

00521
50



**UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTONOMA DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**"CONSTRUCCION DE UN EQUIPO EBULLOMETRICO A
PRESION CONTROLADA Y SU CALIBRACION
CON UN SISTEMA BINARIO"**

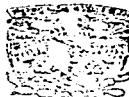
**TESIS CON
VALIA DE ORIGEN**

**T E S I S
PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERA QUIMICA
P R E S E N T A:**

DALET ARBLI GARCIA BARZANALLANA DORANTES



MEXICO. D.F.



2003

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



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 esta 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.

JURADO ASIGNADO

Presidente Prof. **ANTONIO REYES CHUMACERO**

Vocal Prof. **REYNALDO SANDOVAL GONZALEZ**

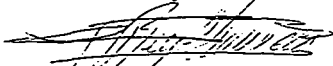
Secretario Prof. **RAMIRO DOMINGUEZ DANACHE**

1er Suplente Prof. **JOSEFINA VIADES TREJO**

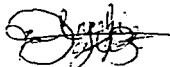
2o Suplente Prof. **ROBERTO GALICIA GARCIA**

Sitio donde se desarrolló el tema

Laboratorio de Calorimetría y termodinámica de soluciones



Asesor : **M.C Antonio Reyes Chumacero**



Sustentante: **García Barzanallana Dorantes Dalet Areli**

PREFACIO

Soy que completo un episodio importante en mi vida, puedo decir que el camino estuvo sembrado de satisfacciones, pero también de retos.

Durante este período fueron decisivos el apoyo, estímulo y aliento. La presente dedicatoria pretende ser un humilde tributo para todos aquéllos que de una u otra forma han hecho posible alcanzar uno de los más anhelados sueños de mi vida y que por tanto, triunfan conmigo.

Dedico afectuosamente este trabajo:

A mi madre, Luisa Yolanda Dorantes por todo su amor, tiempo, dedicación y guía en mi vida.

A mi padre, Rudgar Antonio García Barzanallana por enseñarme el camino de la rectitud. Aunque hoy no estás aquí, siempre estarás en mí.

A Julio Adrián Rodríguez, por todo el inmenso amor que me da, por su apoyo y comprensión incondicionales, por compartir conmigo dos de los tesoros más grandes que existen: el valor del tiempo y la libertad del ser; por su confianza, amistad y cuidados, que me concede día con día.

A mi abuelita Delfina Fernández y a mi tía Ruth Dorantes, por ser esos pilares que ayudaron a mis padres en mi formación y por brindarme todo el amor y cuidados que uno puede anhelar.

A mis tíos Arturo y Enrique Dorantes, por todo lo que aportaron para que esas niñas, que hoy ya no lo son, siguieran el camino del conocimiento con mejores perspectivas.

A mi tía Sandra Dorantes y su maravillosa hija Ingrid, quienes juntas pasamos mas de dos años en una simbiótica ayuda y crecimiento; mil gracias por esa oportunidad.

A mi hermana, Ruth Ketsilia por todo lo que hemos vivido juntas y por todo lo que vendrá; por darme la oportunidad de convivir con sus dos hermoso retoños Kenia e Iván, quienes me han enseñado maravillas de la vida.

A mi familia, por ser una de las más unidas y amorosas que conozco; por que hemos aprendido a respetarnos, amarnos y cuidarnos para realzar nuestras cualidades y dar a cada uno la oportunidad de jugar un papel importante dentro de ella.

A Rosario Gallardo, por alentarme a ver las hermosas cualidades del ser humano; por exhortarme siempre a llenar

una canasta de amor, enseñándome con el ejemplo a crecer sin inportar cuanto esfuerzo o tiempo se tengan que invertir.

A todos mis amigos; aquéllos que han estado a mi lado, me han alentado y compartido experiencias relevantes en mi vida, con los que he disfrutado bellos momentos que han llenado mi vida de amor y alegría; ustedes saben quiénes son.

A Dios, por estar siempre conmigo y concederme esta alegría.

También agradezco infinitamente al M.C. Antonio Reyes Chumacero su invaluable estímulo y enseñanza, pero sobre todo su franca y solícita amistad.

Finalmente, una mención de profundo cariño y reconocimiento a todos mis profesores, a la Facultad de Química y a la Universidad Nacional Autónoma de México. ¡Gracias!

**Dalet Areli García Barzanallana
Dorantes**

Marzo 2003

ÍNDICE

TÓPICO	PÁGINA
RESUMEN	1
INTRODUCCIÓN	2
CAPÍTULO I	4
CRITERIOS TERMODINÁMICOS DEL EQUILIBRIO DE FASES	
1.1 Ecuación fundamental de la termodinámica	4
1.2 El potencial químico como criterio de equilibrio de fases	7
CAPÍTULO II	9
TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES	
2.1 Potenciales químicos de una mezcla de gases ideales	9
2.2 La fugacidad parcial como otro criterio de equilibrio de fases	11
2.3 Cálculo de fugacidades parciales y coeficientes de fugacidad parcial	12
2.4 Propiedades molares parciales y ecuación de Gibbs - Duhem	13
2.5 Soluciones ideales	14
CAPÍTULO III	16
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR	
3.1 Propiedades en exceso	16
3.2 Coeficientes de actividad	16
3.3 Ecuación general del equilibrio líquido - vapor	17
3.4 Modelos de coeficientes de actividad	18
CAPÍTULO IV	20
MÉTODOS DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA	
4.1 Generalidades	20
4.2 Método de las áreas de Redlich - Kister y modificación de Herington	20

4.3 Método de Kojima et al.	22
4.3.1 Prueba de punto	23
4.3.2 Prueba de área	23
4.3.3 Prueba a dilución infinita	23
4.3.3 Modelos para correlacionar propiedades	25
4.4 Método de Wisniak	26
CAPÍTULO V	30
MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR ISOBÁRICO	
5.1 Generalidades	30
5.2 Determinación del punto de ebullición de compuestos puros	30
5.3 Determinación directa del equilibrio líquido - vapor	31
5.3.1 Método de recirculación	31
5.3.2 Ebulómetro de Othmer	32
5.3.3 Un ebulómetro con recirculación en ambas fases	32
5.3.4 Una adaptación al ebulómetro de Rogers, Knight & Choppin para trabajar a presiones por debajo de la atmosférica	33
5.3.5 El ebulómetro de este trabajo	34
CAPÍTULO VI	35
MONTAJE, REACTIVOS, CALIBRACIÓN Y TÉCNICA EXPERIMENTAL	
6.1 Montaje	35
6.2 Reactivos	36
6.3 Calibración del equipo	36
6.3.1 Concentración	37
6.3.2 Temperatura	39
6.3.3 Presión	39
6.4 Técnica experimental	41
CAPÍTULO VII	43
RESULTADOS EXPERIMENTALES	
7.1 Generalidades	43
7.2 Datos experimentales a 450 mmHg	43
7.3 Datos experimentales a 500 mmHg	45
CAPÍTULO VIII	48
ANÁLISIS DE RESULTADOS	
8.1 Información publicada	48
8.2 Cálculo de los coeficientes de actividad y energías de Gibbs en exceso	49

8.3	Consistencia termodinámica	53
8.3.1	Correlación de la información experimental y publicada	53
8.3.1.a	Correlación de g^E/RT contra x_1	54
8.3.1.b	Correlación de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ contra x_1	54
8.3.1.c	Correlación de $T(\Delta T)$ contra x_1	55
8.3.1.d	Correlación de h^E contra x_1 y T	55
8.3.1.e	Ajuste a modelos de coeficientes de actividad	56
8.3.2	Aplicación de los métodos de consistencia termodinámica	56
8.3.2.a	Método de Herington	56
8.3.2.b	Método de Kojima	57
8.3.2.b.i	Prueba de punto	57
8.3.2.b.ii	Prueba de área	58
8.3.2.b.iii	Prueba a dilución infinita	59
8.3.3	Método de Wisniak	59
CAPÍTULO IX		62
DISCUSIÓN DE RESULTADOS		
9.1	Generalidades	62
9.2	Métodos de consistencia termodinámica	64
9.2.1	Método de Herington	64
9.2.2	Método de Kojima	64
9.2.2.a	Prueba de punto	64
9.2.2.b	Prueba de área	66
9.2.2.c	Prueba a dilución infinita	66
9.2.3	Método de Wisniak	66
9.2.4	Resultado final	66
CONCLUSIONES		68
SUGERENCIAS		69
REFERENCIAS		70

NOMENCLATURA

α, β	Identificación de las fases de una mezcla
A	Parámetro de las pruebas de área de Herington (área sobre el eje x) y Kojima (ec. (4.3.5))
A*	Parámetro de las prueba de área de Kojima Ec. (4.3.4)
A _k	Parámetros del modelo de coeficientes de actividad de Margules
B	Parámetro de la prueba de área de Herington (área bajo el eje x)
B _k	Parámetros del modelo de coeficientes de actividad de Van Laar
D	Parámetro de las pruebas de área de Herington (ec. (4.2.11)) y de Wisniak (ec. (4.4.22))
ik	Parámetros del modelo de coeficientes de actividad de Wilson
δ^*	Parámetro de las pruebas de punto de Kojima (ec. (4.3.2))
δ	Parámetro de las pruebas de punto de Kojima (ec. (4.3.3))
δ'	Parámetro de las prueba modificada de punto de Kojima (ec. (9.2.2))
ε	Índice de refracción adimensional (ec. (6.3.1))
f	Fugacidad de un componente puro
f ^{sat}	Fugacidad de un componente puro en equilibrio
\wedge	
f _i	Fugacidad parcial del componente "i" en la mezcla
\wedge	
f ^{si}	Fugacidad parcial del componente "i" en una solución ideal
ϕ	Coefficiente de fugacidad de un componente puro
ϕ^{sat}	Coefficiente de fugacidad de un componente puro en equilibrio
\wedge	
ϕ_i	Coefficiente de fugacidad parcial del componente "i" en la mezcla
Φ_i	Ec. (3.3.5)
G	Energía de Gibbs total
g	Energía de Gibbs molar
G _i	Energía de Gibbs total del componente "i"
G _i ^{id}	Energía de Gibbs total del componente "i" en una mezcla de gases ideales
\bar{G}_i	Energía de Gibbs molar parcial del componente "i"
\bar{G}_i^{si}	Energía de Gibbs molar parcial del componente "i" en una solución ideal
\bar{G}_i^E	Energía de Gibbs en exceso molar parcial del componente "i"
g _i	Energía de Gibbs molar del componente "i"
g _i ^{id}	Energía de Gibbs molar del componente "i" en una mezcla de gases ideales
g _i ^{si}	Energía de Gibbs molar del componente "i" en una solución ideal
g _i ^E	Energía de Gibbs en exceso molar

γ_i	Coefficiente de actividad del componente "i"
γ_i^∞	Coefficiente de actividad del componente "i" a dilución infinita
H	Entalpía total
h	Entalpía molar
h^E	Entalpía molar en exceso
h_i	Entalpía molar del componente "i"
h_i^{id}	Entalpía molar del componente "i" en una mezcla de gases ideales
Δh_i^v	Entalpía de vaporización del componente "i" a la presión de trabajo
l_i	Parámetros de la prueba a dilución infinita de Kojima (ecs. (4.3.11) y (4.3.12))
l_i^*	Parámetro de la prueba a dilución infinita de Kojima (ecs. (4.3.13) y (4.3.14))
IR	Índice de refracción
J	Parámetro de la prueba de área de Herington (ec. (4.2.12))
k_{ij}	Parámetros de interacción binaria para regla tipo Margules en ec. PRSV
L_i	Parámetro de la prueba de Wisniak (ec. (4.4.17))
L	Parámetro de la prueba de Wisniak (ec. (4.4.20))
Λ_{ij}	Parámetros del modelo de coeficientes de actividad de Wilson
M	Propiedad extensiva. Masa de muestra original
M^{id}	Propiedad extensiva de gas ideal
M_i	Propiedad extensiva del componente "i"
M_i^{dil}	Masa de muestra diluida
m_i^{id}	Propiedad intensiva (molar) del componente "i" en una mezcla de gases ideales
m^E	Propiedad intensiva en exceso (molar)
\wedge	
μ_i	Potencial químico del componente "i" en una mezcla
\wedge	
μ_i^{id}	Potencial químico del componente "i" en una mezcla de gases ideales
\wedge	
μ_i^{si}	Potencial químico del componente "i" en una solución ideal
N	Número de componentes de la mezcla
n	Número de moles totales de la mezcla
n_i	Número de moles del componente "i" en la mezcla
n_p	Número de puntos experimentales
n_r	Número de raíces para la ec. (9.2.2)
$n_{k,r}$	Número de moles de todos los componentes menos el "i"
P	Presión
P_i^{sat}	Presión de saturación
p_i	Presión parcial del componente "i"
P_c	Presión crítica

Q_{rev}	Intercambio de calor reversible
Q	Intercambio de calor
R	Constante universal de los gases
S	Entropía total
S^E	Entropía en exceso molar
S_i^{PI}	Entropía molar del componente "i" en una mezcla de gases ideales
ΔS_i^o	Entropía de vaporización del componente "i" a la presión de trabajo
ΔS	Entropía de vaporización
T	Temperatura absoluta
T_{eb}	Punto de ebullición del componente "i" a la presión de trabajo
T_i^o	Punto de ebullición del componente "i" a la presión de trabajo
T_{max}	Máximo punto de ebullición de la mezcla
T_{min}	Mínimo punto de ebullición de la mezcla
$T_{correctada}$	Temperatura corregida sobre la lectura del termómetro
$T_{leída}$	Temperatura leída directamente del termómetro
T_c	Temperatura crítica
ΔT	Ec. (4.3.22)
U	Energía interna total
V	Volumen total
v	Volumen molar
v_i	Volumen molar del componente "i"
v_i^{PI}	Volumen molar del componente "i" en una mezcla de gases ideales
v_i^{si}	Volumen molar del componente "i" en una solución ideal
v^E	Volumen en exceso molar
$v^{liq sat}$	Volumen molar del líquido saturado
W	Trabajo. Parámetro de la prueba de Wisniak (ec. (4.4.21))
W_{rev}	Trabajo reversible
W_i	Parámetro de la prueba de Wisniak (ec. (4.4.18))
w	Ec. (4.4.12)
w_i	Fracción masa del componente "i" en la solución
x_i	Fracción mol del componente "i" en el líquido
y_i	Fracción mol del componente "i" en el vapor
Z_i	Coefficiente de compresibilidad parcial del componente "i" en la mezcla
Z	Coefficiente de compresibilidad del componente puro

LISTA DE FIGURAS Y TABLAS

FIGURA	TÍTULO
5.1	Ebullómetro de Cottrell
5.2	Ebullómetro de Washburn
5.3	Principio del método de recirculación
5.4	Destilador de Othmer
5.5	Destilador de Rogers, Knight & Choppin
5.6	Regulador de presión de Gilmont & Othmer
5.7	Regulador de presión de Gilmont & Othmer (detalle)
5.8	Destilador de este trabajo
5.9	Destilador de este trabajo (detalle)
6.1	Ebullómetro
6.2	Equipo de seguridad
6.3	Manostato
6.4	Índice de refracción de soluciones acuosas de propanol a 25°C
6.5	Modelo para determinar la concentración de soluciones acuosas de propanol
6.6	Corrección de la temperatura leída en el termómetro
7.1	Diagrama T-x ₁ -y ₁ para el sistema experimental a 450 mmHg
7.2	Diagrama x ₁ -y ₁ para el sistema experimental a 450 mmHg
7.3	Diagrama T-x ₁ -y ₁ para el sistema experimental a 500 mmHg
7.4	Diagrama x ₁ -y ₁ para el sistema experimental a 500 mmHg
8.1	Diagramas T-x ₁ -y ₁ para los sistemas a 450 mmHg
8.2	Diagramas x ₁ -y ₁ para los sistemas a 450 mmHg
8.3	Diagramas T-x ₁ -y ₁ para los sistemas a 500 mmHg
8.4	Diagramas x ₁ -y ₁ para los sistemas a 500 mmHg
8.5	Funciones termodinámicas del sistema experimental a 450 mmHg
8.6	Funciones termodinámicas del sistema de Gabaldón a 450 mmHg
8.7	Funciones termodinámicas del sistema experimental a 500 mmHg
8.8	Funciones termodinámicas del sistema de Goelles a 500 mmHg
8.9	Modelo de entalpía en exceso para el sistema propanol - agua a diversas temperaturas
8.10	ln(y ₁ /y ₂) para sistema experimental a 450 mmHg (método de Herington)
8.11	δ° para sistema experimental a 450 mmHg
8.12	δ° para sistema de Gabaldón a 450 mmHg
8.13	δ° para sistema experimental a 500 mmHg
8.14	δ° para sistema de Goelles a 500 mmHg
8.15	L ₁ y W ₁ para sistema experimental a 450 mmHg
8.16	L ₁ y W ₁ para sistema experimental a 500 mmHg

