMEN

El presente trabajo trata del estudio termodinámico del equilibrio líquido-vapor isotérmico para sistemas binarios del tipo hidrocarburo aromático + disolvente polar, de manera experimental. El Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo cuenta con equipo experimental para determinar el equilibrio líquido-vapor, el aparato empleado en este trabajo es un ebulómetro cuyo principio se basa en el método dinámico o de circulación, en el cual se presenta el ciclo de ebullición-condensación-mezclado-ebullición.

Para establecer la exactitud de los resultados y por ende la confiabilidad de la técnica empleada, fué necesario determinar el equilibrio líquido-vapor de sustancias puras de manera experimental el cual se comparó con la literatura en un intervalo de 313.81-374.84 K y 8144-78041 Pa para el Tolueno y de 310.67-345.12 K y 22040-78405 Pa para el Benceno. Dada las características del aparato las mediciones se obtienen a presiones moderadas (1 a 200 KPa).

Los resultados de presión de vapor se ajustaron a la ecuación de Antoine y se compararon con los de la literatura, obteniéndose una confiabilidad adecuada de los resultados. Posteriormente se estudio el equilibrio líquido - vapor de sistemas binarios, obteniéndose datos de presión, temperatura, composición de la fase líquida y composición de la fase vapor ($P-T-x-y$) del sistema (x_1)benceno - ($1-x_1$)sulfolano a 343.15 K y 353.15 K, (x_1)p-xileno - ($1-x_1$) sulfolano a 353.15 , 363.15 y 373.15 K y (x_1)Tolueno - ($1-x_1$)sulfolano a 353.15, 363.15 y 373.15 K, en todo el intervalo de composición. Los datos experimentales $P-T-x$ obtenidos son

suficientes para definir el sistema termodinamicamente y la información extra experimental Y se utiliza para probar la consistencia termodinámica de los datos mediante el uso de la ecuación de Gibbs-Duhem.

Con los datos P-T-x y el método de Barker fue posible obtener la composición de la fase vapor, lo cual nos permite probar la consistencia termodinámica de los datos al comparar las composiciones en la fase vapor, Y_{exp} y Y_{cal} para los sistemas que se estudiaron en éste trabajo en los cuales los componentes puros difieren grandemente en presiones de vapor. Los datos experimentales cumplen con el criterio de confiabilidad propuesto por Fredenslund et.al. que considera que la desviación absoluta promedio de $Y_{exp} - Y_{cal}$ debe ser menor de 0.01. Así también se comparó la calidad del ajuste en presión.

Como el comportamiento de las mezclas que se estudiaron en este trabajo se desvian bastante del ideal por lo cual se realizaron correcciones de la fase vapor por medio de la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente virial así también la no idealidad de la fase líquida por medio del cálculo de los coeficientes de actividad a partir de los modelos de solución como son : Wilson, Van Laar, NRTL, Polinomios Ortogonales(Legendre). Esto permitió obtener la energía libre de exceso para cada sistema a las diferentes temperaturas de estudio.

Como parte integral de este trabajo se obtuvieron los volúmenes de exceso de las mezclas estudiadas, ya que se disponía de las densidades de estas, en todo el intervalo de concentración, a 308.15 K.

INTRODUCCION

Muchos de los procesos en la industria petroquímica implican la separación de diferentes componentes que forman una corriente de alimentación, esta separación puede realizarse con base en las diferencias en propiedades físicas y/o químicas de los componentes que constituyen la mezcla, ya que entre mayor sea la diferencia en propiedades entre los componentes, más fácil procederá la separación. Dentro de las operaciones de separación encontramos, destilación, extracción, absorción, etc. En las operaciones donde existe equilibrio de fases, la termodinámica es la herramienta adecuada para estudiar este tipo de sistemas. Aquella separación en la que la diferencia de propiedad a explotar es el punto de ebullición o volatilidad relativa, se denomina destilación.

Existe dentro de la industria una gran cantidad de disolventes físicos y/o químicos que se emplean para la extracción de sustancias que son de interés industrial. El Instituto Mexicano del Petróleo ha estado realizando durante los últimos once años un estudio sistemático de disolventes físicos, químicos y mezclas de los mismos cuyo objetivo es contar con datos experimentales que sirvan como base para el análisis termodinámico de procesos de separación que permitan obtener una mayor eficiencia.

El Sulfolano o Sulfona de Tetrametileno es un disolvente físico, que se emplea para la recuperación de compuestos aromáticos presentes en el producto de la reformación de naftas, por medio de la extracción en la planta del complejo Petroquímico la "Cangrejera" en el estado de Veracruz.

El Sulfolano es un disolvente polar que presenta varias propiedades físico-químicas adecuadas para favorecer la separación de aromáticos mediante un proceso de extracción líquido-líquido

como son :

- 1).- Alta selectividad por los compuestos aromáticos;
- 2).- Punto de Fusión bajo, es sólido a temperatura ambiente;
- 3).- Es miscible en todas proporciones con aromáticos;
- 4).- Es inmisible con hidrocarburos no aromáticos;
- 5).- Baja presión de vapor; punto de ebullición elevado;
- 6).- Estable térmica y químicamente;
- 7).- No tóxico; y
- 8).- Es más denso que los hidrocarburos.

Por lo anterior es de amplio uso en México y en otras partes del mundo para la extracción de aromáticos como son Benceno, Tolueno y Xilenos los cuales proporcionan la materia prima para la producción de estireno, poliestireno, poliuretano, plastificantes, poliéster, resinas, etc.³⁵

El sulfolano es empleado para la separación de hidrocarburos aromáticos que están mezclados con hidrocarburos lineales ya que estos últimos no pueden separarse por destilación como consecuencia de que los componentes de la mezcla poseen puntos de ebullición muy similares entre si. Una vez que ha sido utilizado para la extracción de aromáticos puede ser regenerado por destilación y volverse a utilizar.

Por lo anteriormente expuesto es de gran interés el estudio de los equilibrios líquido-vapor y líquido-líquido de este tipo de sistemas. Además de que existe muy poca información de las propiedades del Sulfolano así como de sus mezclas con hidrocarburos aromáticos, por lo tanto, en este trabajo se realizó un estudio teórico-experimental de este tipo de sistemas, a las temperaturas de 343.15, 353.15, 363.15 y 373.15 K.

Los aparatos que miden el equilibrio líquido-vapor siguen diferentes metodologías y básicamente se dividen en métodos dinámicos y métodos estáticos. Para obtener los datos experimentales de P-T-x-y en el estudio del equilibrio líquido-vapor se sigue una metodología determinada.

En este trabajo se utilizó un ebuliómetro cuyo funcionamiento se basa en el método dinámico y con el se obtuvieron los datos P-T y P-T-x-y.

CAPITULO 1

RELACIONES TERMODINAMICAS

Las relaciones fundamentales de la termodinámica clásica son la herramienta para explicar el equilibrio de fases, estas relaciones fundamentales enlazan cantidades no medibles dada su abstracción teórica, con cantidades fácilmente medibles como son la temperatura (T), presión (P) y composición (x). Las cantidades como la energía interna (U), energía libre de Gibbs (G), fugacidad y potencial químico son propiedades que se pueden obtener de propiedades medibles.

El tema de tesis esta relacionado con el estudio experimental del equilibrio líquido-vapor y algunos de los principales tipos se muestran en la fig. 1.1 y son los siguientes :

- I.- Sistemas que tienen puntos de ebullición intermedia entre las sustancias puras (incluyendo la ley de Raoult).
- II.- Sistemas que tienen un azeótropo de ebullición mínima.
- III.- Sistemas que tienen un azeótropo de ebullición máxima.
- IV.- Sistemas que tienen fases líquidas inmiscibles.
- V.- Sistemasa que tienen fases líquidas parcialmente inmiscibles.

el tipo I es aquel para el cual todas las composiciones tienen puntos de ebullición entre estas sustancias puras, el cual incluye sistemas que se ajustan a la ley de Raoult. La condición azeotrópica es aquella en la cual la composición de las fases líquida y vapor es la misma, o para la cual la temperatura de ebullición y composición de vapor son constantes sobre un rango de composición líquida. En un diagrama X-Y, la curva de un sistema azeotrópico atraviesa la línea de 45°. Azeótropos homogéneos son los que se muestran en los tipos II y III. Los tipos IV y V incluyen fases líquidas que son parcialmente miscibles o inmiscibles, respectivamente y exhiben azeotropia heterogénea.

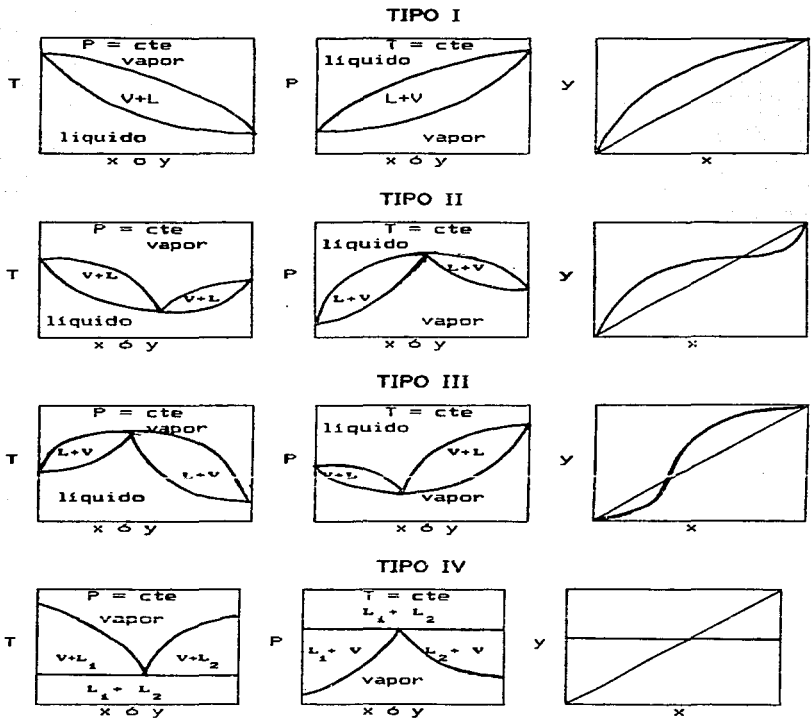


fig. 1.1 Principales tipos d equilibrio líquido-vapor

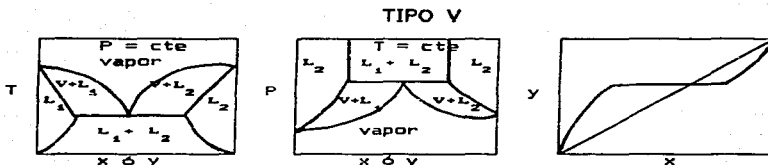


fig. 1.1 Principales tipos de equilibrio líquido-vapor (continuación)

Estos son algunos de los sistemas que más se presentan en la realidad.

1.1 CRITERIOS DE EQUILIBRIO ENTRE FASES

Para que un sistema constituido de varias fases, por ejemplo : líquido-vapor se encuentre en equilibrio termodinámico, es necesario que cumpla ciertos criterios :

Equilibrio Térmico $T^L = T^V$

Equilibrio Mecánico $P^L = P^V$

Equilibrio Químico $\mu^L = \mu^V$

Dado que en este trabajo se estudio el equilibrio líquido - vapor, los superíndices indican, L, fase líquida, v, fase vapor. Un sistema compuesto de dos fases se encuentra en equilibrio termodinámico cuando sus propiedades como temperatura (T), Presión (P), Potencial químico (μ) son las mismas en ambas fases y no cambian después de haber sufrido una perturbación el sistema.

No se consideran sistemas con reacción química o procesos osmóticos.

El estado de una sustancia pura en una fase esta determinada cuando dos de sus propiedades termodinámicas son especificados.

Cuando ocurre la transferencia de masa de una sustancia entre más de dos fases y alcanza el equilibrio, la igualdad de los potenciales quimicos es claramente extendido a todas las fases y todas las sustancias o componentes.

$$\mu_i^L = \mu_i^V = \dots = \mu_i^k \quad i=1,2,\dots,n$$

1.2 REGLA DE FASES

La más simple definición para el número de grados de libertad en un sistema incluye la solución de un conjunto de ecuaciones. Si el problema es uno con n ecuaciones independientes en m variables ($m > n$), entonces el número de grados de libertad F esta dado como:

$$F = m - n$$

Esta fórmula esta basada en la idea de que n ecuaciones independientes pueden usarse para resolver exactamente m variables. Esto es $m-n$ de las variables deben recibir su valor de otros medios antes de que podamos resolver el problema. Cualquiera de los otros medios, son equivalentes a escribir un conjunto adicional de $m-n$ ecuaciones independientes.

Podemos considerar la regla clásica de grados de libertad, la regla de las fases de Gibbs que relaciona el número de fases, Ph , presentes en equilibrio con el número de componentes, C , a

composición específica, temperatura y presión. Las variables gravitacionales y eléctrica y semejantes no son consideradas aquí. La composición esta expresada como C-1 fracción mol o peso por fase, junto con la temperatura y presión, por lo tanto, el número total de variables que definen todas las fases del sistema esta dada por $Ph(C-1)+2$. Puesto que el potencial químico, $\mu_i^{(j)}$ o $G_i^{(j)}$ del componente i es el mismo en la fase j en equilibrio, el número de estas restricciones es $(Ph-1)C$.²⁵

La diferencia entre el número de variables de condición y el número de restricciones de potencial químico es la diferencia o el número de grados de libertad, F , de el sistema, el cual es :

$$F = Ph (C-1) + 2 - (Ph-1)C = C + 2 - Ph$$

$$F = \# \text{ de variables} - \# \text{ de ecuaciones}$$

Este número de grados de libertad es el mínimo número de variables independientes para especificar el sistema.

Esta regla aplica solamente para variables intensivas del sistema y no dice nada de las variables extensivas. Las variables intensivas son aquellas que son independientes de la cantidad de materia tales como T, P, fracción mol y potencial químico. Las variables extensivas son dependientes de la cantidad de materia e incluyen el volumen total, masa total y entalpía total.

1.3 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

Como consecuencia de los cambios en la energía libre de Gibbs en función de la temperatura y presión, tenemos que :

$$G = G(T \text{ y } P)$$

$$dG = \left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P dT + \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T dP$$

$$\left[\frac{\partial G}{\partial T} \right]_P = -S \quad \left[\frac{\partial G}{\partial P} \right]_T = V$$

donde S es la entropía y V el volumen molar, entonces

$$dG = -S dT + V dP$$

Para un gas ideal y a temperatura constante $V = \frac{RT}{P}$

donde T es temperatura, P es presión y R es la constante universal de los gases.

$$dG = V dP = RT d \ln P$$

Para gases que no son ideales, el concepto de fugacidad fue inventado por G.N. Lewis (1901) una pseudopresión, para explicar este tipo de sistemas tanto puros como mezclas, esta es una función termodinámica auxiliar que enlaza el concepto de energía libre de Gibbs con variables medibles y por medio de alguna correlación o ecuación de estado obtenemos esta fugacidad.⁴

$$dG = RT d \ln f$$

Por lo tanto para sustancias puras.

$$f = \theta P$$

donde θ se llama coeficiente de fugacidad y es un factor que permite cuantificar que tanto se desvia el comportamiento del gas objeto de estudio con respecto al comportamiento del gas ideal.

El gas ideal es un caso límite de un gas real en donde se

cumple que :

$$\lim_{P \rightarrow 0} f/P = \lim_{P \rightarrow 0} \phi = 1$$

es decir cuando $\phi = 1$ la $f = P$

Para mezclas de gases que no son ideales tenemos que :

$$dG_i = RT d \ln \hat{f}_i$$

por lo tanto tenemos

$$\hat{f}_i = \hat{\phi}_i y_i P$$

y_i es la fracción molar del componente i en la mezcla de la fase vapor.

Para una mezcla gaseosa ideal se cumple entonces:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \hat{f}_i / y_i P = \lim_{P \rightarrow 0} \hat{\phi}_i = 1$$

Es decir cuando $\hat{\phi}_i = 1$ $\hat{f}_i = y_i P = P_i$

donde P es la presión total y P_i es la presión parcial

1.4 ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Para soluciones reales que se desvian del comportamiento de una solución ideal es necesario introducir el concepto de funciones termodinámicas auxiliares como son la actividad y coeficiente de actividad.

$$G = G^{\circ} + RT \ln f/f^{\circ}$$

donde G° es la energía libre de gibbs estandar, r° , fugacidad en la fase líquida en el estado estandar y f es la fugacidad en la fase líquida. Y para un componente de una mezcla en solución

$$\bar{G}_i = G_i^\circ + R T \ln f_i / r_i^\circ = R T \ln a_i$$

donde

$$a_i = f_i / r_i^\circ$$

a_i = actividad del componente i en la solución.

La actividad de un componente en una solución ideal es igual a la fracción mol :

$$f_i / r_i^\circ = a_i = x_i$$

El factor que dice que tanto se modifica la solución real de la solución ideal es el coeficiente de actividad

$$\gamma_i = a_i / x_i$$

Cuando $\gamma_i = 1$ $a_i = x_i$

$$f_i = a_i r_i^\circ \quad a_i = \gamma_i x_i \quad \text{entonces} \quad f_i = \gamma_i x_i r_i^\circ$$

En el caso límite cuando se tiende a las condiciones ideales

$$\gamma_i = 1 \quad \text{por lo que} \quad f_i = x_i r_i^\circ$$

conocida como la regla de Lewis la cual es de la forma de la ley de Rault $P_i = x_i P_i^\circ$ y en la $P_i = x_i P_i^\circ$ y en la venciad de concentración cero o dilución infinita.

$$\lim_{x_i \rightarrow 0} f_i = \lim_{x_i \rightarrow 0} \gamma_i x_i f_i^0 = \gamma_i f_i^0 = K x_{H,i}$$

el cual es el análogo a la ley de Henry

Cuando se trata de soluciones reales es necesario determinar γ_i a partir de datos de equilibrio experimentales líquido-vapor, o se estiman mediante algún método de contribución de grupos.

1.5 ECUACION DE GIBBS-DUHEM

Esta ecuación es fundamental ya que por medio de ella podemos obtener toda la información termodinámica imaginable con respecto al sistema.

La expresión es la siguiente:

$$\left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,X} dT + \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,X} dP - \sum (x_i d\bar{M}_i) = 0$$

La expresión de Gibbs-Duhem^{35,36} es particularmente útil para mezclas binarias para la parte de consistencia termodinámica, por medio de la cual se establece si los datos experimentales son correctos, así como la obtención de datos de presión parcial, presión total, composición en la fase vapor a partir de datos isotérmicos P-x y relaciones empíricas o semiempíricas de modelos de solución como se explica en el capítulo 2.

Aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem a la energía libre de Gibbs en exceso G^E/RT , se obtiene la siguiente expresión.

$$\left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P,X} dT + \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial P} \right]_{T,X} dP = \sum x_i d\bar{G}_i^E/RT$$

De acuerdo con Gibbs-Helmholtz

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

Además, de acuerdo con la definición de propiedad molar parcial

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad \ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

$$- \frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP = \sum x_i d \ln \gamma_i$$

Como los cambios de H^E y V^E son iguales a la entalpía y el volumen de mezcla, ΔH_m , ΔV_m , respectivamente, entonces.

$$- \frac{\Delta H_m}{RT^2} dT + \frac{\Delta V_m}{RT} dP = \sum x_i d \ln \gamma_i$$

para datos isotérmicos

$$\frac{\Delta V_m}{RT} dP = \sum x_i d \ln \gamma_i$$

Debido a que los cambios de volumen para la mayoría de las soluciones son muy pequeños con respecto a la presión tenemos lo siguiente:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$$

1.6 PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

La relación

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

recibe el nombre de propiedad molar parcial del componente i en solución, esta propiedad proporciona los cambios que sufre una propiedad termodinámica del sistema en solución a la variación del número de moles del componente i en solución a temperatura, presión y n_j constantes. ^{4,25}

Estas propiedades molares parciales pueden tratarse exactamente como si representaran las propiedades molares de los componentes en solución, entonces la propiedad total de la solución a T y P constantes es la siguiente

$$nM = \sum (n_i M_i)$$

$$M = \sum (n_i \bar{M}_i)$$

La relación anterior nos muestra que la propiedad de una solución es el promedio ponderado con las fracciones molares de las propiedades parciales.

Para las propiedades termodinámicas de una fase homogénea que son función de la temperatura, presión y número de moles de un compuesto particular contenido en la fase.

$$nM = M(T, P, n_1, n_2, n_3, \dots)$$

$$d(nM) = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial P} \right]_{T,n} dP + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial T} \right]_{P,n} dT + \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} d n_i$$

puesto que las dos primeras derivadas son a n constantes entonces tenemos.

$$d(nM) = n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,x} dP + n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,x} dT + \sum \bar{M}_i d n_i \quad (1)$$

Como

$$n_i = x_i n$$

$$d n_i = x_i d n + n d x_i$$

$$d(nM) = n dM + M dn$$

sustituyendo en la ecuación (1) obtenemos

$$ndM + Mdn = n \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,X} dP + n \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,X} dT + \sum \bar{M}_i (x_i dn + n dx_i)$$

Como $M = \sum x_i \bar{M}_i$ entonces

$$\left[dM - \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,X} dP - \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,X} dT - \sum \bar{M}_i dx_i \right] n + \left[M - \sum x_i \bar{M}_i \right] dn = 0$$

$$dM = \left[\frac{\partial M}{\partial P} \right]_{T,X} dP + \left[\frac{\partial M}{\partial T} \right]_{P,X} dT + \sum \bar{M}_i dx_i$$

$$dM = \sum x_i d\bar{M}_i + \sum \bar{M}_i dx_i$$

Otra forma de expresar las propiedades molares parciales es :

$$\bar{M}_i = M - \sum_{k=1}^n x_k \left[\frac{\partial M}{\partial x_k} \right]_{T,P,X_j=j, k} \quad (2)$$

La aplicación de la ecuación (2) a una solución binaria que contiene componentes 1 y 2 se obtiene una expresión simple para las propiedades molares parciales. Para este sistema el índice k tiene un valor único, tal que $k = i$, esto es para $i=1$, $k = 2$ entonces :

$$\bar{M}_1 = M - x_2 \left[\frac{\partial M}{\partial x_2} \right]_{T,P,X_j=j=1,2}$$

similarmente para $i = 2, k = 1$

$$\bar{M}_2 = M - x_2 \left[\frac{\partial M}{\partial x_1} \right]_{T,P,x} = 2,1$$

dado que $x_2 + x_1 = 1$ y $dx_2 = -dx_1$ y a T y P constantes, hay solamente una variable independiente, y las dos derivadas parciales deberan ser escritas como una derivada ordinaria.

$$\left[\frac{\partial M}{\partial x_1} \right]_{x_j = 2,1} = \frac{dM}{dx_1} \quad \left[\frac{\partial M}{\partial x_2} \right]_{x_j = 1,2} = -\frac{dM}{dx_1}$$

y las ecuaciones para \bar{M}_1 y \bar{M}_2 quedan de la siguiente manera a T y P constantes.

$$\bar{M}_1 = M + x_2 \frac{dM}{dx_1}$$

$$\bar{M}_2 = M - x_1 \frac{dM}{dx_1}$$

Estas expresiones se emplean para obtener los coeficientes de actividad en función de las propiedades de exceso, en este caso de la energía de Gibbs de exceso.

1.7 PROPIEDADES DE EXCESO

La mayoría de los modelos de solución empleados para explicar las desviaciones de la idealidad de mezclas líquidas se basan en expresar el coeficiente de actividad en función de la composición. Los parámetros que aparecen en estas expresiones son determinados a partir de datos experimentales del coeficiente de actividad o propiedades de mezclas y pueden ser tratados como constantes empíricas o semiempíricas. ^{25,26}

Para el desarrollo de expresiones empíricas o teóricas para los coeficientes de actividad, se parte de las propiedades de exceso de las mezclas en función de la composición, conocidas estas, se determinan los coeficientes de actividad también como función de la composición.

Propiedades de exceso:— Es la cantidad por la cual difiere el cambio real de una propiedad extensiva durante el proceso de mezcla del cambio que ocurriría si la solución fuera ideal.

$$M^{exc} = M - M^{id}$$

Es la diferencia entre la magnitud de la propiedad real y el valor que tiene a las mismas condiciones si esta fuera ideal.

Para una solución ideal la M^E es igual a cero, para soluciones reales podemos tener desviaciones positivas o negativas o una combinación de éstas formando las curvas W o S. Estas desviaciones están relacionadas con el arreglo intermolecular que sufren las moléculas de los componentes puros al realizar mezclas de los mismos.⁹

Las propiedades de exceso para un sistema binario son las siguientes.¹⁰

$$\bar{M}_i^E = \left[\frac{\partial(nM^E)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

$$M^E = \sum x_i \bar{M}_i^E$$

$$\bar{M}_1^E = M^E + x_2 \frac{dM^E}{dx_1}$$

$$\bar{M}_2^E = M^E - x_1 \frac{dM^E}{dx_1}$$

aplicando las expresiones anteriores a la energía libre de exceso tenemos:

$$M_i^E = \frac{G_i^E}{RT} = g$$

$$M_i^E = \frac{G_i^E}{RT} = \ln \gamma_i$$

$$\ln \gamma_i = \frac{\overline{G}_i^E}{RT} = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j}$$

$$\frac{G_1^E}{RT} = \frac{G^E}{RT} + x_2 \frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$

$$\frac{G_2^E}{RT} = \frac{G^E}{RT} - x_1 \frac{d(G^E/RT)}{dx_1}$$

$$\gamma_i = \text{EXP} \left[\frac{\overline{G}_i^E}{RT} \right]$$

$$\gamma_1 = \text{EXP} \left[g + x_2 \frac{d g}{d x_1} \right]$$

$$\gamma_2 = \text{EXP} \left[g - x_1 \frac{d g}{d x_1} \right]$$

Para el equilibrio liquido-vapor de sistemas binarios.

$$f_i^L = f_i^V$$

$$P = \sum Y_i P$$

$$P = \frac{x_1 \gamma_1 f_1^{OL}}{\phi_1} + \frac{x_2 \gamma_2 f_2^{OL}}{\phi_2}$$

Tomando en cuenta la corrección de Poynting (presión sobre el \bar{V} del liquido).

$$f_i^L(T,P) = P^{SAT}(T) \left(\frac{f}{P} \right)_{SAT} \text{EXP} \left[\int_{P^{SAT}}^P \frac{V}{RT} dP \right]$$

en el equilibrio $f_i^L = f_i^{VAP}$ y $\phi_i^{SAT} = f/P$

$$r_i^{OL}(T,P) = P_i^{SAT} \phi_i^{SAT} \text{EXP} \int_{P_i^{SAT}}^P \frac{V_i^L}{RT} dP$$

sustituyendo en la ecuación

$$P = x_1 P_1^{SAT} \frac{\phi_1^{SAT}}{\phi_1} \text{EXP} \left[g + x_2 \frac{d g}{d x_1} + \frac{V_1 (P - P_1^{SAT})}{RT} \right] \\ + x_2 P_2^{SAT} \frac{\phi_2^{SAT}}{\phi_2} \text{EXP} \left[g - x_1 \frac{d g}{d x_1} + \frac{V_2 (P - P_2^{SAT})}{RT} \right]$$

La Energía de Gibbs de exceso se obtiene a partir de modelos de solución empíricos o semiempíricos que son función de la composición. Los parámetros son función de la composición, temperatura y de los datos experimentales. El modelo utilizado sera aquel que represente los datos con la menor desviación posible en composición y/o presión.

Una familia de modelos de solución es la formada por las ecuaciones de Margules (o expansión de Redlich-Kister) así como los modelos de Van Laar, Wilson y NRTL.^{30,45}

Las ecuaciones con un parámetro son capaces de predecir coeficientes de actividad solamente para mezclas de componentes similares, mientras que las ecuaciones de dos parámetros pueden manejar moderadamente mezclas no ideales, los modelos de tres parámetros son mas adecuados para manejar mezclas altamente no ideales. En general el máximo número de parámetros usados es tres ya que más de tres se debe a la incertidumbre de los datos experimentales que pueden ser muy grandes.³

Estos modelos son incluidos en (3) y los valores de las constantes de los modelos son optimizados por medio de una técnica

de regresión de mínimos cuadrados, también se obtienen los coeficientes de actividad.

Dependiendo de la calidad de los datos experimentales y de la complejidad de la mezcla es decir que tan no ideal es el sistema van ha ser las constantes empleadas.

CAPITULO 2

PRUEBAS Y METODOS DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA

Los datos de equilibrio binario liquido-vapor que son frecuentemente reportados, incluyen la composición de la fase líquida como función de la temperatura a presión constante ó a temperatura constante como función de la presión. De acuerdo a la regla de las fases, esta información es suficiente para caracterizar completamente el sistema y usando las herramientas de la termodinámica clásica, la composición de la fase vapor puede ser calculada.

Si los datos experimentales consisten de presión, temperatura y la composición de ambas fases, la información extra experimental se utiliza para probar los datos por su consistencia termodinámica. La mayoría de la información experimental del equilibrio liquido-vapor de sistemas binarios que se obtiene está sujeta a error experimental como consecuencia de las características propias de los sistemas a medir, es decir, la naturaleza química, similitud o diferencia en tamaño molecular, polaridad de los componentes, azeotropía de las mezclas, diferencia de volatilidades, así como del método experimental que se emplee para medir el equilibrio liquido-vapor, de las propiedades físicas que se explotan para determinar de manera indirecta la composición de ambas fases, y de la resolución de los instrumentos de medición. Por lo cual no se puede garantizar "a priori" que los datos obtenidos en el laboratorio sean correctos o no.

Como consecuencia de lo anterior es necesario auxiliarse de una herramienta que permita garantizar que los datos experimentales son correctos haciendo uso de la termodinámica clásica.

Los métodos que generalmente se emplean en la literatura, hacen uso de la ecuación de Gibbs-Duhem para probar la consistencia de datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios.

Estos métodos generalmente se pueden clasificar en las siguientes categorías.

- A).- Prueba de pendientes
- B).- Prueba de áreas

2.1.- Prueba diferencial (prueba de pendientes).

Para la consistencia de los datos a T y P constantes, la prueba requiere que la ecuación de Gibbs-Duhem sea de la forma:

$$x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_2} = 0 \quad (3)$$

La cual consiste en graficar $\log \gamma$ Vs x ^{20,24,28}

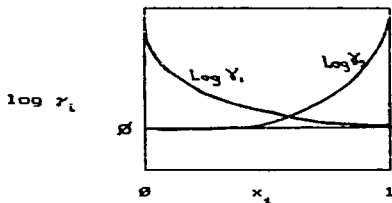


fig. 2.1 Prueba diferencial del logaritmo del coeficiente de actividad Vs composición.

Las cantidades γ y x son el coeficiente de actividad del líquido y la fracción molar en la fase líquida, respectivamente. La aplicación de la ecuación (3) para probar datos binarios a condiciones isotérmicas incluye la suposición de que los efectos de presión en los coeficientes de actividad son insignificantes.

2.2 PRUEBA INTEGRAL (PRUEBA DE AREAS)

Esta prueba integral fué propuesta por Redlich y Kister y también por Herington, a T y P constantes^{24,36,33}

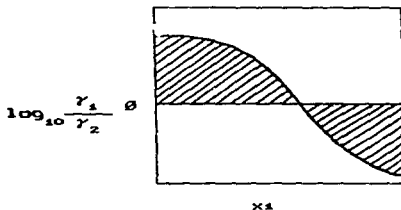


Fig. 2.2 Prueba integral aplicando el criterio de Herington

Para que los datos sean consistentes termodinámicamente, las áreas por encima o por debajo de la línea de $\text{LOG}_{10} \gamma_1 / \gamma_2 = 0$ al graficar $\text{LOG}_{10} \gamma_1 / \gamma_2$ Vs x_1 deberán ser iguales.

Aunque estas dos pruebas son necesarias, no son suficientes para garantizar que los datos son exactos, ya que puede darse que los errores experimentales se cancelen fortuitamente.

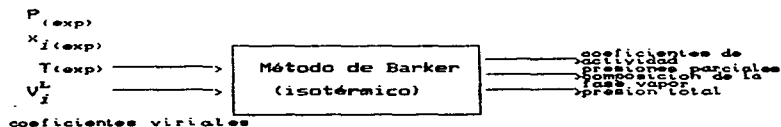
Por lo cual otra herramienta que se utiliza y que es más confiable consiste en calcular las γ 's de los datos P-x ó T-x y compararlos con los valores obtenidos experimentalmente y su diferencia debe ser muy pequeña.

2.3 COMPARACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE VAPOR Y DE LAS PRESIONES TOTALES.

El criterio de confiabilidad propuesto por Fredenslund et. al. considera los datos P-T-x-y consistentes si la desviación absoluta promedio entre $y_{i(\text{exp})} - y_{i(\text{cal})}$ es menor a 0.01. Este es un valor arbitrario y en muchos casos corresponde a un valor razonable.¹⁰

Si las presiones de vapor de los componentes puros difieren grandemente, la fracción molar de la fase vapor del componente más volátil es cercano a la unidad en todo el intervalo de concentración y la desviación $y_{i(\text{exp})} - y_{i(\text{cal})}$ es entonces automáticamente menor que 0.01. En este caso, la condición más importante para la consistencia es la calidad del ajuste a la presión total.

El método que se utiliza para calcular la composición de la fase vapor para datos experimentales P-x isotérmicos es el método de Barker. El método original utiliza la expansión de Redlich-Kister para relacionar los coeficientes de actividad con las fracciones molar en la fase líquida.^{22,3}



Este método es numérico ya que los cálculos son iterativos, suponiendo inicialmente y_1 y y_2 iguales a cero y mediante aproximaciones sucesivas los valores de los parámetros de la expansión de Redlich-Kister son optimizados al utilizar todos los

puntos experimentales de manera que se obtenga que la suma de los cuadrados de las diferencias entre presión total experimental y la presión total calculada es minimizado.

$$\text{MIN } F = \sum (P_{T(\text{exp})} - P_{T(\text{calc})})^2$$

$P_{T(\text{calc})} = f(A, B \text{ y } C)$ las cuales son función de los modelos de solución.

La expansión de Redlich-Kister es la siguiente :

$$G^E/RT = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$$

CAPITULO 3

METODOS O TECNICAS EXPERIMENTALES

3.1.- Método de circulación (ebullometría)

Este método es el más ampliamente utilizado en la medición del equilibrio líquido-vapor. Es conveniente utilizarlo en la región de presiones moderadas (1 a 200 Kpa). La mayoría de las celdas de equilibrio con circulación simple difieren significativamente una a otra en detalles de construcción, aunque todas éstas están basadas en el mismo principio, el cual está mostrado esquemáticamente en la fig. 3.1.

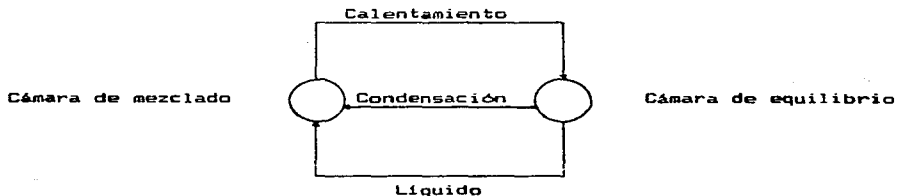


fig. 3.1 Principio de operación del método ebullométrico.

La muestra que está dentro de la cámara de mezclado es continuamente calentada hasta que se formen vapores de la misma, ambas fases (vapor y líquido) pasan a través de un conducto hasta la cámara de equilibrio que se encuentra a una T y P, posteriormente, el vapor que sale de la cámara de equilibrio es condensado y junto con el líquido que sale de la cámara de equilibrio retornan a la cámara de mezclado. Este proceso continúa hasta que el régimen permanente es alcanzado. Por lo tanto es un

método dinámico cuyo principio de operación presenta el ciclo de ebullición-condensación-mezclado-ebullición..

Para estudios donde el método ebuliométrico es aplicado, se tienen las siguientes ventajas:^{11,12}

- El desgasado de la muestra no es necesario
- Se puede medir presión de vapor de componentes puros
- Se pueden medir sistemas binarios y ternarios para obtener datos PT_x o PT_{xy} .
- Los datos son medidos relativamente rápido
- El equipo es sencillo, barato y de fácil manejo
- El tiempo empleado en cada medición es pequeño

Para la determinación directa del equilibrio líquido-vapor con el método ebuliométrico, es necesario tener en cuenta ciertos requisitos básicos como son:

- El vapor no debe condensarse parcialmente.
- El recipiente que contiene al líquido en ebullición no debe estar sobrecalentado, evitando con esto una evaporación total.
- El condensado frío que regresa al recipiente destilador debe mezclarse perfectamente con la porción principal del líquido evitando una evaporación no equilibrada.
- El equipo debe hacer posible la medición exacta del punto de ebullición, el cual depende de la posición del termómetro.
- El tiempo en establecerse el equilibrio deberá ser relativamente corto, dependiendo de las sustancias que se estén midiendo.
- El consumo de sustancia deberá ser la menor cantidad posible.
- La diferencia en volatilidad de los componentes puros no debe ser muy grande.

Esta metodología o técnica fue utilizada en este trabajo para la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor.

3.2 PARTES BASICAS QUE COMPONEN UN EBULLOMETRO

- Sistema para evacuar el ebullómetro.
- Sistema para presurizar el ebullómetro.
- Resistencia eléctrica que sirve como calentador de líquido.
- Bomba Cottrell es un dispositivo que bombea una mezcla de líquido y vapor por efecto de la ebullición a la cámara de equilibrio.
- Cámara de equilibrio en donde se separan la fase líquida y la fase vapor debido a un efecto de expansión y es aquí donde se mide la temperatura del equilibrio líquido-vapor.
- Cámara al vacío que cubre la cámara de equilibrio evitando las pérdidas de calor.
- Cámara de mezclado, en la cual se mezclan tanto el vapor condensado como el líquido que sale de la cámara de equilibrio con el líquido inicial para uniformizar la sustancia.
- Cuenta gotas que permite determinar el flujo de vapor condensado para establecer el régimen permanente, correspondiente al equilibrio termodinámico.
- Condensador para la fase vapor que sale de la cámara de equilibrio.
- Termómetro para leer la temperatura en la cámara de equilibrio.
- Manómetro para determinar la presión de equilibrio.
- Controlador de presión (manostato).
- Trampas de condensación.

3.3 DESCRIPCION DEL EBULLOMETRO Y EQUIPO AUXILIAR

3.3.1.- En la fig. 3.2 se aprecian las partes que componen el ebullómetro del laboratorio de termodinámica y que se empleó en este trabajo.²⁴

- 1.- Resistencia eléctrica con una potencia máxima de 330 watts a 120 Volts (regulado con un "Variac").

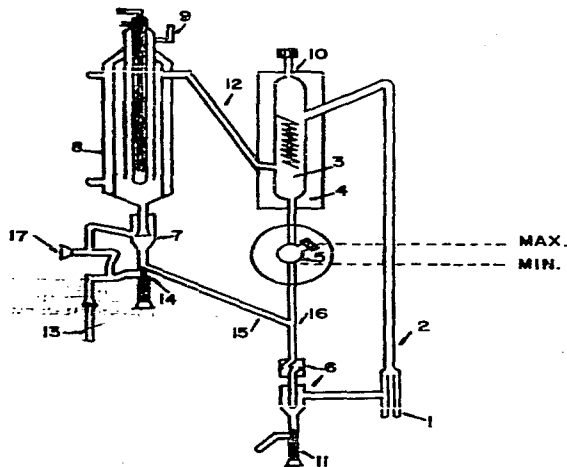


Fig. 3.2

Descripción de las partes que componen el sifilómetro

ESIFILOMETRO

- 2.- Bomba Cottrell que conduce el líquido con su vapor a la cámara de equilibrio (3).
- 3.- Cámara de equilibrio en donde se dividen la fase líquida y la fase vapor.
- 4.- Cámara 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 condensado dentro del ebullómetro.
- 8.- Condensador de la fase vapor para que se mezcle nuevamente con la fase líquida.
- 9.- Conector para adaptar el sistema de vacío o de presión al ebullómetro y de medición de la presión.
- 10.-Tubo Schott que permite introducir un sensor de resistencia de platino, para leer la temperatura en la cámara de equilibrio.
- 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 de 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.

El ebullómetro es un sistema dinámico como el mostrado en la fig. 3.2. El principio de operación del ebullómetro para que se

presente el ciclo de ebullición-condensación-mezclado-ebullición se realiza calentando un líquido mediante una resistencia eléctrica, el calentamiento debe ser el adecuado para evitar el sobrecalentamiento de la sustancia, hasta que se forme líquido y vapor el cual es bombeado por una bomba Cottrell hacia la cámara de equilibrio. A una presión dada, se toma lectura de la temperatura de equilibrio al tener contacto el termómetro con las fases líquido y vapor en equilibrio. Posteriormente, el vapor es condensado mediante un sistema de enfriamiento; y tanto el vapor condensado como el líquido que sale de la cámara de equilibrio son mezclados con el líquido inicial antes de que sea calentado y el ciclo de inicio nuevamente.

Para lograr realmente el equilibrio termodinámico es necesario establecer el régimen permanente del sistema mediante varias situaciones pragmáticas, que son básicamente que el condensado del vapor debe estar entre un valor de 70-90 gotas por minuto, como se muestra en la fig. 3.3.²⁴

Para las sustancias puras(1), en este intervalo de número de gotas la temperatura no cambia y se mantiene constante lo cual garantiza que el sistema está en equilibrio; fuera de este intervalo tanto por abajo de 70 gotas, como por arriba de 90 gotas la temperatura comienza a modificarse saliendo el sistema del equilibrio termodinámico. Para mezclas (2), en este intervalo no existe una meseta apreciable con respecto a la temperatura si no que la temperatura se mantiene en un intervalo garantizando el equilibrio termodinámico.

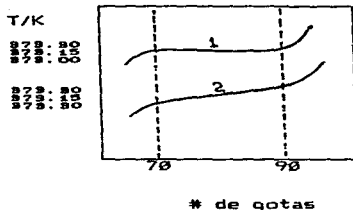


fig. 3.3 Criterio empleado para el número de gotas condensadas de la fase vapor
 1 Para sustancias puras
 2 Para mezclas

dado que el ebullómetro es de vidrio y está interactuando con el medio, es recomendable poner una cubierta de tela de asbesto alrededor del sistema para evitar disipación no controlada de calor. Además, se debe tomar en cuenta la temperatura del medio condensante para evitar fenómenos de subenfriamiento del vapor la cual debe estar entre $[18 - 21] ^\circ\text{F}$, así como el nivel del líquido en el que se encuentra la muestra en "A"; se debe mantener como a la mitad de llenado, se le debe dar el tiempo necesario de 5 a 10 minutos a la sustancia para que llegue al equilibrio, y la temperatura de la cámara de equilibrio debe permanecer constante. Tomando en consideración todo lo anterior podemos decir que nuestro sistema está en equilibrio termodinámico.

3.3.2.- Equipo auxiliar.

En la fig. 3.4 se esquematiza todo el equipo auxiliar requerido para la medición del equilibrio líquido-vapor.

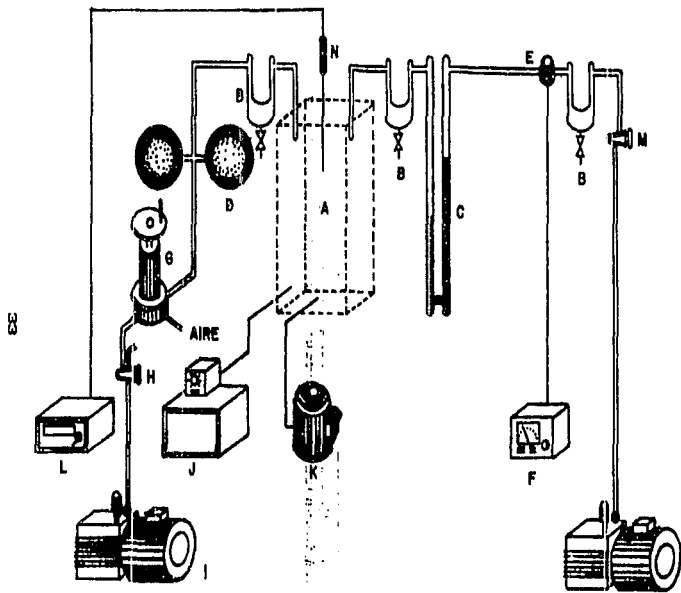


Fig. 3.4 Descripción del equipo auxiliar integrado al ebullómetro.

DEL EQUILIBRIO LIQUIDO—VAPOR

- A).- Ebuli6metro para realizar mediciones de equilibrio liquido-vapor, detallado en la fig. 3.2
- B).- Trampa de condensaci6n de vapor para lograr un mejor vacio de referencia en el lado dos del man6metro (C).
- C).- Man6metro de mercurio en forma de U, construido en vidrio con un di6metro interior de 20 mm y una altura de 1.30 m.
- D).- Amortiguador de presi6n que consiste en un par de esferas de vidrio, con una capacidad aproximada de 20 litros cada una.
- E,F).- Medidor de vacio (Varian thermocouple vacuum gauge) con cabezal de conductividad termica con una precisi6n de 0.001 mmHg.
- G).- Man6stato (PENWALT) para controlar la presi6n total del sistema que hace variar la rama del man6metro (C).
- H).- V6lvula de vidrio de tres vias.
- I).- Bombas de vacio (ALCATEL) una de las cuales se utiliza con el man6stato, (G), y la otra se utiliza para que exista una presi6n residual de 0.1 mmHg en la rama dos del man6metro.
- J).- Circulador-enfriador con control de temperatura (NESLAB) para el sistema de enfriado utilizado en la condensaci6n de la fase vapor.
- K).- Regulador de voltaje, por medio de 6ste regulador se le suministra corriente a la resistencia de calentamiento.
- L).- Term6metro digital de cuarzo (HEWLETT PACKARD TIPO 2081A)

para medir la temperatura en la cámara de equilibrio con un intervalo de -80 a $+250$ °C y una exactitud de 0.04 °C y una resolución de ± 0.001 °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.

3.4 TÉCNICA DE MEDICIÓN EXPERIMENTAL DE PRESIONES DE VAPOR DE SUSTANCIAS PURAS POR EL MÉTODO DE EBULLOMETRIA EN EL INTERVALO DE (666.61 - 159986.84) PA.

Antes de dar inicio a la medición del equilibrio líquido - vapor, las sustancias que serán estudiadas son previamente purificadas por destilación para garantizar que éstas están puras, para lo cual se les tomó su índice de refracción y se comparó con los reportados en la literatura, además se les tomó un cromatograma.

Así también, antes de utilizar el ebullómetro se lavó con agua bidestilada y se enjuagó con acetona; secándose a vacío y simultáneamente se detectaron fugas del ebullómetro, las cuales se sellaron, con lo cual el equipo estaba listo para ser utilizado.

El líquido puro al cual se le determinará su presión de vapor se introduce, a través de la válvula de teflón(5), en el ebullómetro, de la fig. 3.1 hasta que el nivel del líquido esté por encima del nivel mínimo y por abajo del nivel máximo es decir por arriba de la cámara de mezclado, enseguida, se cierra la válvula de teflón. Posteriormente se realiza vacío dentro del sistema, para que al medir la presión sea en valores absolutos.

Enseguida, se comienza a calentar el líquido con la resistencia eléctrica hasta que comience a ebullición, se debe tener cuidado de no sobrecalentar el líquido, regulando el voltaje suministrado a la resistencia eléctrica el cual por medio de la bomba Cottrell asciende hacia la cámara de equilibrio en forma de vapor y líquido; aquí se separan la fase vapor y la fase líquida. La fase vapor pasa por un condensador el cual utiliza agua como medio de enfriamiento a 20 °C y se condensa; la temperatura del agua de enfriamiento debe ser la adecuada para no subenfriar el vapor y dado que el ebulómetro es un sistema dinámico, es necesario establecer el estado estacionario, de tal manera que se presente el ciclo de ebullición - condensación - mezclado-ebullición; esto se logra controlando la cantidad de gotas que se condensan a través de un cuentagotas(7) de la fig 3.2. Se le debe dar el tiempo necesario al sistema para que llegue al equilibrio el cual es aproximadamente, de 5 a 10 min. Por lo expuesto anteriormente podemos decir que para que el ebulómetro opere adecuadamente se debe tomar en cuenta la temperatura del condensador, el voltaje de la resistencia requerido para el calentamiento, el tiempo de equilibrio y el flujo del líquido. Por otro lado, de acuerdo a la regla de fases, al realizar un análisis de grados de libertad para nuestro sistema, que consta de un componente que se presenta en dos fases, establece que solamente existe un grado de libertad para que nuestro sistema esté totalmente especificado, para lo cual puesto que se desea determinar presión de vapor se puede especificar ya sea la presión o la temperatura; se decidió controlar la presión en este trabajo, quedando definido termodinámicamente el sistema.

Acto seguido, se realizan mediciones de la presión de vapor de la sustancia de interés cambiando la presión del sistema mediante el manostato y se determina su temperatura respectiva; en cada medición se toma en cuenta el número de gotas para establecer

el estado estacionario, así como la temperatura de condensación y el voltaje requerido para el calentamiento. Además, se debe tener cuidado que la sustancia no se pase a las trampas de condensación.

Debido a que las mediciones de la presión se realizaron mediante una columna de mercurio, fue necesario realizar algunas correcciones a la altura de la columna con lo cual finalmente se obtiene la presión de vapor. A la presión de vapor obtenida se le adiciona una presión residual debido a que el sistema no estaba totalmente al vacío.

3.5 TECNICA DE MEDICION EXPERIMENTAL ISOTERMICA PARA MEZCLAS BINARIAS POR EL METODO DE EBULLOMETRIA EN EL INTERVALO DE (666.61 - 159986.84) PA.

Uno de los componentes se introduce en el ebulómetro a través de la válvula de teflón mostrada en la fig 3.2, hasta que el nivel del líquido este por encima de la cámara de mezclado, enseguida se cierra la válvula de teflón. En este trabajo, el componente fue uno de los hidrocarburos aromáticos. Nuevamente se realiza vacío dentro del sistema para determinar presiones absolutas.

Como siguiente paso, se comienza a calentar con la resistencia eléctrica hasta que comienza a ebullición y ascender por medio de la bomba Cottrell hasta presentar el ciclo de ebullición-condensación-mezclado-ebullición hasta establecerse el régimen estacionario mediante el conteo del número de gotas del vapor condensado que debe estar entre 70-90 gotas por minuto. Dado que nuestro experimento es isotérmico, se controló la temperatura a 353.15 K. mediante la regulación de la presión utilizando un manostato. Una vez tomada la lectura de los datos de T,P,x,y, se procedió a añadir o adicionar una pequeña cantidad de sulfolano

como segundo componente debido a que este compuesto es sólido a temperatura ambiente, dejando que el sistema llegara al equilibrio durante aproximadamente 5-10 minutos así como se estableció el régimen estacionario y controlando la temperatura a 353.15 °C a través de la regulación de la presión, una vez logrado lo anterior, se toma una pequeña muestra de la fase vapor condensada y simultáneamente con la ayuda de una jeringa se toma una muestra de la fase líquida. Para cuantificar la composición tanto de la fase vapor como líquida se empleó inicialmente la técnica analítica de índice de refracción vs. composición preparando una curva de calibración de la misma y mediante esta se obtuvo la composición de ambas muestras líquida y vapor. Debido a que los índices de refracción de los componentes del sistema eran muy parecidos, no fue adecuado emplear esta técnica, por lo cual se hizo uso de otra propiedad como la densidad, preparando una curva de calibración de densidad vs. composición con la cual cuantificamos la composición de ambas fases.

3.6 PUREZA DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS.

La pureza de las sustancias es un factor muy importante para determinar datos exactos de presiones de vapor, así como equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias ya que una impureza en la sustancia puede ocasionar mediciones erróneas.

Las sustancias utilizadas (Benceno, tolueno y P-xileno) fueron purificados por medio de una destilación simple a presión atmosférica y colocadas en un frasco ámbar en presencia de malla molecular previamente activada para eliminar posibles trazas de humedad, ya que ésta es una impureza universal. El sulfolano fué bidestilado a vacío en una columna empacada y se colocó en un frasco ámbar en presencia de malla molecular activada.

Los métodos que se utilizaron para verificar la pureza de las

sustancias son cromatografía gas-líquido, así también se comparó el índice de refracción medido experimentalmente con los que se encuentran reportados en la literatura a alguna temperatura específica. También se compararon las densidades de algunas de las sustancias. 67.8

tabla 1 Comparación de la pureza de las sustancias empleadas.

Reactivo	Marca	Pureza (% mol) reportada	Pureza obtenida (% mol)
Benceno	Phillips	99	99.5
Tolueno	Phillips	99	99.5
P-xileno	Phillips	99	99.5
Sulfolano	Pemex	—	99.0

Tabla 2 Comparación de índice de refracción y densidad.

Reactivo	Índice de refracción a 298.15 K		densidad a 308.15 K	
	Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
Sulfolano	1.48374	[1.4830-1.4840]	1.2541	1.2545
Tolueno	1.49413	1.49443	0.8534	0.8531
Benceno	1.4977	1.4979	0.8609	
P-xileno	1.49319	1.49325	0.8452	

CAPITULO 4

ANALISIS DE LOS RESULTADOS DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

4.1.- Sustancias puras

El experimentador que por primera ocasión va a realizar mediciones en determinado equipo se ve ante la problemática de garantizar que las mediciones que realice sean correctas, para lo cual es necesario familiarizarse con el equipo y técnica experimental con las cuales se van a realizar las mediciones.

En la determinación del equilibrio liquido-vapor por ebulometría fué necesario medir sustancias puras que ya estaban reportadas en la literatura para determinar la precisión y exactitud del ebulómetro y así poder garantizar que se tiene dominada la técnica para medir el equilibrio liquido-vapor.

Las sustancias puras cuyas presiones de vapor se midieron en el laboratorio mediante la técnica de ebulometría fueron benceno desde 310.67 K hasta 345.12 K en temperatura y desde 22040.9 Pa hasta 78405.6 Pa en presión, así como Tolueno desde 313.81 K hasta 374.84 K en temperatura y desde 8144.7 Pa hasta 78041.6 Pa en presión.

Estos datos experimentales obtenidos en el laboratorio se ajustaron por mínimos cuadrados a la ecuación de Antoine de la forma:

$$\text{LOG } P = A - \frac{B}{T + C}$$

donde T esta dada en K y P en Pa y las constantes A, B y C se obtienen de la minimización del error entre la $P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$ de todos los datos experimentales.

La desviación estándar global del ajuste se obtuvo mediante la siguiente expresión:

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

σ : desviación estandar

N_o : Número de valores experimentales; y

N : Número de parámetros de la ecuación de Antoine

P_{exp} : Presión experimental

P_{cal} : Presión obtenida del ajuste de la ecuación de Antoine.

Los datos experimentales de presión de vapor del benceno se muestran en la Tabla 3 y se grafican en la fig. 4.1; se observa en la gráfica que los datos experimentales presentan un comportamiento regular. En la fig. 4.2 se observan unas líneas continuas que representan los límites de cambios de presión debidos a cambios en temperatura de ± 0.01 K, ± 0.02 K, así también se grafican las presiones residuales ΔP ($P_{exp} - P_{cal}$) Vs temperatura (K) de todos los datos, como se observa las presiones residuales de cada uno de los datos se distribuyen de manera aleatoria entre los límites de cambios de temperatura de ± 0.02 K por lo cual indica que a cambios de temperatura de ± 0.02 K se obtienen cambios en presión de ± 20 Pa. El error experimental en presión esta dado por la precisión o exactitud del aparato de medición así como de los errores sistemáticos debidos a la calibración, purificación, repetición y comparación en que se pudiese haber incurrido más los errores del experimentalista.

Lo cual indica que la precisión de los datos de temperatura deben ser reportados hasta en las centésimas de grado.

Se comparan los valores calculados con la ecuación de Antoine y los reportados en la literatura con la misma ecuación del punto normal de ebullición y de la dT/dP (la variación de la temperatura con respecto a la presión a dos temperaturas) y como se aprecia

**TABLA 3 PRESION DE VAPOR DE BENCENO
VALORES EXPERIMENTALES**

T / K	P / Pa	T / K	P / Pa
310.67	22040.9	338.83	63582.8
312.31	23535.4	338.85	63637.4
315.57	25933.8	339.00	63961.4
319.16	31037.5	339.91	65914.6
319.33	31221.4	340.68	67670.4
320.59	32785.3	340.81	67975.7
323.43	36546.3	341.31	69125.0
325.81	39987.4	341.80	70248.9
327.47	42508.5	341.81	70256.9
328.37	43943.1	342.86	72767.4
328.76	44567.0	342.94	72955.3
329.67	46073.5	342.97	73038.0
330.22	47012.1	343.22	73663.3
331.69	49585.3	343.24	73671.3
331.81	49771.9	343.39	74051.2
333.39	52629.0	344.83	77645.6
333.40	52662.2	345.04	78194.9
334.34	54458.2	345.05	78204.2
335.66	57015.3	345.08	78252.2
336.37	58416.5	345.09	78300.2
337.47	60672.3	345.11	78350.9
337.64	60840.3	345.12	78405.6

DATOS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO

VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA PRESION
DE VAPOR PARA EL BENCENO

No.	T / K	P(EXP) / Pa	P(CAL) / Pa	DELTA P
1	310.67	22040.9	22022.3	18.6
2	312.31	23535.4	23569.3	-33.9
3	315.57	26933.8	26908.4	25.4
4	319.16	31037.5	31021.6	15.9
5	319.33	31221.4	31228.4	- 7.0
6	320.59	32785.3	32796.0	-10.7
7	323.43	36546.3	36564.4	-18.1
8	325.81	39987.4	39985.8	1.6
9	327.47	42508.5	42521.8	-13.3
10	328.37	43943.1	43950.1	- 7.0
11	328.76	44567.0	44580.9	-13.9
12	329.67	46073.5	46081.2	- 7.7
13	330.22	47012.1	47007.5	4.6
14	331.69	49585.3	49557.0	28.3
15	331.81	49771.9	49769.9	2.0
16	333.39	52629.0	52642.8	-13.8
17	333.40	52662.3	52661.4	0.9
18	334.34	54458.2	54433.3	24.9
19	335.66	57015.3	57001.9	13.4
20	336.37	58416.5	58423.1	- 6.6
21	337.47	60672.3	60680.9	- 8.6
22	337.54	60840.3	60826.9	13.4

$$\text{DELTA P} = \text{P(EXP)} - \text{P(CAL)}$$

VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA PRESION
DE VAPOR PARA EL BENCENO(CONTINUACION)

No.	T / K	P(EXP) / Pa	P(CAL) / Pa	DELTA P
23	338.83	63582.8	63568.3	14.5
24	338.85	63637.4	63611.6	25.8
25	339.00	63961.4	63936.8	24.6
26	339.91	65914.6	65938.6	-23.9
27	340.68	67670.4	67671.2	- 0.8
28	340.81	67975.7	67967.2	8.5
29	341.31	69125.0	69115.6	9.4
30	341.80	70248.9	70255.9	- 7.0
31	341.81	70256.9	70279.4	-22.5
32	342.86	72767.4	72774.2	- 6.8
33	342.94	72955.3	72967.1	-11.8
34	342.97	73038.0	73039.6	- 1.6
35	343.22	73663.3	73645.6	17.7
36	343.24	73671.3	73694.2	-22.9
37	343.39	74051.2	74059.9	- 8.7
38	344.83	77645.6	77644.9	0.7
39	345.04	78194.9	78179.0	15.9
40	345.05	78204.2	78204.5	- 0.3
41	345.08	78252.2	78281.1	-28.8
42	345.09	78300.2	78306.6	- 6.4
43	345.11	78350.9	78357.7	- 6.8
44	345.12	78405.6	78383.3	22.3

$$\text{DELTA P} = \text{P(EXP)} - \text{P(CAL)}$$

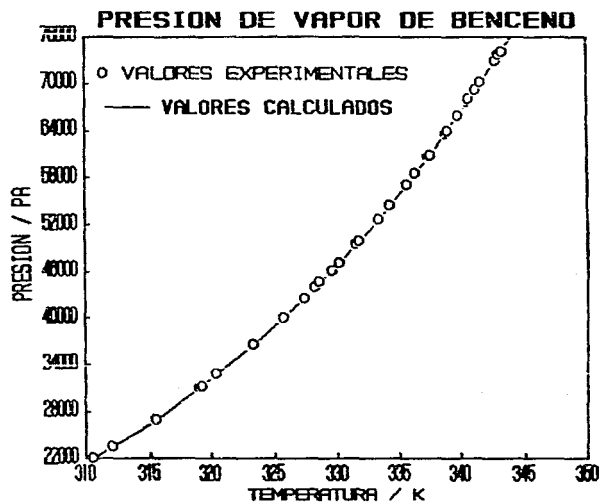


Fig. 4.1 Datos experimentales de presión de vapor Vs Temperatura de la sustancia benceno.

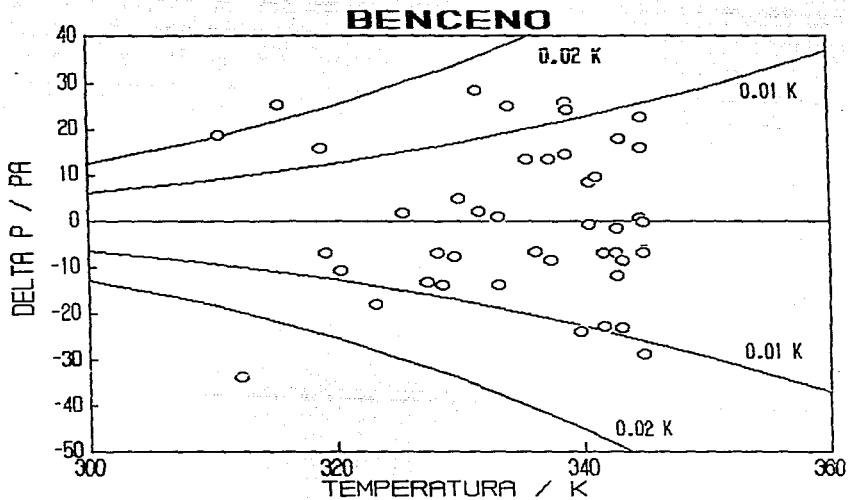


Fig. 4.2 Presiones residuales ΔP ($P_{\text{exp}} - P_{\text{cal}}$) Vs Temperatura de los valores experimentales de benceno.

los valores tienen concordancia muy buena ya que los valores obtenidos son del orden, tanto para el punto normal de ebullición como de la dT/dP .

Valores de las constantes de la ecuación de Antoine y de su desviación estandar para el Benceno.

$$A = 9.12746$$

$$B = 1265.527$$

$$C = -46.17$$

$$\sigma = 16.4 \text{ Pa}$$

Comparación de los valores calculados y de la literatura del punto normal de ebullición y de la dT/dP a dos temperaturas.

Sustancia	T _b / K		dT/dP K Pa ⁻¹	
	Calculado	literatura	calculado	literatura
Benceno	353.205	353.240	1360.2	1354.7 T=T _b
			2020.4	2031.7 T=298.2

Debido a que existe un error sistemático en la medición de la temperatura fue necesario realizar una curva de calibración del sensor de temperatura, para lo cual se emplearon los datos experimentales de benceno medidos en el laboratorio junto con la ecuación reportada por Ambrose para la misma sustancia y mediante un ajuste por mínimos cuadrados se obtuvo la curva de calibración, la cual permitía obtener la temperatura real del sensor de temperatura.

El ajuste se realizó por mínimos cuadrados y se obtuvo la siguiente expresión:

$$T_{\text{real}} = 0.0001160T_{\text{exp}}^2 + 0.9201069T_{\text{exp}} + 13.8056691$$

$$\text{desviación estandar} = 0.00849 \text{ K}$$

La cual se empleó para obtener la temperatura real de las sucesivas mediciones de los demás sistemas.

El siguiente sistema que se midió fue Tolueno cuyos datos experimentales de presión de vapor se muestran en la tabla 4 y se grafican en la fig 4.3, aquí se observa nuevamente que los datos experimentales presentan un comportamiento regular. En la fig. 4.4, se observa también que las presiones residuales de cada uno de los datos se distribuyen de manera aleatoria entre los límites de cambios de temperatura de ± 0.02 K lo que indica que a cambios de temperatura de ± 0.02 K se obtienen cambios en presión de ± 40 Pa.