FIGURA	TÍTULO
9.1	Contribución de los términos de la ec. 4.3.2 para el sistema experimental a 450 mmHg
9.2	Contribución de los términos de la ec. 4.3.2 para el sistema experimental a 500 mmHg
9.3	Modelo para δ^s compuesto por las correlaciones de la sección 8.3.1 y la ec. 4.3.2 para sistema experimental a 500 mmHg
9.4	Extrapolaciones para el método de dilución infinita de Kojima para el sistema experimental a 450 mmHg
9.5	Prueba de punto de Wisniak para el sistema experimental a 450 mmHg
9.6	Prueba de punto de Wisniak para el sistema de Gabaldón a 450 mmHg
9.7	Prueba de punto de Wisniak para el sistema experimental a 500 mmHg
9.8	Prueba de punto de Wisniak para el sistema de Goelles a 500 mmHg

TABLA	TÍTULO
3.1	Modelos de coeficientes de actividad
4.1	Criterios de consistencia termodinámica de Kojima et al.
6.1	Índice de refracción de soluciones de propanol / agua a 20°C
6.2	Curva de calibración del termómetro
6.3	Curva de calibración del manómetro
6.4	Diferencias en las lecturas del manómetro
7.1	Índices de refracción y composiciones a 450 mmHg
7.2	Diluciones de muestras concentradas en propanol a 450 mmHg
7.3	Temperaturas a 450 mmHg
7.4	Datos experimentales a 450 mmHg
7.5	Índices de refracción y composiciones a 500 mmHg
7.6	Diluciones de muestras concentradas en propanol a 500 mmHg
7.7	Temperaturas a 500 mmHg
7.8	Datos experimentales a 500 mmHg
8.1	Datos publicados a 450 mmHg (Gabaldón et al.)
8.2	Datos publicados a 500 mmHg (Goelles & Still)
8.3	No idealidad del propanol en la fase vapor para el sistema a 450 mmHg
8.4	No idealidad del agua en la fase vapor para el sistema a 450 mmHg
8.5	Coefficientes de actividad y energía de Gibbs en exceso para datos experimentales a 450 mmHg
8.6	Coefficientes de actividad y energía de Gibbs en exceso para datos de Gabaldón et al. a 450 mmHg

TABLA	TÍTULO
8.7	Coeficientes de actividad y energía de Gibbs en exceso para datos experimentales a 500 mmHg
8.8	Coeficientes de actividad y energía de Gibbs en exceso para datos de Goelles & Still a 500 mmHg
8.9	Coeficientes del modelo de g^E/RT (4.3.15)
8.10	Coeficientes del modelo de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ (4.3.16)
8.11	Puntos de ebullición de los componentes puros ($^{\circ}C$)
8.12	Coeficientes del modelo de T (ΔT) (4.3.21) Y (4.3.22)
8.13	Coeficientes del modelo de h^E (4.3.19) Y (8.3.1)
8.14	Parámetros de los modelos de coeficientes de actividad
8.15	Resultados del método de Herington
8.16	δ^* para la prueba de punto del método de Kojima
8.17	Resultados del método de Kojima
8.18	Entalpías y entropías de vaporización de los componentes puros (J/mol Y J/mol \cdot K)
8.19	L_1 Y W_1 para la prueba de punto del método de Wisniak
8.20	Resultados del método de Wisniak
9.1	Puntos azeotrópicos
9.2	Comparación entre el método de Herington y el de área
9.3	Resultados de la prueba de punto modificada del método de Kojima
9.4	Resumen de resultados de los métodos de consistencia termodinámica

RESUMEN

Se construyó un ebulómetro con recirculación en ambas fases y presión constante, el cual fue probado con el sistema binario 1 - propanol (1) / agua (2) a dos diferentes presiones: 450 y 500 mmHg. Se obtuvo una concordancia excelente con lo publicado por Gabaldón et al. (1996) y Goelles & Still (1979) para estas mismas condiciones. Se aplicaron los métodos de consistencia termodinámica de Herington (área), Kojima (punto, área y dilución infinita) y Wisniak (punto y área) a los cuatro conjuntos de datos (experimentales y publicados) y se encontró que todos son consistentes. Se concluyó que el equipo es fácil de operar y permite obtener información de calidad sobre el equilibrio líquido - vapor.

INTRODUCCIÓN

El modelamiento del equilibrio de fases está en el corazón de la ingeniería de procesos. Baste recordar que entre el 70 y 90% de los costos de equipo y energía en las plantas químicas actuales están relacionados con procesos de separación y purificación, cuyos diseños se sustentan fundamentalmente en el equilibrio termodinámico. Por si fuera poco, la presencia de un azeótropo o la aparición de otras fases, pueden ser factores determinantes en la investigación y escalamiento de nuevos procesos.

La imperante necesidad de obtener esta información con la precisión suficiente, exige presupuestos considerables y equipos sofisticados. Sin embargo, cuando estos recursos no están disponibles, es imprescindible recurrir a alternativas menos costosas y aplicar una buena dosis de ingenio. Esta ha sido una de las constantes en el devenir histórico de nuestro país y muy especialmente de su Máxima Casa de Estudios, e igualmente fuente de incontables satisfacciones. En este contexto, es posible apreciar con su máxima brillantez, el espíritu de una vocación:

"La ingeniería es la profesión mediante la cual se aplican racionalmente los conocimientos de las matemáticas y las ciencias naturales, adquiridos por el estudio, la experiencia y la práctica, al desarrollo de métodos económicos de utilización de los materiales y las fuerzas de la naturaleza para beneficio de la humanidad"¹.

Haciendo un rápido repaso a las inmensas riquezas que en todos los ámbitos posee México, surge de inmediato el enorme compromiso que deben asumir sus ingenieros. Es mucho lo que de nosotros se requiere; hemos de ser dinamos en la investigación y la docencia, paladines en la rentabilidad de las industrias, tenaces defensores de la ecología y la seguridad, incansables promotores del desarrollo de nuestras comunidades. Todo ello, como única vía para forjar y preservar el patrimonio tecnológico, económico, natural y humano que nos permita alcanzar las condiciones de vida que nuestra orgullosa raza merece.

Este trabajo nace esencialmente de un entrañable cariño a la investigación experimental. Esas ansias de crear mental y materialmente algo que satisfaga un propósito bien definido. De manera específica, la presente investigación tiene como objetivo la construcción de un ebulómetro isobárico (cuyo diseño enriquece lo publicado por otros autores), y la comprobación de la calidad de los datos de equilibrio líquido - vapor obtenidos mediante su empleo, siendo una alternativa confiable, económica y fácil de operar.

En el capítulo I, se parte de la primera y segunda leyes de la termodinámica para establecer la ecuación fundamental, y recurriendo a la

¹ 42nd Annual Report. Engineers Council for Professional Development, New York, 1974.

definición del potencial químico, encontrar los criterios termodinámicos del equilibrio de fases.

El capítulo II presenta las herramientas básicas, como son las definiciones de fugacidades parciales y propiedades molares parciales, la ecuación de Gibbs - Duhem, y el concepto y consecuencias del modelo de solución ideal.

Las propiedades en exceso, en el capítulo III, sustentan la exposición de los coeficientes de actividad, que junto con la no idealidad de la fase vapor, constituyen la corrección a la ley de Raoult para generar la ecuación general del equilibrio líquido - vapor.

El capítulo IV se ocupa de los métodos de consistencia termodinámica (Herington, Kojima y Wisniak), enfatizando la rigurosa deducción de las expresiones involucradas.

Un resumen de los principios físicos implicados y las principales características de diseño de las diferentes clases de equipos para el estudio del equilibrio líquido - vapor, se hace en el capítulo V. También se comenta sobre el ebulómetro construido para esta investigación.

El capítulo VI describe el montaje y la calibración del equipo, los reactivos empleados, así como la técnica experimental.

En los capítulos VII y VIII se exhiben los datos experimentales y publicados a las dos presiones de trabajo, y se calculan los coeficientes de actividad y las energías de Gibbs en exceso. Asimismo se correlaciona esta información y alguna otra, para estar en condiciones de aplicar los métodos de consistencia.

El análisis de los resultados se hace en el capítulo IX.

Finalmente se dan las conclusiones, sugerencias y referencias.

CAPÍTULO PRIMERO

“CRITERIOS TERMODINÁMICOS DEL EQUILIBRIO DE FASES”

1.1 Ecuación fundamental de la termodinámica

Considérese un sistema simple (desprovisto de cualquier frontera interna adiabática, rígida o impermeable) y cerrado. La primera ley de la termodinámica aplicada a este sistema está dada por la siguiente ecuación¹:

$$dU = \delta Q + \delta W \quad (1.1.1)$$

donde δQ y δW son las cantidades diferenciales de calor y trabajo, respectivamente, que intercambian el sistema y los alrededores; y dU es la diferencial de la energía interna total del sistema.

Para el caso especial de un proceso reversible, esto es, un proceso que ocurre lentamente con cambios infinitesimales en las propiedades del sistema, esta ecuación se convierte en:

$$dU = \delta Q_{rev} + \delta W_{rev} \quad (1.1.2)$$

El calor y el trabajo intercambiados en un proceso de esta naturaleza y para un sistema cerrado son:

$$\delta Q_{rev} = TdS \quad (1.1.3)$$

$$\delta W_{rev} = - PdV \quad (1.1.4)$$

Al sustituir (1.1.3) y (1.1.4) en (1.1.2), se obtiene:

$$dU = TdS - PdV \quad (1.1.5)$$

Esta ecuación que combina la primera y segunda leyes, se derivó para el caso de un proceso reversible; pero, como contiene únicamente propiedades del sistema y éstas sólo dependen del estado del mismo y no del tipo de proceso que produce ese estado, su aplicación no está limitada a dichos procesos. Sus requisitos de aplicación son que el sistema sea cerrado y los cambios ocurran entre estados de equilibrio. Por su inmensa importancia, recibe el calificativo de

¹ En todo el trabajo se representan las propiedades totales del sistema con letras mayúsculas y las molares con minúsculas.

ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas cerrados². Es muy interesante apuntar lo que escribió J. W. Gibbs en su segundo trabajo "Geometrical Representation of the Thermodynamic Properties of Substances by Means of Surfaces" (1873) acerca de esta expresión:

"Las principales propiedades termodinámicas de un fluido están determinadas por las relaciones que existen entre el volumen, presión, temperatura, energía y entropía de una masa dada del fluido en un estado de equilibrio termodinámico. Lo mismo es cierto para un sólido considerando aquellas propiedades que exhibe en procesos donde la presión es la misma en cualquier dirección alrededor de un punto. Pero todas las relaciones existentes entre estas cinco cantidades para cualquier sustancia (tres relaciones independientes) pueden ser deducidas a partir de la simple relación existente para tal sustancia entre el volumen, energía, y entropía. Esto puede ser hecho por medio de la ecuación general".

Otra función termodinámica que juega un papel principalísimo en el equilibrio de fases es la energía de Gibbs, G, cuya definición es:

$$G = U + PV - TS \quad (1.1.6)$$

$$dG = dU + PdV + VdP - TdS - SdT \quad (1.1.7)$$

Al despejar dU y sustituir en (1.1.5) resulta:

$$dG = -SdT + VdP \quad (1.1.8)$$

La ecuación (1.1.8) indica que G es función de T y de P, esto es: $G = f(T, P)$. La transformación de la ecuación fundamental con la sustitución de U por G, trajo consigo un cambio en las variables independientes de S a T y de V a P, lo cual tiene profundas implicaciones, teniendo en consideración que éstas últimas son más fácilmente manipulables en el laboratorio. Empleando las reglas del cálculo se puede escribir la diferencial total de G de la siguiente manera:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{T,n} dP \quad (1.1.9)$$

Las ecuaciones (1.1.8) y (1.1.9) son dos formas equivalentes de la diferencial de G, por lo cual su comparación implica:

$$-S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_{P,n} \quad (1.1.10)$$

² Esta ecuación, pilar de la Termodinámica Clásica, aparece por vez primera en la segunda página de la primera publicación de J.W. Gibbs "Graphical Methods in the Thermodynamics of Fluids" (1873).

$$V = \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} \quad (1.1.11)$$

Ahora se generalizará la ecuación (1.1.8) para sistemas abiertos. Un sistema abierto es capaz de intercambiar masa con los alrededores, y por tanto, la cantidad de materia no es constante. En este caso varían las moles de cada componente y por lo mismo, tienen que ser incluidas como variables. Entonces, para un sistema abierto, la energía de Gibbs será función de T , P , n_1 , n_2 , ..., n_N ; donde n_i representa las moles del componente i en el sistema y N , el número de componentes. La diferencial total de G se identifica en la siguiente expresión:

$$dG = \left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial G}{\partial P} \right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{k \neq i}} dn_i \quad (1.1.12)$$

en donde la notación $n_{k \neq i}$ en la última derivada parcial, indica que permanecen constantes las moles de todos los componentes, excepto las del componente i . A través de la sustitución de las ecuaciones (1.1.10) y (1.1.11) en la ecuación (1.1.12), y con el uso de la definición del potencial químico³,

$$\hat{\mu}_i \equiv \bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{k \neq i}} \quad (1.1.13)$$

se encuentra la siguiente ecuación:

$$dG = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i dn_i \quad (1.1.14)$$

Nótese que las derivadas en las ecuaciones (1.1.10) y (1.1.11) son a moles constantes ya que provienen de la ecuación fundamental para un sistema cerrado y pueden ser sustituidas en la ecuación (1.1.12) sin ninguna aproximación.

La ecuación (1.1.14) es la forma diferencial de la **ecuación fundamental de la termodinámica para sistemas abiertos**:

$$G = f(T, P, n_1, n_2, \dots, n_N) \quad (1.1.15)$$

³ Esta definición del potencial químico corresponde a lo que se denomina propiedad molar parcial que se analizará en el capítulo II.

Esta ecuación fundamental representa una superficie en un espacio $N + 3$ dimensional. Los puntos en dicha superficie representan los estados de equilibrio del sistema en cuestión.

1.2 El potencial químico como criterio de equilibrio de fases

Se continúa el análisis de un sistema cerrado, que ahora incluye dos fases en equilibrio (α y β)⁴, cada una de las cuales constituye un sistema abierto con la posibilidad de transferir masa a la otra. Al escribir la ecuación (1.1.14) para cada fase, se tiene:

$$dG^{\alpha} = -S^{\alpha}dT + V^{\alpha}dP + \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} \quad (1.2.1)$$

$$dG^{\beta} = -S^{\beta}dT + V^{\beta}dP + \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (1.2.2)$$

donde T y P son constantes en todo el sistema.

La energía de Gibbs para el sistema completo ($\alpha + \beta$) es:

$$G^{\text{total}} = G^{\alpha} + G^{\beta}$$

$$dG^{\text{total}} = d(G^{\alpha} + G^{\beta}) = dG^{\alpha} + dG^{\beta} \quad (1.2.3)$$

Si se usan (1.2.1) y (1.2.2) se obtiene:

$$dG^{\text{total}} = -SdT + VdP + \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i^{\beta} dn_i^{\beta} \quad (1.2.4)$$

Ya que el sistema bifásico es cerrado, la ecuación (1.1.8) también es aplicable. La comparación de estas dos ecuaciones arroja que:

$$\sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i^{\alpha} dn_i^{\alpha} + \sum_{i=1}^N \hat{\mu}_i^{\beta} dn_i^{\beta} = 0 \quad (1.2.5)$$

Además, la conservación de la masa en ausencia de reacciones químicas exige:

$$(n_i)^{\text{total}} = n_i^{\alpha} + n_i^{\beta} = \text{constante}$$

$$(dn_i)^{\text{total}} = d(n_i^{\alpha} + n_i^{\beta}) = dn_i^{\alpha} + dn_i^{\beta} = 0$$

$$dn_i^{\beta} = -dn_i^{\alpha} \quad (1.2.6)$$

⁴ Recuerdese que el tópico central de esta investigación es el equilibrio líquido-vapor.

Si se sustituye en (1.2.5):

$$\sum_{i=1}^N (\hat{\mu}_i^{\alpha} - \hat{\mu}_i^{\beta}) dn_i^{\alpha} = 0 \quad (1.2.7)$$

En virtud de que dn_i^{α} es independiente y arbitrario, el miembro izquierdo de la ecuación en general sólo puede anularse si todos los términos del paréntesis son cero separadamente. En consecuencia, operando isotérmica e isobáricamente se obtiene:

$$\hat{\mu}_i^{\alpha} = \hat{\mu}_i^{\beta} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.2.8)$$

Estas ecuaciones, además de la uniformidad de T y P en todo el sistema, constituyen los criterios termodinámicos del equilibrio de fases.

La aplicación de estos criterios requiere de modelos de G o μ_i como funciones de la temperatura, presión y composición. Los más simples de estos modelos corresponden a mezclas de gases ideales y a lo que se conoce como soluciones ideales. Esto será tema del siguiente capítulo.

CAPÍTULO SEGUNDO

“TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES”

2.1 Potenciales químicos de una mezcla de gases ideales

El modelo más simple para calcular los potenciales químicos corresponde a una mezcla de gases ideales y por ello, se trata en primer término. Además constituye la base para el desarrollo de otros conceptos fundamentales.

Considérese una mezcla de gases ideales compuesta por n moles totales y n_i moles del componente i . La presión parcial del componente i , p_i , está dada por:

$$p_i = y_i P \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.1.1)$$

donde y_i es la fracción mol del componente i en la mezcla.

Un gas ideal está compuesto por moléculas “imaginarias” de volumen nulo y sin interacción entre sí. En consecuencia, cada compuesto en una mezcla de estos gases conserva sus propiedades particulares, sin alterarse por la presencia de los otros componentes. Esto da origen al teorema de Gibbs: “una propiedad termodinámica total de una mezcla de gases ideales es la suma de las propiedades totales de los componentes individuales, cada una evaluada a la temperatura de la mezcla, pero a su propia presión parcial”. Matemáticamente, para una propiedad general M :

$$M^{oi}(T, P) = \sum_{i=1}^N n_i m^{oi}(T, p_i) \quad (2.1.2)$$

$$m^{oi}(T, P) = \sum_{i=1}^N y_i m^{oi}(T, p_i) \quad (2.1.3)$$

Ahora el objetivo es hallar una expresión para la energía de Gibbs de la mezcla de gases ideales y así poder obtener los potenciales químicos. Esta tarea se divide en dos partes; primero establecer las expresiones para la entalpía y la entropía; y finalmente, usar la definición de g .

La entalpía de un gas ideal es independiente de la presión, por ende se puede escribir considerando (2.1.3):

$$h^{oi}(T, p_i) = h^{oi}(T, P)$$
$$h^{oi}(T, P) = \sum_{i=1}^N y_i h^{oi}(T, P) \quad (2.1.4)$$

En lo que respecta a la entropía del gas ideal, su funcionalidad con respecto a la presión (a temperatura constante) se establece usando una de las relaciones de Maxwell:

$$ds = - \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_p dP = - (R/P) dP = - R d \ln P \quad (2.1.5)$$

Al realizar la integración para cada componente de la mezcla desde su presión parcial p_i hasta la presión total P :

$$\begin{aligned} s^{oi}(T,P) - s^{oi}(T,p_i) &= - R \ln(P/p_i) = R \ln y_i \\ s^{oi}(T,p_i) &= s^{oi}(T,P) - R \ln y_i \end{aligned} \quad (2.1.6)$$

Si se sustituye este resultado en la ecuación (2.1.3), escrita para la entropía, se llega a:

$$s^{oi}(T,P) = \sum_{i=1}^N y_i s^{oi}(T,P) - R \sum_{i=1}^N y_i \ln y_i \quad (2.1.7)$$

De la definición de energía libre de Gibbs g de (2.1.4) y (2.1.7):

$$g = h - Ts \quad (2.1.8)$$

$$g^{oi}(T,P) = \sum_{i=1}^N y_i h^{oi}(T,P) - T \left[\sum_{i=1}^N y_i s^{oi}(T,P) - R \sum_{i=1}^N y_i \ln y_i \right] \quad (2.1.9)$$

$$g^{oi}(T,P) = \sum_{i=1}^N y_i g^{oi}(T,P) + R T \sum_{i=1}^N y_i \ln y_i \quad (2.1.10)$$

Al multiplicar la ecuación (2.1.10) por n , las moles totales del sistema:

$$G^{oi} = \sum_{i=1}^N n_i g^{oi} + R T \sum_{i=1}^N n_i \ln y_i \quad (2.1.11)$$

Como $y_i = n_i / n$:

$$G^{oi} = \sum_{i=1}^N n_i g^{oi} + R T \sum_{i=1}^N n_i \ln n_i - R T n \ln n \quad (2.1.12)$$

A continuación se determinan los potenciales químicos haciendo uso de su definición (1.1.13):

$$\hat{\mu}_i^{oi} = g^{oi} + RT(1 + \ln n_i) - RT(1 + \ln n)$$

$$\hat{\mu}_i^{G_i} = \bar{G}_i^{G_i} = g_i^{G_i} + RT \ln y_i \quad (2.1.13)$$

Este resultado proporciona los potenciales químicos para cada uno de los componentes de una mezcla de gases ideales.

2.2 La fugacidad parcial como otro criterio de equilibrio de fases

Al diferenciar (2.1.13) a temperatura constante:

$$d\bar{G}_i^{G_i} = dg_i^{G_i} + RT d \ln y_i \quad (2.2.1)$$

Pero, según (1.1.8):

$$dg_i^{G_i} = v_i^{G_i} dP = (RT/P) dP = RT d \ln P \quad (2.2.2)$$

Sustituyendo en (2.2.1):

$$d\bar{G}_i^{G_i} = RT d \ln Py_i \quad (2.2.3)$$

Aunque esta ecuación sólo es correcta para un gas ideal, su simplicidad sugiere escribir otra, exactamente con la misma forma, para un fluido real. G. N. Lewis (1901) definió una nueva propiedad f_i , que en el caso de mezclas se denomina fugacidad parcial y tiene dimensiones de presión¹:

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i \quad (2.2.4)$$

con la propiedad adicional de que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \hat{f}_i = Py_i \quad (2.2.5)$$

Obviamente un caso particular de estas ecuaciones, es el de un componente puro:

$$d\bar{g} = RT d \ln f \quad (2.2.6)$$

$$\lim_{P \rightarrow 0} f = P \quad (2.2.7)$$

En el capítulo I se encontró que la igualdad de potenciales químicos es uno de los criterios de equilibrio de fases (1:2.8). Si se integra (2.2.4) a temperatura constante, de acuerdo a (1.1.13) se tiene:

¹ Es interesante comentar que los conceptos de fugacidad, propiedades molares parciales y soluciones ideales, desarrollados en las secciones 2.2, 2.4 y 2.5 de este capítulo, son todos aportaciones del brillante fisicoquímico americano Gilbert Newton Lewis.

$$\hat{\mu}_i = RT \ln \hat{f}_i + C_i(T) \quad (2.2.8)$$

Al sustituir (2.2.8) en (1.2.8) se encuentra:

$$\hat{f}_i^a = \hat{f}_i^b \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (2.2.9)$$

Con lo cual resulta evidente que la igualdad de las fugacidades parciales de cada componente en las diferentes fases, es una formulación análoga a la de la equivalencia de los potenciales químicos.

2.3 Cálculo de fugacidades parciales y coeficientes de fugacidad parcial

La definición del coeficiente de fugacidad parcial surge de la comparación entre el comportamiento real y el ideal, representada por la ecuación (2.2.5):

$$\hat{\phi}_i = \hat{f}_i / y_i P \quad (2.3.1)$$

Igualmente se define un coeficiente de fugacidad para un componente puro, teniendo como base la ecuación (2.2.7):

$$\phi = f / P \quad (2.3.2)$$

Estos coeficientes que corrigen la no idealidad de los sistemas, están directamente vinculados con la información PvT a través de las siguientes relaciones:

$$\ln \hat{\phi}_i = \int_0^P (Z_i - 1) / P \, dP \quad (2.3.3)$$

$$\ln \phi = \int_0^P (Z - 1) / P \, dP \quad (2.3.4)$$

Una ecuación de estado apropiada es el único requisito para determinar los coeficientes de fugacidad parcial y por ende, las fugacidades. Por las limitaciones inherentes a las ecuaciones de estado disponibles (inexactitud en el modelamiento de líquidos), este método de cálculo de las fugacidades está restringido generalmente a la fase gaseosa.

Un tratamiento alternativo para la determinación de las fugacidades parciales de la fase líquida se presenta en el capítulo siguiente. Empero, una pieza relevante en dicho tratamiento es el cálculo de las fugacidades de los componentes como líquidos puros.

Para emprender esta tarea, se parte de que se puede conocer la fugacidad del líquido saturado, aprovechando (2.2.9), a partir de la del vapor saturado. Para otras condiciones de presión, se utiliza (1.1.8) a temperatura constante y (2.2.6) como:

$$RT \, d \ln f = v \, dP \quad (2.3.5)$$

$$\ln (f / f^{sat}) = (1/RT) \int_{P^{sat}}^P v \, dP$$

Ya que la dependencia de v (el volumen molar del líquido) con P es relevante sólo a presiones elevadas, se obtiene una excelente aproximación haciéndolo constante e igual al valor del líquido saturado:

$$\ln (f / f^{sat}) = v^{liq \, sat} (P - P^{sat}) / RT$$

Si se despeja f y se escribe f^{sat} en términos de ϕ^{sat} según (2.3.2):

$$f = \phi^{sat} P^{sat} \exp[v^{liq \, sat} (P - P^{sat}) / RT] \quad (2.3.6)$$

donde el exponencial se conoce como factor de Poynting.

2.4 Propiedades molares parciales y ecuación de Gibbs - Duhem

Lewis definió las propiedades molares parciales como:

$$\bar{M}_i = \left(\frac{\partial M}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_{k \neq i}} \quad (2.4.1)$$

donde M es una propiedad extensiva. Estas propiedades son útiles para visualizar el comportamiento de los componentes en una mezcla e informan como cambia M a través de la adición de aquéllos. Una propiedad de esta naturaleza con la que ya se trató, es el potencial químico (1.1.13).

Dos resultados importantes que se desprenden de esta definición y se denominan relaciones de Euler son:

$$M = \sum_{i=1}^N n_i \bar{M}_i \quad (2.4.2)$$

$$m = \sum_{i=1}^N x_i \bar{M}_i \quad (2.4.3)$$

donde x_i es la fracción mol del componente i en la mezcla.

La diferencial total de $M(T, P, n_i)$ es:

$$dM = \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP + \sum_{i=1}^N \left(\frac{\partial M}{\partial n_i}\right)_{T, P, n_k \neq n_i} dn_i \quad (2.4.4)$$

Al diferenciar (2.4.2) se tiene:

$$dM = \sum_{i=1}^N n_i dM_i + \sum_{i=1}^N M_i dn_i \quad (2.4.5)$$

Si se resta (2.4.5) de (2.4.4) se halla la ecuación de Gibbs - Duhem extendida:

$$\sum_{i=1}^N n_i dM_i - \left(\frac{\partial M}{\partial T}\right)_{P, n_i} dT - \left(\frac{\partial M}{\partial P}\right)_{T, n_i} dP = 0 \quad (2.4.6)$$

Al dividir por el número de moles totales, se obtiene una forma de la ecuación de Gibbs - Duhem en término de las fracciones molares:

$$\sum_{i=1}^N x_i dM_i - \left(\frac{\partial m}{\partial T}\right)_{P, x_i} dT - \left(\frac{\partial m}{\partial P}\right)_{T, x_i} dP = 0 \quad (2.4.7)$$

2.5 Soluciones ideales

Las ecuaciones que se obtuvieron para gases ideales en 2.1, muestran que las propiedades de la mezcla son funciones únicamente de la composición de la misma y de las respectivas de los componentes puros. Esta particularidad no se limita a gases ideales sino que es común a cualquier solución en la que las moléculas tengan el mismo tamaño y todas las fuerzas intermoleculares (entre moléculas del mismo componente y de éstas con las de los demás) sean idénticas. Tales características enunciadas matemáticamente conducen al establecimiento de un modelo conocido como solución ideal.

Formalmente una solución ideal se define como aquella que obedece la regla de Lewis - Randall en cualquier condición de temperatura, presión y composición, a saber:

$$\hat{f}_i^s = x_i f_i \quad (2.5.1)$$

donde f_i es la fugacidad del componente puro a T y P , y x_i es la fracción mol del componente i en la solución.

Si se integra la ecuación (2.2.4), a T y P constantes para un cambio en el componente i desde su estado puro, hasta su estado en solución:

$$\bar{G}_i - g_i = RT \ln \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i} \right) \quad (2.5.2)$$

Para una solución ideal, según (2.5.1):

$$\hat{\mu}_i^{si} = \bar{G}_i^{si} = g_i + RT \ln x_i \quad (2.5.3)$$

Para establecer la expresión de la energía de Gibbs molar de una solución ideal, se utiliza la ecuación (2.4.3) en conjunción con (2.5.3):

$$g^{si} = \sum_{i=1}^N x_i g_i + RT \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (2.5.4)$$

En seguida se quiere encontrar el volumen molar de la solución ideal. De la ecuación (1.1.11) en términos de propiedades molares y (2.5.4):

$$v^{si} = \left(\frac{\partial g^{si}}{\partial P} \right)_{T, x_i} = \sum_{i=1}^N x_i v_i \quad (2.5.5)$$

Así, el cambio de volumen por mezclado es cero para soluciones ideales, al igual que para gases ideales.

Para determinar la entropía molar de la solución ideal, se recurre a la ecuación (1.1.10) en términos de propiedades molares y (2.5.4):

$$s^{si} = - \left(\frac{\partial g^{si}}{\partial T} \right)_{P, x_i} = \sum_{i=1}^N x_i s_i - R \sum_{i=1}^N x_i \ln x_i \quad (2.5.6)$$

Los métodos de termodinámica estadística aplicados a soluciones que contienen componentes de igual volumen molecular, en donde todas las interacciones moleculares son las mismas, muestran que el valor para la entropía es muy cercano al dado por esta ecuación.

Finalmente, la entalpía de la solución ideal surge de la ecuación (2.1.8) y los resultados anteriores (2.5.4) y (2.5.6):

$$h^{si} = \sum_{i=1}^N x_i h_i \quad (2.5.7)$$

Se ratifica que la formación de una solución ideal conlleva una entalpía de mezclado nula, en virtud de que las interacciones entre las moléculas de todos los componentes son idénticas.

CAPÍTULO TERCERO

"COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR"

3.1 Propiedades en exceso

Si fuese posible un tratamiento preciso de todos los fluidos por medio de ecuaciones de estado, las ecuaciones (2.2.9), (2.3.1) y (2.3.3) serían suficientes para el modelamiento del equilibrio líquido - vapor. Sin embargo, las soluciones líquidas se tratan más fácilmente mediante propiedades que miden sus desviaciones, no del comportamiento de las mezclas de gases ideales sino de aquél de las soluciones ideales.

Sea m el valor molar de una propiedad termodinámica extensiva. Entonces la propiedad en exceso m^E se define como la diferencia entre el valor de la propiedad real y el que tendría si fuese una solución ideal a las mismas condiciones de temperatura, presión y composición:

$$m^E = m - m^{si} \quad (3.1.1)$$

De esta definición y la regla de Lewis - Randall (2.5.1) se desprende que las propiedades en exceso, en los extremos de composición (para componentes puros), son cero:

$$m^E(x_i = 1) = 0 \quad (3.1.2)$$

3.2 Coeficientes de actividad

Al aplicar (3.1.1) a la energía de Gibbs y derivar con respecto a n_i , a T , P y n_k , constantes:

$$\bar{G}_i^E = \bar{G}_i - \bar{G}_i^{si} \quad (3.2.1)$$

La diferencia entre las ecuaciones (2.5.2) y (2.5.3) arroja:

$$\bar{G}_i - \bar{G}_i^{si} = RT \ln(\hat{f}_i / x_i f_i) \quad (3.2.2)$$

El miembro izquierdo de (3.2.2) corresponde a la energía de Gibbs en exceso molar parcial y el argumento del logaritmo recibe el nombre de coeficiente de actividad del componente i en solución. En resumen:

$$\gamma_i = \hat{f}_i / x_i f_i \quad (3.2.3)$$

$$\bar{G}_i^E = RT \ln \gamma_i \quad (3.2.4)$$

Para una solución ideal $\bar{G}_i^E = 0$, y por tanto, $\gamma_i = 1$. De esta forma se recupera la regla de Lewis - Randall. Igualmente cuando $x_i = 1$, por (3.2.3):

$$\gamma_i (x_i = 1) = 1 \quad (3.2.5)$$

En virtud de que \bar{G}_i^E / RT es la propiedad molar parcial de G^E / RT , $\ln \gamma_i$ también lo es. Esto permite escribir de acuerdo con (2.4.1) y (2.4.3):

$$\ln \gamma_i = \left(\frac{\partial G^E / RT}{\partial n_i} \right)_{T,P, n_k \neq i} \quad (3.2.6)$$

$$g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \ln \gamma_i \quad (3.2.7)$$

En la siguiente sección se comprenderá la enorme utilidad de estas ecuaciones para correlacionar la información experimental obtenida del estudio del equilibrio líquido - vapor.

3.3 Ecuación general del equilibrio líquido - vapor

Se tiene un sistema cerrado compuesto por dos fases en equilibrio, una líquida y una vapor. Distribuidos en ambas fases se encuentran N componentes con fracciones mol en el líquido x_i y fracciones mol en el vapor y_i . La temperatura T y la presión P son uniformes en todo el sistema.