Valores de las constantes de la ecuación de Antoine y de su desviación estandar para el Tolueno.

$$A = 8.89634$$

$$B = 1240.902$$

$$C = -64.901$$

$$\sigma = 42.1 \text{ Pa}$$

**TABLA 4 PRESION DE VAPOR DE TOLUENO
VALORES EXPERIMENTALES**

<u>T/K</u>	<u>P/Pa</u>
313.81	8144.7
326.09	13973.5
336.78	21499.6
340.96	25227.3
345.12	29372.3
347.75	32293.3
350.55	35642.4
355.11	41707.2
357.82	45668.2
359.41	48149.4
361.72	51929.1
362.05	52529.0
363.64	55248.8
364.07	56123.4
365.46	58553.9
367.32	62081.6
367.49	62416.2
368.13	63781.4
369.32	66055.9
371.77	71216.8
372.67	73264.6
374.84	78041.6

DATOS OBTENIDOS EN EL LABORATORIO

VALORES EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LA PRESION
DE VAPOR PARA EL TOLUENO

No.	T / K	P(EXP) /Pa	P(CAL) /Pa	DELTA P
1	313.81	8144.7	8146.6	- 1.8
2	326.09	13973.5	13975.4	- 1.9
3	336.78	21499.6	21486.6	12.9
4	340.96	25227.3	25192.9	34.4
5	345.12	29372.3	29377.1	- 4.8
6	347.75	32293.3	32298.7	- 5.4
7	350.55	35642.4	35660.6	-18.2
8	355.11	41707.2	41729.9	-22.7
9	357.82	45668.2	45709.5	-41.3
10	359.41	48149.4	48181.2	-31.8
11	361.72	51929.1	51960.0	-30.9
12	362.05	52529.0	52518.5	10.5
13	363.64	55248.8	55276.2	-27.4
14	364.07	56123.4	56041.4	-82.0
15	365.46	58553.9	58572.1	-18.2
16	367.32	62081.6	62098.9	-17.3
17	367.49	62416.2	62429.4	-13.2
18	368.13	63781.4	63686.1	95.2
19	369.32	66055.9	66075.7	-19.8
20	371.77	71216.8	71217.5	- 0.7
21	372.67	73264.6	73183.2	81.4
22	374.84	78041.6	78098.1	-56.5

$$\text{DELTA P} = \text{P(EXP)} - \text{P(CAL)}$$

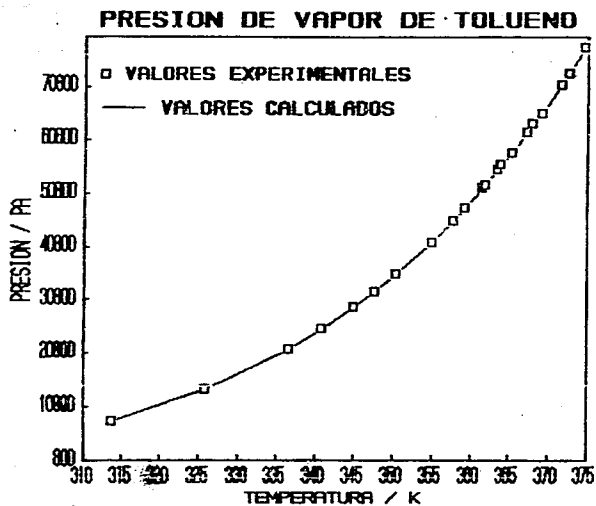


Fig. 4.3 Datos experimentales de presión de vapor Vs Temperatura de la sustancia tolueno.

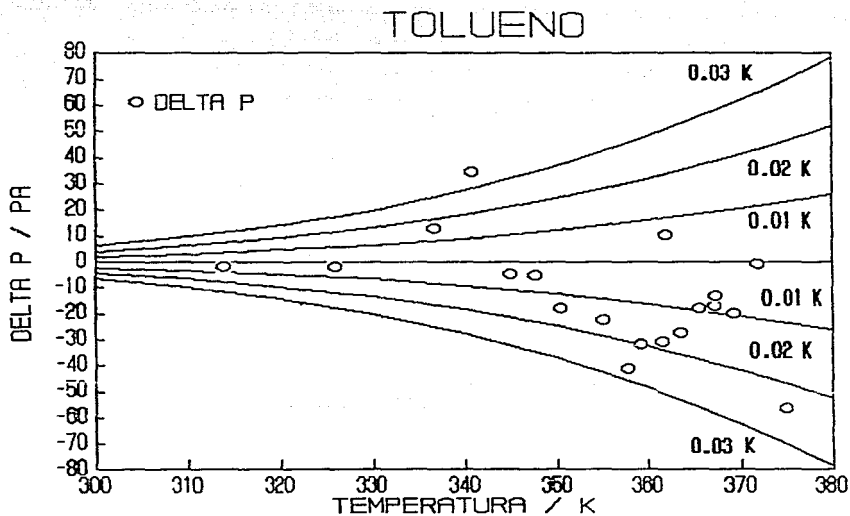


Fig. 4.4 Presiones residuales ΔP ($P_{exp} - P_{cal}$) Vs Temperatura de los valores experimentales de Tolueno.

4.2 MEZCLAS BINARIAS

Una vez que se tiene dominada la técnica experimental y determinadas la resolución del ebulómetro, se dió inicio a la medición experimental de equilibrio líquido-vapor del tipo hidrocarburo aromático + disolvente polar. Para determinar la composición de las mezclas se utilizó un método analítico para lo cual la propiedad que se empleó inicialmente fue el índice de refracción con el cual se realizó una curva de calibración de índice de refracción en función de la composición en el intervalo de composición de 0 a 1 en fracción molar fig. 4.6, las composiciones de las mezclas de sulfolano con el aromático se obtuvieron pesando cada uno de los componentes, la fracción molar se obtuvo mediante la siguiente expresión.

$$X_1 = \frac{\frac{m_1}{PM_1}}{\frac{m_1}{PM_1} + \frac{m_2}{PM_2}}$$

m_1 = masa del componente 1

m_2 = masa del componente 2

PM_1 = Masa molecular relativa del componente 1

PM_2 = Masa molecular relativa del componente 2

Esta curva de calibración a 308.15 K se ajustó a un polinomio de segundo grado en composición, por el método de mínimos cuadrados para el sistema binario (x_1) Tolueno + ($1-x_1$) Sulfolano, obteniendo una $\sigma_\eta = 0.0001$, a esta variación en índice de refracción equivale a una variación en composición de 0.0178.

$$\eta_{TMSO}^{308.15 K} = 1.48013$$

$$\eta_{TOL}^{308.15 K} = 1.48861$$

$$\sigma_\eta = 0.000168$$

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{\Delta\eta}{\Delta x} = \frac{1.48861 - 1.48013}{1} = 0.00848$$

$$\Delta x = \frac{\Delta \eta}{\frac{d\eta}{dx}} = \frac{\sigma_{\eta}}{\frac{d\eta}{dx}} = \frac{0.000168}{0.00848} = 0.0198$$

Tabla 5 Curva de calibración de índice de refracción Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados, para el sistema :

(x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

No.	η_{exp}	x_{1exp}	η_{cal}	$\Delta\eta = (\eta_{exp} - \eta_{cal})$
1	1.4886	1.00	1.4889	-0.0003
2	1.4890	0.99	1.4890	-0.0000
3	1.4888	0.99	1.4890	-0.0002
4	1.4891	0.98	1.4891	0.0000
5	1.4890	0.98	1.4892	-0.0002
6	1.4891	0.97	1.4893	-0.0002
7	1.4892	0.96	1.4894	-0.0002
8	1.4898	0.95	1.4895	0.0003
9	1.4899	0.93	1.4897	0.0002
10	1.4900	0.91	1.4899	0.0001
11	1.4904	0.88	1.4901	0.0003
12	1.4906	0.86	1.4903	0.0003
13	1.4905	0.84	1.4905	-0.0000
14	1.4907	0.81	1.4907	0.0000
15	1.4906	0.79	1.4907	-0.0001
16	1.4910	0.75	1.4909	0.0001
17	1.4910	0.72	1.4909	0.0001
18	1.4911	0.69	1.4909	0.0002
19	1.4906	0.62	1.4908	-0.0002
20	1.4908	0.61	1.4908	0.0000
21	1.4905	0.59	1.4907	-0.0002
22	1.4903	0.52	1.4902	0.0001
23	1.4903	0.51	1.4902	0.0001
24	1.4896	0.44	1.4895	0.0001
25	1.4893	0.41	1.4892	0.0001
26	1.4887	0.37	1.4886	0.0001

Tabla 5 Curva de calibración de índice de refracción Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados, para el sistema :
(x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K. (continuación)

No.	n_{exp}	x_{1exp}	n_{cal}	$\Delta n = (n_{exp} - n_{cal})$
27	1.4882	0.36	1.4884	-0.0002
28	1.4877	0.32	1.4877	-0.0000
29	1.4870	0.30	1.4873	-0.0003
30	1.4872	0.29	1.4872	-0.0000
31	1.4869	0.26	1.4868	0.0001
32	1.4841	0.15	1.4843	-0.0002
33	1.4835	0.12	1.4836	-0.0001
34	1.4817	0.06	1.4818	-0.0001
35	1.4813	0.03	1.4811	0.0002
36	1.4809	0.02	1.4807	0.0002
37	1.4801	0.00	1.4801	0.0000

$$n_{308.15 K} = -0.02251 * X_{tol}^2 + 0.03131 * X_{tol} + 1.4800$$

desviación estandar : 0.0001

Se determinó el equilibrio líquido-vapor del sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 y 363.15 K, cuantificando la composición mediante esta metodología. Apreciándose que no era una técnica muy adecuada para determinar composiciones, debido a que los índices de refracción del tolueno, benceno, p-xileno y Sulfolano eran muy cercanos, lo que originaba una variación en composición de ± 0.019 que era muy grande para la sensibilidad que se requería que es de ± 0.0001 , por lo cual fue necesario hacer uso de otra propiedad física que tuviera valores con un intervalo mas amplio. Esta propiedad física fue la densidad, para lo cual se preparó una curva de calibración de densidad en función de la composición con un densímetro de flujo Sodev modelo 03D de celda vibratoria a temperatura constante.

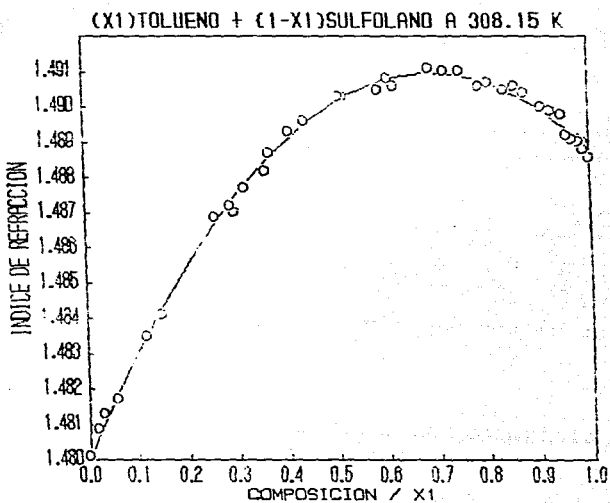


fig. 4.6 Curva de calibración de índice de refracción vs. composición del sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

Para mantener la temperatura constante en el densímetro se utilizó un baño circulador NESLAB modelo EX-110 con un intervalo de temperatura de -35°C a $+150^{\circ}\text{C}$ y una estabilidad de temperatura de $\pm 0.01^{\circ}\text{C}$. Se usó un sensor de temperatura (tipo bayoneta) modelo SYSTEMTEKNIK y un termómetro digital SYSTEMTENIK modelo SI224 con un intervalo de medición de -120°C a $+120^{\circ}\text{C}$ con una resolución de $\pm 0.001^{\circ}\text{C}$.

Esta curva de calibración se ajustó a un polinomio de segundo grado en composición por el método de mínimos cuadrados para el sistema binario (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K , obteniendo una $\sigma_{\rho} = 0.0007\text{ g/cm}^3$, lo cual equivale a una variación en composición de 0.0017 en fracción molar fig. 4.7.

$$\sigma_{\rho} = 0.0007\text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{TMSO}_2}^{308.15\text{ K}} = 1.25730\text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{Tol}}^{308.15\text{ K}} = 0.85140\text{ g/cm}^3$$

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{\Delta\rho}{\Delta x} = \frac{1.25730 - 0.85140}{1} = 0.4059$$

$$\Delta x = \frac{\Delta\rho}{\frac{d\rho}{dx}} = \frac{\sigma_{\rho}}{\frac{d\rho}{dx}} = \frac{0.0007}{0.4059} = 0.0017$$

Tabla 6 Curva de calibración de densidad Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados para el sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 308.15 K .

No.	x_1	$\rho_{\text{exp}}\text{ g/cm}^3$	$\rho_{\text{cal}}\text{ g/cm}^3$	$\Delta\rho\text{ g/cm}^3$
1	0.0000	1.2573	1.2587	-0.0013
2	0.0570	1.2348	1.2349	-0.0000
3	0.1430	1.1994	1.1991	0.0003
4	0.2069	1.1734	1.1726	0.0008
5	0.2534	1.1541	1.1534	0.0007
6	0.3295	1.1225	1.1221	0.0004
7	0.3319	1.1214	1.1211	0.0003
8	0.4348	1.0792	1.0789	0.0002
9	0.5198	1.0441	1.0443	-0.0002

Curva de calibración de densidad Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados, para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K. (continuación).

No.	x ₁	ρ _{exp} g/cm ³	ρ _{cal} g/cm ³	Δ ρ g/cm ³
10	0.5864	1.0169	1.0173	-0.0004
11	0.6701	0.9827	0.9835	-0.0009
12	0.6922	0.9736	0.9746	-0.0010
13	0.8898	0.8965	0.8956	0.0009
14	0.9546	0.8710	0.8699	0.0011
15	0.9659	0.8656	0.8654	0.0002
16	0.9726	0.8626	0.8628	-0.0002
17	0.9785	0.8602	0.8604	-0.0002
18	0.9940	0.8542	0.8543	-0.0001
19	1.0000	0.8514	0.8520	-0.0006

desviación estandar: 0.0007 g/cm³

Resultados del ajuste polinomial de datos de densidad Vs x₁ del sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

$$A_0 = 1.2587 \quad A_1 = -0.4184 \quad A_2 = 0.0117$$

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.2507 - 0.4194 * X_1 + 0.0117 * X_1^2$$

Para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano la curva de calibración de densidad en función de la composición, se ajustó a un polinomio de segundo grado en composición, obteniendo una $\sigma_\rho = 0.0006 \text{ g/cm}^3$, lo que equivale a una variación en composición de 0.0016 en fracción molar fig. 4.8.

$$\sigma_\rho = 0.0006 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{TMSO}}^{308.15 \text{ K}} = 1.2545 \text{ g/cm}^3 \quad \rho_{\text{Benc}}^{308.15 \text{ K}} = 0.8609 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{\Delta\rho}{\Delta x} = \frac{1.2545 - 0.8609}{1} = 0.4031$$

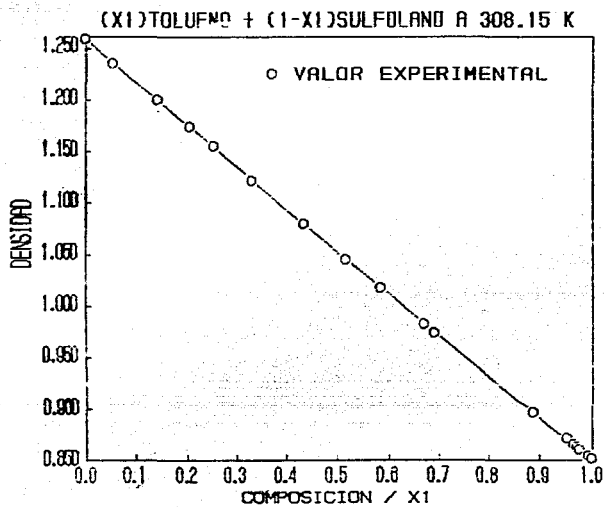


Fig. 4.7 Curva de calibración de densidad vs composición del sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

$$\Delta X = \frac{\Delta \rho}{\frac{d\rho}{dx}} = \frac{\rho}{\frac{d\rho}{dx}} = \frac{0.0006}{0.4031} = 0.00156$$

Tabla 7 Curva de calibración de densidad Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados para el sistema :
(x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

NO.	x ₁	ρ _{exp} g/cm ³	ρ _{cal} g/cm ³	Δ ρ g/cm ³
1	1.0000	0.8609	0.8616	- 0.0007
2	0.9850	0.8687	0.8687	- 0.0000
3	0.9523	0.8843	0.8840	0.0003
4	0.9134	0.9025	0.9021	0.0005
5	0.7977	0.9546	0.9543	0.0002
6	0.6883	1.0020	1.0017	0.0003
7	0.5684	1.0515	1.0514	0.0000
8	0.5428	1.0617	1.0617	0.0000
9	0.4338	1.1036	1.1044	-0.0008
10	0.3897	1.1208	1.1212	-0.0004
11	0.2424	1.1744	1.1748	-0.0004
12	0.1134	1.2201	1.2169	0.0012
13	0.0590	1.2372	1.2366	0.0006
14	0.0000	1.2545	1.2554	-0.0008

Desviación estándar : 0.0006 g/cm³

Resultados del ajuste polinomial de datos de densidad Vs x₁ del sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

$$A_0 = 1.2554$$

$$A_1 = - 0.3128$$

$$A_2 = - 0.0809$$

$$\rho \text{ (g/cm}^3\text{)} = 1.2554 - 0.3128 * x_1 - 0.0809 * x_1^2$$

Para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano la curva de calibración de densidad en función de la composición se ajustó a un polinomio de tercer grado en composición, obteniendo una $\sigma =$

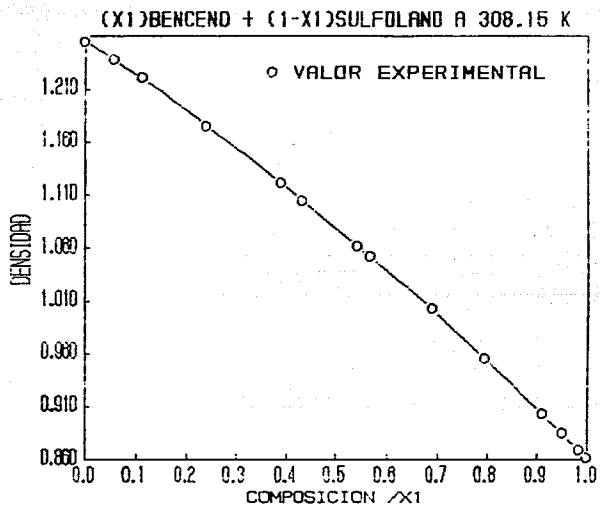


Fig. 4.8 Curva de calibración de densidad Vs composición del sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

0.0009 g/cm³, lo que equivale a una variación en composición de 0.0022 en fracción molar fig. 4.9.

$$\sigma_{\rho} = 0.0009 \text{ g/cm}^3 \rho_{\text{rmso}}^{\text{soe. is}} \cong 1.2541 \text{ g/cm}^3 \rho_{\text{p-xil}}^{\text{soe. is}} \cong 0.8452 \text{ g/cm}^3$$

$$\frac{d\rho}{dX} = \frac{\Delta\rho}{\Delta X} = \frac{1.2541 - 0.8452}{1} = 0.4089$$

$$\Delta X = \frac{\Delta\rho}{\frac{d\rho}{dX}} = \frac{\sigma_{\rho}}{\frac{d\rho}{dX}} = \frac{0.0009}{0.4089} = 0.0022$$

Tabla 8 Curva de calibración densidad Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados para el sistema: (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

No.	x ₁	ρ_{exp} g/cm ³	ρ_{cal} g/cm ³	$\Delta\rho$ g/cm ³
1	1.0000	0.8452	0.8452	0.0000
2	0.9936	0.8479	0.8472	0.0007
3	0.9346	0.8658	0.8658	0.0000
4	0.8800	0.8826	0.8839	-0.0013
5	0.8253	0.9023	0.9029	-0.0006
6	0.8116	0.9076	0.9077	-0.0001
7	0.7438	0.9330	0.9325	-0.0005
8	0.7353	0.9362	0.9357	0.0005
9	0.6385	0.9737	0.9730	0.0007
10	0.5611	1.0048	1.0043	0.0005
11	0.4633	1.0456	1.0454	0.0002
12	0.4399	1.0549	1.0554	-0.5119
13	0.3726	1.0848	1.0848	0.0000
14	0.3071	1.1129	1.1139	-0.0010
15	0.2523	1.1387	1.1387	0.0000
16	0.1540	1.1840	1.1839	0.0001
17	0.1204	1.1988	1.1995	-0.0007
18	0.0454	1.2358	1.2346	0.0012
19	0.0303	1.2434	1.2417	0.0017

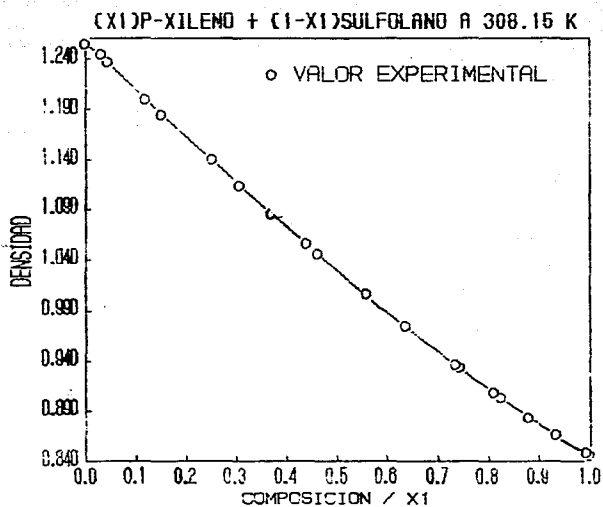


Fig. 4.9 Curva de calibración de densidad Vs composición del sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

Tabla 8 Curva de calibración densidad Vs composición, ajustada por el método de mínimos cuadrados para el sistema :
(x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 308.15 K (continuación).

20 0.0000 1.2541 1.2560 -0.0019

desviación estandar : 0.0009 g/cm³

Resultados del ajuste polinomial de datos de densidad Vs x_1 del sistema (x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 308.15 K

$A_0 = 1.25597$ $A_1 = -0.4717$ $A_2 = 0.016368$ $A_3 = 0.0446$

ρ (g/cm³) = $1.25597 - 0.4717 \cdot x_1 + 0.016368 \cdot x_1^2 + 0.0446 \cdot x_1^3$

A).-SISTEMA (x_1)BENCENO + ($1-x_1$)SULFOLANO

Una vez que se obtuvieron las curvas de calibración de densidad vs. composición. El primer sistema que se estudió fue (x_1)Benceno + ($1-x_1$)Sulfolano a 343.15 y 353.15 K, para el cual se encuentran tabulados los datos experimentales en el apéndice I y graficados en la figs 4.10 a la 4.14.

En sistemas como los que se midieron experimentalmente (hidrocarburo aromático + disolvente polar) en donde las presiones de vapor de los componentes puros difieren grandemente, la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor no es tan sencilla debido a la inestabilidad en la temperatura que presenta el sistema, principalmente en la región de concentración cercana a la del disolvente polar. Así pues, los datos experimentales se ven afectados por la técnica empleada.

El comportamiento experimental del sistema (x_1)Benceno + ($1-x_1$)Sulfolano estudiado en este trabajo se observa en la fig.

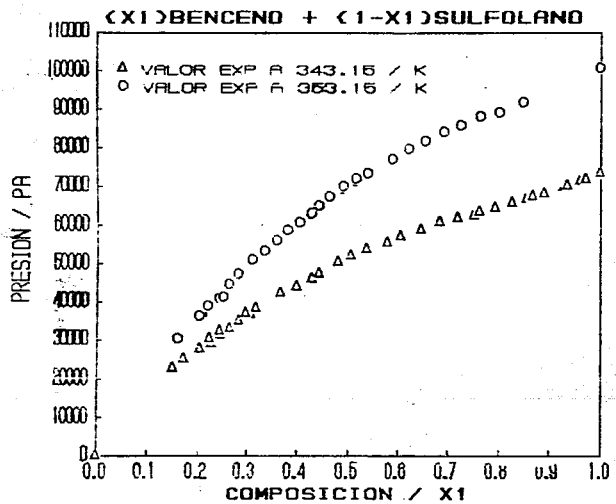


Fig. 4.10 Datos experimentales P-x para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano.

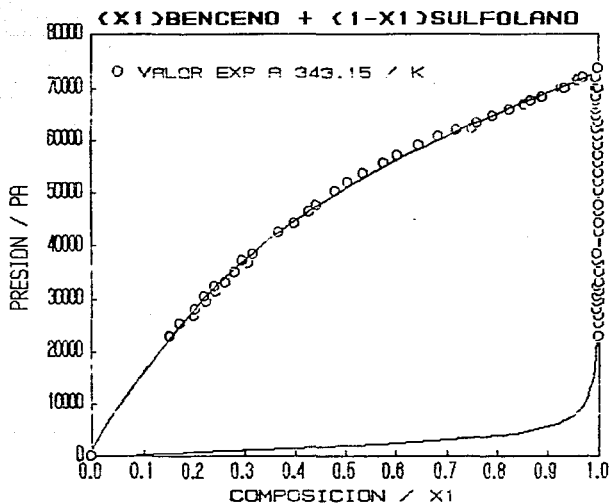


Fig. 4.11 Datos experimentales P-x-y para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K.

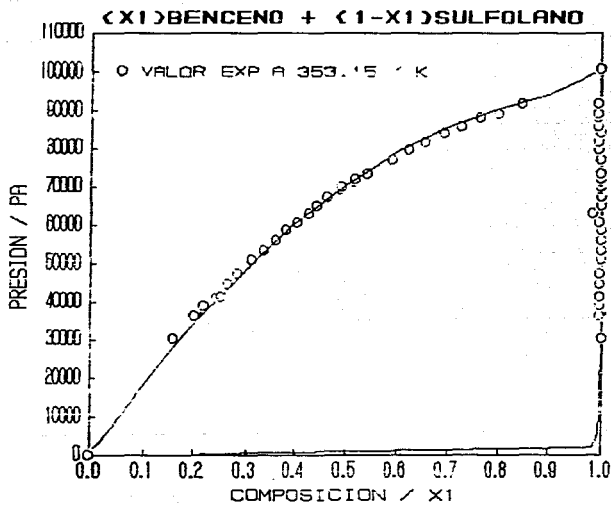


Fig. 4.12 Datos experimentales P-x-y para el sistema (x₂)Benceno + (1-x₂)Sulfolano a 353.15 K.

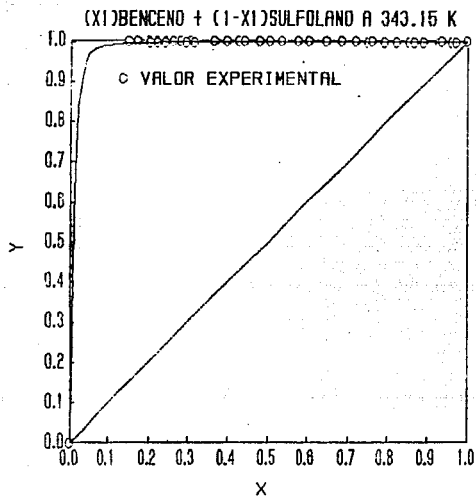


Fig. 4.13 Datos experimentales y-x para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K.

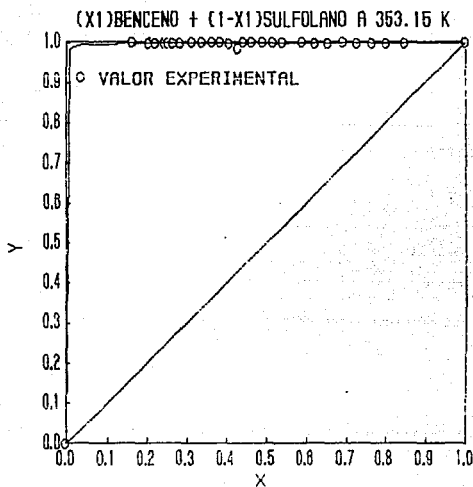


Fig. 4.14 Datos experimentales y-x para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K

4.10 a dos temperaturas diferentes a 343.15 y 353.15 K. En este sistema se puede observar que los puntos de burbuja de las mezclas así como las presiones de vapor se incrementan con la temperatura, por otro lado, los puntos de burbuja en todo el intervalo de composición se encuentran entre las presiones de vapor de los componentes puros sin presentar un máximo o un mínimo como se puede apreciar en la figura. Partiendo de Benceno puro, al estar adicionando cierta cantidad de sulfolano los puntos de burbuja disminuyen de manera cóncava en un cierto intervalo de composición, posteriormente los puntos de burbuja disminuyen de manera convexa conforme se va incrementando la cantidad de sulfolano y por ende disminuyendo la composición del Benceno, este comportamiento puede deberse a un rearrreglo intermolecular entre las moléculas de Benceno y Sulfolano, conforme se va incrementando la cantidad de Sulfolano el volumen del sistema disminuye como se observo visualmente y como se aprecia en los volúmenes de exceso los cuales son negativos en la fig. 4.59 debido a que las moléculas se rearrreglan intermolecularmente en cierto intervalo de composición, posteriormente al ir incrementando la cantidad de sulfolano el volumen del sistema regresa a su volumen original permitiendo que los puntos de burbuja sean de manera convexa.

En la región de baja concentración del Benceno el sistema se comporta muy inestablemente ya que no fue posible mantener la temperatura constante, lo cual no permite establecer el equilibrio termodinámico mediante esta técnica de medición experimental, por lo cual en la región de baja concentración no se midió.

En la fig. 4.11 se tienen los datos de P-T-x-y experimentales del sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 K. En la figura se aprecian los puntos de burbuja y los puntos de rocío del sistema. Los puntos de rocío son cercanos a la composición de uno para el benceno como consecuencia de la diferencia muy grande en volatilidades de los componentes, parece ser que en todo el intervalo de composiciones la fase vapor es rica en un 99.9% de Benceno. El sistema a 353.15 K presenta el mismo comportamiento

con un intervalo mas grande en los puntos de burbuja y de rocío como se aprecia en la fig. 4.12.

Tanto en la fig. 4.13 y 4.14 del sistema (x_1) Benceno - $(1-x_1)$ Sulfolano a 343.15 y 353.15 K respectivamente se grafica y_1 Vs x_1 . Aqui es más apreciable la composición en equilibrio de la fase vapor y fase líquida; en todo el intervalo de composición de la fase líquida esta en equilibrio con fase vapor rico en el componente más volátil esto implica que la separación de estos componentes es muy adecuada por destilación.

B).- SISTEMA (x_1) TOLUENO + $(1-x_1)$ SULFOLANO

El siguiente sistema que se estudió (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano. Los datos experimentales están reportados en el apéndice I y se encuentran graficados en las figs. 4.15 a 4.18.

El comportamiento experimental $P-x_1$ del sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 353.15, 363.15 y 373.15 K, se aprecia en la fig. 4.15 el cual tiene las mismas características que el sistema benceno-sulfolano, la presencia de un grupo metil en el anillo bencénico ocasiona una disminución de presión de vapor de la mezcla, pero sigue siendo muy alta con respecto a la del Sulfolano. Por otro lado la presión de los puntos de burbuja se incrementan cuando aumenta la temperatura y cambian en todo el intervalo de composición. En las figs. 4.16, 4.17 y 4.18 se aprecian los puntos de burbuja y de rocío experimentales y presentan el mismo comportamiento que el sistema (x_1) Benceno + $(1-x_1)$ Sulfolano, con la salvedad de que los puntos de rocío y burbuja se encuentran en un intervalo mas pequeño de presiones.

En las figs. 4.19, 4.20 y 4.21 se aprecian las composiciones en equilibrio a una composición dada en la fase líquida con su respectiva composición en la fase vapor, nuevamente se observa que la fase vapor es muy rica en el componente más volátil, por otro lado al comparar la composición experimental de la fase vapor con

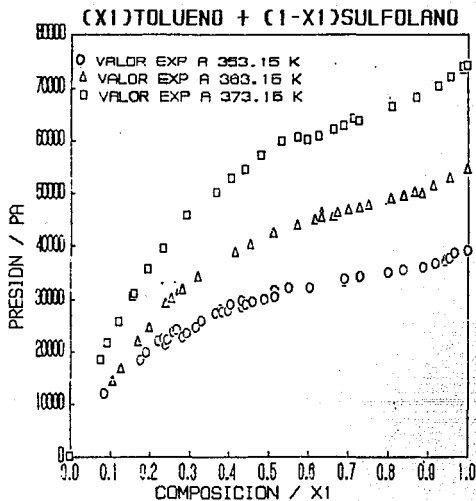


fig. 4.15 Datos experimentales P-x para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano.