Se encontró que el criterio de equilibrio corresponde a la igualdad de las fugacidades parciales de los componentes en ambas fases. Para el componente i en la fase gaseosa, su fugacidad parcial según (2.3.1) es:

$$\hat{f}_i^{vap} = y_i \hat{\phi}_i P \quad (3.3.1)$$

La fugacidad parcial del mismo componente i en la fase líquida puede determinarse con ayuda de (3.2.3):

$$\hat{f}_i^{liq} = x_i \gamma_i f_i \quad (3.3.2)$$

Al sustituir f_i por la expresión (2.3.6) se encuentra:

$$\hat{f}_i^{liq} = x_i \gamma_i \hat{\phi}_i^{sat} P_i^{sat} \exp[v_i^{liq sat} (P - P_i^{sat}) / RT] \quad (3.3.3)$$

El criterio de equilibrio (2.2.9) queda entonces representado por la igualdad de (3.3.1) y (3.3.3):

$$\hat{\gamma}_i \Phi_i P = x_i \gamma_i \phi_i^{sat} P_i^{sat} \exp[v_i^{liq sat} (P - P_i^{sat}) / RT] \quad (3.3.4)$$

$$\gamma_i \Phi_i P = \gamma_i x_i P_i^{sat} \quad (i = 1, 2, \dots, N)$$

donde:

$$\Phi_i = \frac{\hat{\phi}_i}{\phi_i^{sat}} \exp[-v_i^{liq sat} (P - P_i^{sat}) / RT] \quad (3.3.5)$$

Los valores de Φ_i pueden estimarse por medio de (3.3.5), donde los coeficientes de fugacidad que aparecen en el paréntesis se obtienen de las ecuaciones (2.3.3) y (2.3.4), así como de una ecuación de estado apropiada. No obstante, para presiones bajas (como es el caso del presente trabajo), la fase vapor se comporta prácticamente como gas ideal, por lo que los mencionados coeficientes de fugacidad tienden a la unidad, y más aún su cociente; de igual forma el factor de Poynting difiere mínimamente de uno. De ahí que la consideración de que $\Phi_i = 1$, no introduce un error significativo cuando el equilibrio líquido - vapor se desarrolla a presiones bajas (menos de 1 atm) y la expresión anterior se simplifique a:

$$\gamma_i P = \frac{y_i P}{x_i P_i^{sat}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3.3.6)$$

Como caso particular de esta igualdad se tiene la ley de Raoult, cuando $\gamma_i = 1$. Dicha ley considera que una fase gaseosa ideal está en equilibrio con una solución ideal.

Esta ecuación constituye el punto de partida para la determinación de los coeficientes de actividad a partir de los datos experimentales (x_i , y_i , P y T). Regularmente las investigaciones de esta clase para sistemas binarios, se realizan a temperatura o presión constantes, cubriendo todo el intervalo de composición.

Con el fin de generalizar y condensar la información empírica, se emplea la ecuación (3.2.7), introduciendo los coeficientes de actividad experimentales, para obtener valores de la energía de Gibbs en exceso de la solución a diferentes composiciones. Acto seguido, se recurre a ciertos modelos, bastante difundidos, que correlacionan dicha energía con la composición, para obtener el mejor ajuste. Habiendo establecido esta expresión, es posible usar (3.2.6) para predecir los coeficientes de actividad, ya que contiene toda la información proveniente de los datos experimentales.

3.4 Modelos de coeficientes de actividad

Los modelos de coeficientes de actividad más usados para el caso de soluciones binarias se presentan en la tabla 3.1. Los A_{jk} , B_{jk} y Λ_{jk} son parámetros ajustables. Existen modelos más complejos como UNIQUAC y UNIFAC.

TABLA 3.1

Modelos de coeficientes de actividad

MODELO	g^E / RT	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$
Margules	$(A_{21}x_1 + A_{12}x_2) x_1x_2$	$x_2^2 [A_{12} + 2(A_{21} - A_{12}) x_1]$	$x_1^2 [A_{21} + 2(A_{12} - A_{21}) x_2]$
Van Laar	$B_{12} B_{21} x_1 x_2 / (B_{12} x_1 + B_{21} x_2)$	$B_{12} [1 + B_{12} x_1 / (B_{21} x_2)]^2$	$B_{21} [1 + B_{21} x_2 / (B_{12} x_1)]^2$
Wilson*	$-x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21})$	$-\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \{ \Lambda_{12} / (x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - \Lambda_{21} / (x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \}$	$-\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \{ \Lambda_{12} / (x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - \Lambda_{21} / (x_2 + x_1 \Lambda_{21}) \}$

* $\Lambda_{12} = (v_2/v_1) \exp(-\lambda_{12}/RT)$

$\Lambda_{21} = (v_1/v_2) \exp(-\lambda_{21}/RT)$

CAPÍTULO CUARTO

"MÉTODOS DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA"

4.1 Generalidades

Una vez que se cuenta con datos experimentales de equilibrio líquido - vapor, es fundamental poseer medios para averiguar si éstos son precisos. Una forma de realizar esto, puede ser por comparación con información publicada por otros autores. No obstante, puede haber varios conjuntos de datos en contraposición o simplemente no existir información a las condiciones requeridas. La termodinámica ofrece una manera de validar los resultados empíricos mediante la ecuación de Gibbs - Duhem (2.4.7) en sus diferentes formas.

En virtud de que la presente investigación corresponde a un estudio de equilibrio líquido - vapor de un sistema binario a presión constante, en este capítulo se tratan primordialmente los métodos de consistencia aplicables en tales condiciones.

4.2 Método de las áreas de Redlich - Kister y modificación de Herington

Si se diferencia la ecuación (3.2.7) se tiene:

$$d(g^E / RT) = \sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i + \sum_{i=1}^N \ln \gamma_i dx_i \quad (4.2.1)$$

Al escribir la ecuación (2.4.7) para g^E/RT y despejar la suma:

$$\sum_{i=1}^N x_i d(G_i^E / RT) = \left(\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial T} \right)_{P,x_i} dT + \left(\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial P} \right)_{T,x_i} dP \quad (4.2.2)$$

En lo que respecta a la derivada del primer término del miembro derecho:

$$\left(\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial T} \right)_{P,x_i} = \frac{RT(\partial g^E/\partial T)_{P,x_i} - Rg^E}{R^2 T^2} \quad (4.2.3)$$

Pero de (1.1.10), $[\partial g^E/\partial T]_{P,x_i} = -s^E$. Además, por la definición de g (2.1.8), $h^E = g^E + Ts^E$, por lo cual se llega a:

$$\left(\frac{\partial(g^E/RT)}{\partial T} \right)_{P,x_i} = - \frac{h^E}{RT^2} \quad (4.2.4)$$

Si la diferencial del miembro izquierdo de (4.2.2) se reemplaza de acuerdo a (3.2.4), $g_i^E / RT = \ln \gamma_i$, y se sustituye la derivada del primer término del miembro derecho por (4.2.4) y la del segundo según (1.1.11) relacionando propiedades en exceso, $[\partial(g^E/RT)/\partial P]_{T,x_i} = v^E/RT$:

$$\sum_{i=1}^N x_i d \ln \gamma_i = - \frac{h^E}{RT^2} dT + \frac{v^E}{RT} dP \quad (4.2.5)$$

Ahora se introduce (4.2.5) en (4.2.1):

$$d(g^E/RT) = - \frac{h^E}{RT^2} dT + \frac{v^E}{RT} dP + \sum_{i=1}^N \ln \gamma_i dx_i \quad (4.2.6)$$

Para el caso isobárico:

$$d(g^E/RT) = - \frac{h^E}{RT^2} dT + \sum_{i=1}^N \ln \gamma_i dx_i \quad (4.2.7)$$

Ya que la energía de Gibbs en exceso se desvanece en los extremos del intervalo de concentraciones (3.1.2), la integración de (4.2.6) para el caso particular de un sistema binario, sabiendo que $dx_1 = -dx_2$, resulta:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} d(g^E/RT) = - \int_{T_{eb1}}^{T_{eb2}} \frac{h^E}{RT^2} dT + \int_{P_{sat2}}^{P_{sat1}} \frac{v^E}{RT} dP + \int_0^1 \ln \gamma_1 dx_1 - \int_0^1 \ln \gamma_2 dx_1 = 0 \quad (4.2.8)$$

Para el caso especial de temperatura y presión constantes adquiere la forma:

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1 = 0 \quad (4.2.9)$$

La interpretación de esta ecuación es la siguiente: en una gráfica de $\ln \gamma_1/\gamma_2$ contra x_1 , las áreas arriba y abajo del eje de las abscisas son iguales. Por ello este criterio de consistencia recibe la denominación de "prueba de las áreas de Redlich - Kister (1948)".

Para el caso isobárico, que es el principal interés de este trabajo, (4.2.8) se convierte en:

$$\int_0^1 \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 = \int_{T_{eb2}}^{T_{eb1}} \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (4.2.10)$$

La integral del miembro derecho no puede ser despreciada; su evaluación requiere de información sobre la variación de la entalpía en exceso (o de mezclado) con la temperatura y la composición. Tales datos son escasamente disponibles, por lo cual Herington (1951) sugirió una prueba empírica que estima la integral, con la diferencia máxima de temperaturas de ebullición del sistema, como único parámetro. Para ello definió las siguientes cantidades:

$$D = \frac{|A - B|}{A + B} \quad (4.2.11)$$

donde A y B son las áreas de la curva $\ln(\gamma_1 / \gamma_2)$ arriba y abajo del eje de x_1 , respectivamente; y también:

$$J = 1.5 \frac{T_{\max} - T_{\min}}{T_{\min}} \quad (4.2.12)$$

donde T_{\max} es el máximo punto de ebullición de la mezcla y T_{\min} es el mínimo. La constante 1.5 se obtuvo del análisis de datos típicos de entalpía de mezclado. Un conjunto de valores experimentales es considerado como probablemente consistente si satisface la condición:

$$D - J < 0.1 \quad (4.2.13)$$

Esta prueba de Herington es necesariamente una aproximación, pero en ausencia de un modelo para la entalpía de mezclado, es una técnica muy útil para probar datos isobáricos de equilibrio líquido - vapor.

4.3 Método de Kojima et al.

Kojima et al. (1990) propusieron un método de consistencia para presiones bajas que permite realizar una revisión general de los datos combinando tres pruebas: i) prueba de punto, ii) prueba de área y iii) prueba a dilución infinita. Para condiciones isobáricas de un sistema binario, adquiere la siguiente forma:

4.3.1 Prueba de punto

Si la ecuación (4.2.7) se escribe para un sistema binario y se completa la derivada con respecto a x_1 se tiene:

$$\frac{d(g^E / RT)}{dx_1} = - \frac{h^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} + \ln(\gamma_1 / \gamma_2) \quad (4.3.1)$$

$$\delta^* = \frac{d(g^E / RT)}{dx_1} + \frac{h^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} - \ln(\gamma_1 / \gamma_2) \quad (4.3.2)$$

donde δ^* puede calcularse para cada uno de los puntos experimentales y representa la discrepancia de éstos con respecto a la ecuación (4.3.1). Asimismo, como se expresó en la exposición del método de Herington, h^E depende principalmente de la temperatura y la composición.

Por lo tanto, una primera indicación de la consistencia de un conjunto de datos de equilibrio líquido - vapor isobárico es:

$$S = 100 \left| \sum_{i=1}^{np} \delta_i^* \right| / np \quad (4.3.3)$$

donde np es el número de puntos experimentales.

4.3.2 Prueba de área

Esta prueba, es simplemente la formalización del método de Redlich - Kister, ecuación (4.2.10) reescrita como:

$$A^* = \int_0^1 \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 - \int_{T_{ob2}}^{T_{ob1}} \frac{h^E}{RT^2} dT \quad (4.3.4)$$

$$A = 100 |A^*| \quad (4.3.5)$$

donde T_{ob1} y T_{ob2} son los puntos de ebullición de los componentes puros a la presión de trabajo. Como en i) se requieren datos sobre la entalpia de mezclado.

4.3.3 Prueba a dilución infinita

Ahora se intenta averiguar lo que sucede con la función $g^E / (RTx_1x_2)$ en los extremos de composición ($x_1=0$ y $x_2=0$). Por sustitución directa, se llega a la

indeterminación 0/0 en ambos casos. Al emplear el teorema de L'Hopital se obtiene para el primer caso:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{g^E}{RTx_1x_2} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(g^E/RT)/dx_1}{1 - 2x_1} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} \quad (4.3.6)$$

Para encontrar el valor de la derivada y el límite, se aprovecha la ecuación (4.3.1):

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{h^E}{RT^2} \frac{dT}{dx_1} + \lim_{x_1 \rightarrow 0} (\ln \gamma_1/\gamma_2) \quad (4.3.7)$$

Si se emplea la siguiente notación:

$$\begin{aligned} \lim_{x_1 \rightarrow 0} \gamma_1 &= \gamma_1^{\infty} \\ \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 &= \gamma_2^{\infty} \end{aligned} \quad (4.3.8)$$

enfazando que $x_2 = 1$ cuando $x_1 = 0$, por (3.1.2) y (3.2.5), la ecuación (4.3.7) y finalmente (4.3.6) se transforman en:

$$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{g^E}{RTx_1x_2} = \lim_{x_1 \rightarrow 0} \frac{d(g^E/RT)}{dx_1} = \ln \gamma_1^{\infty} \quad (4.3.9)$$

Mediante un tratamiento equivalente se concluye que:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{g^E}{RTx_1x_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{d(g^E/RT)}{dx_2} = \ln \gamma_2^{\infty} \quad (4.3.10)$$

Lo anterior significa que si se observa una gráfica de $g^E/(RTx_1x_2)$, $\ln \gamma_1$ y $\ln \gamma_2$ contra x_1 , la primera curva debe tocar a las otras dos en los extremos de composición. Véanse las figuras 8.5 a 8.8 y 9.4.

Estos resultados constituyen la base de la siguiente prueba:

$$I_1^* = [\lim_{x_1 \rightarrow 0} g^E/(RTx_1x_2) - \ln \gamma_1^{\infty}] / \ln \gamma_1^{\infty} \quad (4.3.11)$$

$$I_2^* = [\lim_{x_2 \rightarrow 0} g^E/(RTx_1x_2) - \ln \gamma_2^{\infty}] / \ln \gamma_2^{\infty} \quad (4.3.12)$$

$$I_1 = 100 | I_1^* | \quad (4.3.13)$$

$$I_2 = 100 | I_2^* | \quad (4.3.14)$$

Una vez establecidas las pruebas, Kojima et al. presentan los siguientes criterios empíricos para definir si un conjunto de datos de equilibrio líquido - vapor es consistente:

TABLA 4.1		
CRITERIOS DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE KOJIMA ET AL.		
PRUEBA	CONSISTENTE	INCONSISTENTE
i) Prueba de punto	$\delta < 5$	$\delta \geq 5$
ii) Prueba de área	$A < 3$	$A \geq 3$
iii) Prueba a dilución infinita	$I_1 < 30$ e $I_2 < 30$	$I_1 \geq 30$ o $I_2 \geq 30$

4.3.4 Modelos para correlacionar propiedades

Los autores recomiendan usar las ecuaciones de Redlich - Kister para representar g^E/RT y $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$:

$$g^E/RT = x_1x_2[B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + E(x_1 - x_2)^3 + \dots] \quad (4.3.15)$$

$$\ln(\gamma_1/\gamma_2) = a + b(x_2 - x_1) + c(6x_1x_2 - 1) + d(x_2 - x_1)(1 - 8x_1x_2) + e(x_2 - x_1)^2(10x_1x_2 - 1) + \dots \quad (4.3.16)$$

Una característica de estas expresiones es que sus constantes pueden determinarse independientemente de valores experimentales de g^E/RT y $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$.

Los coeficientes de actividad individuales pueden calcularse con ayuda de un arreglo de la ecuación (3.2.7) para un sistema binario:

$$\ln \gamma_1 = g^E/RT + x_2 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (4.3.17)$$

$$\ln \gamma_2 = g^E/RT - x_1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) \quad (4.3.18)$$

En lo que corresponde a la entalpía de mezclado (o en exceso):

$$h^E = x_1x_2[k_0 + k_1(x_1 - x_2) + k_2(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (4.3.19)$$

donde:

$$k_i = n_i + m_i/T \quad (4.3.20)$$

Los datos de dT/dx_1 de la ecuación (4.3.2) se obtienen a través de la correlación:

$$\Delta T = x_1 x_2 / [a' + b'(x_1 - x_2) + c'(x_1 - x_2)^2 + \dots] \quad (4.3.21)$$

donde:

$$\Delta T = T - x_1 T_1 - x_2 T_2 \quad (4.3.22)$$

siendo T_i los puntos de ebullición de los componentes puros a la presión del sistema.

4.4 Método de Wisniak

Una aproximación diferente puede desarrollarse por medio de una relación termodinámica que vincula la energía de Gibbs en exceso de la mezcla con su punto de ebullición (Wisniak (1993)). El esquema general fue desarrollado por Malesinski (1965) y la modificación propuesta por Wisniak y Tamir (1976).

El criterio de equilibrio de fases (1.2.8), en el caso particular de un compuesto puro queda:

$$\mu_i^{liq} = \mu_i^{vap} \quad (4.4.1)$$

$$g_i^{liq} = g_i^{vap} \quad (4.4.2)$$

De la ecuación (1.1.8) en términos de propiedades molares:

$$-s^{liq}dT + v^{liq}dP^{sat} = -s^{vap}dT + v^{vap}dP^{sat}$$

Cuando se arregla, se llega a la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{s^{vap} - s^{liq}}{v^{vap} - v^{liq}} \quad (4.4.4)$$

Al escribir la definición de g (2.1.8) en la ecuación (4.4.2) se tiene:

$$h^{liq} - Ts^{liq} = h^{vap} - Ts^{vap} \quad (4.4.5)$$

$$s^{vap} - s^{liq} = (h^{vap} - h^{liq}) / T \quad (4.4.6)$$

Si se sustituye (4.4.6) en (4.4.4) se encuentra otra forma de la ecuación de Clapeyron:

$$\frac{dP^{sat}}{dT} = \frac{h^{vap} - h^{liq}}{T(v^{vap} - v^{liq})} \quad (4.4.7)$$

Para presiones bajas y por tanto, alejadas de la región crítica, $v^{vap} \gg v^{liq}$, por lo cual $v^{vap} - v^{liq} \approx v^{vap}$. Además se puede asumir comportamiento de gas ideal, o sea, $v^{vap} = RT/P^{sat}$. Con esta consideración y reemplazando $h^{vap} - h^{liq}$ por Δh^{vap} , la ecuación (4.4.7) adquiere la forma:

$$\frac{d \ln P^{\text{sat}}}{dT} = \frac{\Delta h^{\text{vap}}}{RT^2} \quad (4.4.8)$$

Esta es la conocida ecuación de Clausius - Clapeyron.

Ahora se retoma el caso de la mezcla en equilibrio líquido - vapor. Si en adición a lo anterior, se asume que el calor de vaporización de cada componente es constante en el intervalo de puntos de ebullición investigados (o se utiliza un valor promedio) es posible integrar dicha ecuación para estimar la razón de P/P^{sat}_i como sigue:

$$\ln \frac{P}{P^{\text{sat}}_i} = \frac{\Delta h_i^{\circ} (T_i^{\circ} - T)}{RT_i^{\circ} T} = \frac{\Delta s_i^{\circ} (T_i^{\circ} - T)}{RT} \quad (4.4.9)$$

donde T_i° , Δh_i° y Δs_i° son el punto de ebullición, el calor de vaporización y la entropía de vaporización de los componentes puros i a la presión de operación P y P^{sat}_i es la presión de vapor a la temperatura T (punto de burbuja de la mezcla).

Cuando se reemplazan las ecuaciones (3.3.6) y (4.4.9) en la ecuación (3.2.7) se halla:

$$g^E / RT = \sum_{i=1}^N x_i \Delta s_i^{\circ} (T_i^{\circ} - T) / RT + \sum_{i=1}^N x_i \ln (y_i / x_i) \quad (4.4.10)$$

Con las siguientes definiciones:

$$\Delta s = \sum_{i=1}^N x_i \Delta s_i^{\circ} \quad (4.4.11)$$

$$w = \sum_{i=1}^N x_i \ln (y_i / x_i) \quad (4.4.12)$$

y al multiplicar ambos miembros por $RT/\Delta s$, se establece la siguiente expresión que describe el punto de burbuja de la mezcla:

$$T = \sum_{i=1}^N T_i^{\circ} x_i \Delta s_i^{\circ} / \Delta s - g^E / \Delta s + RTw / \Delta s \quad (4.4.13)$$

Malesinski (1965) ha demostrado que w es siempre negativa y que su valor máximo es siempre cero en el punto azeotrópico.

La ecuación (4.4.13) fue modificada por Wisniak y Tamir (1976), asumiendo una expansión del tipo Redlich - Kister para g^E e incorporando los factores

$\Delta s_i^0/\Delta s$ y Δs dentro del ajuste empírico de g^E . Para una mezcla binaria la ecuación (4.4.13) se convierte en:

$$T = \sum_{i=1}^2 T_i^0 x_i + w + x_1 x_2 \sum_{k=1}^{nt} C_k (x_1 - x_2)^k \quad (4.4.14)$$

donde nt es el número de términos de la serie. El uso extensivo de esta ecuación ha demostrado que la contribución de w puede ser despreciada y más importante aún, que los datos que son bien ajustados por la ecuación (4.4.14), normalmente son termodinámicamente consistentes.

La ecuación (4.4.13) puede conformar una prueba de consistencia termodinámica si se arregla como sigue:

$$\sum_{i=1}^N T_i^0 x_i \Delta s_i^0 / \Delta s - T = g^E / \Delta s - RTw / \Delta s \quad (4.4.15)$$

Si se define la relación:

$$L_i = W_i \quad (4.4.16)$$

entonces:

$$L_i = \sum_{i=1}^N T_i^0 x_i \Delta s_i^0 / \Delta s - T \quad (4.4.17)$$

$$W_i = g^E / \Delta s - RTw / \Delta s \quad (4.4.18)$$

L_i de (4.4.17) será siempre positivo excepto para el caso donde esté presente un azeótropo. El signo de g^E (calculada con la ecuación (3.2.7)) será positivo o negativo dependiendo de si el sistema presenta desviaciones positivas o negativas de la idealidad. El valor de $Rtw/\Delta s$ generalmente no es despreciable, como sucede con la ecuación (4.4.14) y la cantidad w debe obtenerse de la ecuación (4.4.12). El signo de W_i debe ser consistente con el de L_i .

Para un sistema binario, mediante la multiplicación de ambos miembros de la ecuación (4.4.16) por dx_1 e integrando para todo el intervalo de concentraciones se llega a:

$$\int_0^1 L_i dx_1 = \int_0^1 W_i dx_1 \quad (4.4.19)$$

$$L = \int_0^1 L_i dx_1 \quad (4.4.20)$$

$$W = \int_0^1 W_i dx_1 \quad (4.4.21)$$

En otras palabras, si los datos son consistentes, los valores de las integrales L y W deben ser idénticos. Para datos reales este requerimiento no se cumple a causa del error experimental y las suposiciones hechas en la derivación de la ecuación (4.4.15) (eliminación del volumen molar del líquido, fase vapor ideal, constancia de los calores de vaporización). Ya que no se conoce cuál de los valores L y W es más exacto, se define una desviación D:

$$D = 100 \frac{|L - W|}{L + W} \quad (4.4.22)$$

El límite de esta desviación depende de los requerimientos de aplicación de los datos. Se estima que valores de D entre 3 y 5 indican consistencia termodinámica. El límite mayor es propuesto para el caso en que los calores de vaporización no están disponibles y deben ser estimados.

La ecuación (4.4.15) debe ser cumplida por cada punto experimental; por ello puede ser considerada como una prueba de consistencia de punto, que no implica la medición de la pendiente de la curva de $\ln \gamma_1$ contra x_1 , como lo requiere la ecuación de Gibbs - Duhem ((4.2.5) escrita como derivada con respecto a x_1). La graficación de los valores correspondientes de L_1 y W_1 , permiten una fácil identificación de los puntos extraños, es decir, datos experimentales que presentan un error serio.

Este método es un poco más elaborado que el propuesto por Herington (1951) pero está teóricamente mejor soportado. Es más práctico que el diseñado por Kojima (1990), ya que no exige información sobre la dependencia del calor de mezclado con temperatura y composición. En su lugar, sólo requiere del conocimiento de los calores de vaporización de los componentes puros a la presión de trabajo, los cuales pueden ser obtenidos de la literatura o estimados con bastante precisión usando la correlación del factor acéntrico de Pitzer o la ecuación de Watson. Una ventaja importante de este método es que las pruebas de punto y de áreas, se efectúan simultáneamente. Así cualquier error de cancelación presente en la segunda, es detectado inmediatamente.

Una objeción que puede ser esgrimida en cuanto al uso de la ecuación (4.4.15) es que la inclusión del término w es equivalente a emplear la información provista por tres variables T , x_1 y y_1 , en lugar de las dos requeridas por la regla de las fases. Sin embargo, tal información es un requisito indispensable si se tiene que manejar una fase vapor no ideal.

CAPÍTULO QUINTO

"MÉTODOS EXPERIMENTALES PARA EL ESTUDIO DE EQUILIBRIO LÍQUIDO - VAPOR ISOBÁRICO"

5.1 Generalidades

Existe una enorme cantidad de sistemas de interés industrial cuyas relaciones de equilibrio no pueden predecirse teóricamente y por tanto, deben obtenerse de manera empírica.

En principio, la determinación experimental del equilibrio de fases involucra únicamente la medición de la presión, temperatura y composiciones de las fases. En la práctica sin embargo, no es una tarea simple obtener datos con la suficiente precisión. Deben extremarse las precauciones para asegurar que el sistema ha alcanzado el equilibrio y que la temperatura y la presión se están midiendo en un punto donde éste existe. Esta problemática es lo bastante seria como para dar origen a una considerable variedad de equipo y técnicas.

Por otro lado, una motivación importante de este trabajo es mostrar que aún con un aparato bastante sencillo, pueden obtener datos de equilibrio líquido - vapor de gran calidad.

5.2 Determinación del punto de ebullición de compuestos puros

Hay dos métodos para investigar la dependencia de la presión de vapor de un compuesto puro con la temperatura: el dinámico y el estático. En el primero, se ajusta la presión del sistema al valor deseado y se varía la temperatura hasta que el líquido hierve. Éste es el de mayor interés, en virtud de que la presente investigación corresponde a un equilibrio a presión constante.

El antiguo método de Beckmann de sumergir un termómetro dentro del líquido en ebullición contenido en un recipiente, conlleva errores que son muy difíciles de eliminar. El líquido hirviente está siempre sobrecalentado ya que la tensión superficial del mismo previene la generación de las primeras burbujas de vapor. Es necesario desarrollar una presión mayor para superarla. Las perlas de ebullición pueden disminuir este efecto, pero no totalmente. Una complicación adicional, es el sobrecalentamiento del líquido en el fondo del recipiente como consecuencia de la presión hidrostática. Esta fuente de error es aún más difícil de erradicar. El punto de ebullición medido en la fase vapor, sobre el líquido hirviente, es de dudoso valor: la temperatura leída no es el punto de ebullición de la mezcla sino su temperatura de condensación, la cual es idéntica a la anterior sólo en el caso de compuestos extremadamente puros. Y aún con sustancias de un alto grado de pureza, la presencia de trazas de agua en forma de vapor, puede ocasionar una grave desviación.

Los equipos diseñados para determinar el equilibrio líquido - vapor (punto de ebullición) de compuestos puros se denominan ebulómetros.

Fue hasta 1919 cuando Cottrell y Washburn publicaron simultáneamente un método para la medición precisa de los puntos de ebullición y describieron ebulómetros basados en el mismo principio.

El aparato original de Cottrell se muestra en la figura 5.1. Está compuesto por un tubo de ensaye grueso, dentro del cual se localiza un tubo delgado en posición vertical que se extiende hasta el fondo del aparato y termina en un pequeño embudo. Al calentar el líquido hasta ebullición, los vapores generados ascienden a través del tubo delgado y arrastran con ellos cierta cantidad de líquido. Este líquido hirviendo transportado a través del tubo, que se conoce como bomba de Cottrell, fluye hacia un plato horizontal donde entra en contacto con el termómetro, ubicado en el espacio de la fase vapor. El equilibrio se establece entonces sobre el termómetro.

El ebulómetro de Washburn (figura 5.2) está igualmente fundamentado en el principio de la bomba de Cottrell. Este instrumento es bastante simple y todavía está en uso. La forma de la bomba es la misma que en el caso anterior. La variación consiste en que arriba del nivel del líquido, el tubo se ramifica en dos o tres brazos; los orificios localizados en los extremos de éstos están dirigidos hacia el centro, donde se coloca el termómetro, que recibe así la mezcla de líquido y vapor en equilibrio.

5.3 Determinación directa del equilibrio líquido - vapor

La determinación experimental directa del equilibrio líquido - vapor significa tomar muestras del líquido y del vapor que se encuentran en equilibrio, y finalmente definir las concentraciones de ambas fases analíticamente.

La obtención de las curvas de equilibrio puede realizarse a temperatura o presión constantes. Como punto de partida para el diseño de procesos de destilación, los datos isobáricos son particularmente importantes.

Una experimentación precisa exige un cuidadoso control de todas las variables. El análisis de la información publicada, revela que aún los estudios más sofisticados proporcionan datos con ciertas inconsistencias que se revelan a través de los métodos presentados en el capítulo precedente. El diseño y construcción de los equipos son responsables en buena parte de ello.

5.3.1 Método de recirculación

Dentro de los métodos disponibles¹, el de recirculación es el más ampliamente utilizado, sobre todo para presiones bajas y medias. El principio básico está ilustrado en la figura 5.3.

Los vapores emanados de la mezcla en ebullición en el recipiente de destilación A, pasan a través del conducto de vapor y tras una condensación

¹ Otros métodos son: destilación, estático, de punto de rocío y punto de burbuja y de flujo.

completa, son contenidos en el recipiente B. Después de llenar B, el condensado regresa al recipiente A pasando por el conducto del líquido, que cuenta con una trampa o válvula para evitar el retroflújo (de A hacia B). Si se inicia con el recipiente B vacío, al momento que se llena por primera vez, su contenido es más rico en el componente más volátil de lo que lo es el vapor sobre la mezcla en ebullición de A. Al continuar la operación y por la mezcla con el líquido proveniente de B, el contenido de A se va enriqueciendo en el componente más volátil, mientras en B ocurre lo opuesto. Este proceso continúa hasta que se alcanza el estado estacionario, en el cual las composiciones de ambos recipientes no cambian con el tiempo.

5.3.2 Ebulómetro de Othmer

El primer ebulómetro con recirculación de la fase vapor fue propuesto por Jamaguchi (1913) y Sameshima (1918), pero el primero que funcionó adecuadamente fue construido por Othmer (1928) (figura 5.4).

El recipiente de destilación A se llena hasta aproximadamente una quinta parte con líquido que se lleva a ebullición mediante un mechero o calentador eléctrico. Los vapores producidos llenan el espacio sobre el líquido y expelen el aire del recipiente a través de la válvula K_3 . Una vez que se ha eliminado el aire, se cierra la válvula K_3 y se prosigue el calentamiento. El vapor pasa al tubo P a través de la entrada elíptica O y fluye hacia el enfriador CH, donde después de condensarse atraviesa el contador de gotas C hasta el recipiente B. Los vapores que rodean el tubo previenen la condensación parcial en sus paredes. El primer destilado se drena, después de usarse para enjuagar el recipiente y el puerto de muestreo, lo subsecuente se empieza a colectar. Durante este proceso la temperatura se incrementa continuamente, ya que el líquido en ebullición está empobreciéndose en el componente más volátil. Al llenarse el recipiente, el condensado adicional retorna por medio de la trampa hacia el recipiente de destilación y la temperatura comienza a caer. Tras varias transferencias de condensado se obtiene el estado estacionario, donde las composiciones de los contenidos de ambos recipientes permanecen constantes (30 a 60 minutos). Este estado es también indicado por la constancia en la temperatura. Muestras del líquido y del condensado son tomadas de las válvulas K_1 y K_2 en frascos apropiados para su análisis. Se recomienda sumergir dichos frascos en un baño frío, para evitar los errores causados por la evaporación. El recipiente de destilación es entonces abastecido con una nueva solución y se repite el experimento completo.

5.3.3 Un ebulómetro con recirculación en ambas fases

La medición imprecisa del punto de ebullición (o punto de burbuja) es una desventaja de los ebulómetros que sólo poseen recirculación en la fase vapor. Una temperatura medida ya sea en el líquido o en el vapor, no corresponde al verdadero punto de ebullición, como se dijo en 5.2. Este error es corregido

incluyendo en el diseño del ebulómetro una bomba de Cottrell, que lanza una mezcla de líquido y vapor hacia el termómetro. Así las condiciones son ideales para obtener el equilibrio entre las fases. Además, en estos equipos el problema de la condensación parcial es prácticamente eliminado.

Rogers, Knight & Choppin (1947) presentaron un ebulómetro o destilador basado en el de Othmer, pero con la inclusión de una bomba de Cottrell como la usada en el ebulómetro de Washburn y una válvula de tres vías, tipo T, para el retorno y muestreo del condensado. El aparato es fácil de operar, alcanza el equilibrio rápidamente y proporciona datos de equilibrio excelentes. Una representación esquemática se tiene en la figura 5.5.