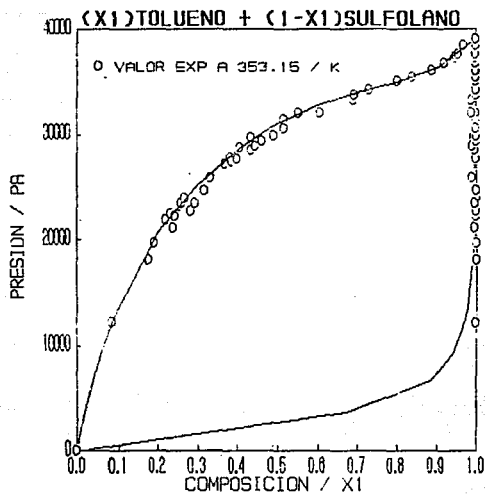


fig. 4.16 Datos experimentales P-x-y para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

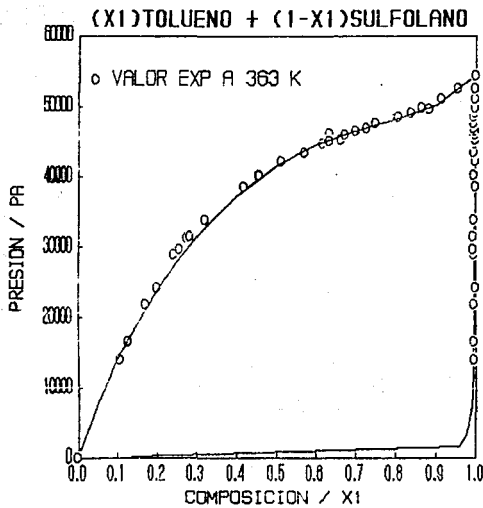


fig. 4.17 Datos experimentales P-x-y para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.

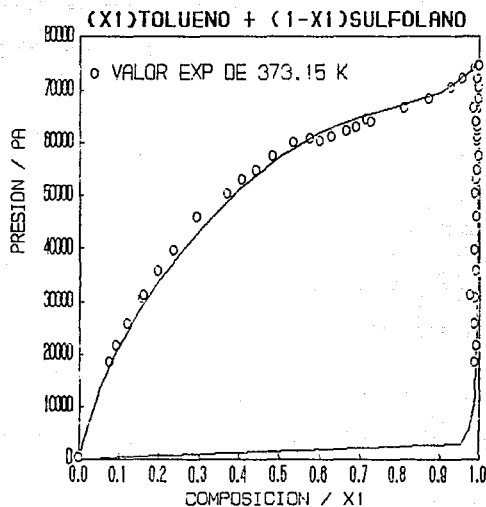


fig. 4.18 Datos experimentales P-x-y para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

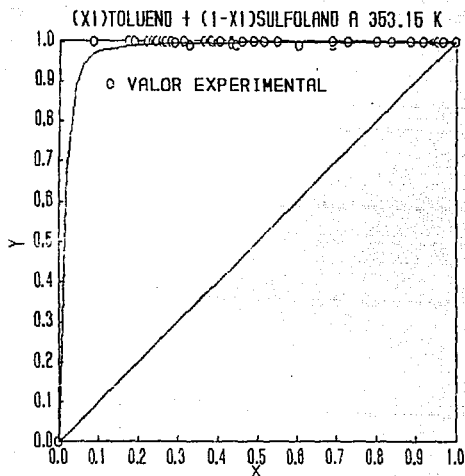


fig. 4.19 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

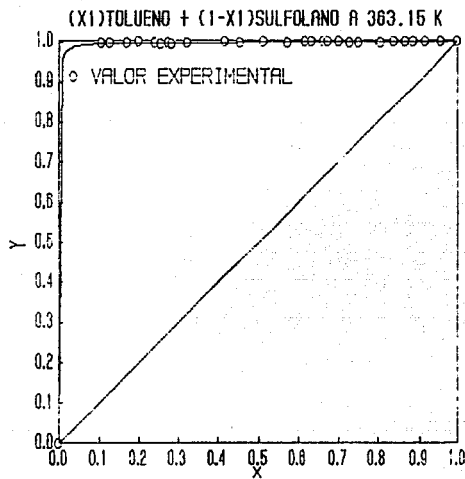


fig. 4.20 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.

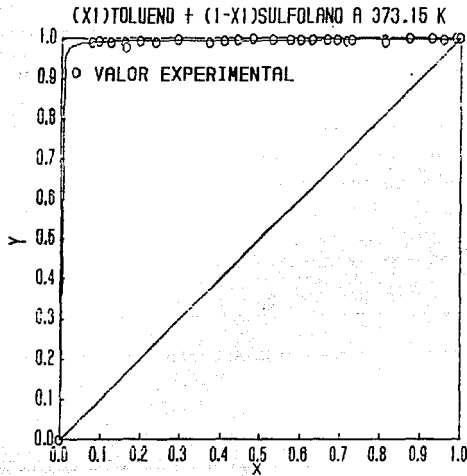


fig. 4.21 Datos experimentales y_1-x_1 para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

la composición calculada de la fase vapor por el método de Barker la desviación estandar promedio obtenida para las tres temperaturas es menor a la recomendada por Fredenslund et. al.

C).- SISTEMA (X₁)P-XILENO + (1-X₁)SULFOLANO

El último sistema estudiado fue (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano cuyos datos experimentales estan reportados en el apéndice I y graficados en las figs. 4.22 a la 4.25.

El comportamiento experimental P-x₁ del sistema (x₁)P-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15, 363.15 y 373.15 K se aprecia en la fig. 4.22, se pueden observar las presiones de vapor tan diferentes de los componentes puros, para el sulfolano la presión de vapor no cambia demasiado con la temperatura, en cambio la presión de vapor del p-xileno cambia apreciablemente. Por otro lado los puntos de burbuja para los tres sistemas se incrementan con la temperatura y cambian en todo el intervalo de composición y además se encuentran entre las presiones de vapor de los componentes puros. La forma que adquieren los puntos de burbuja experimentales es similar al comportamiento presentado por el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano y el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano.

En la composición de 0.55 en adelante los puntos de burbuja se van incrementando de manera convexa conforme se incrementa la composición del p-xileno, como consecuencia de las fuerzas de atracción entre las moléculas de p-xileno. En la disminución de la composición del p-xileno por abajo de 0.55 los puntos de burbuja disminuyen de manera cóncava.

Este sistema presenta desviaciones positivas con respecto a la ley de Raoult y presenta la misma problemática que el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano, ya que en la región de baja concentración del p-xileno se comporta muy inestablemente conforme nos acercamos a la presión de vapor del Sulfolano, ya que no se

mantuvo constante la temperatura no permitiendo el equilibrio termodinámico por lo cual no fue posible medir en la región de baja concentración de p-xileno.

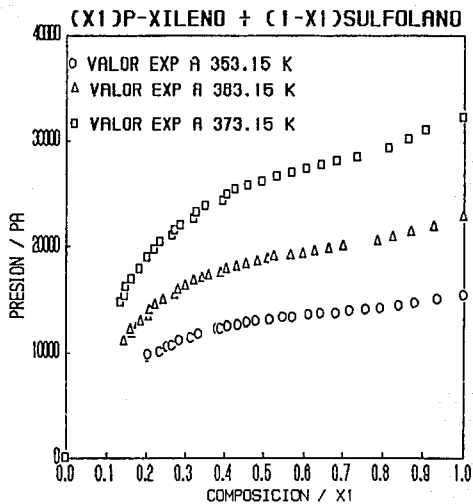
En las figs. 4.23, 4.24 y 4.25 se tienen los datos P-T-x-y experimentales del sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15, 363.15 y 373.15 K. respectivamente. En las figuras se aprecian los puntos de burbuja y puntos de rocío de los tres sistemas. Nuevamente las composiciones de la fase vapor son muy cercanas a la del p-xileno, como consecuencia de la presión de vapor tan baja del Sulfolano. La abertura que se forma entre los puntos de rocío y de burbuja es bastante amplia debido al tipo de interacciones moleculares entre los componentes.

En las figs. 4.25, 4.26 y 4.27 se graficó y₁ Vs x₁ en las cuales es más apreciable la composición en equilibrio de la fase vapor con la fase líquida.

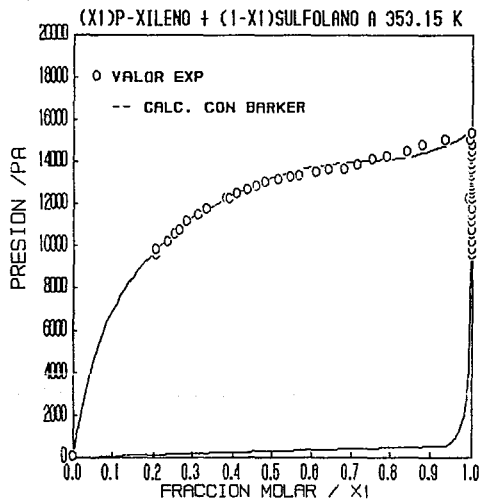
Las técnicas empleadas para la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor nos permite obtener datos P-T-x-y, con los datos P-T-x es suficiente para definir termodinámicamente el sistema y la composición de la fase vapor (y) puede ser obtenida y comparada con la composición de la fase vapor experimental dandonos un criterio de confiabilidad de los datos.

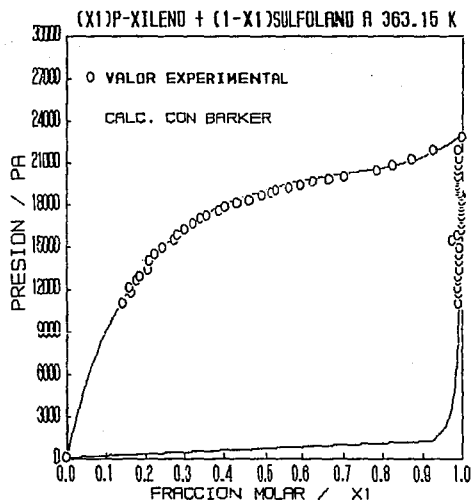
El método que se utilizo para determinar la composición de la fase vapor fue el método de Barker que es un procedimiento basado en el método de mínimos cuadrados para calcular coeficientes de actividad, así como presiones parciales, presión total y la composición de la fase vapor a partir de datos experimentales P-x isotérmicos. Es un método de aproximaciones sucesivas por medio de la cual se minimiza las variaciones entre $P_{exp} - P_{cal}$ de todos los datos experimentales.

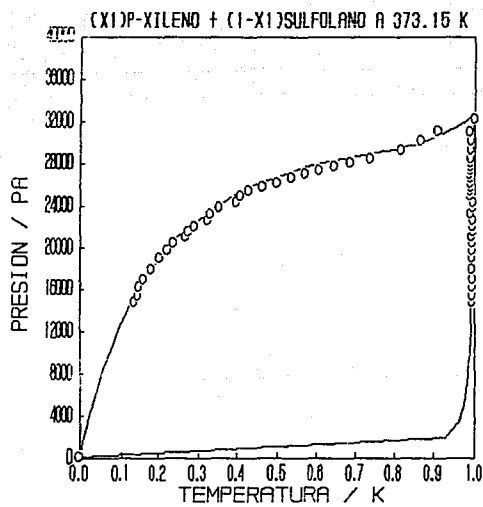
Para la aplicación del método de Barker, es necesario disponer de los volúmenes molares líquidos y el segundo

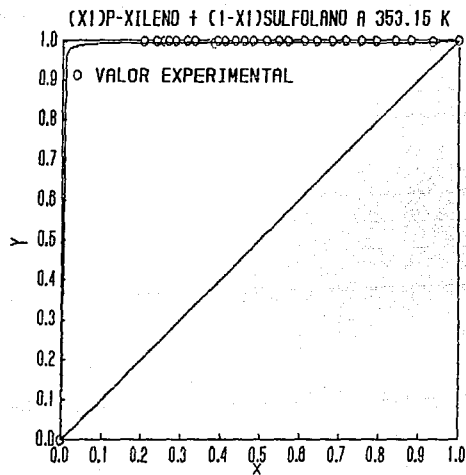


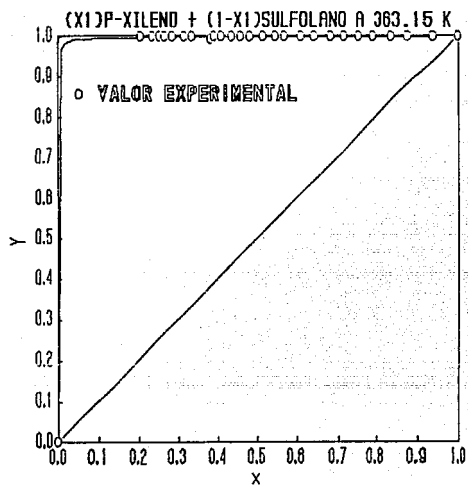
ESTA TESIS NO DEBE
SALIR DE LA BIBLIOTECA











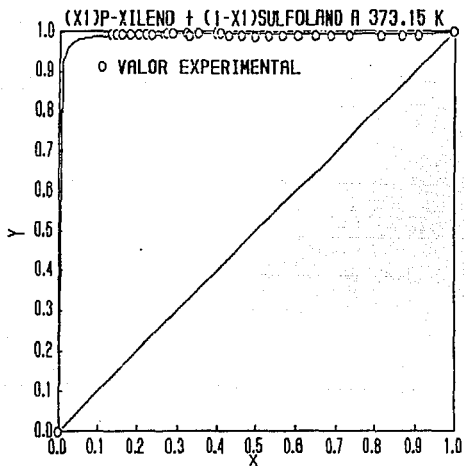


DIAGRAMA DE FLUJO SIMPLIFICADO PARA EL MODULO DE LOS MODELOS DE SOLUCION.

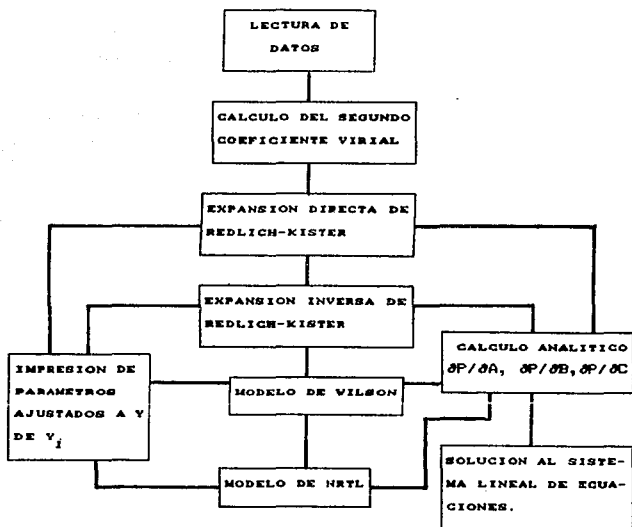


Tabla 9 Parámetros de los componentes para el cálculo de volúmenes molares y segundo coeficiente virial¹

Parámetros	Sulfolano	Tolueno	Benceno	P-xileno
Presión crítica (atm) P_c	48.67	48.20	48.98	34.65
Temperatura crítica (K) T_c	849.54	591.79	562.16	616.26
Factor de compresibilidad crítico (Z_c)	0.203	0.2622	0.276	0.259
Radio medio de giro (RD)	3.602	3.443	3.004	3.796
Momento dipolar (DMU)	4.810	0.36	0.00	0.00
Parámetro de asociación (ETA)	1.000	0.00	0.00	0.00

¹ Prausnitz J. M., Anderson T. F., D'Connell J.P. "Computer calculations for multicomponent vapor-liquid and liquid-liquid equilibria. Prentice-Hall, Inc. 1980, 145-178

Cálculo del segundo coeficiente virial y volumen molar líquido para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano.

Temperatura / K	V_1 cm ³ /mol ²	V_2 cm ³ /mol ²	B_{11} cm ³ /mol ³	B_{22} cm ³ /mol ³	B_{12} cm ³ /mol ³
353.15	111.068	88.642	-1453.57	-6630.86	-1560.76
363.15	112.393	89.207	-1346.30	-5869.80	-1445.99
373.15	113.799	89.793	-1259.35	-5221.27	-1343.22

Presión de saturación del Tolueno y Sulfolano.

Temperatura / K	Tolueno / Pa	Sulfolano / Pa
353.15	39044.9	35.9
363.15	54287.9	72.3
373.15	74556.0	139.2

Cálculo del segundo coeficiente virial y volumen molar líquido para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano.

Temperatura / K	V_1 cm ³ /mol	V_2 cm ³ /mol	B_{11} cm ³ /mol	B_{22} cm ³ /mol	B_{12} cm ³ /mol
343.15	97.898	88.081	-1012.06	-7558.72	-1643.96
353.15	99.144	88.638	-940.737	-6636.64	-1514.05

²El volumen molar del líquido saturado se calculo por el método de Yen L. C. y Woods S. S.

-Yen L. C. and Woods S. S.; Aiche Journal, 12, 1966, 95

³El cálculo del segundo coeficiente virial para componentes puros B(II) y para mezclas binarias B(IJ) a la temperatura del sistema de acuerdo a Hayden y O'connell.

- Hayden J. C. and O'connell J. P. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev., 14, 1975, 1209.

La presión de saturación del Benceno y Sulfolano.

Temperatura / K	Benceno / Pa	Sulfolano / Pa
343.15	73432.63	16.53
353.15	100676.92	35.60

Cálculo del segundo coeficiente virial y volumen molar líquido para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano.

Temperatura / K	cm ³ /mol		cm ³ /mol		
	V ₁	V ₂	B ₁₁	B ₂₂	B ₁₂
353.15	132.507	88.638	-2143.34	-6636.64	-1883.09
363.15	133.970	89.207	-1970.75	-5869.00	-1730.20
373.15	135.495	89.789	-1819.93	-5225.35	-1610.83

La presión de saturación del p-xileno y Sulfolano.

Temperatura / K	p-xileno / Pa	Sulfolano / Pa
353.15	15358.34	35.86
363.15	22809.19	98.93
373.15	32274.74	139.19

Una vez que se tiene lo anterior, se implemento el método de Barker para determinar la composición en la fase vapor, la presión total, la energía libre de exceso y los coeficientes de actividad a partir de datos P-T-x.

Para determinar la energía libre de exceso se utilizan expresiones de modelos de solución los cuales son función de la composición y temperatura el modelo utilizado por Barker es el propuesto por Redlich-Kister.

$$G^E/RT = x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2]$$

Con esta expresión también se obtuvieron los coeficientes de actividad y la composición de la fase vapor. En este trabajo otros modelos fueron empleados para ver que modelo representaba mejor los datos experimentales como son soluciones regulares, margules, Van Laar, Wilson, NRTL, etc. para determinar los coeficientes de actividad.

Fredenslund y et. al. emplean una metodología similar a la propuesta por Barker para determinar los coeficientes de actividad utilizando las expresiones 3 del capítulo 1 y empleando polinomios ortogonales (polinomios de Legendre) para obtener la energía libre de exceso

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \cdot (1 - x_1) \cdot \sum_k a_k \cdot L_k(x_1) \quad k = 0, 1, \dots, n$$

$$L_k(x_1) = \left\{ (2k-1)(2x_1-1)L_{k-1}(x_1) - (k-1)L_{k-2}(x_1) \right\} / k$$

$$L_0(x_1) = 1 ;$$

$$L_1(x_1) = 2x_1 - 1$$

$$L_2(x_1) = 6 \cdot (x_1^2 - x_1 + 1/6)$$

Tabla 10 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x₁)Benceno + (x₂)Sulfolano a 343.15 K

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Solución Regular	2667.89	0.001	A = 1.11246
Margules	1105.73	0.001	A ₂₁ = 1.41205 A ₁₂ = 0.64365
Redlich-Kister	472.72	0.001	A = 1.09727 B = 0.27474 C = 0.31066
Solución Regular (segun expansión inversa de Redlich-Kister).	2842.83	0.001	A = 0.96493
Tipo Van Laar (Segun expansión inversa de Redlich-Kister).	701.52	0.001	A ₂₁ = 1.57875 A ₁₂ = 0.77604
Expansión inversa de Redlich-Kister	430.94	0.001	A = 0.93579 B = - 0.24865 C = - 0.13218

Tabla 10 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K(Continuación)

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	541.16	0.001	$G_{12} = 1.01197$ $G_{21} = 0.17719$
NRTL			$\tau_{12} =$ $\tau_{21} =$ $\alpha_{12} =$
Polinomios ortogonales (LEGENRE)			$a_0 =$ $a_1 =$ $a_2 =$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Expansión inversa de Redlich-Kister con 3 parámetros.

Para determinar la composición de la fase vapor (y_i) a partir del método de Barker y el método propuesto por Fredenslund fue necesario hacer correcciones de no idealidad tanto de la fase vapor como la fase líquida. Para la fase vapor se empleó la ecuación de estado Virial propuesta por Hayden y O'Connell³⁶. La fase líquida se corrigió calculando los coeficientes de actividad a partir de algún modelo de solución. Los modelos propuestos se muestran en la tabla 20. Como puede apreciarse los modelos de solución de 1 y 2 parámetros como son solución regular, Margules, Tipo Van Laar,

Wilson, no son muy adecuados para describir este tipo de sistemas binarios (hidrocarburo aromático / disolvente polar). En cambio los modelos de solución con 3 parámetros (Redlich-Kister, inversa de Redlich-Kister, NRTL y Polinomios Ortogonales (LEGENDRE)), parecen ser muy adecuados para representar este tipo de sistemas no ideales, como se aprecia en la disminución de la desviación estandar en presión. Y el modelo que mejor ajusta los datos es la expansión inversa de Redlich-Kister.

TABLA 11 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA:

(X)BENCENO + (1-X)SULFOLANO A 343.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.00	2.59	1.00	0.00
2	0.06	2.32	1.00	153.81
3	0.12	2.11	1.01	289.03
4	0.18	1.94	1.03	406.95
5	0.24	1.80	1.05	508.49
6	0.30	1.69	1.07	594.23
7	0.36	1.59	1.11	664.44
8	0.42	1.50	1.15	719.02
9	0.48	1.43	1.20	757.51
10	0.54	1.36	1.26	778.97
11	0.60	1.29	1.35	781.92
12	0.66	1.23	1.46	764.14
13	0.72	1.18	1.62	722.42
14	0.78	1.12	1.86	652.13
15	0.84	1.08	2.24	546.59
16	0.90	1.04	2.91	395.94
17	0.94	1.01	3.68	263.32
18	1.00	1.00	6.06	0.00

El modelo utilizado fue la expansión inversa de Redlich-Kister.

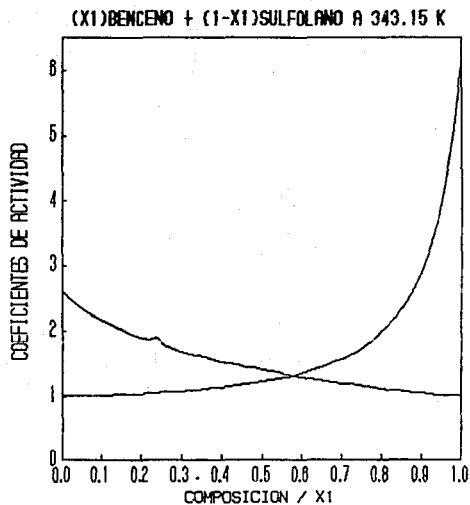


fig. 4.31 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (1)Benceno + (2-x₂)Sulfolano a 343.15 K.

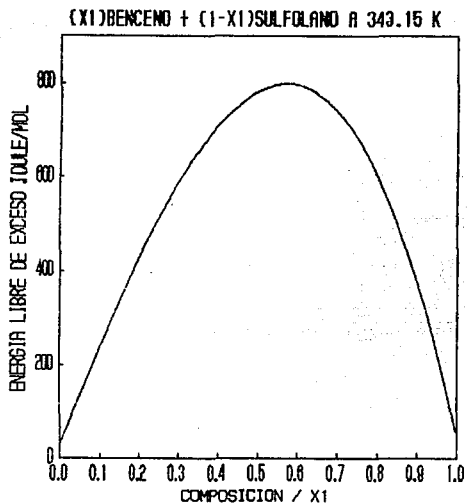


fig. 4.32 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K.

Tabla 12 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)Benceno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Solución Regular	4514.88	0.002	A = 1.11709
Margules	1492.21	0.002	$A_{21} = 0.95200$ $A_{12} = 0.45175$
Redlich-Kister	506.56	0.002	A = 1.04201 B = 0.33942 C = 0.31706
Solución Regular (según expansión inversa de Redlich- Kister).	5002.09	0.002	A = 0.99481
Tipo Van Laar (Según expansión inversa de Redlich- Kister).	668.37	0.002	$A_{21} = 1.01786$ $A_{12} = -0.42005$
Expansión inversa de Redlich-Kister	431.81	0.002	A = 0.99379 B = -0.35519 C = -0.10117

Tabla 12 Modelos de solución empleados para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K(Continuación)

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	492.12	0.002	$G_{12} = 1.14454$ $G_{21} = 0.13598$
NRTL	885.63	0.002	$\tau_{12} = 2.41440$ $\tau_{21} = -0.69981$ $\alpha_{12} = 0.23999$
Polinomios ortogonales (LEGENDRE)	489.40	0.002	$a_0 = 1.10918$ $a_1 = 0.32069$ $a_2 = 0.23294$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Expansión inversa de Redlich-Kister

Nuevamente en este sistema a 353.15 K el modelo que mejor ajusta los datos experimentales es la expansión inversa de Redlich - Kister con tres parámetros dando una desviación en presión de 431.69 Pa como se aprecia en la Tabla 12. Los modelos que presentan mayor desviación son los modelos de uno y dos parámetros.

TABLA 13 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA :

(X)BENCENO + (1-X)SULFOLANO A 353.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.00	2.23	1.00	0.00
2	0.06	2.08	1.00	134.85
3	0.12	1.95	1.01	257.24
4	0.18	1.84	1.02	367.36
5	0.24	1.74	1.03	465.23
6	0.30	1.65	1.05	550.67
7	0.36	1.57	1.08	623.30
8	0.42	1.50	1.11	682.45
9	0.48	1.43	1.16	727.15
10	0.54	1.36	1.22	755.99
11	0.60	1.30	1.29	767.01
12	0.66	1.24	1.40	757.51
13	0.72	1.19	1.55	723.68
14	0.78	1.13	1.79	660.20
15	0.84	1.08	2.17	559.35
16	0.90	1.04	2.87	409.76
17	0.94	1.02	3.71	274.68
18	1.00	1.00	6.43	0.00

El modelo utilizado fue la expansión inversa de Redlich-Kister.

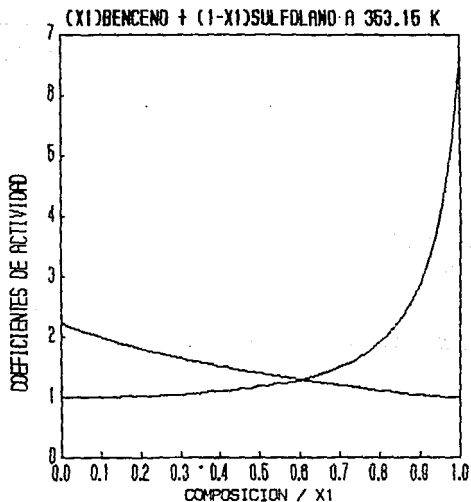


fig. 4.33 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

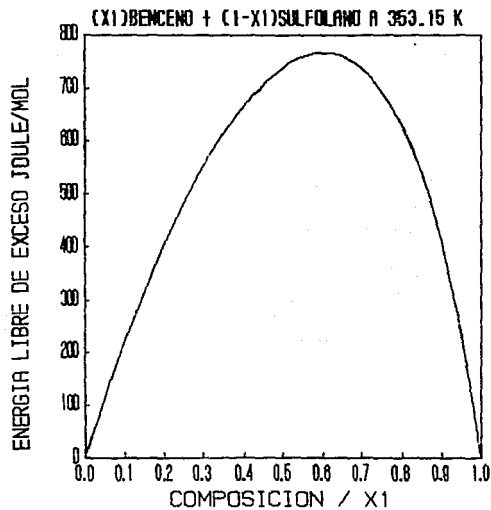


fig. 4.34 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de la expansión inversa de Redlich-Kister con tres parámetros para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

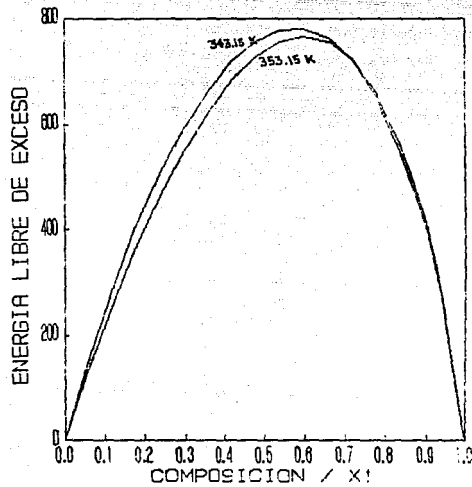


fig. 4.35 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker para los sistemas de (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano.

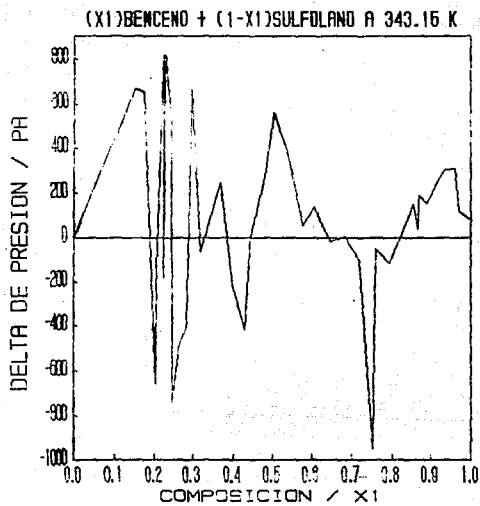


fig. 4.36 ΔP Vs. composición para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K. Utilizando el método de Barker.

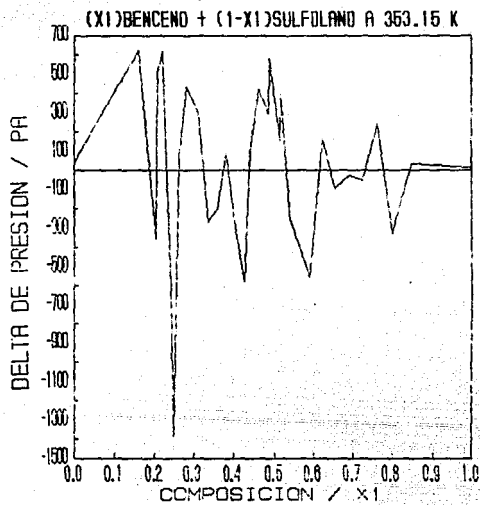


fig. 4.37 ΔP Vs composición para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K Utilizando el método de Barker.

(X)BENCENO + (1-X)SULFOLANO

En las figs. 4.31 y 4.33 se tienen graficados los coeficientes de actividad obtenidos del sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K y 353.15 K como se aprecia en estas graficas el sistema es una mezcla asimetrica ya que el valor del coeficiente de actividad a dilución infinita del benceno es de 2.59 y de 6.06 para el Sulfolano a 343.15 K y de 2.23 para Benceno y 6.43 para Sulfolano a 353.15 K.

En las figs. 4.32 y 4.34 se tienen graficadas la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker utilizando como modelo de solución la expansión inversa de Redlich-Kister que es función de la temperatura y la composición de los componentes.

Las constantes empleadas fueron de tres las cuales fueron las mas adecuadas para representar este tipo de sistemas. Las desviaciones de la solución ideal son apreciablemente grandes con valores positivos de la energía libre de Gibbs de exceso lo cual nos representa la complejidad molecular de la solución. Existe una repulsión entre los componentes del Sulfolano y Benceno y una atracción entre las moléculas de un mismo componente, aumentando la tendencia hacia la inmiscibilidad.

En la fig. 4.35 se aprecia que la energía libre de Gibbs no cambia drasticamente con cambios con temperatura y que disminuye al aumentar la temperatura ademas de que es una curva asimétrica cuyo valor máximo se encuentra entre 0.55 y 0.65 en composición.

Por último en las figs. 4.36 y 4.37 se grafica la ΔP Vs. x_1 en la cual se puede apreciar que la diferencia entre la P_{exp} menos la P_{cal} con el método de Barker de la mayoría de los puntos caen dentro de la desviación estandar global obtenida.