El objetivo es establecer el equilibrio entre el líquido en ebullición y el vapor en reflujo. Muestras del líquido y del correspondiente vapor deben ser extraídas y analizadas. Para empezar, se hace una carga de 100 ml de la solución binaria al recipiente de ebullición y se coloca la válvula de tres vías de forma que el condensado regrese a aquél. El líquido es calentado con un micromechero o parrilla eléctrica, a una velocidad tal, que la bomba de Cottrell arroje una vigorosa corriente de líquido sobre el bulbo del termómetro y que el vapor condensado regrese del condensador a una velocidad constante. La ebullición continúa hasta que la temperatura se hace constante. Las muestras son entonces obtenidas de acuerdo al siguiente procedimiento: el mechero se apaga y la válvula se mueve a la posición con la vía que conecta el tubo de condensado y el muestreo abierta, para que el líquido enjuague el tubo de muestreo. Esto requerirá únicamente dos o tres segundos, después de los cuales el sistema de tres vías se cambia a la posición con todas las vías cerradas. El vapor continúa condensándose y llenará parcialmente el tubo de retorno de vapor. El tubo de muestreo es entonces drenado tocando su punta con un pedazo de papel filtro, después de lo cual la muestra de vapor se colecta en un pequeño vial, abriendo la vía que une el tubo de condensado con el muestreo. Entonces, aproximadamente la mitad del líquido en el recipiente de ebullición es drenado, se cierra la válvula de tres vías, se drena el tubo de muestreo nuevamente y se colecta la muestra de líquido.

Por facilidad, es deseable que la composición de los sistemas manejados pueda determinarse a través de una propiedad física simple, como el índice de refracción. En tal circunstancia, una curva de índice de refracción contra composición permite analizar las diferentes muestras.

5.3.4 Una adaptación al ebulómetro de Rogers, Knight & Choppin para trabajar a presiones por debajo de la atmosférica

Con el fin de hacer los estudios del equilibrio líquido - vapor a presiones subatmosféricas, se complementó el ebulómetro anteriormente citado con un dispositivo regulador de presión. Para ello, se recurrió a un diseño publicado por Gilmont & Othmer (1943).

El regulador de presión que se presenta en las figuras 5.6 y 5.7, no contiene partes móviles, puede construirse sin el requerimiento del soplado de vidrio e incluye un manómetro de lectura directa.

Una regla graduada mide la altura de la columna de mercurio en el tubo cerrado del manómetro en U sobre el nivel presente en la cámara.

Con el tubo del manómetro lleno de mercurio y el nivel de éste en la cámara inferior por debajo de la punta del tubo sellador (ubicado en la extrema derecha de la cámara inferior), se aplica el vacío al sistema. El nivel de la cámara inferior se ajusta por medio del depósito de mercurio (un embudo de separación). Cuando se alcanza la presión deseada (observando el nivel del mercurio en el manómetro), se eleva el nivel del mercurio en la cámara inferior, abriendo la válvula del depósito, de manera que apenas se haga el sello con la punta del tubo sellador. Hecho lo anterior, se cierra la válvula. Al realizar esta operación, se interrumpe la succión de la bomba de vacío hacia el sistema a través del mencionado tubo.

Si el sistema está completamente libre de fugas y a temperatura constante, la presión debe permanecer constante y el regulador no sufre cambio alguno. Si el aire penetra e incrementa la presión, el mercurio sube en el manómetro y los otros dos tubos auxiliares, deprimiendo el nivel en la cámara inferior y causando que el vapor ascienda por el tubo sellador y arrastre algo de mercurio con él. El metal regresa a la cámara inferior a través del tubo central. Se aplica succión para restaurar la presión mientras que el nivel del mercurio sube en la cámara hasta tocar la punta del tubo sellador, el cual previene que la presión se reduzca más de lo necesario, al efectuar el sello.

Este regulador mantiene la presión constante dentro de un intervalo de ± 2 mmHg. Esto significa que el equipo es adecuado para desarrollar estudios de equilibrio líquido - vapor.

5.3.5 El ebulómetro de este trabajo

El ebulómetro que se empleó en el presente trabajo, como ya se ha mencionado es una adaptación del aparato propuesto por Rogers, Knight & Choppin con el regulador de presión de Gilmont & Othmer. Este último dispositivo se acopla en la parte superior del condensador y se agregan dos trampas. El equipo completo y los detalles aparecen en las figuras 5.8 y 5.9.

Algunas mejoras incluyen la colocación de un puerto de muestreo directo desde el recipiente de ebullición, la elevación del muestreo del tubo de condensado para facilitar la recirculación y el empleo de una válvula de dos vías.

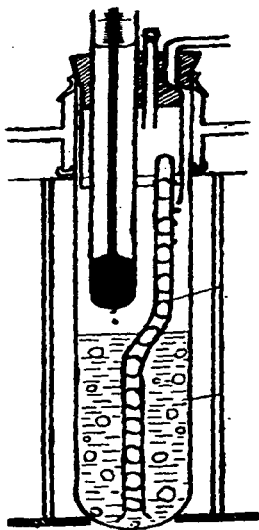


Fig. 5.1 Ebullómetro de Cottrel

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

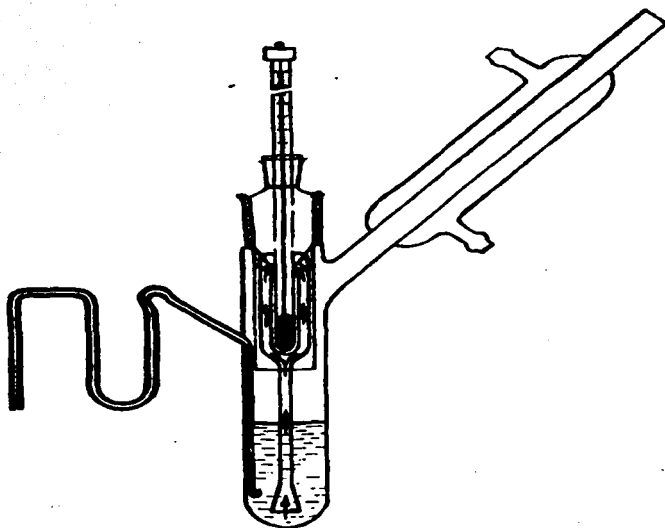


Fig.5.2 Ebulómetro de Washburn

TESIS C^o N^o
FALTA LE ORIGEN

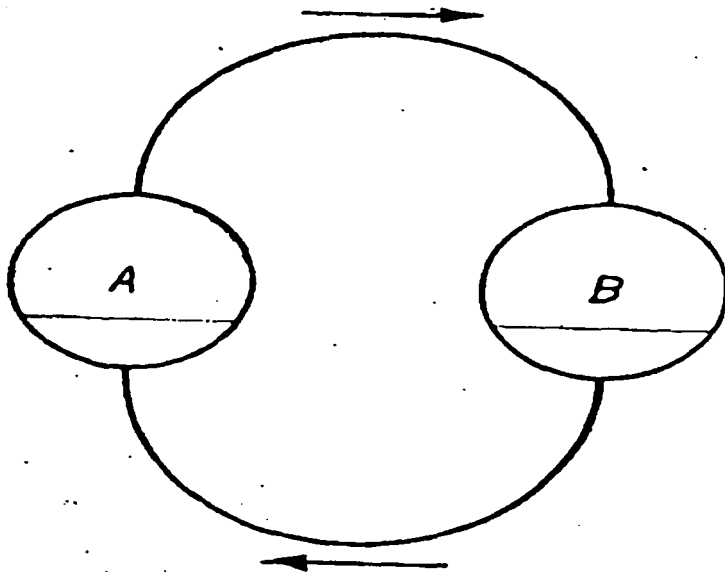


Fig. 5.3 Principio del método de recirculación

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

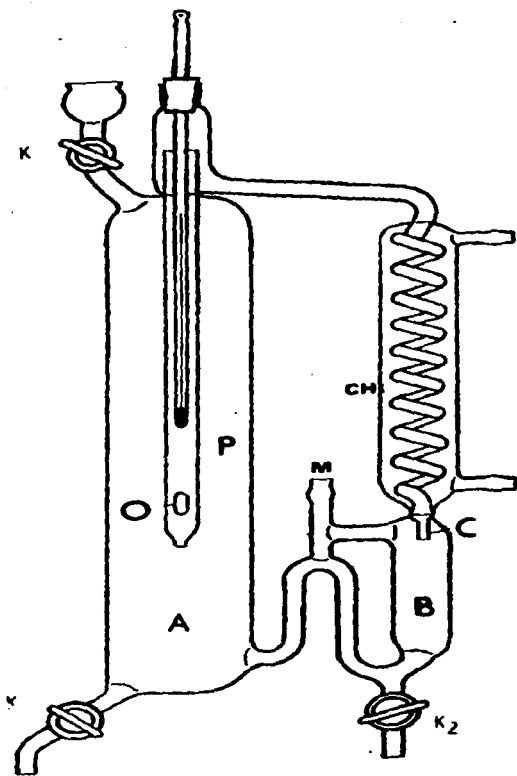


Fig. 5.4 Destilador de Othmer

34-4

TESIS CON
PALA DE ORIGEN

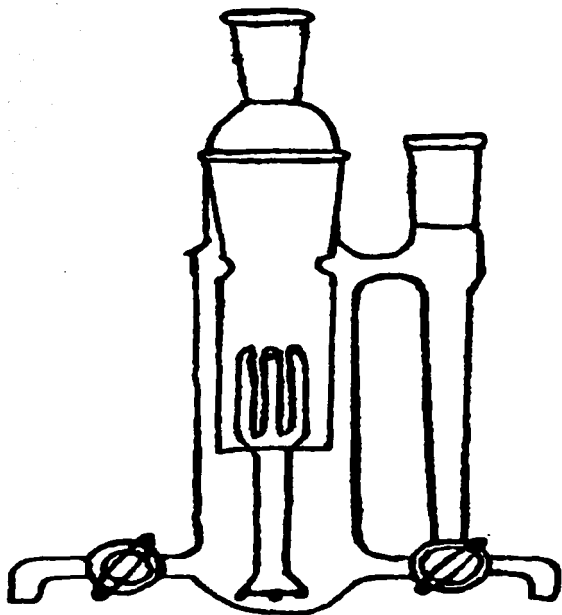


Fig. 5.5 Destilador Rogers, Knight & Choppin

TESIS CON
FALSA ORIGEN

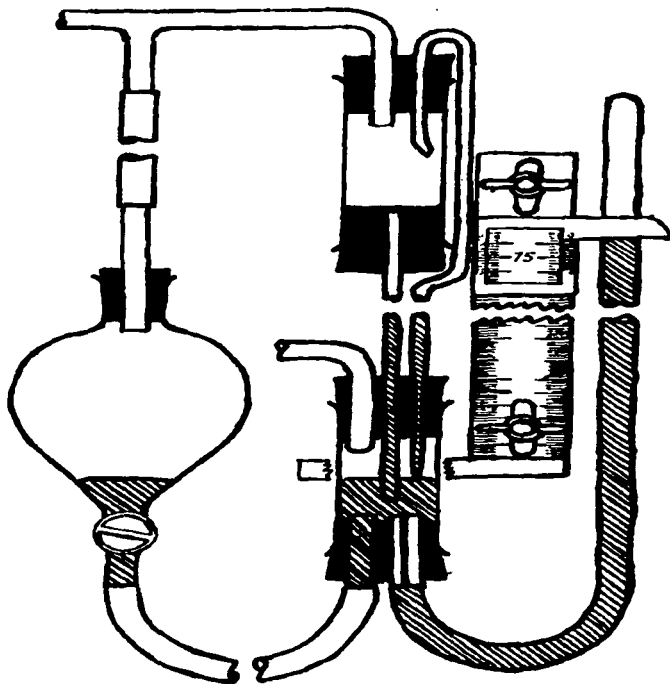
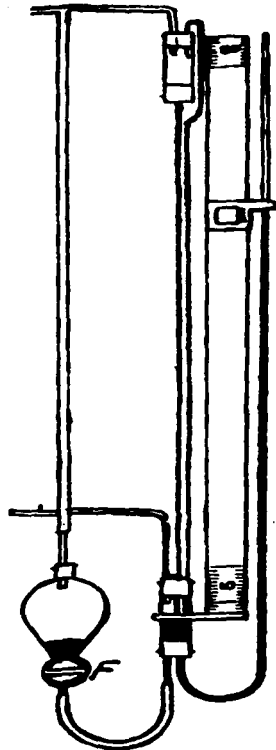


Fig. 5.6 Regulador de Presión de Gilmont & Othmer

TESIS CON
FALSA DE ORIGEN



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

Fig. 5.7 Regulador de Presión de Gilmore & Othmer

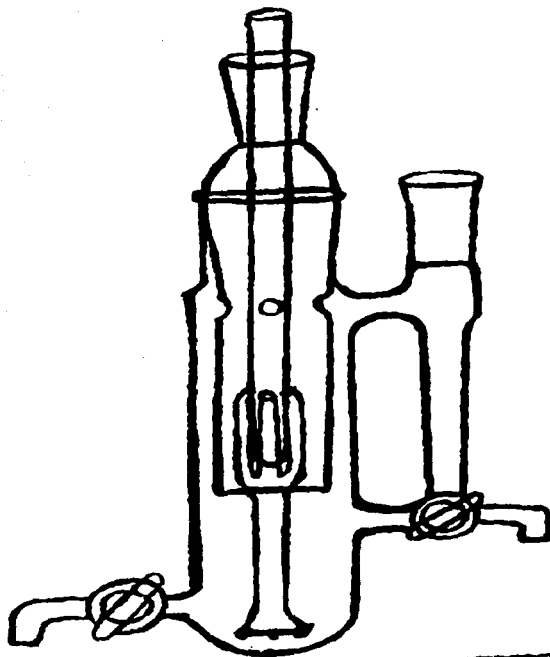


Fig. 5.8 Destilador de este Trabajo

TESIS CON
FALSA LE ORIGIN

CAPÍTULO SEXTO

“MONTAJE, REACTIVOS, CALIBRACIÓN Y TÉCNICA EXPERIMENTAL”

6.1 Montaje

En esta sección se describe brevemente el montaje del equipo. El equipo está compuesto por tres partes principales, que son:

- I) Ebulómetro (figura 6.1)
- II) Equipo de seguridad (figura 6.2)
- III) Manostato (figura 6.3)

I) Ebulómetro

1.- El ebulómetro se lava bien con agua y jabón; enseguida se seca perfectamente.

2.- Una frazada limpia y seca, se impregna de acetona y con ella se limpian las válvulas y las bocas del ebulómetro de la siguiente manera:

a) Las válvulas se desmontan y se limpian por separado.
b) Se limpian individualmente los componentes de las bocas esmeriladas (hembra y macho).

3.- Se engrasan las válvulas de muestreo A y B, y las bocas a, b y c.

4.- Se introduce al ebulómetro la bomba de Cottrell junto con las piedrecillas de ebullición.

5.- Se colocan las válvulas A y B en el ebulómetro, y se cierran las bocas a y b.

6.- Se monta el ebulómetro en los arillos de soporte.

II) Equipo de seguridad

Esta sección se puede dividir en tres partes: refrigerante, trampa de vapores y colchón de vacío.

Se trata de instalar y verificar que tal equipo esté en buenas condiciones para que pueda cumplir con su finalidad. Los equipos de seguridad son de vidrio y las conexiones son de manguera de tígón.

1.- Se lavan con agua y jabón los tres componentes de seguridad y se secan perfectamente.

2.- Se limpian los componentes con una frazada impregnada de acetona, igualmente las bocas del refrigerante y de la trampa de vapor.

3.- Se seca cloruro de calcio y se pulveriza, para después introducirlo en la trampa de vapor.

4.- Se verifica que los conductos de la trampa de vapor y del colchón de vacío se encuentren libres.

5.- Se engrasan las bocas y las salidas a la conexión, con grasa de teflón.

6.- Se coloca la trampa de vapor, el colchón de vacío y el refrigerante en sus soportes y se realizan las conexiones.

7.- Se programa el baño a temperatura constante, se le suministra el agua y se conecta al refrigerante.

III) Manostato

La parte del equipo que corresponde al manostato es la sección más difícil de montar. Está construida de vidrio, con conexiones de manguera de tígón, tres tubos de vidrio, un capilar de vidrio y una regla graduada de metal con marcas cada milímetro y dos indicadores, uno fijo y otro móvil.

1.- Se lava con agua y jabón todo el equipo de vidrio.

2.- Se seca perfectamente este equipo.

3.- Se coloca el depósito "C" en su arillo de soporte.

4.- Se coloca la conexión entre el depósito "C" y el depósito "A"

5.- Se llena el depósito "C" de mercurio y se abre la llave para que pase al depósito "A" hasta el nivel de conexión con el capilar.

6.- Se llena el capilar y se une al depósito "A"

7.- Se limpian con una frazada impregnada de acetona todas las bocas de los tres depósitos, y enseguida se engrasan con grasa de teflón.

8.- Se coloca los depósitos "A" y "B" en sus arillos de soporte.

9.- Se colocan los tubos "A", "B", "C" y "D".

6.2 Reactivos

El sistema escogido para realizar esta investigación fue 1 - propanol¹ (1) y agua (2).

Se usó 1- propanol grado reactivo de J.T. Baker y agua bidestilada y desmineralizada del Instituto de Química, U.N.A.M.

6.3 Calibración del equipo

Antes de realizar la experimentación fue necesario calibrar, es decir, comparar contra estándares conocidos, las determinaciones de concentración, temperatura y presión.

¹ En adelante propanol.