Tabla 14 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :

(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Solución Regular	1187.52	0.002	A = 1.58342
Margules	640.35	0.002	$A_{21} = 1.78940$ $A_{12} = 1.27638$
Redlich-Kister	374.60	0.002	A = 1.57929 B = 0.23252 C = 0.24592
Solución Regular (segun expansión inversa de Redlich-Kister).	1255.29	0.002	A = 0.65046
Tipo Van Laar (Segun expansión inversa de Redlich-Kister).	567.50	0.002	$A_{21} = 1.04832$ $A_{12} = 1.31062$
Expansión inversa de Redlich-Kister	370.87	0.002	A = 0.63656 B = - 0.09160 C = - 0.07934

Tabla 14 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K(Continuación)

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	402.36	0.002	$G_{12} = 0.53824$ $G_{21} = 0.19511$
NRTL	551.86	0.002	$\tau_{12} = 1.68798$ $\tau_{21} = 0.19249$ $\alpha_{12} = 0.23999$
Polinomios ortogonales (LEGENDRE)	147.934	0.002	$a_0 = 1.61388$ $a_1 = 0.30619$ $a_2 = 0.18085$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros

En este sistema el modelo que mejor represento los datos experimentales fue el de polinomios ortogonales (Legendre) con tres parámetros dando una desviación en presión de 147.934 Pa como se aprecia en la tabla 14. Los modelos que mejor representan a este sistema son aquellos que constan de tres parámetros.

TABLA 15 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA :

(X1)TOLUENO + (1-X1)SULFOLANO A 353.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.000	4.431	1.000	0.00
2	0.060	3.581	1.007	242.45
3	0.120	3.008	1.024	448.78
4	0.180	2.605	1.050	623.45
5	0.240	2.309	1.084	769.89
6	0.300	2.083	1.126	890.58
7	0.360	1.902	1.178	986.97
8	0.420	1.751	1.242	1059.55
9	0.480	1.620	1.323	1107.80
10	0.540	1.504	1.430	1130.22
11	0.600	1.398	1.576	1124.32
12	0.660	1.302	1.779	1086.60
13	0.720	1.216	2.072	1012.59
14	0.780	1.141	2.508	896.82
15	0.840	1.079	3.183	732.83
16	0.900	1.033	4.276	513.17
17	0.940	1.012	5.402	331.68
18	1.000	1.000	8.174	0.00

El modelo utilizado fue polinomios ortogonales (Legendre) con tres parámetros.

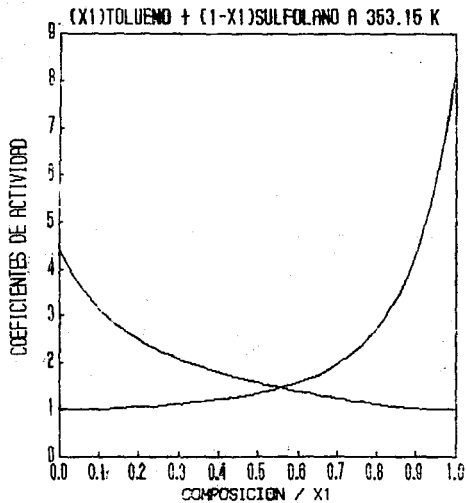


fig. 4.3B Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

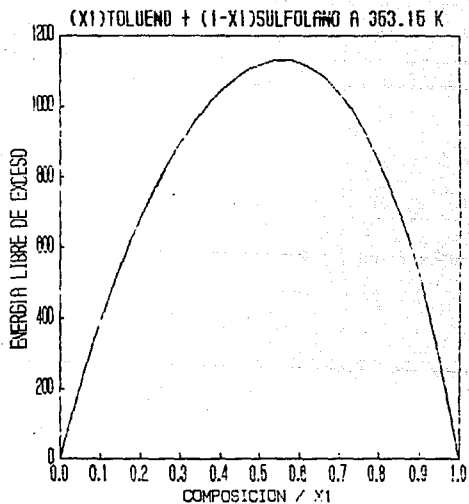


fig. 4.29 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

Tabla 16 Modelos de solución para correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :

(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 363.15 K

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Solución Regular	2572.92	0.002	A = 1.43034
Margules	566.09	0.002	$A_{21} = 1.79161$ $A_{12} = 0.93689$
Redlich-Kister	436.07	0.002	A = 1.37945 B = 0.39338 C = 0.11138
Solución Regular (segun expansión inversa de Redlich-Kister).	3129.64	0.002	A = 0.79506
Tipo Van Laar (Segun expansión inversa de Redlich-Kister).	379.60	0.002	$A_{21} = 1.91620$ $A_{12} = 1.07236$
Expansión inversa de Redlich-Kister	433.98	0.002	A = 0.72650 B = - 0.20114 C = - 0.01051

Tabla 16 Modelos de solución para correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :

(x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K(continuación)

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	435.11	0.002	$G_{12} = 0.73258$ $G_{21} = 0.15831$
NRTL	389.17	0.002	$\tau_{12} = 2.13505$ $\tau_{21} = -0.21975$ $\alpha_{12} = 0.23999$
Polinomios ortogonales (LEGENDRE)	368.823	0.002	$a_0 = 1.40939$ $a_1 = 0.38016$ $a_2 = 0.13331$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros

Este sistema a 363.15 K estuvo bien representado por el modelo de polinomios ortogonales (Legendre) con tres parámetros como se aprecia en la tabla 16 donde este modelo da una desviación estandar en presión de 368.823 Pa.

TABLA 17 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA :

(X1)TOLUENO + (1-X1)SULFOLANO A 363.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.000	3.198	1.000	0.00
2	0.060	2.803	1.004	198.05
3	0.120	2.509	1.015	372.81
4	0.180	2.281	1.032	526.45
5	0.240	2.097	1.056	660.37
6	0.300	1.942	1.086	775.22
7	0.360	1.807	1.125	870.91
8	0.420	1.686	1.176	946.59
9	0.480	1.574	1.244	1000.67
10	0.540	1.469	1.337	1030.79
11	0.600	1.373	1.464	1033.86
12	0.660	1.283	1.643	1006.02
13	0.720	1.202	1.899	942.67
14	0.780	1.132	2.277	838.46
15	0.840	1.074	2.852	687.28
16	0.900	1.031	3.759	482.28
17	0.940	1.011	4.670	311.98
18	1.000	1.000	6.841	0.00

El modelo utilizado fue polinomios ortogonales (Legendre) con tres parámetros.

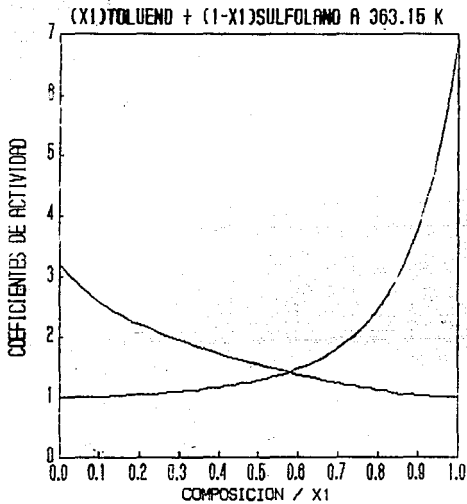


fig. 4.40 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.

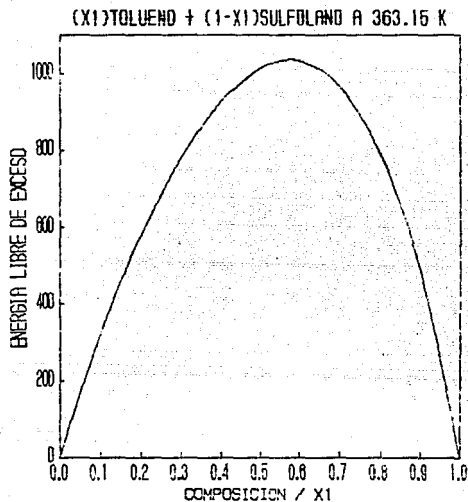


fig. 4.41 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.

Tabla 1B Modelos de solución para la correlación de los
coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)Tolueno + ($1-x_1$)Sulfolano a 373.15 K

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Solución Regular	3052.07	0.005	A = 1.48144
Margules	1320.22	0.005	$A_{21} = 1.78000$ $A_{12} = 1.16554$
Redlich-Kister	462.50	0.005	A = 1.48264 B = 0.31928 C = 0.27923
Solución Regular (segun expansión inversa de Redlich- Kister).	3373.08	0.004	A = 0.71753
Tipo Van Laar (Segun expansión inversa de Redlich- Kister).	1063.53	0.005	$A_{21} = 1.87771$ $A_{12} = 1.20354$
Expansión inversa de Redlich-Kister	612.20	0.005	A = 0.67730 B = -0.14010 C = -0.08489

Tabla 18 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :

(x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K(Continuación)

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	728.04	0.005	$G_{12} = 0.64373$ $G_{21} = 0.16457$
NRTL	974.92	0.005	$\tau_{12} = 1.67714$ $\tau_{21} = 0.27520$ $\alpha_{12} = 0.3399$
Polinomios ortogonales (LEGENDRE)	409.35	0.005	$a_0 = 1.52030$ $a_1 = 0.33269$ $a_2 = 0.22549$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Polinomios ortogonales(Legendre) con 3 parámetros

Para este sistema, de los modelos que se emplearon el que mejor ajusto a los datos experimentales es el de Polinomios Ortogonales (Legendre) que presenta una desviación estandar de 409.35 Pa.

SISTEMA (X₁)TOLUENO + (1-X₁)SULFOLANO

En las figs. 4.38, 4.40 y 4.42 estan graficados los coeficientes de actividad del sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K, 363.15 K y 373.15 K. Nuevamente se trata de una mezcla asimetrica cuyos valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita son de 4.4306, 3.1988 y 4.1087 para el benceno y de 8.1737, 6.8485 y 7.9923 para el sulfolano a las respectivas temperaturas.

En las figs. 4.39, 4.41 y 4.43 se tiene graficadas la energía libre de Gibbs de exceso calculado con el método de Fredenslund utilizando la expansión de polinomios ortogonales (Legendre). Las constantes empleadas fueron de tres, las cuales presentaron una menor desviación en presión y composición de la fase vapor. Nuevamente las desviaciones de la solución son apreciablemente grandes con valores positivos de la energía libre de Gibbs de exceso representado la complejidad de la solución.

En la fig 4.44 se aprecia que la energía libre de Gibbs no cambia drasticamente con la temperatura, pero en la fig 4.49 se observa que esta disminuyo a 1842 Joule/mol a la temperatura de 363.15 K.

Por último en las figs. 4.45, 4.46 y 4.47 se grafica la ΔP Vs x_1 en la cual se aprecia que la diferencia entre la P_{exp} menos la P_{cal} con el método de Fredenslund de la mayoría de los puntos experimentales caen dentro de la desviación estandar obtenida para cada sistema.

TABLA 19 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA :

(X1)TOLUENO + (1-X1)SULFOLANO A 373.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.000	4.109	1.000	0.00
2	0.060	3.283	1.007	240.89
3	0.120	2.751	1.024	442.30
4	0.180	2.392	1.049	610.47
5	0.240	2.139	1.081	750.35
6	0.300	1.953	1.118	865.58
7	0.360	1.807	1.162	958.47
8	0.420	1.685	1.215	1030.06
9	0.480	1.578	1.283	1080.06
10	0.540	1.480	1.370	1106.88
11	0.600	1.388	1.493	1107.64
12	0.660	1.300	1.669	1078.13
13	0.720	1.219	1.928	1012.85
14	0.780	1.146	2.325	904.99
15	0.840	1.083	2.957	746.43
16	0.900	1.035	4.013	527.76
17	0.940	1.013	5.132	343.34
18	1.000	1.000	7.992	0.00

El modelo utilizado fue polinomios ortogonales (Legendre) con tres parámetros.

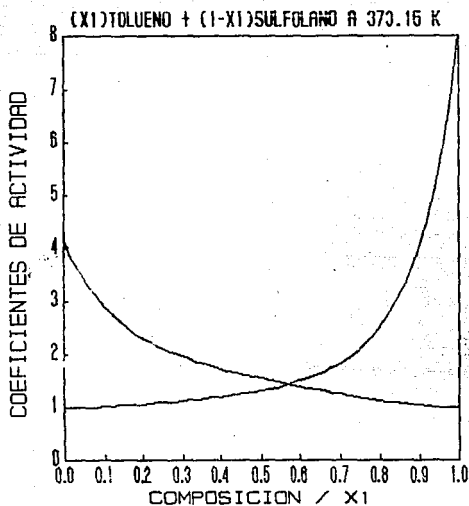


fig. 4.42 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

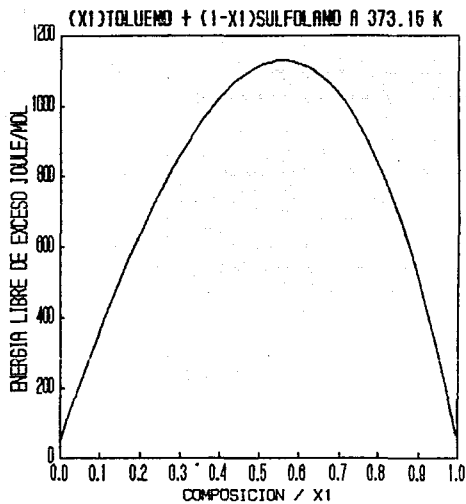


fig. 4.43 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁:Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

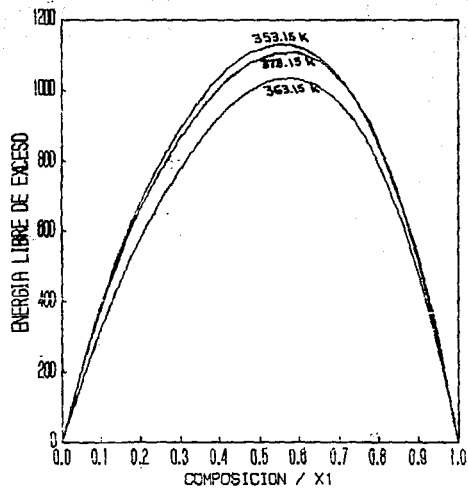


Fig. 4.44 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund para los sistema (x_1) Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano.

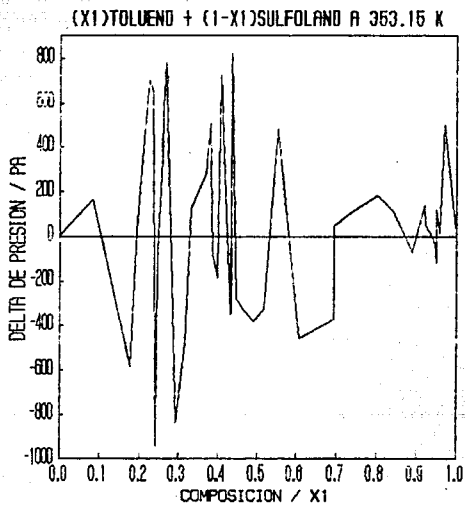


fig. 4.45 ΔP Vs. composición para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K. Utilizando el método de

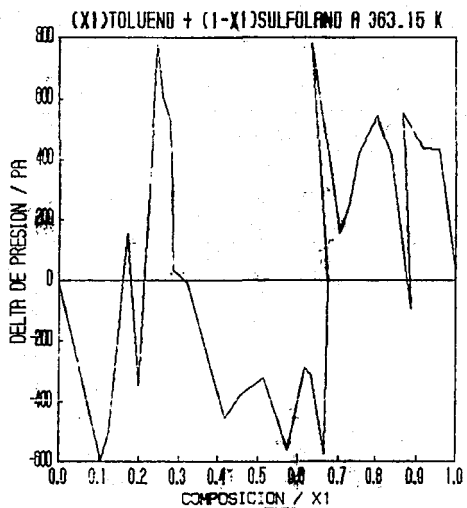


fig. 4.46 ΔP Vs. composición para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K. Utilizando el método de Fredenslund.

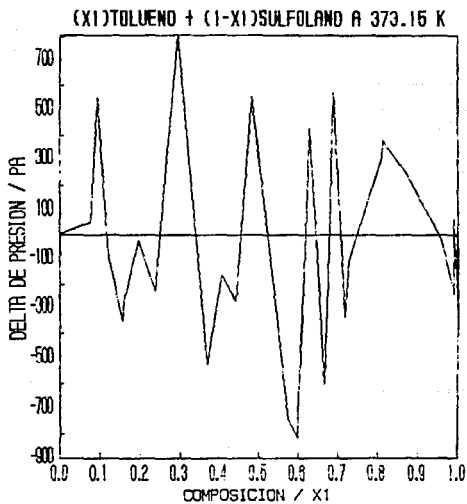


fig. 4.47 ΔP Vs. composición para el sistema (x₂)Tolueno + (1-x₂)Sulfolano a 373.15 K. Utilizando el método de Fredenslund.

Tabla 20 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1) α -xileno + (1- x_1)Sulfolano a 353.15 K

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Solución Regular	750.04	0.002	A = 1.88449
Margules	344.13	0.002	A ₂₁ = 2.16238 A ₁₂ = 1.37743
Redlich-Kister	182.80	0.002	A = 1.87879 B = 0.26554 C = 0.37408
Solución Regular (segun expansión inversa de Redlich- Kister).	875.06	0.002	A = 0.56534
Tipo Van Laar (Segun expansión inversa de Redlich- Kister).	294.6	0.002	A ₂₁ = 0.56099 A ₁₂ = - 0.11226
Expansión inversa de Redlich-Kister	144.2	0.002	A = 0.53780 B = - 0.07822 C = - 0.08657

Tabla 20 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 353.15 K(Continuación)

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	124.77	0.002	$B_{12} = 0.44621$ $B_{21} = 0.10948$
NRTL	274.40	0.002	$\tau_{12} = 2.09039$ $\tau_{21} = 0.21630$ $\alpha_{12} = 0.23999$
Polinomios ortogonales (LEGENBRE)	123.62	0.002	$a_0 = 1.92947$ $a_1 = 0.25990$ $a_2 = 0.29314$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Polinomios Ortogonales (Legendre), con 3 parámetros

Como se aprecia en la tabla 20 de los modelos que se emplearon para ajustar los datos experimentales, el que mejor ajusta es el modelo de Polinomios Ortogonales el cual presenta una menor desviación en presión de 123.616 Pa utilizando solamente tres parámetros. Nuevamente los modelos con tres parámetros presentan una menor desviación que los modelos con uno y dos parámetros.

TABLA 21 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA :

(X1)P-XILENO + (1-X1)SULFOLANO A 353.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.000	7.119	1.000	0.00
2	0.060	5.051	1.010	313.75
3	0.120	3.852	1.038	570.29
4	0.180	3.110	1.077	778.62
5	0.240	2.627	1.126	946.11
6	0.300	2.294	1.184	1078.58
7	0.360	2.052	1.251	1180.18
8	0.420	1.329	1.329	1253.50
9	0.480	1.712	1.426	1299.49
10	0.540	1.581	1.550	1317.53
11	0.600	1.462	1.718	1305.36
12	0.660	1.355	1.958	1259.14
13	0.720	1.257	2.316	1173.40
14	0.780	1.169	2.874	1041.09
15	0.840	1.097	3.790	853.52
16	0.900	1.041	5.389	600.43
17	0.940	1.015	7.162	389.50
18	1.000	1.000	11.971	0.00

El modelo utilizado fue polinomios ortogonales (Legendre) con tres parámetros.

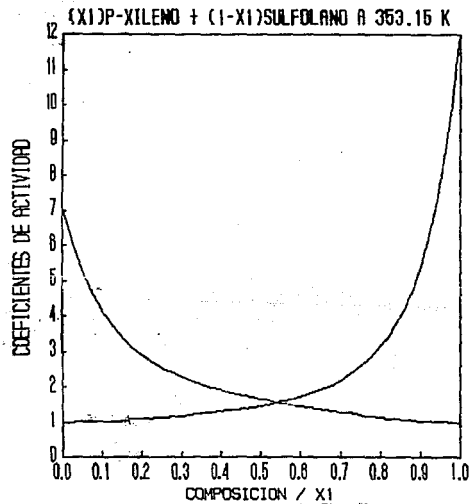


fig. 4.48 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

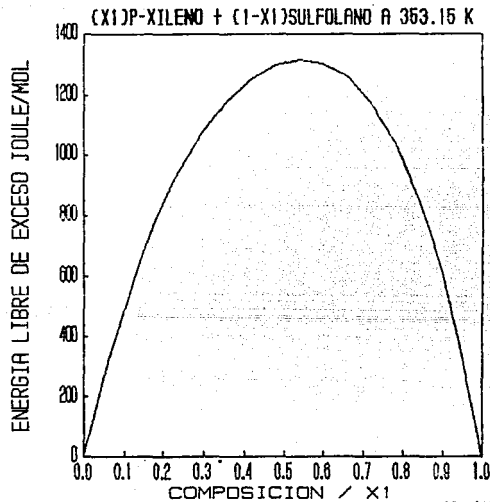


fig. 4.49 Curva de la energía libre de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x_p-xileno + (1-x_p)Sulfolano a 353.15 K.

Tabla 22 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_2)p-xileno + ($1-x_2$)Sulfolano a 363.15 K

Modelo de solución	α_p / Pa	α_y	Parámetros
Solución Regular	830.24	0.004	A = 1.75848
Margules	328.23	0.004	A ₂₁ = 1.99578 A ₁₂ = 1.46345
Redlich-Kister	181.54	0.004	A = 1.76056 B = 0.25054 C = 0.20374
Solución Regular (segun expansión inversa de Redlich- Kister).	891.49	0.004	A = 0.58566
Tipo Van Laar (Segun expansión inversa de Redlich- Kister).	282.06	0.004	A ₂₁ = 2.04484 A ₁₂ = 1.50175
Expansión inversa de Redlich-Kister	154.32	0.004	A = 0.56992 B = - 0.08075 C = - 0.05499

Tabla 22 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x_1)p-xileno + ($1-x_1$)Sulfolano a 363.15 K(Continuación)

Modelo de solución	σ_p /Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	133.13	0.004	$G_{12} = 0.44231$ $G_{21} = 0.155303$
NRTL	260.50	0.004	$\tau_{12} = 0.17446$ $\tau_{21} = 0.36764$ $\alpha_{12} = 0.23999$
Polinomios ortogonales (LEGENBRE)	245.20	0.004	$a_0 = 1.73889$ $a_1 = 0.26587$ $a_2 = 0.12911$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Wilson

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es el de Wilson, con una desviación en presión de 133.13 Pa empleando dos parámetros y a excepción de este modelo, los modelos de tres parámetros son los que presentan una menor desviación en presión con respecto a los modelos de uno o dos parámetros.

TABLA 23 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA :

(X)P-XILENO + (1-X)SULFOLANO A 363.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.000	5.26	1.00	0.00
2	0.060	4.32	1.01	282.18
3	0.120	3.62	1.02	528.47
4	0.180	3.09	1.05	740.49
5	0.240	2.68	1.09	919.40
6	0.300	2.36	1.15	1065.92
7	0.360	2.09	1.22	1180.39
8	0.420	1.88	1.30	1262.79
9	0.480	1.70	1.41	1312.68
10	0.540	1.55	1.56	1329.19
11	0.600	1.43	1.74	1310.94
12	0.660	1.32	1.99	1255.90
13	0.720	1.23	2.33	1161.17
14	0.780	1.15	2.82	1022.62
15	0.840	1.09	3.59	834.27
16	0.900	1.04	4.90	587.10
17	0.940	1.02	6.41	382.81
18	1.000	1.00	11.25	0.00

El modelo utilizado fue el de Wilson.

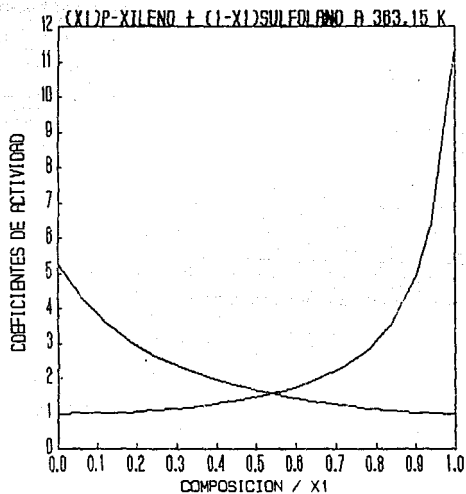


fig. 4.50 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de Wilson con dos parámetros para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.

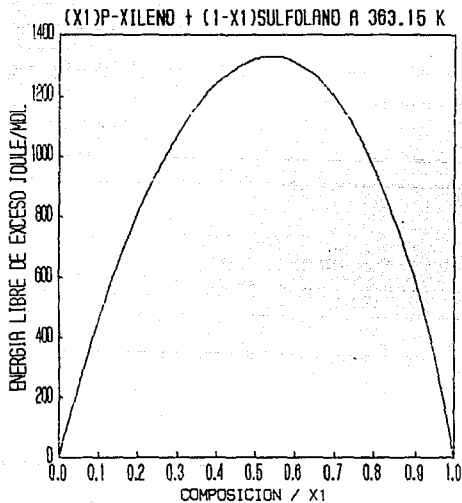


fig. 4.51 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Barker utilizando el modelo de solución de Wilson con dos parámetros para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K.

Tabla 24 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Solución Regular	1117.34	0.006	A = 1.72441
Margules	579.35	0.006	A ₂₁ = 1.93972 A ₁₂ = 1.46386
Redlich-Kister	282.37	0.006	A = 1.73688 B = 0.22921 C = 0.24859
Solución Regular (segun expansión inversa de Redlich- Kister).	1182.45	0.006	A = 0.59484
Tipo Van Laar (Segun expansión inversa de Redlich- Kister).	522.35	0.006	A ₂₁ = 1.97634 A ₁₂ = 1.49574
Expansión inversa de Redlich-Kister	243.02	0.006	A = 0.57760 B = - 0.07474 C = - 0.07262

Tabla 24 Modelos de solución para la correlación de los coeficientes de actividad para el sistema :
(x₁)p-xileno + (x₂)Sulfolano a 373.15 K(Continuación)

Modelo de solución	σ_p / Pa	σ_y	Parámetros
Wilson	244.78	0.006	$G_{12} = 0.44598$ $G_{21} = 0.16928$
NRTL	485.93	0.006	$\tau_{12} = 1.56366$ $\tau_{21} = 0.39152$ $\alpha_{12} = 0.23999$
Polinomios ortogonales (LEGENDRE)	213.80	0.006	$a_0 = 1.75829$ $a_1 = 0.23115$ $a_2 = 0.19446$

El modelo que mejor ajusta los datos experimentales es:
Polinomios ortogonales(Legendre), con 3 parámetros

TABLA 25 COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO PARA EL SISTEMA :

(X)DP-XILENO + (1-X)SULFOLANO A 373.15 K

NO.	X1	GAMA1	GAMA2	GEXC(JOULE/MOL)
1	0.000	5.537	0.000	0.00
2	0.060	4.283	1.008	293.42
3	0.120	3.465	1.029	540.62
4	0.180	2.907	1.061	747.06
5	0.240	2.510	1.103	917.09
6	0.300	2.216	1.155	1054.04
7	0.360	1.988	1.218	1160.12
8	0.420	1.805	1.296	1236.51
9	0.480	1.653	1.393	1283.30
10	0.540	1.521	1.518	1299.53
11	0.600	1.407	1.685	1283.16
12	0.660	1.306	1.914	1231.08
13	0.720	1.217	2.239	1139.13
14	0.780	1.141	2.719	1002.06
15	0.840	1.079	3.454	813.56
16	0.900	1.033	4.635	566.26
17	0.940	1.012	5.842	364.60
18	1.000	1.000	8.793	0.00

El modelo utilizado fue polinomios ortogonales (Legendre) con tres parámetros.

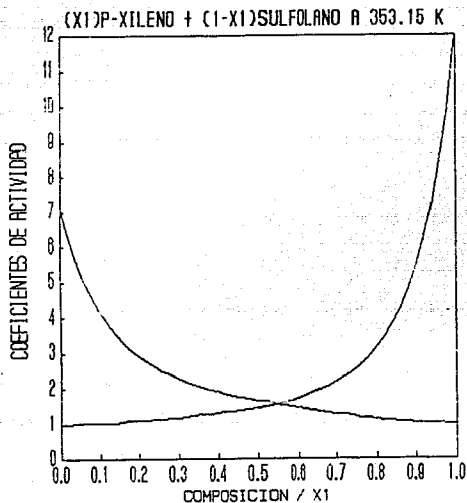


fig. 4.52 Curva de los coeficientes de actividad calculada por el método de fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

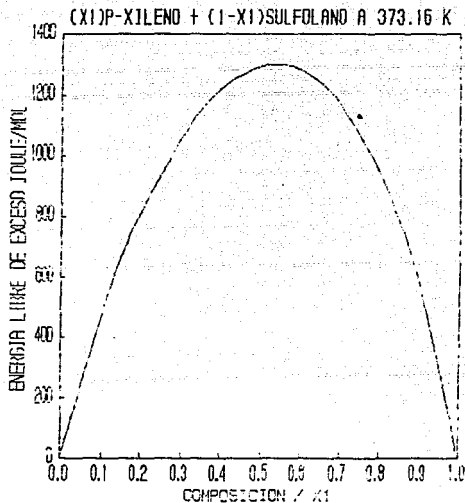


Fig. 4.53 Curva de la energía libre de Gibbs de exceso calculada por el método de Fredenslund utilizando el modelo de solución de Polinomios Ortogonales (Legendre) con tres parámetros para el sistema (x₁)p-xileno - (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

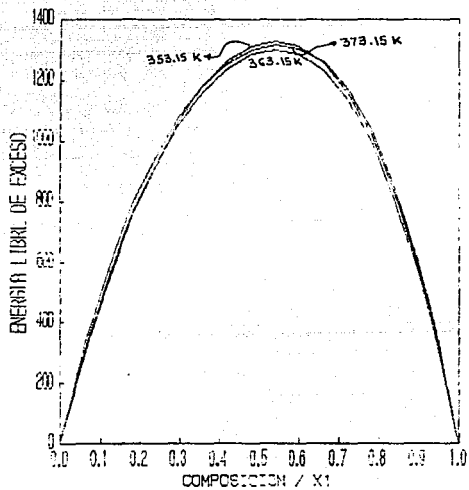


fig. 4.54 Curva de la energia libre de Gibbs de exceso para los sistemas (x_1) p-xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano.

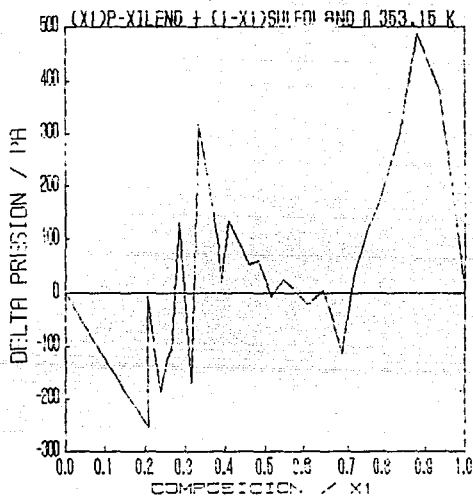


fig. 4.55 ΔP Vs. composición para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K. Utilizando el método de Fredenslund.

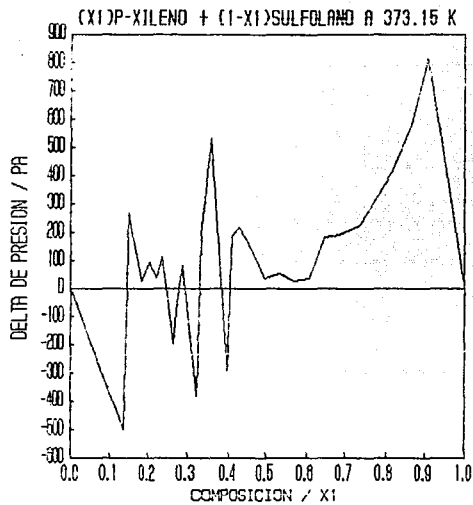


fig. 4.56 ΔP Vs. composición para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K. Utilizando el método de Barker.

En las figs. 4.48, 4.50 y 4.52 estan graficados los coeficientes de actividad obtenidos del sistema (x)P-xileno + (1-x)Sulfolano a 353.15, 363.15 y 373.15 K respectivamente. A las temperaturas de 353.15 y 373.15 K se utilizo como modelo de solución Polinomios Ortogonales (Legendre), obteniendose un valor de 7.118 para benceno y de 8.7925 para Sulfolano a 373.15 K. Pero a 363.15 K el modelo que mejor ajusto los datos experimentales fue Wilson dando los valores de 5.26 para benceno y de 11.25 para Sulfolano.