6.3.1 Concentración

El equipo que se utilizó para medir las concentraciones de las fases en equilibrio es un refractómetro Atago, modelo NAR - 1T. Para asegurar resultados confiables, se cubrieron dos etapas esenciales:

- Calibración del refractómetro según su instructivo.
- Obtener una curva de calibración para relacionar la concentración de propanol en solución acuosa con el índice de refracción, a una temperatura de referencia.

Se buscó en la literatura y se obtuvieron valores de índice de refracción de soluciones de 1-propanol y agua, a una temperatura de 20°C. Por conveniencia, se convirtió la concentración a fracción mol.

TABLA 6.1
ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE SOLUCIONES DE PROPANOL / AGUA A 20°C

Fracción masa de propanol w_1	Fracción mol de propanol x_1 o y_1	Índice de refracción	Fracción masa de propanol w_1	Fracción mol de propanol x_1 o y_1	Índice de refracción
0.0100	0.0030	1.3339	0.3600	0.1443	1.3614
0.0200	0.0061	1.3348	0.4000	0.1666	1.3635
0.0300	0.0092	1.3357	0.4400	0.1907	1.3658
0.0400	0.0123	1.3366	0.4800	0.2168	1.3678
0.0500	0.0155	1.3376	0.5200	0.2452	1.3697
0.0600	0.0188	1.3385	0.5600	0.2762	1.3715
0.0700	0.0221	1.3394	0.6000	0.3102	1.3734
0.0800	0.0254	1.3404	0.6400	0.3477	1.3752
0.0900	0.0288	1.3414	0.6800	0.3892	1.3767
0.1000	0.0322	1.3423	0.7200	0.4353	1.3783
0.1200	0.0393	1.3442	0.7600	0.4870	1.3797
0.1400	0.0465	1.3460	0.8000	0.5453	1.3812
0.1600	0.0540	1.3477	0.8400	0.6115	1.3825
0.1800	0.0617	1.3494	0.8800	0.6874	1.3835
0.2000	0.0697	1.3510	0.9200	0.7752	1.3843
0.2400	0.0865	1.3539	0.9600	0.8780	1.3848
0.2800	0.1044	1.3566	1.0000	1.0000	1.3852
0.3200	0.1236	1.3592			

Se prepararon varias soluciones de concentración conocida, con las cuales se corroboró la exactitud de las mediciones del refractómetro contra la información anterior.

En la figura 6.4 se muestra la curva definida por los datos anteriores. Se observa que más allá del 50% mol de propanol, la pendiente tiende rápidamente a cero, incrementando la incertidumbre del método de análisis. Por ello se trabajó en la porción de la curva que nos da una mayor resolución, como es de

O a 50% mol. Se realizaron diluciones cuando fue necesario, para trabajar en este intervalo durante toda la experimentación.

Se definió la variable adimensional ξ como:

$$\xi = [IR - IR(w_1 = 0.0100)] / [IR(w_1 = 0.7600) - IR(w_1 = 0.0100)] \quad (6.3.1)$$

$$\xi = [IR - 1.3339] / [1.3797 - 1.3339]$$

Nótese que se toma como extremo 76% masa, que corresponde a 48.7% mol. Se desarrolló un ajuste polinomial (a través de mínimos cuadrados) y se encontró una correlación del índice de refracción con la fracción masa. Después se transformó la variable independiente a fracción mol de propanol. La correlación es entonces:

$$w_1 = 0.00994884 + 0.521823 \xi - 0.315918 \xi^2 + 0.826734 \xi^3 - 0.330879 \xi^4 + 0.983207 \xi^5 - 1.93377 \xi^6 + 0.998841 \xi^7 \quad (6.3.2)$$

$$x_1 \text{ o } y_1 = \frac{w_1 / 60.09}{w_1 / 60.09 + (1 - w_1) / 18.016} \quad (6.3.3)$$

En la figura 6.5 se traza este modelo junto con la información original para el intervalo de composición considerado.

Ahora bien, para conocer la incertidumbre absoluta en las concentraciones (fracciones mol) obtenidas al emplear este método, se determina la derivada de la fracción mol con respecto al índice de refracción y se multiplica por la incertidumbre absoluta de la lectura del refractómetro (P). De la regla de la cadena y las ecuaciones (6.3.1) a (6.3.3) se tiene:

$$\text{Incertidumbre absoluta de las fracciones mol} = \frac{dx_1}{dIR} P = \frac{dx_1}{dw_1} \frac{dw_1}{d\xi} \frac{d\xi}{dIR} P \quad (6.3.4)$$

Se atiende al peor caso evaluando esta expresión a $IR = 1.3797$ ($w_1 = 0.76$), con la consideración de que la incertidumbre absoluta del refractómetro es $P = 0.0001$:

$$\text{Incertidumbre absoluta de las fracciones mol} = 0.004$$

Este resultado implica que las fracciones mol pueden reportarse con tres cifras significativas.

La desviación absoluta promedio de las fracciones mol calculadas con las ecuaciones (6.3.1) a (6.3.3) contra los datos de la tabla 6.1, usando al índice

de refracción como variable independiente, es de 0.0004. Por lo anterior, es claro que el polinomio es suficientemente preciso.

6.3.2 Temperatura

Para el estudio isobárico, la temperatura es una variable dependiente; esto se debe a que tanto la concentración de la mezcla como la presión a la que se realizó la experimentación fueron controladas.

El instrumento que se empleó para cuantificar la temperatura es un termómetro digital Cole - Palmer, modelo 8502 - 25, que reporta hasta centésimas de grado centígrado.

Para determinar la confiabilidad de este instrumento, se envió a calibrar al Área de Temperatura del Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química, U.N.A.M., la cual emitió el siguiente informe:

TABLA 6.2	
CURVA DE CALIBRACIÓN DEL TERMÓMETRO	
Temperatura patrón (°C)	Temperatura del instrumento (°C)
-0.02	0.15
29.97	29.98
49.96	49.74
59.96	59.63
79.96	79.76
99.97	99.57

Con estos datos se construyó la figura 6.6, que refleja la dependencia de la temperatura real (patrón) contra la temperatura leída del instrumento.

Como podemos ver los datos se relacionan de una manera lineal. Esto se hizo patente a través de una regresión, que aportó lo siguiente:

$$T_{\text{corregida}} = -0.1313 + 1.0055 T_{\text{leída}} \quad (6.3.5)$$

El coeficiente de correlación r fue 0.999996. Con esta expresión fue posible determinar la temperatura real o corregida para cada uno de los experimentos.

6.3.3 Presión

La presión se cuantificó con un manómetro construido con un tubo de vidrio en U. Se le colocó un metro metálico con divisiones cada milímetro para medir la altura de la columna de mercurio. Para tal efecto, se tienen dos marcadores, uno fijo en la parte inferior, alineado con la superficie libre del mercurio en el depósito de éste y otro móvil, para igualar el nivel del líquido dentro del tubo.

Al realizar el montaje se observó una diferencia entre la lectura del manómetro y valores conocidos de la presión atmosférica. Por ello se realizó el siguiente procedimiento de calibración.

a) Se colocó en el ebulómetro agua destilada y desmineralizada para someterla a una presión estipulada, y posteriormente calentarla hasta ebullición. Se mantuvo unos 20 minutos sin variación en la presión y con ayuda del termómetro se obtuvo la temperatura de ebullición experimental:

TABLA 6.3 CURVA DE CALIBRACIÓN DEL MANÓMETRO		
Presión experimental (mmHg)	Temperatura experimental (°C)	Temperatura corregida (°C)
216	69.06	69.30
302	76.62	76.91
430	85.10	85.43
450	86.20	86.54
490	88.37	88.72
500	88.92	89.27
533	90.52	90.88
603	93.74	94.12

b) Con ayuda de la ecuación de Wagner para el agua (Reid, Prausnitz & Poling, 1986), conocida la temperatura de ebullición, se calculó la presión de vapor correspondiente:

$$\ln(P_2^{sat}/P_c) = (1-X)^{-1}[-7.76451X + 1.45838X^{1.5} - 2.77580X^3 - 1.23303X^6]$$

$$X = 1 - T/T_c \quad (6.3.6)$$

$$P_c = 221.2 \text{ bar}$$

$$T_c = 647.3 \text{ K}$$

TABLA 6.4 DIFERENCIAS EN LAS LECTURAS DEL MANÓMETRO			
Temperatura real (°C)	Presión de vapor de la ec. de Wagner (mmHg)	Presión de vapor en el manómetro (mmHg)	Diferencia (mmHg)
69.30	227	216	11
76.91	313	302	11
85.43	441	430	11
86.54	461	450	11
88.72	501	490	11
90.28	512	500	12
90.88	544	533	11
94.12	614	603	11

Esta comparación refleja una diferencia, prácticamente constante, entre la presión predicha por la ecuación de Wagner y la leída en el manómetro. El promedio de la subestimación es de 11 mmHg. La lectura del manómetro se ajustó de acuerdo a esto, para la realización de los experimentos.

Esta variación es causada por la presencia de aire atrapado en el extremo del tubo de vidrio del manómetro.

Una aclaración importante es que una vez realizado el montaje del equipo, con el cual se hizo esta calibración, éste permaneció armado durante el resto de la experimentación.

6.4 Técnica experimental

Cada una de las pruebas experimentales consistió de los siguientes pasos:

- 1.- Se encendió el termómetro una hora antes, para permitir que la lectura llegara a cero según su instructivo de operación.
- 2.- Al mismo tiempo, se arrancó el enfriador del baño a temperatura constante del refractómetro, para que se estabilizara antes de empezar la experimentación.
- 3.- Se revisó que la válvula de dos pasos estuviera en la posición (1).
- 4.- Se preparó una solución de concentración conocida de propanol y agua, la cual se introdujo en el ebulómetro, colocando un embudo en la boca b. Para ahorrar reactivo, se inició con un sistema 100% propanol y subsecuentemente se fue adicionando agua, para cubrir todo el intervalo de composiciones (con incrementos de 5% en el contenido de agua en la solución inicial) y se mantuvo constante la cantidad de material total.
- 5.- Se colocó el termómetro en la boca c y se revisó que todas las demás bocas del equipo estuvieran bien ajustadas y engrasadas.
- 6.- Se encendió la bomba de vacío, previamente ajustada para alcanzar una presión 5 mmHg abajo de la de trabajo. Naturalmente se consideró la calibración del manómetro ya descrita.
- 7.- Tres minutos después, se encendió el mechero para calentar la mezcla hasta ebullición.
- 8.- Se dejó ebullicir la mezcla durante cinco minutos, con la bomba de vacío funcionando, para eliminar el aire que se encontraba dentro del equipo.
- 9.- Enseguida se activó el manostato, se ajustó la presión al valor deseado y se interrumpió el vacío, quedando la mezcla en ebullición a presión constante.
- 10.- Se esperó a que la segunda cifra decimal del termómetro se mantuviera constante durante treinta minutos, para considerar que el sistema estaba en equilibrio y realizar los muestreos. Se registró este valor como temperatura experimental, para posteriormente corregirlo con la ecuación (6.3.5).
- 11.- Se dispuso la válvula de dos pasos en la posición para comenzar la recolección del destilado (muestra de vapor) en el brazo de retorno de condensado.
- 12.- Se apagó el mechero y se llevó el equipo a presión ambiente, rompiendo el vacío a través de la junta superior del condensador.
- 13.- Se movió la válvula de dos pasos a la posición (3), lo cual permitió obtener la muestra del destilado.
- 14.- Se colocó la válvula B en la posición (2) para muestrear el líquido.

15.- Se cerraron perfectamente los frascos en los que se recibieron ambas muestras y se introdujeron en una pequeña bandeja, la cual contenía agua con hielo.

16.- En caso de ser necesario, se diluyeron las muestras (líquido o destilado) con agua. Esto con el fin de trabajar en el intervalo de la curva del índice de refracción entre 0% y 15% mol de propanol.

17.- Se midió el índice de refracción de cada una de las muestras a 20 °C y con ayuda de las ecuaciones (6.3.1) a (6.3.3) se calcularon sus concentraciones.

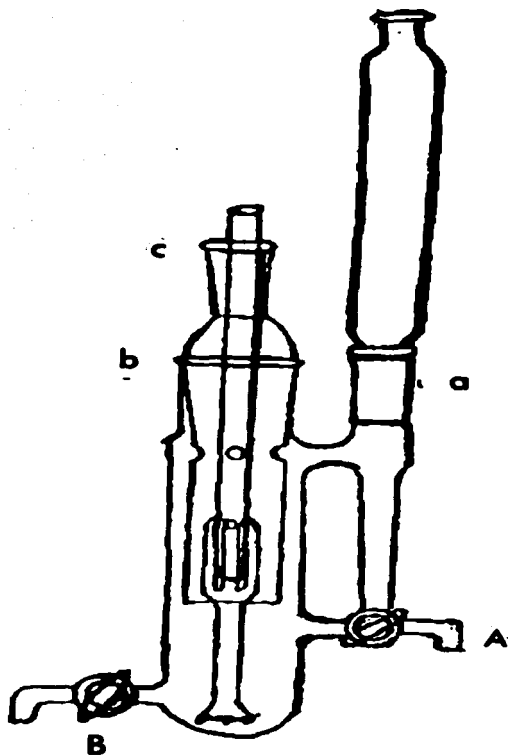


Fig. 6.1 Ebullómetro

42-1

RECIBO CON
FALSA DE ORIGEN

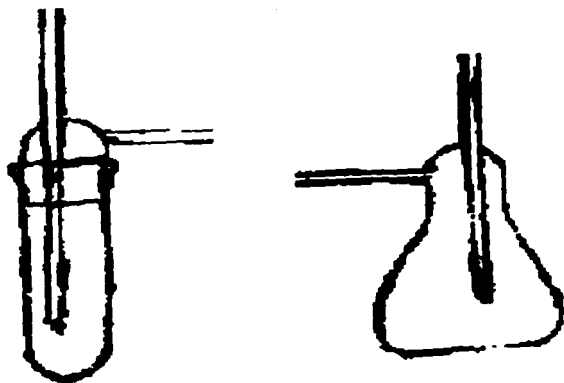


Fig. 6.2 Equipo de Seguridad

TESIS CON
FALLA LE ORIGEN

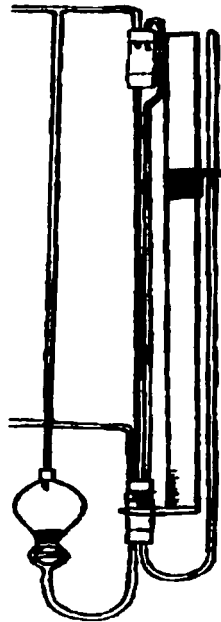


Fig. 6.3 Manostato

TECIS CON
FALDA DE CRIGEN

FIGURA 6.4 INDICE DE REFRACCION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE PROPANOL A 25C

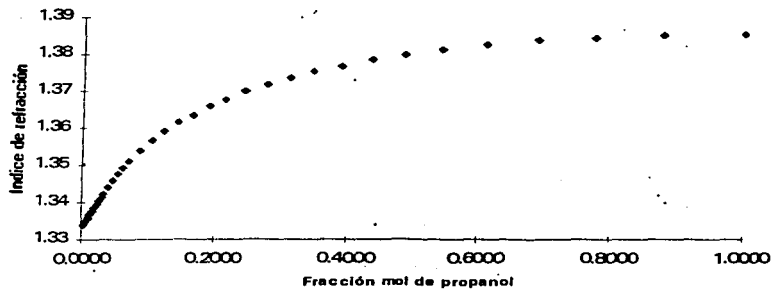
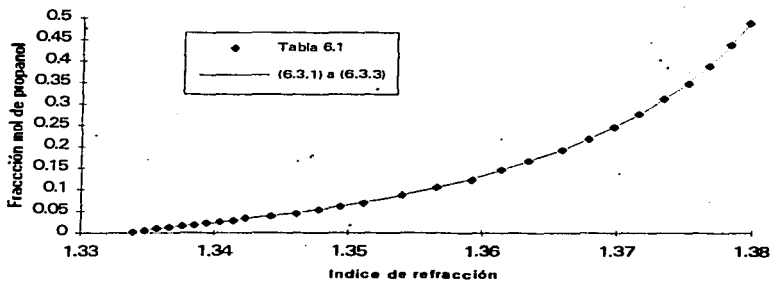
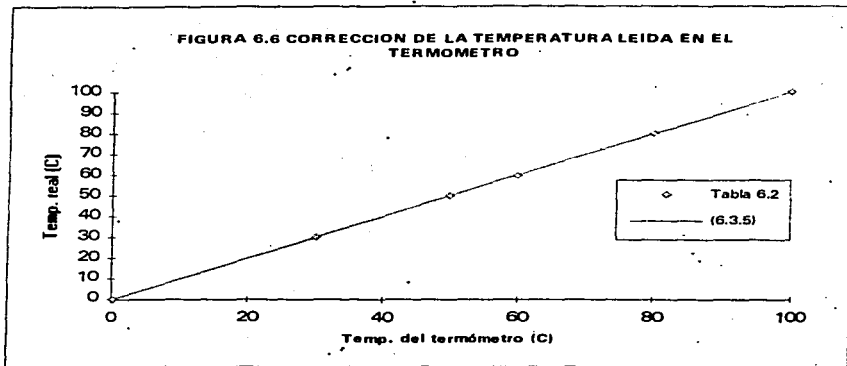


FIGURA 6.5 MODELO PARA DETERMINAR LA CONCENTRACION DE SOLUCIONES ACUOSAS DE PROPANOL



TESIS CON
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 6.6 CORRECCION DE LA TEMPERATURA LEIDA EN EL TERMOMETRO



TEJIS CON
FALLA DE ORIGEN

42-5

CAPÍTULO SÉPTIMO

“RESULTADOS EXPERIMENTALES”

7.1 Generalidades

Este estudio del equilibrio líquido - vapor del sistema propanol (1) - agua (2) se desarrolló a dos presiones diferentes, 450 y 500 mmHg.