En las figs. 4.49, 4.51 y 4.53 se tiene graficada la energía libre de Gibbs de exceso calculada con el método de Barker y utilizando como modelo de solución Wilson a 363.15 K de acuerdo al método de Barker y utilizando Polinomios ortogonales de acuerdo a la metodología de Fredenslup, empleando como máximo número de parámetros tres ya que un número mayor incrementa la desviación estandar en presión a excepción del modelo de Wilson que solo emplea dos parámetros. El comportamiento es el mismo que de los otros sistemas. Aunque los valores máximos de la energía libre de Gibbs de exceso es mayor que para los otros sistemas como consecuencia de la adición de dos grupos metil al anillo aromático de Benceno.

Por último en las figs. 4.55, 4.56 y 4.57 se grafico ΔP Vs. x_1 en la cual se puede apreciar que la diferencia entre la P_{exp} menos la P_{cal} de la mayoría de los puntos estan dentro de la desviación estandar global obtenida para cada sistema. Aquí cabe mencionar que las desviaciones estandar obtenidas son mucho menores que para los otros sistemas esto debido a que las presiones de vapor del P-xileno son menores que las respectivas presiones de vapor de Benceno y Tolueno a las mismas temperaturas Además de que los modelos parecen representar mejor los resultados experimentales.

La energía libre de exceso es una medida de la diferencia entre la magnitud de la propiedad real y el valor de esta si fuera ideal es decir es una medida de la desviación que tiene la solución real con respecto a la solución ideal, como consecuencia del arreglo intermolecular como se menciona en el capítulo 1.

Ajuste de los datos P-T-x experimentales con la expansión inversa de Redlich-Kister para obtener la energía libre de exceso para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano.

$$\frac{x_1 \cdot x_2}{G} \cdot RT = A' + B'(x_1 - x_2) + C'(x_1 - x_2)^2$$

Temperatura / K	A	B	C
345.15	0.935792	- 0.248653	- 0.132176
353.15	0.993794	- 0.355197	- 0.1011709

Ajuste de los datos P-T-x experimentales con Polinomios Ortogonales (Legendre) para obtener la energía libre de exceso para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano.

$$G^E/RT = x_1 \cdot (1-x_1) \left\{ a_0 L_0(x_1) + a_1 L_1(x_1) + a_2 L_2(x_1) \right\}$$

Temperatura / K	a ₀	a ₁	a ₂
353.15	1.61388	0.30619	0.18085
363.15	1.40939	0.38016	0.13331
373.15	1.52030	0.33269	0.22549

Ajuste de los datos P-T-x experimentales con Polinomios Ortogonales (Legendre) para obtener la energía libre de exceso para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano.

$$G^E/RT = x_1 \cdot (1-x_1) \left\{ a_0 L_0(x_1) + a_1 L_1(x_1) + a_2 L_2(x_1) \right\}$$

Temperatura / K	a_0	a_1	a_2
353.15	1.92947	0.25990	0.29314
373.15	1.75829	0.23115	0.18446

Ajuste de los datos P-T-x experimentales con Wilson para obtener la energía libre de exceso para el sistema (x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano.

$$G^E/RT = -x_1 \ln(x_1 + x_2 G_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 G_{21})$$

Temperatura K	G_{12}	G_{21}
363.15	0.44231	0.155304

Energía libre de Gibbs a la composición de 0.5 en función de la temperatura para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano.

Temperatura K	$G^E(x=0.5)$ Joule/mol
353.15	1148
363.15	1042
373.15	1145

Energía libre de Gibbs de exceso a la composición de 0.5 en función de la temperatura para el sistema (x₁)Benceno - (1-x₁)Sulfolano.

Temperatura K	$G^E(x=0.5)$ Joule/mol
343.15	782
353.15	759

Energía libre de Gibbs de exceso a la composición de 0.5 en función de la temperatura para el sistema (x₁)p-xileno - (1-x₁)Sulfolano.

Temperatura K	$G^E(x=0.5)$ Joule/mol
353.15	1378
363.15	1328
373.15	1346

CAPITULO 6

VOLUMENES DE EXCESO

El densímetro utilizado para obtener la curva de calibración de densidad en función de la composición y obtener de manera analítica la composición de las mezclas en equilibrio que se midieron, dado que las densidades de los componentes puros no estaban muy cercanos lo que permitía obtener una buena resolución, el densímetro utilizado cuyo principio de medición se basa en las propiedades de un oscilador mecánico el cual presenta una frecuencia de resonancia que esta en función de la densidad de algún fluido que contenga. La medición del período de resonancia (τ) esta relacionada con la densidad del fluido de acuerdo a la siguiente relación.

$$\rho = A + B * \tau^2$$

donde A y B son constantes del densímetro a temperatura constante, las cuales pueden ser determinadas por una calibración sencilla usando fluidos de densidad conocida, dada las densidades reportadas en la literatura de los sistemas medidos fue necesario usar como fluidos de calibración hexadecano y glicerina, las densidades de las mezclas y de los componentes puros se encuentran dentro del intervalo que genera las densidades de la glicerina y el hexadecano.

Como parte adicional de este trabajo se obtuvieron los volúmenes de exceso de los sistemas binarios estudiados, puesto que se contaba con las densidades de las mezclas de composición conocida de los sistemas que se estudiaron en este trabajo.

Con las densidades de mezclas obtenidos y la siguiente expresión se obtiene los volúmenes de exceso (V^E) experimentales.

$$V_{\text{exp}}^{\text{E}} = x_1 \rho_1 \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_1} \right) + \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_2} \right) x_2 \rho_2 \quad [=] \text{ cm}^3/\text{mol}$$

donde ρ_1 , ρ_2 , $\rho_1 M_1$, $\rho_2 M_2$, son la densidad y masa molecular de los componentes puros 1 y 2 respectivamente y ρ_m es la densidad de la mezcla.

Estos volúmenes de exceso experimentales de los sistemas que se muestran en las tablas 26, 27 y 28. Se ajustaron a la expresión polinomial de Redlich-Kister por el método de mínimos cuadrados.

$$V_{\text{cal}}^{\text{E}} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad [=] \text{ cm}^3/\text{mol}$$

donde A_i : Coeficientes de la ecuación polinomial

x_1, x_2 son la fracción molar de los componentes 1 y 2, respectivamente

La desviación estandar σ de los datos experimentales se calcula de la forma

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (\Delta V_m^{\text{E}})^2}{\text{No.} - N}} \quad [=] \text{ cm}^3/\text{mol}$$

donde No. : Número de valores experimentales ; y

N : Número de coeficientes usados en la Ec. Redlich-Kister

$$\Delta V^{\text{E}} : V_{\text{exp}}^{\text{E}} - V_{\text{cal}}^{\text{E}}$$

Tabla 26 Volúmenes de exceso experimental y calculada del sistema
(x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

Nº	x ₁	ρ _m (g/cm ³)	V _m ^x _{exp} (cm ³ /mol)	V _m ^x _{cal} (cm ³ /mol)	ΔV ^x
1	0.0590	1.23720	-0.3678	-0.3652	-0.0026
2	0.1134	1.22006	-0.6316	-0.6132	-0.0184
3	0.2424	1.17437	-0.9192	-0.9788	0.0596
4	0.3897	1.12078	-1.2240	-1.1996	-0.0244
5	0.4338	1.10362	-1.2418	-1.2443	0.0025
6	0.5428	1.06167	-1.3592	-1.3164	-0.0428
7	0.5684	1.05148	-1.3652	-1.3235	-0.0417
8	0.6883	1.00203	-1.2732	-1.2804	0.0072
9	0.7977	0.95455	-1.0118	-1.0762	0.0644
10	0.9134	0.90254	-0.5887	-0.5968	0.0081
11	0.9523	0.88431	-0.3747	-0.3571	-0.0176

Ajuste con la ecuación de Redlich-Kister V^x Vs. x₁
para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

$$\begin{aligned} A_0 &= -5.181429 & A_1 &= -1.223113 \\ A_2 &= -2.565099 & A_3 &= 0.7117949 \end{aligned}$$

Desviación estandar 0.037 cm³/mol

Tabla 27 Volúmenes de exceso experimental y calculada del sistema
(x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

Nº	x ₁	ρ _m (g/cm ³)	V _m ^x _{exp} (cm ³ /mol)	V _m ^x _{cal} (cm ³ /mol)	ΔV ^x
1	0.057	1.2348	-0.2738	-0.2613	-0.0125
2	0.143	1.1994	-0.5369	-0.5690	0.0321
3	0.207	1.1734	-0.7245	-0.7298	0.0052

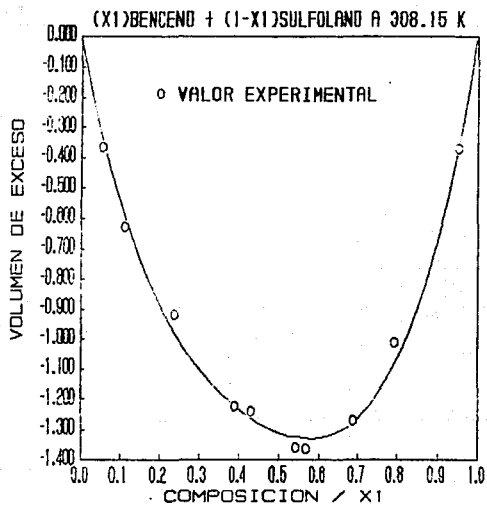


fig 4.99 Volumen de exceso Vs composición del sistema
(x₁)benceno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

Tabla 27 Volúmenes de exceso experimental y calculada del sistema
(x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K(continuación)

N ^o	x ₁	ρ _m (g/cm ³)	V ^E _{exp} (cm ³ /mol)	V ^E _{cal} (cm ³ /mol)	ΔV ^E
4	0.253	1.1541	-0.8119	-0.8136	0.0017
5	0.330	1.1225	-0.9155	-0.8996	-0.0159
6	0.332	1.1214	-0.9054	-0.9014	-0.0004
7	0.586	1.0169	-0.9851	-0.9272	-0.0579
8	0.656	0.9882	-0.8819	-0.9048	0.0229
9	0.670	0.9827	-0.8755	-0.8988	0.0233
10	0.890	0.8965	-0.6019	-0.5816	-0.0203
11	0.966	0.8656	-0.2437	-0.2338	-0.0099
12	0.973	0.8626	-0.1671	-0.1923	0.0252
13	0.979	0.8602	-0.1372	-0.1541	0.0169
14	0.994	0.8542	-0.0820	-0.0454	-0.0366

Ajuste con la ecuación de Redlich-Kister V^E Vs. x₁
para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

$$A_0 = -3.770894$$

$$A_1 = 0.189042$$

$$A_2 = -2.569999$$

$$A_3 = -1.574096$$

Desviación estandar : 0.0294 cm³/mol

Tabla 28 Volúmenes de exceso experimental y calculada del sistema
(x₁)P-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K

N ^o	x ₁	ρ _m (g/cm ³)	V ^E _{exp} (cm ³ /mol)	V ^E _{cal} (cm ³ /mol)	ΔV ^E
1	0.030	1.2434	-0.3934	-0.2013	-0.1921
2	0.045	1.2358	-0.4465	-0.2943	-0.1522
3	0.120	1.1988	-0.5732	-0.6784	0.1052

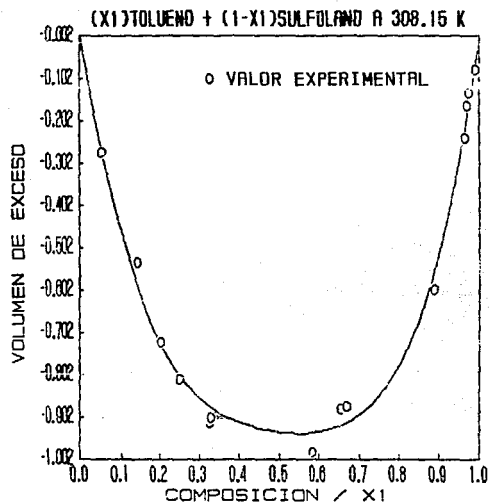


fig 4.60 Volumen de exceso V_E composición del sistema
 (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

Tabla 28 Volúmenes de exceso experimental y calculada del sistema
(x₁)P-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K(continuación)

4	0.154	1.1839	-0.7326	-0.8077	0.0751
5	0.252	1.1307	-0.9039	-1.0289	0.1250
6	0.307	1.1129	-0.8566	-1.0621	0.2055
7	0.373	1.0848	-0.9513	-1.0284	0.0771
8	0.434	1.0549	-0.8477	-0.9395	0.0918
9	0.463	1.0455	-0.8916	-0.8820	-0.0096
10	0.561	1.0048	-0.7558	-0.6412	-0.1146
11	0.639	0.9737	-0.5360	-0.4304	-0.1056
12	0.735	0.9362	-0.3668	-0.1961	-0.1707
13	0.744	0.9330	-0.3362	-0.1772	-0.1590
14	0.812	0.9076	-0.1107	-0.0582	-0.0525
15	0.825	0.9023	-0.0325	-0.0408	0.0083
16	0.880	0.8826	0.1584	0.0113	0.1471
17	0.934	0.8658	0.0229	0.0273	-0.0044
18	0.994	0.8479	-0.1036	0.0040	-0.1076

Ajuste con la ecuación de Redlich-Kister V^E Vs.
x₁ para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a
308.15 K

$$A_0 = -3.191231$$

$$A_2 = 0.0561653$$

$$A_1 = 4.82246$$

$$A_3 = 0.909588$$

Desviación estandar : 0.1373 cm³/mol

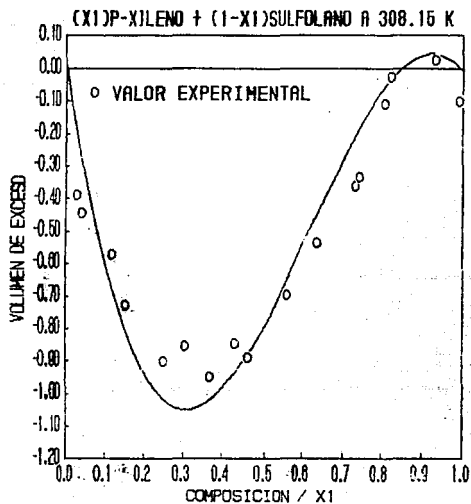


fig. 4.61 Volumen de exceso Vs composición del sistema
(x₁)p-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 308.15 K.

CONCLUSIONES

Como parte de un proyecto de investigación experimental de disolventes físicos, en donde se determinan sus propiedades termofísicas así como su equilibrio líquido-vapor el presente trabajo forma parte de este proyecto, en particular el estudio del Sulfolano como un disolvente polar adecuado para la extracción de hidrocarburos aromáticos.

En el presente trabajo se cumplieron los objetivos planteados inicialmente que fueron la determinación experimental del equilibrio líquido-vapor de Sulfolano con Benceno, Tolueno y P-xileno mediante la técnica de ebullición para poder apreciar el comportamiento termodinámico que presentan este tipo de sistemas.

Los datos experimentales que se obtuvieron fueron P-T-x-y y los cuales se correlacionaron con varios modelos de solución y los modelos que mejor representa este tipo de sistemas son aquellos de tres parámetros, que de acuerdo con la literatura son las adecuadas para representar este tipo de sistemas altamente no ideales. Mediante el método de Barker y de Fredenslund se obtuvo la composición de la fase vapor, los coeficientes de actividad y la energía libre de exceso a los datos se les aplicó pruebas de consistencia termodinámica tanto global como puntual. Una de las pruebas puntuales fue el comparar la composición de la fase vapor experimental en todo el rango de composiciones con la composición de la fase vapor calculada por el método de Barker; cumpliendo el criterio propuesto por Fredenslund et.al. que considera que la desviación absoluta promedio $Y_{exp}-Y_{cal}$ es menor de 0.01. Así también se comparó la calidad del ajuste en presiones.

Por lo cual podemos garantizar que los datos experimentales son consistentes internamente y se encuentran dentro del error experimental al cual se pudo haber incurrido como consecuencia de la resolución y exactitud del equipo de medición.

La técnica experimental presentó cierta problemática para medir este tipo de sistemas como consecuencia de la gran diferencia en volatilidades principalmente para el Tolueno y Benceno que tienen presiones de vapor mucho más altas que el p-xileno; lo cual ocasionó que el ebuliómetro tuviera una mayor dispersión en la medición de la presión en equilibrio por lo cual recomendamos sistemas de este tipo que tengan presión de vapor cercana a la del p-xileno o menores. Además en la región que no se puede medir por esta técnica se recomienda utilizar un método estático. También es bueno utilizar algunos otros modelos de solución que puedan representar mejor los datos experimentales.

La energía libre de exceso calculada es típica para este tipo de sistemas como se corroboró al comparar con datos reportados en la literatura a otras temperaturas. Dado que la energía libre de Gibbs de exceso es función de la composición y la temperatura se analizaron los datos a la composición de 0.5 y se apreció que la energía libre de exceso no cambia apreciablemente con la temperatura.

Pero la adición de un grupo metil a la cadena ciclica del aromático incrementa la energía libre de Gibbs de exceso de manera apreciable como consecuencia de una mayor atracción de las fuerzas intermoleculares entre moléculas de un mismo componente.

La técnica analítica empleada para determinar la composición en equilibrio de estos sistemas se basa en la propiedad de la densidad de las sustancias ya que éstas varían ampliamente.

Los datos obtenidos experimentalmente son un aporte más al desarrollo de la termodinámica experimental en México.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- Selected values of properties of hydrocarbons and related compounds, American Petroleum Institute, Research Project 44, Pittsburgh, Pennsylvania (1959).
- 2.- Hala, Pick, Fried and Vilim.; "Equilibrium Liquid-vapour". 2da. edition, Pergamon, Oxford, 1967.
- 3.- Prausnitz J. M.; "Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria". 1st. Edition, Prentice Hall, N.J., 1969, pp. 121-134.
- 4.- Stanley M. Walas.; "Phase equilibria in chemical engineering" 1st. edition, USA, Butterworth, 1985, pp. 109-135, 255.
- 5.- Abbott M. M., Van Ness H. C. "Classical Thermodynamics of nonelectrolyte solutions", 1st. Edition, Mc Graw Hill, N.Y. pp. 43-49, 200-205, 306-312.
- 6.- Riddick, J. A.; Bunger, W. B. "Organic solvents". Wiley Interscience. New. York, 1970, Vol. II, pp. 109.
- 7.- D. Ambrose.; "Reference values of vapour pressure : the vapour pressures of benzene and hexafluorobenzene". J. Chem. Thermodynamic. 1981, 13, pp. 1161-1167.
- 8.- Reid R. C., Prausnitz J. M. and Sherwood T. K.; "The Properties of Gases and Liquids, Mc Graw Hill Book, 3rd. edition, 1977.

- 9.- Ambrose D.; "Vapour pressures". International union of pure and applied Chemistry, 1975, 13, pp. 626-633.
- 10.- Olivares Fuentes A. , Suárez Cansino J. and Trajo A. "The vapour pressure of pure organic compounds by dynamic ebulliometry". Revista Mexicana de Física, 1983, Vol. 30, pp. 63-83.
- 11.- Olson, J. D. "Measurement of vapour-liquid equilibria by ebulliometry". Fluid Phase Equilibria, 1989, 52, pp.209-218.
- 12.- Mc Glashan M. L. and Williamson A. G. "Thermodynamics of Mixtures of n-hexane + n-hexadecane". Trans. Faraday Soc., 1960, pp. 588-600.
- 13.- Rogalski, M. and S. Malanowski. "Ebulliometer modified for the accurate determination of vapour-liquid equilibrium", Fluid Phase Equilibria, 1980, 5, pp. 97-112.
- 14.- Hanne I. P., Josef K. and Helmut K.; "Measurements of VLE, V^E , and h^E for binary Mixtures of 1-chlorohexane with three n-alkylbenzenes: Toluene, Ethylbenzene, n-Propylbenzene", J. Chem. Eng. data, 1988, pp. 453-460.
- 15.- Rogalski M., Rybakiewicz K. and Malanowski S; "Rapid and Accurate method for determination of vapour-liquid equilibrium".
- 16.- Olson, J. D. "Ebulliometry as a route to mixture thermodynamic data".....1982, pp. 343-348.
- 17.- Mc Glashan M. L.; "Specialist periodical report". Chemical Thermodynamics, Vol 1, Cap. 7, pp. 218-267.

- 18.- Gmehling J. and Onken U. "Vapour-liquid equilibrium data collection", Aromatic Hydrocarbons. Vol. 1, Part. 7.
- 19.- Fredenslund, Gmehling and Rasmussen; "Vapor-liquid equilibria using UNIFAC". First edition, 1977, Elsevier scientific Publishing company, Amsterdam, Holanda, pp. 68-77.
- 20.- Dreisbach R.R; "Physical Properties of Chemical Compounds", Vol. II, 1st. edition, Am. Chem. Soc., Washington D. C., (1959).
- 21.- Hernández G. Miguel A.; "Determinación Experimental del Equilibrio Líquido-Vapor a bajas presiones y su Tratamiento Termodinámico" Mex. D.F. 1985. Tesis, Instituto Politécnico Nacional.
- 22.- Barker J.A. "Determination of activity Coefficients from total pressure measurements", Australian J. Chem., 1953, 6, pp. 207-210.
- 23.- Prausnitz J. M.; "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria", Prentice-Hall Inc. Englewood Cliffs, New Jersey, Second Edition, 1986, 16, pp. 209-225.
- 24.- Benjamin C.Y. LU, Spinner I. H. and James C. K. HO; "Binary Vapor-Liquid Equilibrium Data Thermodynamic Consistency Tests", The Canadian Journal of Chemical Engineering, 1962, pp. 16-23.
- 25.- Mikko Karvo; "Thermodynamic properties of binary and ternary mixtures containing sulfolane", J. Chem. Thermodynamic,

1980,12, pp. 1175-1181.

- 26.- Stanley J. A., Andrew D. C. and Ronald B. S.; "Isothermal Vapor-liquid Equilibria For The systems Toluene-n-Heptane, Toluene-Propan-2-ol, Toluene-Sulfolane and Propan-2-ol-Sulfolane", Journal of chemical and engineering Data, 1979, 24, pp. 195-199.
- 27.- Ljunglin J.J. and Van Ness H. C.; "Calculation of Vapour-Liquid equilibria from vapour pressure data", Chemical Engineering Science, 1962, 17, pp. 531-539.
- 28.- Prausnitz J. M., Anderson T.F., O'Connell J. P.; "Computer Calculations for multicomponent vapour-liquid and liquid-liquid equilibria". Prentice-Hall, Inc, 1980, pp.145-178.
- 29.- Michael H. and Reid Robert C. "Thermodynamics and its applications". Prentice-Hall, inc., 1974, pp. 188-304.
- 30.- Baffares-Alcantara R.; Westerberg W.A. "Development of an expert system for physical property predictions". Computer Chemical Engineering. 1985, 9, pp. 127-142.
- 31.- Monfort J. P and Rojas L. "Datos de equilibrio liquido-vapor y su tratamiento termodinámico". I.M.P., 1982, pp. 1-36.
- 32.- Malanowski, S.; "Experimental Methods for vapour-liquid equilibria. Part. I. Circulation methods". Fluid Phase Equilibria, 1982, 8, pp. 197-219.
- 33.- Van Ness H.C.; " Precise testing of binary vapour-liquid equilibrium data by the Gibbs-Duhem equation". Chemical

Engineering Science, 1959, 11, pp. 118-124.

- 34.- Renon Henry and Prausnitz J. M.; "Local compositions in thermodynamic excess functions for liquid mixtures". AICHE Journal, 1968, 14, pp. 135-144.
- 35.- Smith J. M. y Van Ness H. C.; "Introducción a la termodinámica en ingeniería química". Mc. Graw Hill, 3ra. edición, 1980.
- 36.- Balzhiser, E. Richard; Samuels R. Michael.; "Termodinámica química para ingenieros", Prentice-Hall, 1980, pp 345.
- 37.- Javier E. R., Claudia de la Paz Z.; "Análisis Termodinámico y simulación del proceso de extracción de aromáticos con Sulfolano". Revista del Instituto Mexicano del Petróleo. 1990, XXII, pp. 58-59.
- 38.- Hayden J. C. and O'Connell J. P. Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev, 14, 1975, pp. 1209.

APENDICE I "RESULTADOS"

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema :
(x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K.

No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)	No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	16.53	21	0.507	0.999	52014.39
2	0.154	0.999	22966.11	22	0.538	0.999	53639.59
3	0.174	0.999	25189.93	23	0.578	0.999	55480.77
4	0.202	0.999	26857.79	24	0.607	0.999	57043.31
5	0.206	0.997	27779.05	25	0.649	0.999	58877.83
6	0.224	0.999	29550.90	26	0.687	0.999	60563.02
7	0.229	0.996	29297.59	27	0.722	0.999	61869.58
8	0.223	0.998	30449.49	28	0.753	0.998	62208.22
9	0.247	0.999	31201.43	29	0.761	0.999	63346.79
10	0.245	0.997	32298.68	30	0.796	0.998	64574.69
11	0.265	0.999	33121.27	31	0.827	0.998	65774.59
12	0.286	0.999	35055.78	32	0.855	0.998	66841.17
13	0.308	0.999	36683.65	33	0.868	0.997	67181.14
14	0.298	0.997	37159.61	34	0.871	0.998	67433.12
15	0.321	0.998	38356.84	35	0.891	0.998	68113.06
16	0.370	0.999	42511.17	36	0.929	0.998	69732.93
17	0.399	0.999	44172.38	37	0.935	0.999	70014.24
18	0.431	0.999	46205.53	38	0.961	0.998	71280.81
19	0.444	0.999	47497.43	39	0.972	0.998	71699.44
20	0.482	0.999	50209.20	40	1.000	1.000	73432.63

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K

No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL	No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL
1	0.000	0.000	0.000	0.0000	21	0.507	0.999	0.9998	-0.0008
2	0.154	0.999	0.9993	-0.0003	22	0.538	0.999	0.9998	-0.0008
3	0.174	0.999	0.9994	-0.0004	23	0.578	0.999	0.9998	-0.0008
4	0.202	0.999	0.9995	-0.0005	24	0.607	0.999	0.9998	-0.0008
5	0.206	0.997	0.9995	-0.0025	25	0.649	0.999	0.9998	-0.0008
6	0.224	0.999	0.9995	-0.0005	26	0.687	0.999	0.9998	-0.0008
7	0.229	0.996	0.9995	-0.0035	27	0.722	0.999	0.9999	-0.0009
8	0.223	0.998	0.9995	-0.0015	28	0.753	0.998	0.9999	-0.0019
9	0.247	0.999	0.9995	-0.0005	29	0.761	0.999	0.9999	-0.0009
10	0.245	0.997	0.9995	-0.0025	30	0.796	0.998	0.9999	-0.0019
11	0.265	0.999	0.9996	-0.0006	31	0.827	0.998	0.9999	-0.0019
12	0.286	0.999	0.9996	-0.0006	32	0.855	0.998	0.9999	-0.0019
13	0.308	0.999	0.9996	-0.0006	33	0.868	0.997	0.9999	-0.0029
14	0.298	0.997	0.9996	-0.0026	34	0.871	0.998	0.9999	-0.0019
15	0.321	0.998	0.9996	-0.0016	35	0.891	0.998	0.9999	-0.0019
16	0.370	0.999	0.9997	-0.0007	36	0.929	0.998	0.9999	-0.0019
17	0.399	0.999	0.9997	-0.0007	37	0.935	0.999	0.9999	-0.0009
18	0.431	0.999	0.9997	-0.0007	38	0.961	0.998	1.0000	-0.0020
19	0.444	0.999	0.9997	-0.0007	39	0.972	0.998	1.0000	-0.0020
20	0.482	0.999	0.9998	-0.0008	40	1.000	1.000	1.0000	0.0000

Desviación estandar: 0.001

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 343.15 K

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	16.53	18.76	-2.23	21	53639.59	53255.45	384.14
2	22966.11	22302.42	663.69	22	55480.77	55428.78	51.99
3	25189.93	24539.79	650.14	23	57043.31	56904.63	138.68
4	26857.79	27517.99	-660.20	24	58877.83	58897.57	-19.74
5	27779.05	27928.51	-149.46	25	60563.02	60559.23	3.79
6	29550.90	29732.98	-182.08	26	61869.58	61978.77	-109.19
7	29297.59	30222.24	-924.65	27	62208.22	63156.38	-948.16
8	30449.49	29634.51	814.98	28	63346.79	63400.97	-54.18
9	31201.43	31942.90	-741.47	29	64574.69	64689.59	-114.90
10	32298.68	31754.77	543.91	30	65774.59	65748.10	26.49
11	33121.27	33603.24	-481.97	31	66841.17	66697.18	143.99
12	35055.78	35469.33	-413.55	32	67181.14	67144.15	36.99
13	37159.61	36503.38	656.23	33	67433.12	67248.46	184.66
14	38356.84	38423.59	-66.75	34	68113.06	67960.62	152.44
15	42511.17	42265.25	245.92	35	69732.93	69452.78	280.15
16	44172.38	44392.21	-219.83	36	70014.24	69714.23	300.00
17	46205.53	46622.09	-416.56	37	71280.81	70971.54	309.27
18	47497.43	47494.32	3.11	38	71699.44	71581.32	118.12
19	50209.20	49936.68	272.52	39	73432.63	73356.86	75.77
20	52014.39	51458.79	555.60				

Desviación estandar : 430.94 Pa.

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema :
 (x₂)Benceno + (1-x₂) Sulfolano a 353.15 K

No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)	No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	35.60	17	0.444	0.999	64969.32
2	0.163	0.999	30529.49	18	0.466	0.999	67391.79
3	0.209	0.999	36884.96	19	0.489	0.999	69371.63
4	0.206	0.997	36455.66	20	0.492	0.999	69930.25
5	0.221	0.998	39139.45	21	0.515	0.999	71516.79
6	0.244	0.998	41099.29	22	0.518	0.999	72011.41
7	0.252	0.998	41409.92	23	0.541	0.999	73275.31
8	0.265	0.998	44577.67	24	0.591	0.999	76841.68
9	0.285	0.997	47526.76	25	0.624	0.998	79880.10
10	0.314	0.999	50991.80	26	0.657	0.998	81785.27
11	0.339	0.999	53395.61	27	0.693	0.999	84011.76
12	0.362	0.999	56086.05	28	0.727	0.998	85860.94
13	0.383	0.999	58679.17	29	0.764	0.998	88022.09
14	0.408	0.998	60953.65	30	0.802	0.998	89223.33
15	0.430	0.984	62905.49	31	0.852	0.997	91772.45
16	0.444	0.999	65135.98	32	1.000	1.000	100697.05

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker. Para el sistema (a) Benceno - (1-x₂) Sulfolano a 353.15 K.

No.	X ₁ EXP	Y ₁ EXP	Y _{CAL}	Y _{EXP} -Y _{CAL}	No.	X ₁ EXP	Y ₁ EXP	Y _{CAL}	Y _{EXP} -Y _{CAL}
1	0.000	0.000	0.0000	0.0000	17	0.444	0.999	0.9996	-0.0006
2	0.163	0.999	0.9989	0.0001	18	0.466	0.999	0.9996	-0.0006
3	0.209	0.999	0.9991	-0.0001	19	0.489	0.999	0.9996	-0.0006
4	0.206	0.997	0.9991	-0.0021	20	0.492	0.999	0.9996	-0.0006
5	0.221	0.998	0.9992	-0.0012	21	0.515	0.999	0.9997	-0.0007
6	0.244	0.998	0.9992	-0.0012	22	0.518	0.999	0.9997	-0.0007
7	0.252	0.998	0.9993	-0.0013	23	0.541	0.999	0.9997	-0.0007
8	0.265	0.998	0.9993	-0.0013	24	0.591	0.999	0.9997	-0.0007
9	0.285	0.997	0.9993	-0.0023	25	0.624	0.998	0.9997	-0.0017
10	0.314	0.999	0.9994	-0.0004	26	0.657	0.998	0.9997	-0.0017
11	0.339	0.999	0.9995	-0.0005	27	0.693	0.999	0.9998	-0.0008
12	0.362	0.999	0.9995	-0.0005	28	0.727	0.998	0.9998	-0.0018
13	0.383	0.999	0.9995	-0.0005	29	0.764	0.998	0.9998	-0.0018
14	0.408	0.998	0.9996	-0.0016	30	0.802	0.998	0.9998	-0.0018
15	0.430	0.984	0.9996	-0.0156	31	0.852	0.997	0.9998	-0.0028
16	0.444	0.999	0.9996	-0.0006	32	1.000	1.000	1.0000	0.0000

Desviación estandar: 0.002

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)Benceno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	35.60	37.68	-2.08	17	67391.79	66968.79	423.00
2	30529.49	29912.90	616.59	18	69371.63	69080.43	291.20
3	36884.96	36378.65	506.30	19	69930.25	69349.33	580.92
4	36455.66	36812.07	-356.41	20	71516.79	71361.20	155.59
5	39139.45	38523.77	615.67	21	72011.41	71617.14	394.27
6	41099.29	41709.46	-610.18	22	73275.31	73530.23	-254.92
7	41409.92	42789.19	-1379.27	23	76841.68	77391.30	-549.62
8	44577.67	44513.56	64.11	24	79880.10	79719.26	160.84
9	47526.76	47095.49	431.27	25	81785.27	81875.88	-90.61
10	50991.80	50692.52	299.28	26	84011.76	84039.62	-27.86
11	53395.61	53659.83	-264.21	27	85860.94	85912.20	-51.26
12	56086.05	56284.71	-198.66	28	89022.09	87780.06	242.03
13	58679.17	58596.09	83.08	29	89223.33	89547.37	-324.04
14	60953.65	61244.33	-290.68	30	91772.45	91738.75	33.70
15	62905.49	63483.84	-578.35	31	100697.05	100686.33	10.72
16	64969.32	64865.39	103.93				

Desviación estándar : 431.81 Pa.

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema Tolueno
(X1) - Sulfolano(1-X1) a 353.15 K

No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)	No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	35.99	24	0.435	0.994	29680.23
2	0.086	0.999	12089.67	25	0.446	0.989	28860.29
3	0.176	0.999	18081.18	26	0.464	0.999	29276.26
4	0.194	0.999	19711.71	27	0.492	0.999	29894.87
5	0.224	0.999	21916.86	28	0.518	0.999	31420.83
6	0.236	0.999	22442.16	29	0.518	0.999	30530.82
7	0.243	0.998	21146.26	30	0.552	0.999	32030.70
8	0.247	0.999	22210.17	31	0.608	0.989	32040.03
9	0.260	0.999	23200.76	32	0.695	0.989	33275.93
10	0.261	0.999	23474.07	33	0.695	0.999	33702.56
11	0.268	0.999	23979.36	34	0.732	0.999	34167.86
12	0.284	0.999	22595.47	35	0.803	0.999	35018.45
13	0.294	0.998	23379.41	36	0.840	0.999	35406.42
14	0.317	0.999	24612.64	37	0.889	0.999	35966.37
15	0.333	0.999	25803.21	38	0.919	0.999	36779.31
16	0.369	0.999	27121.77	39	0.923	0.999	36770.31
17	0.381	0.999	27783.05	40	0.946	0.999	37251.60
18	0.387	0.999	27373.75	41	0.949	0.999	37244.94
19	0.400	0.997	27660.39	42	0.951	0.999	37542.25
20	0.406	0.999	28764.30	43	0.956	0.999	37578.24
21	0.434	0.997	28468.33	44	0.970	0.999	38462.17
22	0.435	0.999	29094.94	45	1.000	0.999	39044.79
23	0.436	0.998	28529.65				

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

No.	X ₁ EXP	Y ₁ EXP	Y ₁ CAL	Y ₁ EXP-Y ₁ CAL	No.	X ₁ EXP	Y ₁ EXP	Y ₁ CAL	Y ₁ EXP-Y ₁ CAL
1	0.0000	0.0000	0.0516	-0.0515	24	0.4350	0.9940	0.9990	-0.0050
2	0.0860	0.9990	0.9971	0.0019	25	0.4460	0.9890	0.9990	-0.0100
3	0.1760	0.9990	0.9983	0.0007	26	0.4640	0.9990	0.9991	-0.0001
4	0.1940	0.9990	0.9984	0.0006	27	0.4920	0.9990	0.9991	-0.0001
5	0.2240	0.9990	0.9985	0.0005	28	0.5160	0.9990	0.9991	-0.0001
6	0.2360	0.9990	0.9986	0.0004	29	0.5180	0.9990	0.9991	-0.0001
7	0.2430	0.9980	0.9986	-0.0006	30	0.5520	0.9990	0.9992	-0.0002
8	0.2470	0.9990	0.9986	0.0004	31	0.6080	0.9890	0.9992	-0.0102
9	0.2600	0.9990	0.9986	0.0004	32	0.6950	0.9890	0.9993	-0.0103
10	0.2610	0.9990	0.9986	0.0004	33	0.6950	0.9990	0.9993	-0.0003
11	0.2680	0.9990	0.9987	0.0003	34	0.7320	0.9990	0.9993	-0.0003
12	0.2840	0.9990	0.9987	0.0003	35	0.8030	0.9990	0.9994	-0.0004
13	0.2940	0.9980	0.9987	-0.0007	36	0.8400	0.9990	0.9994	-0.0004
14	0.3170	0.9990	0.9988	0.0002	37	0.8890	0.9990	0.9995	-0.0005
15	0.3330	0.9890	0.9988	-0.0098	38	0.5130	0.9990	0.9996	-0.0006
16	0.3690	0.9990	0.9989	0.0001	39	0.9230	0.9990	0.9996	-0.0006
17	0.3810	0.9990	0.9989	0.0001	40	0.9460	0.9990	0.9997	-0.0007
18	0.3870	0.9990	0.9989	0.0001	41	0.9490	0.9990	0.9997	-0.0007
19	0.4000	0.9970	0.9990	-0.0020	42	0.9510	0.9990	0.9997	-0.0007
20	0.4060	0.9990	0.9990	0.0000	43	0.9560	0.9990	0.9997	-0.0007
21	0.4340	0.9970	0.9990	-0.0020	44	0.9700	0.9990	0.9998	-0.0008
22	0.4350	0.9990	0.9990	0.0000	45	1.0000	1.0000	1.0000	0.0000
23	0.4360	0.9980	0.9990	-0.0010					

Desviación estandar en Y : 0.002

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (x)Tolueno + (1-x)Sulfolano a 353.15 K.

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	37.59	37.33	0.26	24	29680.23	28864.03	816.20
2	12089.67	11925.69	163.98	25	28860.29	29140.27	-279.98
3	18081.18	18665.13	-583.95	26	29276.26	29602.90	-326.64
4	19711.71	19683.71	28.00	27	29894.87	30277.51	-382.64
5	21916.86	21222.25	694.61	28	31420.83	30870.80	550.03
6	22442.16	21787.54	654.62	29	30530.82	30856.13	-325.31
7	21146.26	22088.85	-942.59	30	32030.70	31553.41	477.29
8	22210.17	22279.50	-69.33	31	32040.03	32495.99	-455.96
9	23200.76	22852.79	347.97	32	33275.93	33649.23	-373.30
10	23474.07	22898.12	575.95	33	33702.56	33657.23	45.33
11	23979.36	23196.76	782.60	34	34167.86	34066.53	101.33
12	22595.47	23826.04	-1230.57	35	35018.45	34837.14	181.31
13	23379.41	24220.67	-841.26	36	35406.42	35290.43	116.02
14	24612.64	25096.60	-483.96	37	35966.37	36041.04	-74.67
15	25803.21	25680.56	122.65	38	36770.31	36636.99	133.32
16	27121.77	26893.79	227.98	39	36770.31	36723.65	46.66
17	27783.05	27279.09	503.96	40	37251.60	37283.60	-32.00
18	27373.75	27456.41	-82.66	41	37244.94	37362.26	-117.32
19	27660.39	27848.38	-187.99	42	37542.25	37422.26	119.99
20	28764.30	28040.36	723.94	43	37578.24	37560.91	17.33
21	28468.33	28817.63	-349.30	44	38462.17	37963.43	498.74
22	29094.94	28853.63	241.31	45	39044.79	39006.13	38.66
23	28529.65	28870.96	-341.31				

Desviación estandar en Presión : 147.93 Pa

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema :
 x_1 Tolueno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 363.15 K

No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)	No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	72.26	16	0.634	0.998	46137.54
2	0.106	0.996	14024.18	17	0.636	0.999	45052.30
3	0.128	0.996	16647.96	18	0.666	0.999	45292.28
4	0.171	0.997	21816.87	19	0.675	0.999	46014.88
5	0.201	0.999	24168.68	20	0.703	0.999	46606.83
6	0.242	0.997	28838.96	21	0.728	0.998	47074.80
7	0.256	0.994	29784.22	22	0.753	0.998	47620.08
8	0.276	0.997	31214.77	23	0.804	0.997	48574.67
9	0.286	0.994	31437.41	24	0.810	0.998	48658.66
10	0.323	0.997	33879.88	25	0.840	0.999	49135.96
11	0.420	0.999	38632.82	26	0.887	0.999	49734.58
12	0.456	0.997	40202.03	27	0.868	0.999	49906.56
13	0.513	0.999	42204.53	28	0.916	0.999	51141.13
14	0.573	0.996	43541.75	29	0.956	0.999	52610.34
15	0.618	0.999	44752.32	30	1.000	1.000	54287.54

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15K.

No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL	No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL
1	0.000	0.000	0.1807	-0.1806	16	0.636	0.999	0.999	0.0000
2	0.106	0.996	0.9954	0.0006	17	0.666	0.999	0.999	0.0000
3	0.128	0.996	0.9962	-0.0002	18	0.675	0.999	0.999	0.0000
4	0.171	0.997	0.9970	0.0000	19	0.634	0.998	0.999	-0.0010
5	0.201	0.999	0.9975	0.0015	20	0.703	0.999	0.9991	-0.0001
6	0.242	0.997	0.9978	-0.0008	21	0.728	0.998	0.9991	-0.0011
7	0.256	0.994	0.9979	-0.0039	22	0.753	0.998	0.9991	-0.0011
8	0.276	0.997	0.9981	-0.0011	23	0.804	0.997	0.9992	-0.0022
9	0.286	0.994	0.9981	-0.0041	24	0.810	0.998	0.9992	-0.0012
10	0.323	0.997	0.9983	-0.0013	25	0.840	0.999	0.9992	-0.0002
11	0.420	0.999	0.9986	0.0004	26	0.887	0.999	0.9993	-0.0003
12	0.456	0.997	0.9987	-0.0017	27	0.868	0.999	0.9993	-0.0003
13	0.513	0.999	0.9988	0.0002	28	0.916	0.999	0.9995	-0.0005
14	0.573	0.996	0.9989	-0.0029	29	0.956	0.999	0.9997	-0.0007
15	0.618	0.999	0.9990	0.0000	30	1.000	1.000	1.0000	0.0000

Desviación estandar : 0.002

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (xi)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	72.26	88.26	-16.00	16	45052.30	45368.27	-315.97
2	14024.18	14620.13	-595.95	17	45292.28	45865.56	-573.28
3	16647.96	17142.59	-494.63	18	46014.88	46021.55	-6.67
4	21816.87	21666.22	150.65	19	46137.54	45357.60	779.94
5	24168.68	24515.32	-346.64	20	46606.83	46452.18	154.65
6	28838.96	28063.03	775.93	21	47074.80	46825.48	249.32
7	29784.22	29176.27	607.95	22	47620.08	47204.12	415.96
8	31214.77	30689.48	525.29	23	48574.67	48034.72	539.95
9	31437.41	31404.08	33.33	24	48658.66	48141.37	517.29
10	33879.88	33890.55	-10.67	25	49135.96	48721.33	414.63
11	38632.82	39087.45	-454.63	26	49734.58	49829.24	-94.66
12	40202.03	40583.33	-381.30	27	49906.56	49355.94	550.62
13	42204.53	42528.50	-323.97	28	51141.13	50703.83	437.30
14	43541.75	44101.71	-559.96	29	52610.34	52179.71	430.63
15	44752.32	45041.63	-289.31	30	54287.54	54234.21	53.33

Desviación estandar : 368.82 Pa

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema :
 (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K

No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)	No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	145.31	16	0.599	0.998	60092.39
2	0.079	0.989	18517.14	17	0.630	0.998	60878.99
3	0.094	0.994	21732.88	18	0.668	0.998	62052.23
4	0.122	0.989	25677.89	19	0.691	0.997	62860.16
5	0.159	0.989	30662.81	20	0.718	0.993	64408.04
6	0.162	0.979	31132.11	21	0.728	0.995	63932.08
7	0.197	0.993	35641.07	22	0.812	0.998	66359.88
8	0.237	0.989	39682.07	23	0.813	0.988	66455.87
9	0.295	0.995	45956.22	24	0.873	0.999	68142.40
10	0.373	0.991	50259.87	25	0.928	0.999	70236.89
11	0.409	0.994	52799.66	26	0.960	0.996	71852.76
12	0.444	0.996	54566.18	27	0.990	0.999	73569.95
13	0.485	0.999	57339.28	28	0.991	0.999	73953.92
14	0.535	0.995	59921.74	29	0.999	0.998	74212.56
15	0.576	0.998	60601.68	30	1.000	1.000	74556.54

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL	No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL
1	0.000	0.000	0.0202	-0.0202	16	0.630	0.998	0.9985	-0.0005
2	0.079	0.989	0.9928	-0.0038	17	0.576	0.998	0.9984	-0.0004
3	0.094	0.994	0.9937	0.0003	18	0.668	0.998	0.9985	-0.0005
4	0.122	0.989	0.9949	-0.0059	19	0.718	0.993	0.9986	-0.0056
5	0.159	0.989	0.9959	-0.0069	20	0.691	0.997	0.9986	-0.0016
6	0.162	0.979	0.9959	-0.0169	21	0.728	0.995	0.9986	-0.0036
7	0.197	0.993	0.9965	-0.0035	22	0.812	0.998	0.9988	-0.0008
8	0.237	0.989	0.9969	-0.0079	23	0.813	0.988	0.9988	-0.0108
9	0.295	0.995	0.9974	-0.0024	24	0.873	0.999	0.9990	0.0000
10	0.373	0.991	0.9978	-0.0068	25	0.928	0.999	0.9993	-0.0003
11	0.409	0.994	0.9979	-0.0039	26	0.960	0.996	0.9995	-0.0035
12	0.444	0.996	0.9980	-0.0020	27	0.990	0.999	0.9999	-0.0009
13	0.485	0.999	0.9982	0.0008	28	0.991	0.999	0.9999	-0.0009
14	0.535	0.995	0.9983	-0.0033	29	0.999	0.998	1.0000	-0.0020
15	0.599	0.998	0.9984	-0.0004	30	1.000	1.000	1.0000	0.0000

Desviación estandar : 0.005

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)Tolueno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	145.31	141.99	3.32	16	60878.99	61693.59	-814.60
2	18517.14	18469.15	47.99	17	60601.68	60175.05	426.63
3	21732.88	21183.59	549.29	18	62052.23	62649.51	-597.51
4	25677.89	25755.22	-77.33	19	64408.04	63833.42	574.62
5	30662.81	31010.78	-347.97	20	62860.16	63194.80	-334.64
6	31132.11	31404.08	-271.97	21	63932.08	64037.40	-105.32
7	35641.07	35669.06	-27.99	22	66359.88	66049.24	310.64
8	39682.07	39914.05	-231.98	23	66455.87	66077.23	378.64
9	45956.22	45160.29	795.93	24	68142.40	67899.75	242.65
10	50259.87	50786.49	-526.62	25	70236.89	70164.89	72.00
11	52799.66	52963.64	-163.98	26	71852.76	71872.59	-19.83
12	54566.18	54836.82	-270.64	27	73569.95	73812.59	-242.64
13	57339.28	56785.99	553.29	28	73953.92	73893.92	60.00
14	59921.74	58803.16	1118.58	29	74212.56	74471.21	-258.65
15	60092.39	60838.99	-746.60	30	74556.54	74555.20	1.34

Desviación estandar : 409.35 Pa.

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema :
 (x₁)P-xileno - (1-x₁)Sulfolano a 353.15 K.

No.	X ₁ (EXP)	Y ₁ (EXP)	P(EXP)	No.	X ₁ (EXP)	Y ₁ (EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	35.86	15	0.485	0.999	13028.26
2	0.207	0.999	9575.21	16	0.517	0.999	13164.25
3	0.208	0.999	9819.19	17	0.549	0.999	13296.24
4	0.238	0.999	10151.17	18	0.571	0.999	13385.56
5	0.256	0.999	10515.14	19	0.615	0.999	13553.55
6	0.269	0.999	10735.11	20	0.645	0.999	13681.54
7	0.287	0.999	11173.75	21	0.685	0.999	13668.21
8	0.318	0.999	11484.39	22	0.718	0.999	13913.52
9	0.337	0.999	11767.03	23	0.758	0.999	14100.17
10	0.383	0.993	12254.99	24	0.794	0.999	14261.49
11	0.393	0.999	12280.32	25	0.842	0.999	14485.48
12	0.411	0.999	12496.31	26	0.881	0.999	14774.79
13	0.438	0.999	12658.96	27	0.937	0.997	15073.43
14	0.461	0.999	12818.95	28	1.000	1.000	15358.74

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker. Para el sistema P-xileno(X1) - Sulfolano(1-X1), a 353.15 K

No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL	No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL
1	0.000	0.000	0.0299	-0.0299	15	0.485	0.999	0.9979	0.0011
2	0.207	0.999	0.9967	0.0023	16	0.517	0.999	0.9979	0.0011
3	0.208	0.999	0.9967	0.0023	17	0.549	0.999	0.9980	0.0010
4	0.238	0.999	0.9969	0.0021	18	0.571	0.999	0.9980	0.0010
5	0.256	0.999	0.9971	0.0019	19	0.615	0.999	0.9981	0.0009
6	0.269	0.999	0.9971	0.0019	20	0.645	0.999	0.9981	0.0009
7	0.287	0.999	0.9972	0.0018	21	0.685	0.999	0.9981	0.0009
8	0.337	0.999	0.9974	0.0016	22	0.718	0.999	0.9982	0.0008
9	0.318	0.999	0.9974	0.0016	23	0.758	0.999	0.9982	0.0008
10	0.383	0.993	0.9976	-0.0046	24	0.794	0.999	0.9982	0.0008
11	0.393	0.999	0.9976	0.0014	25	0.842	0.999	0.9983	0.0007
12	0.411	0.999	0.9977	0.0013	26	0.881	0.999	0.9984	0.0006
13	0.438	0.999	0.9977	0.0013	27	0.937	0.997	0.9988	-0.0018
14	0.461	0.999	0.9978	0.0012	28	1.000	1.000	1.0000	0.0000

Desviación estandar :0.002

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)P-xileno + (s-x₂)Sulfolano a 353.15 K.

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	35.86	36.93	-1.07	15	13028.26	12969.60	58.66
2	9575.21	9828.52	-253.31	16	13164.25	13172.25	-8.00
3	9819.19	9828.53	-9.34	17	13296.24	13273.58	22.66
4	10151.17	10335.15	-183.98	18	13385.56	13374.90	10.66
5	10515.14	10639.13	-123.96	19	13553.55	13577.55	-24.00
6	10735.11	10841.77	-106.66	20	13681.54	13678.88	2.66
7	11173.75	11044.43	129.32	21	13668.21	13780.20	-111.99
8	11484.39	11652.38	-167.99	22	13913.52	13881.52	32.00
9	11767.03	11449.73	317.30	23	14100.17	13982.85	117.32
10	12254.99	12159.00	95.99	24	14261.49	14084.18	177.31
11	12280.32	12260.33	19.99	25	14485.48	14185.50	299.98
12	12496.31	12361.65	134.66	26	14774.79	14286.82	487.97
13	12658.96	12564.30	94.01	27	15073.43	14692.12	381.31
14	12818.95	12766.95	52.00	28	15358.74	15344.07	14.67

Desviación estandar : 144.20 Pa.

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema :
 (x₁)P-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K

No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)	No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	72.26	18	0.408	0.999	17867.86
2	0.144	0.993	11044.49	19	0.434	0.999	18131.84
3	0.164	0.993	11749.70	20	0.458	0.999	18357.16
4	0.160	0.990	12123.00	21	0.488	0.999	18629.13
5	0.180	0.993	12626.96	22	0.513	0.996	18845.12
6	0.189	0.993	12917.60	23	0.528	0.990	18994.44
7	0.210	0.995	13397.56	24	0.567	0.992	19217.09
8	0.213	0.995	14000.18	25	0.598	0.991	19381.07
9	0.226	0.994	14414.81	26	0.630	0.991	19626.39
10	0.248	0.994	14953.44	27	0.669	0.991	19847.70
11	0.275	0.976	15500.06	28	0.704	0.990	20087.68
12	0.285	0.991	15886.69	29	0.787	0.991	20518.31
13	0.303	0.999	16229.33	30	0.828	0.992	20891.61
14	0.322	0.999	16685.29	31	0.873	0.992	21298.25
15	0.343	0.999	17018.60	32	0.927	0.990	21918.20
16	0.361	0.999	17235.92	33	1.000	1.000	22808.79
17	0.392	0.999	17566.56				

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₂)P-xileno - (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K

No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL	No.	X1EXP	Y1EXP	YCAL	YEXP-YCAL
1	0.000	0.000	0.0169	-0.0169	18	0.408	0.999	0.9968	0.0022
2	0.144	0.993	0.9941	-0.0011	19	0.434	0.999	0.9969	0.0021
3	0.164	0.993	0.9946	-0.0016	20	0.458	0.999	0.9970	0.0020
4	0.160	0.990	0.9945	-0.0045	21	0.488	0.999	0.9971	0.0019
5	0.180	0.993	0.9949	-0.0019	22	0.513	0.996	0.9971	-0.0011
6	0.189	0.993	0.9951	-0.0021	23	0.528	0.990	0.9972	-0.0072
7	0.210	0.995	0.9954	-0.0004	24	0.567	0.992	0.9972	-0.0052
8	0.213	0.995	0.9954	-0.0004	25	0.598	0.991	0.9973	-0.0063
9	0.226	0.994	0.9956	-0.0016	26	0.630	0.991	0.9974	-0.0064
10	0.248	0.994	0.9958	-0.0018	27	0.669	0.991	0.9974	-0.0064
11	0.275	0.976	0.9961	-0.0201	28	0.704	0.990	0.9975	-0.0075
12	0.285	0.991	0.9962	-0.0052	29	0.787	0.991	0.9976	-0.0066
13	0.303	0.999	0.9963	0.0027	30	0.828	0.992	0.9978	-0.0058
14	0.322	0.999	0.9964	0.0026	31	0.873	0.992	0.9980	-0.0060
15	0.343	0.999	0.9965	0.0025	32	0.927	0.990	0.9985	-0.0085
16	0.361	0.999	0.9966	0.0024	33	1.000	1.000	1.000	0.0000
17	0.392	0.999	0.9967	0.0023					

Desviación estándar : 0.004

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)P-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 363.15 K

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	72.26	73.45	-1.19	18	17867.86	17838.47	29.39
2	11044.49	11117.59	-73.10	19	18131.84	18142.72	-10.88
3	11749.70	12019.36	-269.66	20	18357.16	18395.17	-38.01
4	12123.00	11847.19	275.81	21	18629.13	18677.96	-48.83
5	12626.96	12670.35	-43.39	22	18845.12	18889.90	-44.78
6	12917.60	13011.64	-94.04	23	18994.44	19008.12	-13.68
7	13397.56	13744.91	-347.35	24	19217.09	19289.07	-71.98
8	14000.18	13842.96	157.22	25	19381.07	19490.14	-109.07
9	14414.81	14249.89	164.91	26	19626.39	19682.14	-55.75
10	14953.44	14877.31	76.13	27	19847.70	19901.25	-53.55
11	15500.06	15554.72	-54.66	28	20087.68	20090.17	-2.49
12	15886.69	15782.67	104.02	29	20518.31	20546.17	-27.86
13	16229.33	16165.05	64.28	30	20891.61	20799.62	91.99
14	16685.29	16533.18	152.11	31	21298.25	21127.06	171.19
15	17018.60	16902.23	116.37	32	21918.20	21643.02	275.17
16	17235.92	17190.33	45.59	33	22808.79	22779.87	28.91
17	17566.56	17633.18	-66.62				

Desviación estandar : 133.13 Pa.

Datos del laboratorio de termodinámica del sistema:
 $(x_1)P$ -xileno + $(1-x_1)$ Sulfolano a 373.15 K.

No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)	No.	X1(EXP)	Y1(EXP)	P(EXP)
1	0.000	0.000	139.19	16	0.397	0.996	24335.33
2	0.138	0.994	14798.78	17	0.409	0.988	25012.61
3	0.146	0.994	15466.73	18	0.431	0.988	25448.57
4	0.148	0.994	16176.00	19	0.464	0.989	25875.21
5	0.163	0.994	16993.27	20	0.498	0.987	26281.84
6	0.183	0.994	17962.52	21	0.534	0.988	26703.14
7	0.204	0.994	19042.43	22	0.570	0.989	27081.77
8	0.223	0.994	19797.04	23	0.607	0.989	27396.41
9	0.239	0.994	20480.98	24	0.647	0.989	27843.04
10	0.268	0.993	21183.59	25	0.687	0.989	28159.02
11	0.275	0.997	21534.23	26	0.736	0.989	28594.93
12	0.290	0.997	22169.87	27	0.815	0.989	29392.25
13	0.323	0.997	22620.80	28	0.869	0.990	30168.18
14	0.330	0.990	23296.75	29	0.908	0.987	31008.11
15	0.354	0.996	23836.70	30	1.000	1.000	32294.67

P(EXP) = Presión en Pa.

Comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)P-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K

No.	X ₁ EXP	Y ₁ EXP	Y ₁ CAL	Y ₁ EXP-Y ₁ CAL	No.	X ₁ EXP	Y ₁ EXP	Y ₁ CAL	Y ₁ EXP-Y ₁ CAL
1	0.000	0.000	0.0130	-0.0130	16	0.397	0.996	0.9955	0.0005
2	0.138	0.994	0.9917	0.0023	17	0.409	0.988	0.9955	-0.0075
3	0.146	0.994	0.9920	0.0020	18	0.431	0.988	0.9957	-0.0077
4	0.148	0.994	0.9920	0.0020	19	0.464	0.989	0.9958	-0.0068
5	0.163	0.994	0.9925	0.0015	20	0.498	0.987	0.9960	-0.0090
6	0.183	0.994	0.9930	0.0010	21	0.534	0.989	0.9961	-0.0071
7	0.204	0.994	0.9935	0.0005	22	0.570	0.988	0.9962	-0.0082
8	0.223	0.994	0.9938	0.0002	23	0.607	0.989	0.9963	-0.0073
9	0.239	0.994	0.9940	0.0000	24	0.647	0.989	0.9964	-0.0074
10	0.268	0.993	0.9944	-0.0014	25	0.687	0.989	0.9966	-0.0076
11	0.275	0.997	0.9945	0.0025	26	0.736	0.989	0.9967	-0.0077
12	0.290	0.997	0.9936	0.0024	27	0.815	0.989	0.9970	-0.0080
13	0.323	0.997	0.9949	0.0021	28	0.869	0.990	0.9973	-0.0073
14	0.330	0.990	0.9950	-0.0050	29	0.908	0.987	0.9977	-0.0107
15	0.354	0.996	0.9952	0.0008	30	1.000	1.000	1.0000	0.0000

Desviación estandar : 0.006

Comparación de la presión experimental con la presión calculada por el método de Barker. Para el sistema (x₁)P-xileno + (1-x₁)Sulfolano a 373.15 K.

No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL	No.	PEXP	PCAL	PEXP-PCAL
1	139.19	140.92	-1.73	16	24335.33	24621.98	-286.65
2	14798.78	15300.08	-501.30	17	25012.61	24824.63	187.98
3	15466.73	15806.70	150.66	18	25448.57	25229.93	218.64
4	16176.00	15908.03	267.97	19	25075.21	25736.55	138.66
5	16993.27	16819.95	173.32	20	26281.84	26243.18	38.66
6	17962.52	17934.53	27.99	21	26703.14	26648.48	54.66
7	19042.43	18947.78	94.65	22	27081.77	27053.78	27.99
8	19797.04	19758.38	38.66	23	27396.41	27357.75	38.66
9	20480.98	20366.33	114.65	24	27843.04	27661.73	181.31
10	21183.59	21379.58	-195.99	25	28159.02	27965.70	193.32
11	21534.23	21582.23	-48.00	26	28594.98	28371.00	223.98
12	22169.87	22088.85	81.02	27	29392.25	28978.95	413.30
13	22620.80	23000.78	-379.98	28	30168.18	29586.90	581.28
14	23296.75	23102.10	194.65	29	31008.11	30194.85	813.26
15	23836.70	23304.75	531.95	30	32294.67	32264.01	30.66

Desviación estandar : 123.62 Pa.

APENDICE II LA PRESION Y SU MEDICION

La medición de la presión y el mantenerla constante es una de las tareas fundamentales en todos los métodos en que se determina el equilibrio líquido-vapor.

Mediciones a bajas presiones

Para mediciones exactas de la presión en un intervalo de 0-1000 mmHg se utilizan los manómetros en U llenados hasta la mitad con mercurio donde una de las ramas se conecta al sistema y la otra a la atmósfera o como en este trabajo, a una unidad de bombeo de alto vacío con un medidor que indique la lectura del vacío logrado. El mercurio utilizado debe ser lo más puro posible para obtener valores correctos: para cumplir esta condición se tuvo que realizar la limpieza del mercurio que consistió en lo siguiente:

El mercurio se lava pasándolo tres veces en una solución saturada de nitrato de mercurio en HNO_3 acuoso 1 mol dm^{-3} , tres veces en solución acuosa KOH 2 mol dm^{-3} , tres veces en agua destilada y 2 veces en acetona para eliminar agua, posteriormente se destila. El tubo en U de vidrio en el cual se ha de vertir el mercurio debe estar completamente limpio, para lo cual se utilizó mezcla crómica, enjuagando con agua bidestilada y acetona.

Una vez realizado esto se coloca el mercurio en el manómetro y se prueban fugas. El nivel de 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 bajo aceptable iluminación y usando un catetómetro. Al trabajar con un catetómetro se debe asegurar la verticalidad del manómetro, ya que una desviación de un grado de la posición

vertical en el manómetro causa un error de 0.1 mmHg en la medición de una columna de 760 mmHg. También se debe asegurar la verticalidad, estabilidad del catetómetro y la posición horizontal precisa del telescopio del catetómetro en la lectura de los niveles.

Otro factor importante es el efecto de capilaridad que puede causar errores significantes, este se presenta particularmente si el tubo es angosto. Para tubos con diámetro de 20 mm (que es el diámetro del tubo utilizado en este trabajo) la depresión capilar es alrededor de 0.02 mmHg lo cual es despreciable.

En seguida se da la secuencia para obtener la relación que nos permita conocer la presión a partir de la diferencia de alturas del manómetro en U y se dan las consideraciones que hay que tomar en cuenta para evitar errores significativos en la medición.

La ecuación que relaciona la presión a la altura de una columna de líquido es :

$$P = \rho (t) * g * h (t)$$

donde P es la presión, $\rho (t)$ y $h (t)$, son la densidad del líquido y la altura de la columna respectivamente a la temperatura "t" en $^{\circ}\text{C}$ a la cual la observación es hecha, y "g" es el valor local de la aceleración de la 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 relación,

$$h(t) = h'(t) (1 + \alpha * (t' - 20))$$

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

expansión de la escala.

Una expresión de la variación de la densidad del mercurio con la temperatura y presión es dada en la Escala Práctica de Temperatura de 1968 (IPTS-68), y ésto es apropiado para una barometría de mayor exactitud. A presiones hasta cerca de 100 Kpa, la densidad del mercurio varía aproximadamente de una manera lineal con la presión, pero el efecto de compresión es despreciable. En relación a la medición de presiones hasta y un poco por encima de la presión atmosférica, una relación lineal entre la densidad y la temperatura, independiente de la presión, es bastante buena, entonces

$$\rho(t) = (\rho_{20^{\circ}\text{C}}) * (1 + \beta(t' - 20))^{-1}$$

donde $\rho(t)$ es la densidad a la temperatura $t^{\circ}\text{C}$ y β es el coeficiente de expansión térmica del mercurio; y

$$P = \frac{\rho(20^{\circ}\text{C}) * g * h'(t) * (1 + \alpha(t' - 20))}{(1 + \beta(t - 20))}$$

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 la misma que la del mercurio $t'=t$.

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

$$\alpha(\text{acero}) = 1.1 * 10^{-5}$$

$$\beta(\text{acero}) = 1.818 * 10^{-4}$$

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

$$\rho_{\text{Hg}}^{20^\circ\text{C}} = 13.54587 \times 10^3 \quad \text{Kg/m}^3$$

Las presiones son frecuentemente expresadas en términos de milímetros de mercurio, mmHg, el 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 teniendo una densidad invariable de exactamente $13.5951 \times 10^3 \text{ Kg/m}^3$. Cuando la altura observada del mercurio ha sido medida por medio de una escala ajustada para ser corregida a 20°C, la presión puede ser obtenida de la siguiente expresión:

$$P = \frac{\rho(20^\circ\text{C}) * g * h' * (1 + \alpha(t' - 20))}{\rho(0^\circ\text{C}) * g_n * (1 + \beta(t' - 20))}$$

donde g_n es el valor estandar de la aceleración de caída libre

$$g_n = 9.80665 \quad \text{m/s}^2 \quad \text{valor estandar}$$

$$g = 9.7795101 \quad \text{m/s}^2$$

si se toma en cuenta que el brazo del manómetro que esta conectado a la bomba de vacío no se obtiene un vacío total sino que existe una presión residual (P_0), por lo que se hace necesario sumarla a la presión. Finalmente sustituyendo todos los valores se obtiene la ecuación utilizada para determinar la presión total del sistema:

$$P = 0.99362136 * h' * \frac{(0.99978 + 1.1 * 10^{-5} * t')}{(0.99636 + 1.818 * 10^{-4} * t')} + P_0$$

APENDICE III METODO DE BARKER

Determinación de coeficientes de actividad de presión total por J. A. Barker., Australian J. Chem. 6(1953) 207. Segun Scatchard y Raymond (1938)

$$\mu_1^F = R T \ln \gamma_1 \dots \dots \dots (1)$$

$$\mu_1^E = R T \ln \left[\frac{P Y_1}{P_1^0 X_1} \right] + (V_1 - B_{11})(P_1^0 - P) + P \lambda_{12} Y_2^2 \dots \dots \dots (2)$$

$$\mu_2^E = R T \ln \gamma_2 \dots \dots \dots (3)$$

$$\mu_2^E = R T \ln \left[\frac{P Y_2}{P_2^0 X_2} \right] + (V_2 - B_{22})(P_2^0 - P) + P \lambda_{12} Y_2^2 \dots \dots \dots (4)$$

$$\lambda_{12} = 2 B_{12} - B_{11} - B_{22} \dots \dots \dots (5)$$

Igualando 1 y 2

$$\ln \gamma_1 = \ln \left[\frac{P Y_1}{P_1^0 X_1} \right] + \left[(V_1 - B_{11})(P_1^0 - P) + P \lambda_{12} Y_2^2 \right] / RT \dots \dots \dots (6)$$

$$\ln \gamma_1 - \ln \left[\frac{P Y_1}{P_1^0 X_1} \right] = \left[(V_1 - B_{11})(P_1^0 - P) + P \lambda_{12} Y_2^2 \right] / RT \dots \dots \dots (7)$$

$$\ln \left[\frac{\gamma_1 P_1^0 X_1}{P Y_1} \right] = \left[(V_1 - B_{11})(P_1^0 - P) + P \lambda_{12} Y_2^2 \right] / RT \dots \dots \dots (8)$$

$$\ln \left[\frac{P Y_1}{\gamma_1 P_1^0 X_1} \right] = - \left[(V_1 - B_{11})(P_1^0 - P) + P \lambda_{12} Y_2^2 \right] / RT \dots \dots \dots (9)$$

$$P Y_1 = \gamma_1 P_1^0 X_1 \text{ EXP} \left\{ \left[(V_1 - B_{11})(P - P_1^0) - P \lambda_{12} Y_2^2 \right] / RT \right\} \dots \dots \dots (10)$$

$$P Y_2 = \gamma_2 P_2^0 X_2 \text{ EXP} \left\{ \left[(V_2 - B_{22})(P - P_2^0) - P \lambda_{12} Y_2^2 \right] / RT \right\} \dots \dots \dots (11)$$

de $\sum Y_i = 1$ sumando 10 y 11 se tiene

$$P Y_1 + P Y_2 = P(Y_1 + Y_2) = \gamma_1 P_1^i + \gamma_2 P_2^i \dots \dots \dots (12)$$

$$P_1^i = P_1^{\circ} x_1 \text{ EXP} \left\{ \left[(V_1 - B_{11}) (P - P_1^{\circ}) - P \lambda_{12} Y_2^i \right] / RT \right\} \dots \dots \dots (13)$$

$$P_2^i = P_2^{\circ} x_2 \text{ EXP} \left\{ \left[(V_2 - B_{22}) (P - P_2^{\circ}) - P \lambda_{21} Y_1^i \right] / RT \right\} \dots \dots \dots (14)$$

Derivación de :

$$\ln \gamma_1 = \ln \left[\frac{P Y_1}{P_1^{\circ} x_1} \right] + \left[(V_1^L - B_{11}) (P - P_1^{\circ}) + P \lambda_{12} Y_2^i \right] / RT$$

en el equilibrio $\hat{f}_1^L = \hat{f}_1^V \dots \dots \dots (15)$

pero $\gamma_1 = \frac{\hat{f}_1^L}{x_1 f_1^{\circ}}$ (Lewis y Randall) $\dots \dots \dots (16)$

y $\hat{\theta}_1 = \hat{f}_1^V / Y_1 P \dots \dots \dots (17)$

la fugacidad de referencia es :

$$f_1^{\circ} = P_1^{\circ} \theta_1^{\circ} \text{ EXP} \left\{ \int_{P_1^{\circ}}^P \frac{V_1^L}{R T} d P \right\} = P_1^{\circ} \theta_1^{\circ} \text{ EXP} \left\{ \frac{V_1^L (P - P_1^{\circ})}{R T} \right\} \dots \dots \dots (18)$$

sustituyendo las ecuaciones 16, 17 y 18 en 15

$$\hat{\theta}_1 Y_1 P = \gamma_1 x_1 P_1^{\circ} \theta_1^{\circ} \text{ EXP} \left[\frac{V_1^L (P - P_1^{\circ})}{R T} \right] \dots \dots \dots (19)$$

despejando γ_1 se tiene :

$$\gamma_1 = \left[\frac{Y_1 P}{P_1^{\circ} x_1} \right] \left[\frac{\hat{\theta}_1}{\theta_1^{\circ}} \right] \text{ EXP} \left[\frac{V_1^L (P - P_1^{\circ})}{R T} \right] \dots \dots \dots (20)$$

Sacando logaritmos:

$$\ln \gamma_i = \ln \left[\frac{Y_i P}{P_i^0 X_i} \right] + \ln \left[\frac{\hat{\Theta}_i}{\Theta_i^0} \right] + \frac{V_i^L (P_i^0 - P)}{R T} \dots (21)$$

p

Para el caso binario y haciendo $i = 1$, se tiene :

$$\ln \gamma_1 = \ln \left[\frac{Y_1 P}{P_1^0 X_1} \right] + \ln \left[\frac{\hat{\Theta}_1}{\Theta_1^0} \right] + \frac{V_1^L (P_1^0 - P)}{R T} \dots (22)$$

Para $\ln \hat{\Theta}_i$:

$$\ln \hat{\Theta}_i = \left[2 \sum_{j=1}^N Y_j B_{ij} - B \right] P / RT \dots (23)$$

$$\text{donde : } B = \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N Y_i Y_j B_{ij} \dots (24)$$

las ecuaciones 23 y 24 aplicadas a un sistema binario para obtener

$$\ln \hat{\Theta}_1 (B_{12} = B_{21})$$

$$B = Y_1^2 B_{11} + 2 Y_1 Y_2 B_{12} + Y_2^2 B_{22}$$

$$\ln \hat{\Theta}_1 = \left[2 (Y_2 B_{12} + 2 Y_1 Y_2 B_{12}) - B \right] P / RT$$

$$\ln \hat{\Theta}_1 = \left[2 Y_2 B_{12} + 2 Y_1 Y_2 B_{12} - Y_1^2 B_{11} - 2 Y_1 Y_2 B_{12} - Y_2^2 B_{22} \right] P / RT$$

$$\ln \hat{\Theta}_1 = \left[(2 Y_2 - Y_1^2) B_{12} + (2 Y_1 - 2 Y_1 Y_2) B_{12} - Y_2^2 B_{22} \right] P / RT$$

$$2 Y_2 - Y_1^2 = 2 Y_2 - (1 - Y_2)^2 = 2 Y_2 - (1 - 2 Y_2 + Y_2^2) = 2 Y_2 - 1 + 2 Y_2 - Y_2^2$$

$$2 Y_2 - Y_1^2 = 2 (Y_2 + Y_2) - 1 - Y_2^2 = 1 - Y_2^2$$

$$2Y_2 - 2Y_1Y_2 = 2Y_2(1 - Y_1) = 2Y_2^2$$

$$\begin{aligned} \ln \hat{\theta}_1 &= \left[(1 - Y_2)^2 B_{11} + 2Y_2^2 B_{12} - Y_2^2 B_{22} \right] P / RT \\ &= \left[B_{11} - Y_2^2 B_{11} + 2Y_2^2 B_{12} - Y_2^2 B_{22} \right] P / RT \end{aligned}$$

$$\ln \hat{\theta}_1 = \left[B_{11} + (2B_{12} - B_{11} - B_{22}) Y_2^2 \right] P / RT \dots \dots \dots (25)$$

sustituyendo 5 en 25 tenemos:

$$\ln \hat{\theta}_1 = (B_{11} - \lambda_{12} Y_2^2) P / RT \dots \dots \dots (26)$$

para el componente puro : $\ln \theta_1^0 = B_{11} P^0 / RT \dots \dots \dots (27)$

$$\ln \left(\frac{\hat{\theta}_1}{\theta_1^0} \right) = \ln \hat{\theta}_1 - \ln \theta_1^0 = (B_{11} - \lambda_{12} Y_2^2) P / RT - B_{11} P^0 / RT \dots \dots \dots (28)$$

$$\ln \gamma_1 = \ln \left(\frac{Y_1 P}{P^0 X_1} \right) + \left[\frac{B_{11} - \lambda_{12} Y_2^2}{R T} P - \frac{B_{11} P^0}{R T} \right] + \left[\frac{V_1 (P^0 - P)}{R T} \right]$$

Modelo de solución de Barker.

Sea : $Q = G^E / R T$

$$\text{como } \ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial (n_T G^E / RT)}{\partial n_1} \right]_{P, T, n_j, j \neq 1}$$

$$\ln \gamma_1 = \left[\frac{\partial (n_T Q)}{\partial n_1} \right]_{P, T, n_j}$$

realizando una expansión:

$$\ln \gamma_1 = Q + \left(\frac{\partial Q}{\partial x_1} \right)_{P, T, x_j} - \sum x_j \left(\frac{\partial Q}{\partial x_j} \right)_{P, T, x_j}$$

Para el caso binario :

$$\ln \gamma_1 = Q + \frac{\partial Q}{\partial x_1} - \left[x_1 \frac{\partial Q}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial Q}{\partial x_2} \right] \dots (34)$$

$$\ln \gamma_1 = Q + \frac{\partial Q}{\partial x_1} (1 - x_1) - x_2 \frac{\partial Q}{\partial x_2} \dots (35)$$

$$\ln \gamma_1 = Q + x_2 \frac{\partial Q}{\partial x_1} - x_2 \frac{\partial Q}{\partial x_2} \dots (36)$$

$$\ln \gamma_2 = Q + \frac{\partial Q}{\partial x_2} - \left[x_1 \frac{\partial Q}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial Q}{\partial x_2} \right] \dots (37)$$

$$\ln \gamma_2 = Q + \frac{\partial Q}{\partial x_2} (1 - x_2) - x_1 \frac{\partial Q}{\partial x_1} \dots (38)$$

$$\ln \gamma_2 = Q - x_1 \frac{\partial Q}{\partial x_1} + x_1 \frac{\partial Q}{\partial x_2} \dots (39)$$

scatchard G. (1949) $G^E = x_1 x_2 [a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \dots]$

$$Q = \frac{G^E}{RT} = \frac{x_1 x_2}{RT} [a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \dots] \dots (41)$$

Acotando 41 hasta el término c.

$$Q = \frac{G^E}{RT} = \frac{x_1 x_2}{RT} [a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2] \dots (42)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x_1} = \frac{x_2}{RT} [a + b(x_1 - x_2) + 2c(x_1 - x_2)^2] + \frac{x_1 x_2}{RT} [b + 2c(x_1 - x_2)]$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x_1} = \frac{x_2}{RT} [x_1 [b + 2c(x_1 - x_2)] + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2] \dots (43)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial x_2} = \frac{x_1}{RT} [x_2 [-b - 2c(x_1 - x_2)] + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2] \dots (44)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= \frac{x_1 x_2}{RT} [a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2] \\ &+ \frac{x_2^2}{RT} [x_1 [b + 2c(x_1 - x_2)] + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2] \\ &- \frac{x_1 x_2}{RT} [-x_2 [b + 2c(x_1 - x_2)] + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2] \end{aligned}$$

$$\ln \gamma_1 = -\frac{x_2^2}{RT} \left[\frac{x_1(b + 2c(x_1 - x_2))}{x_1(b + 2c(x_1 - x_2))} + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 + \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_2^2}{RT} \left[2x_1(b + 2c(x_1 - x_2)) + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_2^2}{RT} \left[2x_1(b + 2c(2x_1 - 1)) + a + b(2x_1 - 1) + c(2x_1 - 1)^2 \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_2^2}{RT} \left[a + b(2x_1 + 2x_1 - 1) + c(4x_1(2x_1 - 1) + (2x_1 - 1)^2) \right]$$

$$4x_1(2x_1 - 1) + (2x_1 - 1)^2 = 12x_1^2 - 8x_1 + 1$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_2^2}{RT} \left[a + b(4x_1 - 1) + c(12x_1^2 - 8x_1 + 1) \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{a}{RT} x_2^2 + \frac{b}{RT} x_2^2 (4x_1 - 1) + \frac{c}{RT} x_2^2 (12x_1^2 - 8x_1 + 1)$$

$$\text{Si } A = \frac{a}{RT} \quad ; \quad B = \frac{b}{RT} \quad ; \quad C = \frac{c}{RT}$$

$$\ln \gamma_2 = A x_2^2 + B x_2^2 (4x_1 - 1) + C x_2^2 (12x_1^2 - 8x_1 + 1)$$

$$\text{Haciendo } L_2 = x_2^2 \quad M_2 = x_2^2 (4x_1 - 1) = -x_2^2 (1 - 4x_1)$$

$$N_2 = x_2^2 (12x_1^2 - 8x_1 + 1)$$

$$\ln \gamma_2 = A L_2 + B M_2 + C N_2$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_1 x_2}{RT} \left[a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \right]$$

$$- \frac{x_1 x_2}{RT} \left[x_1(b + 2c(x_1 - x_2)) + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \right]$$

$$+ \frac{x_1^2}{RT} \left[-x_2(b + 2c(x_1 - x_2)) + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \right]$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{x_1 x_2}{RT} \left[a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 - x_1(b + 2c(x_1 - x_2)) \right]$$

$$\begin{aligned}
& - a - b(x_1 - x_2) - c(x_1 - x_2)^2 \\
& + \frac{x_1^2}{RT} \left[-x_2(b + 2c(x_1 - x_2)) + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \right] \\
\ln \gamma_2 = & - \frac{x_1^2 x_2}{RT} \left[b + 2c(x_1 - x_2) \right] - \frac{x_1^2 x_2^2}{RT} \left[b + 2c(x_1 - x_2) \right] \\
& + \frac{x_1^2}{RT} \left[a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \right] \\
\ln \gamma_2 = & \frac{x_1^2}{RT} \left[-2x_2(b + 2c(x_1 - x_2)) + a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 \right] \\
\ln \gamma_2 = & \frac{x_1^2}{RT} \left[a + b(-2x_2 + (x_1 - x_2)) + c(-4x_2(x_1 - x_2) + (x_1 - x_2)^2) \right] \\
\ln \gamma_2 = & \frac{x_1^2}{RT} \left[a + b(-2x_2 + 1 - 2x_2) + c(-4x_2(1 - 2x_2) + (1 - 2x_2)^2) \right] \\
\ln \gamma_2 = & \frac{x_1^2}{RT} \left[a + b(-4x_2 + 1) + c(-4x_2(1 - 2x_2) + (1 - 2x_2)^2) \right] \\
& - 4x_2(1 - 2x_2) + (1 - 2x_2)^2 = 12x_2^3 - 8x_2 + 1 \\
\ln \gamma_2 = & \frac{x_1^2}{RT} \left[a + b(1 - 4x_2) + c(12x_2^3 - 8x_2 + 1) \right] \\
\ln \gamma_2 = & \frac{a}{RT} x_1^2 + \frac{b}{RT} x_1^2 (1 - 4x_2) + \frac{c}{RT} x_1^2 (12x_2^3 - 8x_2 + 1) \\
\ln \gamma_2 = & x_1^2 \left[A + B(1 - 4x_2) + C(12x_2^3 - 8x_2 + 1) \right] \\
\text{haciendo } L_2 = & x_1^2 ; \quad M_2 = x_1^2 (1 - 4x_2) ; \quad N_2 = x_1^2 (12x_2^3 - 8x_2 + 1) \\
\ln \gamma_2 = & A L_2 + B M_2 + C N_2 \dots\dots\dots (68)
\end{aligned}$$

Estimación de A. Para la solución regular $b = c = 0$ por tanto para el caso de una mezcla equimolar $x_1 = x_2 = 0.5$ $P^* = P(x=0.5)$. De $P = x_1^0 P_1^0 + x_2^0 P_2^0$ aplicada en la mezcla equimolar en 57 y 58 con $B = C = 0$

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 = (0.5)^2 A \quad \text{por lo tanto} \quad \ln \gamma_1 = 0.25 A$$

$$\ln \gamma_2 = A x_1^2 = (0.5)^2 A \quad \text{por lo tanto} \quad \ln \gamma_2 = 0.25 A \quad \gamma_1 = \gamma_2 = \gamma$$

$$P^* = x P_1^0 \gamma + x P_2^0 \gamma = x \gamma (P_1^0 + P_2^0) = 0.5 \gamma (P_1^0 + P_2^0)$$

$$2 P^* = \gamma (P_1^0 + P_2^0) \quad \gamma = 2 P^* / (P_1^0 + P_2^0)$$

$$\ln \gamma = \ln [2 P^* / (P_1^0 + P_2^0)] = 0.25 A$$

$$\text{en consecuencia} \quad A = 4 \ln [2 P^* / (P_1^0 + P_2^0)]$$

Obtención de las Derivadas de : $P = \gamma_1 P_1^0 + \gamma_2 P_2^0$ donde
 $P = f(A, B, C)$

$$\frac{dP}{dA} = P_1^0 \frac{d\gamma_1}{dA} + \gamma_1 \frac{dP_1^0}{dA} + P_2^0 \frac{d\gamma_2}{dA} + \gamma_2 \frac{dP_2^0}{dA}$$

$$\frac{dP}{dA} = P_1^0 \frac{d\gamma_1}{dA} + P_2^0 \frac{d\gamma_2}{dA} \dots \dots \dots (71)$$

$$\ln \gamma_i = A L_i + B M_i + C N_i$$

$$\gamma_i = \text{EXP} [A L_i + B M_i + C N_i]$$

$$\frac{d\gamma_i}{dA} = \text{EXP} [A L_i + B M_i + C N_i] L_i = \gamma_i L_i$$

$$\frac{d\gamma_i}{dB} = \text{EXP} [A L_i + B M_i + C N_i] M_i = \gamma_i M_i$$

$$\frac{d\gamma_i}{dC} = \text{EXP} [A L_i + B M_i + C N_i] N_i = \gamma_i N_i$$

$$\frac{dP}{dA} = P_1^0 \gamma_1 L_1 + P_2^0 \gamma_2 L_2$$

$$\frac{dP}{dB} = P_1^0 \gamma_1 M_1 + P_2^0 \gamma_2 M_2$$

$$\frac{dP}{dC} = P'_1 \gamma_1 N_1 + P'_2 \gamma_2 N_2$$

Método de solución

$$\text{Función a minimizar : } P = \sum (P_I^E - P_I^C)^2 \quad P^C = f(A, B, C)$$

$$\frac{\partial P}{\partial A} = 2 \sum (P_I^E - P_I^C) \frac{\partial}{\partial A} (P_I^E - P_I^C) = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial B} = -2 \sum (P_I^E - P_I^C) \frac{dP}{dB} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial C} = -2 \sum (P_I^E - P_I^C) \frac{dP}{dC} = 0$$

$$\frac{\partial P}{\partial C} = -2 \sum (P_I^E - P_I^C) \frac{dP}{dC} = 0$$

Pero $P_I^E - P_I^C$ no es lineal, por lo que aplicando la expansión de

Taylor en P_I .

$$P_{I+1} = P_I + \Delta A \frac{\partial P_I}{\partial A} + \Delta B \frac{\partial P_I}{\partial B} + \Delta C \frac{\partial P_I}{\partial C}$$

$$P_{I+1} - P_I = P_I^E - P_I^C = \Delta A \frac{\partial P_I}{\partial A} + \Delta B \frac{\partial P_I}{\partial B} + \Delta C \frac{\partial P_I}{\partial C}$$

$$\begin{aligned} \sum [(P_I^E - P_I^C) \frac{\partial P}{\partial A}] &= \sum \Delta A \left[\frac{\partial P}{\partial A} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial A} \right] + \sum \Delta B \left[\frac{\partial P}{\partial B} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial A} \right] + \\ &\sum \Delta C \left[\frac{\partial P}{\partial C} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial A} \right] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum [(P_I^E - P_I^C) \frac{\partial P}{\partial B}] &= \sum \Delta A \left[\frac{\partial P}{\partial A} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial B} \right] + \sum \Delta B \left[\frac{\partial P}{\partial B} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial B} \right] + \\ &\sum \Delta C \left[\frac{\partial P}{\partial C} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial B} \right] = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sum [(P_I^E - P_I^C) \frac{\partial P}{\partial C}] &= \sum \Delta A \left[\frac{\partial P}{\partial A} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial C} \right] + \sum \Delta B \left[\frac{\partial P}{\partial B} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial C} \right] + \\ &\sum \Delta C \left[\frac{\partial P}{\partial C} \right] \left[\frac{\partial P}{\partial C} \right] = 0 \end{aligned}$$

El cual es un sistema de ecuaciones simultaneas de la forma

$$A x = B$$

$$\begin{aligned} \sum \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) \sum \left(\frac{\partial P}{\partial B} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) \sum \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) \Delta \lambda &= \sum [P_i^K - P_i^C] \frac{\partial P}{\partial \lambda} \\ \sum \left(\frac{\partial P}{\partial B} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) \sum \left(\frac{\partial P}{\partial B} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial B} \right) \sum \left(\frac{\partial P}{\partial B} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right) \Delta B &= \sum [P_i^K - P_i^C] \frac{\partial P}{\partial B} \\ \sum \left(\frac{\partial P}{\partial \lambda} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right) \sum \left(\frac{\partial P}{\partial B} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right) \sum \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right) \left(\frac{\partial P}{\partial C} \right) \Delta C &= \sum [P_i^K - P_i^C] \frac{\partial P}{\partial C} \end{aligned}$$

Donde $P_i = P_i^K - P_i^C$ (Presión residual)

$$\Delta \lambda = \lambda_{i+1} - \lambda_i$$

$$\Delta B = B_{i+1} - B_i$$

$$\Delta C = C_{i+1} - C_i$$

Se obtiene la convergencia cuando

$$|\Delta X_i| < 10^{-8}$$

APENDICE IV "MODELOS DE SOLUCION"

Muchas ecuaciones han sido propuestas para correlacionar coeficientes de actividad con la composición y en menor extensión con la temperatura, algunos en bases más o menos racionales, otras de manera empírica pero con intuición. Comúnmente la composición es expresada en fracciones mol, x_i , pero el uso de fracciones volumen ó fracciones de superficie molecular puede ser preferible cuando las moléculas difieren substancialmente en tamaño y naturaleza química.

En este tiempo, más o menos seis diferentes tipos de correlaciones de coeficientes de actividad son encontrados a favor. De análisis estadísticos, la ecuación de Wilson da los mejores resultados y las de Van Laar y UNIQUAC caen al último; pero hay también diferencias para clases particulares de sustancias, NRTL, por ejemplo, resulta ser marcadamente mejor para sistemas acuosos.

Desde un punto de vista de desarrollo, los coeficientes de actividad se definen de las energía de Gibbs de Exceso pero en la práctica es al contrario y la G^E es evaluada conociendo los coeficientes de actividad. Las relaciones básicas son:

$$G^E / RT = x_i \ln \gamma_i \quad (1)$$

$$\ln \gamma_i = \frac{G^E}{RT} - \sum_k x_k \left[\frac{\partial (G^E / RT)}{\partial x_k} \right]_{T,P,x_{j \neq k}} \quad (2)$$

para mezclas binarias

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (3)$$

$$RT \ln \gamma_1 = G^E + (1-x_1) \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_2} \right) \quad (4)$$

$$RT \ln \gamma_2 = G^E - x_1 \left(\frac{\partial G^E}{\partial x_1} \right) \quad (5)$$

La ecuación resulta ser un conveniente punto de partida para el desarrollo de expresiones usadas para correlacionar y predecir los coeficientes de actividad en función de la composición (Malas (1985)).

A continuación se dan algunas de las características que cualquier relación funcional entre la Energía Libre de Gibbs y la composición debe satisfacer. Si el estado estandar de los componentes puros (a la presión y la temperatura del sistema) es usado para una solución que existe en todo el intervalo de composición, entonces $\gamma_i \rightarrow 1$ cuando $x_i \rightarrow 1$. Por tanto si $x_i \rightarrow 1$ todas las otras composiciones se aproximan a cero, la ecuación predice que $G^E = 0$ para los componentes puros. Recordando la definición de una propiedad de exceso, esto es precisamente lo que se debería esperar. Así se observa que cualquier relación funcional entre G^E/RT y composición debe reducirse a cero en el límite de cualquier componente puro, esto es

$$\frac{G^E}{RT} = f(x_1, x_2, \dots, x_i) \quad (6)$$

donde

$$\frac{G^E}{RT} = 0 \quad \text{para cualquier } x_i = 1 \quad (7)$$

Aunque solo se dará el desarrollo para sistemas binarios, las

técnicas son igualmente aplicables a sistemas multicomponentes, aunque la complejidad algebraica aumenta conforme se incrementan el número de componentes.

La relación funcional más simple para un sistema binario que satisface las condiciones de las ecuaciones 6 y 7 es

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 A \quad (8)$$

donde A es un parámetro ajustable que puede ser variado para proporcionar el mejor ajuste con los datos disponibles del sistema. Esta simple expresión exhibe simetría en la energía libre de Gibbs en la composición de $x_1 = x_2 = 0.5$ y puede tener tanto valores positivos como negativos, dependiendo del signo del parámetro A. Sistemas que exhiben valores positivos de G^E son llamados desviadores positivos del comportamiento de la solución ideal. Los coeficientes de actividad en tales sistemas (de los estados estándar de los componentes puros) son más grandes que la unidad. Sistemas con valores negativos de G^E son denominados desviadores negativos y los coeficientes de actividad tienen valores entre 0 y 1. Aunque el comportamiento simétrico predicho por la ecuación 8 no es común en la mayoría de los sistemas, esta simple expresión es frecuentemente aplicable a sistemas en que los componentes no difieren apreciablemente en tamaño, forma y estructura química. La ecuación 8 es una relación muy simple y en el caso general una ecuación más compleja es necesaria para representar adecuadamente la Energía Libre de Gibbs de Exceso de una solución binaria. Redlich y Kister (1948) propusieron una ecuación tal en la cual el parámetro constante A es reemplazado con un desarrollo en serie en $(x_1 - x_2)$ en la que aparecen parámetros adicionales ajustables (Balshizer, Samuel y Eliassen) (1972):

$$\frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \left[A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \quad (9)$$

$$\frac{B}{x_1 x_2} \frac{RT}{x_1 x_2} = A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 \quad (10)$$

$$\ln \gamma_1 = A x_2^2 + B x_2^2 (4x_1 - 1) + C x_2^2 (12x_1^2 - 8x_1 + 1) \quad (11)$$

$$\ln \gamma_2 = A x_1^2 + B x_1^2 (4x_2 - 1) + C x_1^2 (12x_2^2 - 8x_2 + 1) \quad (12)$$

$$\ln \gamma_1 = A - B + C \quad (13)$$

$$\ln \gamma_2 = A + B + C \quad (14)$$

La solución Regular y la Margules²⁵ son casos particulares a este modelo; y se obtienen por simple eliminación de constantes. Tal como se muestra en la tabla 1.

TABLA 1 CASOS ESPECIALES DE LA EXPANSION DIRECTA DE REDLICH-KISTER O SOLUCIONES DE MARGULES.

	SOLUCION REGULAR	SOLUCION DE MARGULES
	$B = C = 0$	$C = 0$ $A + B = A_{21}$ $A + B = A_{12}$
$\ln \gamma_1$	$A x_2$	$x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12})x_1]$
$\ln \gamma_2$	$A x_1$	$x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21})x_2]$
$\ln \gamma_1$	A	A_{12}
$\ln \gamma_2$	A	A_{21}

Cuando se toma como modelo de solución a la Expansión Inversa

de Redlich-Kister³⁵ se tendrá.

$$\frac{x_1 x_2}{G^E / RT} = A' + B' (x_1 - x_2) + C' (x_1 - x_2)^2 \quad (15)$$

$$\ln \gamma_1 = -\frac{Q}{x_1} \left\{ x_2 + 2Q \left[B' + 2 C' (x_1 - x_2) \right] \right\} \quad (16)$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{Q}{x_2} \left\{ x_1 + 2Q \left[B' + 2 C' (x_1 - x_2) \right] \right\} \quad (17)$$

$$Q = G^E / RT = \frac{x_1 x_2}{A + B (x_1 - x_2) + C (x_1 - x_2)^2} \quad (18)$$

$$\ln \gamma_1 = -\frac{1}{A - B + C} \quad (19)$$

$$\ln \gamma_2 = -\frac{1}{A + B + C} \quad (20)$$

En este modelo se incluyen el modelo de solución Regular y de Van Laar.³⁵ La obtención de cualquiera de ellos, se consigue con la simple eliminación de constantes, según se muestra en la tabla 2

TABLA 2 CASOS ESPECIALES DE LA EXPANSION INVERSA DE REDLICH - KISTER O SOLUCIONES DE VAN LAAR.

	SOLUCION REGULAR	SOLUCION DE VAN LAAR
	$B = C = 0$	$C = 0 \quad A_1' + B_1' = 1/A_{21}$ $A_1' - B_1' = 1/A_{12}$
$\ln \gamma_1$	x_2^2 / A_1'	$A_{12}' / 1 + \frac{A_{12}' x_1}{A_{21}' x_2}$

TABLA 2 CASOS ESPECIALES DE LA EXPANSION INVERSA DE REDLICH - KISTER O SOLUCIONES DE VAN LAAR.

	SOLUCION REGULAR	SOLUCION DE VAN LAAR
$\ln \gamma_2$	x_1^2 / A_1'	$A_{21}' / 1 + \frac{2x_1 A_2' x}{A_{12}' x_1}$
$\ln \gamma_1$	$1 / A_1'$	A_{12}'
$\ln \gamma_2$	$1 / A_1'$	A_{21}'

Basado en otro tipo de consideraciones Wilson (1964) propone un modelo de solución que también es útil; para el cálculo de coeficientes de actividad. Teniéndose :

$$G^E / RT = -x_1 \ln (x_1 + x_2 G_{12}) - x_2 \ln (x_2 + x_1 G_{12}) \quad (21)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 G_{12}) + x_2 \left[\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} - \frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right] \quad (22)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 G_{21}) - x_1 \left[\frac{G_{12}}{x_1 + x_2 G_{12}} - \frac{G_{21}}{x_2 + x_1 G_{21}} \right] \quad (23)$$

$$\ln \gamma_1 = -\ln G_{12} + 1 - G_{21} \quad (24)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln G_{21} + 1 - G_{12} \quad (25)$$

Renon y Prauznist basandose en consideraciones de composicion local establecieron otro modelo de solucion NRTL de la siguiente forma

$$G^E/RT = x_1 x_2 \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] \quad (26)$$

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (27)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (28)$$

El programa de cómputo elaborado para calcular las constantes en las expresiones para el coeficiente de actividad esta escrito en fortran y el listado se muestra al final de los apendices.