7.2 Datos experimentales a 450 mmHg

A continuación se muestran los valores experimentales hallados a 450 mmHg. La tabla 7.1 reúne los datos de índice de refracción determinados para las muestras de las fases en equilibrio. Haciendo uso de las ecuaciones (6.3.1) a (6.3.3) se calcularon las fracciones mol x_1 y y_1 .

TABLA 7.1
ÍNDICES DE REFRACCIÓN Y COMPOSICIONES A 450 mmHg

Exp.	IR líquido	IR vapor	x_1	y_1	Exp.	IR líquido	IR vapor	x_1	y_1
0	1.3330	1.3330	0.000	0.000	11*	1.3600	1.3524	0.131	0.077
1	1.3342	1.3520	0.004	0.075	12*	1.3605	1.3596	0.136	0.128
2	1.3370	1.3670	0.014	0.207	13*	1.3567	1.3498	0.105	0.064
3	1.3412	1.3720	0.028	0.284	14*	1.3502	1.3437	0.066	0.037
4	1.3430	1.3737	0.035	0.316	15*	1.3546	1.3464	0.091	0.048
5	1.3452	1.3745	0.043	0.334	16*	1.3425	1.3440	0.033	0.039
6	1.3540	1.3760	0.087	0.369	17*	1.3516	1.3495	0.073	0.062
7	1.3663	1.3770	0.198	0.396	18*	1.3495	1.3494	0.062	0.062
8	1.3728	1.3775	0.299	0.411	19*	1.3443	1.3455	0.040	0.045
9*	1.3536	1.3525	0.084	0.078	20*	1.3548	1.3530	0.092	0.081
10*	1.3577	1.3551	0.112	0.094					

Los datos tabulados para los experimentos con asterisco (9 a 20), no son los índices de refracción, ni las fracciones mol de las fases en equilibrio. Como se señaló en el capítulo anterior, cuando la concentración de propanol es mayor a 40 - 50% mol, la pendiente de la curva de índice de refracción contra composición se aproxima a cero y hace que la precisión del análisis disminuya considerablemente. Por ello, se optó por diluir con agua las muestras con mayor contenido de propanol, a fin de trabajar en el intervalo donde la curva permite obtener los resultados más satisfactorios (0 - 15% mol de propanol).

La información referente a las diluciones, así como las fracciones mol de las muestras originales aparecen en la tabla 7.2. Un simple balance de masa conduce a la determinación de tales composiciones:

$$w_{1dil} = \frac{x_{1dil} (60.09)}{x_{1dil} (60.09) + (1 - x_{1dil})(18.016)} \quad (7.2.1)$$

$$w_1 = \frac{w_{1dil} M_{dil}}{M} \quad (7.2.2)$$

$$x_1 = \frac{w_1 / 60.09}{w_1 / 60.09 + (1 - w_1) / 18.016} \quad (7.2.3)$$

donde x_{1dil} , w_{1dil} y M_{dil} son la fracción mol, la fracción masa y la masa de la muestra diluida, respectivamente; x_1 , w_1 y M son la fracción mol, la fracción masa y la masa de la muestra original. Las ecuaciones son idénticas para calcular y_1 .

TABLA 7.2
DILUCIONES DE MUESTRAS CONCENTRADAS EN
PROPANOL A 450 mmHg

Exp.	Muestra	Masa de muestra original M (g)	Masa de agua agregada (g)	Masa de muestra diluida M_{dil} (g)	Fracción mol de la muestra original x_1 o y_1
9	Líquido	0.512	0.986	1.498	0.399
9	Destilado	0.435	0.955	1.390	0.416
10	Líquido	0.650	0.995	1.645	0.476
10	Destilado	0.519	0.937	1.456	0.437
11	Líquido	0.531	0.769	1.300	0.578
11	Destilado	0.337	0.815	1.152	0.471
12	Líquido	0.565	0.935	1.500	0.758
12	Destilado	0.620	0.941	1.561	0.589
13	Líquido	0.367	0.835	1.202	0.778
13	Destilado	0.274	0.961	1.235	0.601
14	Líquido	0.372	1.445	1.817	0.795
14	Destilado	0.239	1.514	1.753	0.615
15	Líquido	0.348	0.960	1.308	0.821
15	Destilado	0.192	0.954	1.146	0.654
16	Líquido	0.247	2.055	2.302	0.853
16	Destilado	0.338	2.185	2.523	0.690
17	Líquido	0.299	1.074	1.373	0.866
17	Destilado	0.215	0.825	1.040	0.681
18	Líquido	0.221	0.964	1.185	0.912
18	Destilado	0.207	0.860	1.067	0.794
19	Líquido	0.311	2.224	2.535	0.964
19	Destilado	0.326	2.026	2.352	0.908
20	Líquido	0.289	0.848	1.137	0.980
20	Destilado	0.268	0.891	1.159	0.941

Para los mismos experimentos, las temperaturas encontradas se presentan en la tabla 7.3, junto con las temperaturas corregidas por medio de la ecuación (6.3.5).

TABLA 7.3					
TEMPERATURAS A 450 mmHg					
Exp.	Temperatura experimental (°C)	Temperatura corregida (°C)	Exp.	Temperatura experimental (°C)	Temperatura corregida (°C)
0	85.40	85.74	11	74.56	74.84
1	83.95	84.28	12	75.49	75.77
2	79.90	80.21	13	76.78	77.07
3	78.18	78.48	14	76.38	76.67
4	77.04	77.33	15	77.21	77.50
5	75.96	76.25	16	78.02	78.32
6	74.88	75.16	17	78.19	78.49
7	74.41	74.69	18	80.02	80.33
8	74.08	74.36	19	81.38	81.70
9	73.98	74.26	20	82.43	82.75
10	74.17	74.45			

En resumen, los puntos experimentales a 450 mmHg son:

TABLA 7.4							
DATOS EXPERIMENTALES A 450 mmHg							
Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)	Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)
0	0.000	0.000	85.74	11	0.578	0.471	74.84
1	0.004	0.075	84.28	12	0.758	0.589	75.77
2	0.014	0.207	80.21	13	0.778	0.601	77.07
3	0.028	0.284	78.48	14	0.795	0.615	76.67
4	0.035	0.316	77.33	15	0.821	0.654	77.50
5	0.043	0.334	76.25	16	0.853	0.690	78.32
6	0.087	0.369	75.16	17	0.866	0.681	78.49
7	0.198	0.396	74.69	18	0.912	0.794	80.33
8	0.299	0.411	74.36	19	0.964	0.908	81.70
9	0.399	0.416	74.26	20	0.980	0.941	82.75
10	0.476	0.437	74.45				

Las figuras 7.1 y 7.2 trazan las curvas $T - x_1 - y_1$ y $x_1 - y_1$ para este sistema.

7.3 Datos experimentales a 500 mmHg

Ahora se presenta la información experimental obtenida a 500 mmHg. La tabla 7.5 enumera los datos de índice de refracción y las fracciones mol x_1 y y_1 .

TABLA 7.5
INDICES DE REFRACCIÓN Y COMPOSICIONES A 500 mmHg

Exp.	IR líquido	IR vapor	x_1	y_1	Exp.	IR líquido	IR vapor	x_1	y_1
0	1.3330	1.3330	0.000	0.000	12	1.3744	1.3782	0.331	0.432
1	1.3412	1.3728	0.028	0.299	13	1.3748	1.3780	0.340	0.426
2	1.3444	1.3746	0.040	0.336	14	1.3786	1.3788	0.446	0.453
3	1.3536	1.3760	0.084	0.369	15	1.3792	1.3789	0.468	0.457
4	1.3589	1.3769	0.122	0.393	16*	1.3653	1.3663	0.186	0.198
5	1.3630	1.3770	0.160	0.396	17*	1.3588	1.3544	0.121	0.089
6	1.3651	1.3772	0.183	0.402	18*	1.3620	1.3633	0.150	0.163
7	1.3673	1.3773	0.211	0.405	19*	1.3612	1.3632	0.142	0.162
8	1.3688	1.3775	0.232	0.411	20*	1.3733	1.3677	0.308	0.216
9	1.3694	1.3777	0.241	0.417	21*	1.3676	1.3659	0.215	0.193
10	1.3713	1.3778	0.271	0.420	22*	1.3612	1.3602	0.142	0.133
11	1.3734	1.3780	0.310	0.426	23	1.3852	1.3852	1.000	1.000

Las muestras de los experimentos con asterisco (16 a 22) se diluyeron, según se mencionó en 7.2.

TABLA 7.6
DILUCIONES DE MUESTRAS CONCENTRADAS EN PROPANOL A 500 mmHg

Exp.	Muestra	Masa de muestra original M (g)	Masa de agua agregada (g)	Masa de muestra diluida M_{dil} (g)	Fracción mol de la muestra original x_1 o y_1
16	líquido	1.156	1.083	2.239	0.605
16	destilado	1.844	1.297	3.141	0.499
17	líquido	0.658	1.111	1.769	0.624
17	destilado	0.483	1.038	1.521	0.511
18	líquido	1.025	1.511	2.536	0.766
18	destilado	1.127	1.241	2.368	0.590
19	líquido	0.682	1.102	1.784	0.803
19	destilado	1.251	1.440	2.691	0.618
20	líquido	0.845	0.511	1.356	0.877
20	destilado	1.635	1.377	3.012	0.692
21	líquido	0.884	0.941	1.825	0.951
21	destilado	0.635	0.717	1.352	0.835
22	líquido	0.502	0.898	1.400	0.977
22	destilado	0.281	0.520	0.801	0.893

Las temperaturas experimentales se enlistan en la tabla 7.7, al igual que las temperaturas corregidas.

TABLA 7.7
TEMPERATURAS A 500 mmHg

Exp.	Temperatura experimental (°C)	Temperatura corregida (°C)	Exp.	Temperatura experimental (°C)	Temperatura corregida (°C)
0	88.16	88.51	12	77.00	77.29
1	79.75	80.06	13	77.16	77.45
2	79.24	79.55	14	76.98	77.27
3	78.31	78.61	15	77.21	77.50
4	77.10	77.39	16	77.23	77.52
5	77.23	77.52	17	77.37	77.67
6	77.31	77.60	18	78.67	78.97
7	77.29	77.58	19	78.88	79.18
8	77.11	77.40	20	80.30	80.61
9	77.21	77.50	21	82.91	83.24
10	77.14	77.43	22	83.86	84.19
11	76.89	77.18	23	85.87	86.21

Finalmente, los puntos experimentales a 500 mmHg son:

TABLA 7.8
DATOS EXPERIMENTALES A 500 mmHg

Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)	Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)
0	0.000	0.000	88.51	12	0.331	0.432	77.29
1	0.028	0.299	80.06	13	0.340	0.426	77.45
2	0.040	0.336	79.55	14	0.446	0.453	77.27
3	0.084	0.369	78.61	15	0.468	0.453	77.50
4	0.122	0.393	77.39	16	0.605	0.499	77.52
5	0.160	0.396	77.52	17	0.624	0.511	77.67
6	0.183	0.402	77.60	18	0.766	0.590	78.97
7	0.211	0.405	77.58	19	0.803	0.618	79.18
8	0.232	0.411	77.40	20	0.877	0.692	80.61
9	0.241	0.417	77.50	21	0.951	0.835	83.24
10	0.271	0.420	77.43	22	0.977	0.893	84.19
11	0.310	0.426	77.18	23	1.000	1.000	86.21

Las figuras 7.3 y 7.4 corresponden a las curvas $T - x_1 - y_1$ y $x_1 - y_1$ para este sistema.

FIGURA 7.1 DIAGRAMA T- x1- y1 PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL
A 450 mmHg

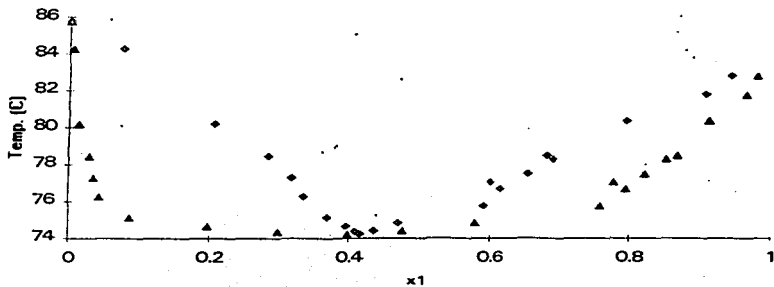


FIGURA 7.2 DIAGRAMA x_1 - y_1 PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL A
450 mmHg

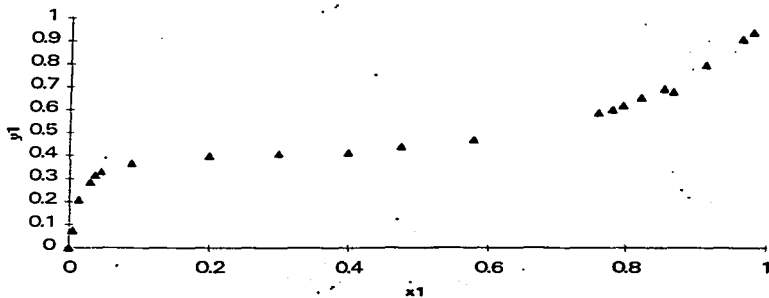


FIGURA 7.3 DIAGRAMA T- x1- y1 PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL
A 500 mmHg

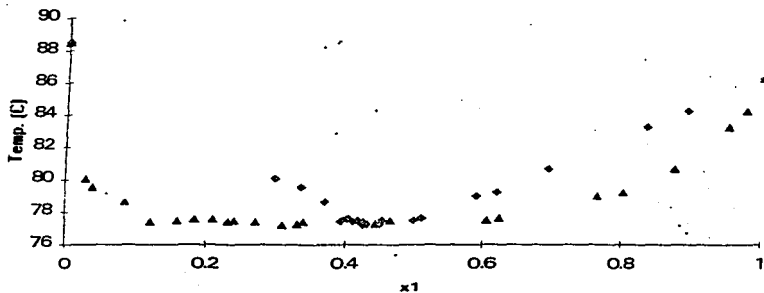
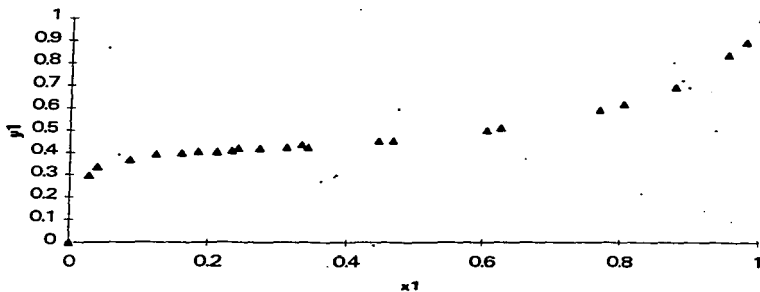


FIGURA 7.4 DIAGRAMA x1 - y1 PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL A
500 mmHg



472

TESIS CGN
FALLA LE ORIGEN

CAPÍTULO OCTAVO

“ANÁLISIS DE RESULTADOS”

2.1 Información publicada

Para el sistema propanol (1) - agua (2), a 450 mmHg, se presentan los datos experimentales de Gabaldón et al. (1995):

TABLA 2.1
DATOS PUBLICADOS A 450 mmHg (GABALDON ET AL.)

Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)	Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)
0	0.000	0.000	25.99	14	0.253	0.398	74.58
1	0.001	0.026	24.27	15	0.314	0.406	74.40
2	0.004	0.077	24.15	16	0.379	0.415	74.38
3	0.007	0.122	22.91	17	0.443	0.429	74.37
4	0.012	0.194	21.28	18	0.513	0.449	74.35
5	0.019	0.240	19.63	19	0.583	0.473	74.59
6	0.030	0.296	17.78	20	0.639	0.499	74.48
7	0.040	0.328	16.77	21	0.706	0.539	75.48
8	0.054	0.354	15.84	22	0.769	0.591	76.36
9	0.075	0.370	15.36	23	0.832	0.660	77.55
10	0.108	0.380	15.13	24	0.897	0.755	79.29
11	0.131	0.388	14.99	25	0.955	0.877	81.38
12	0.167	0.391	14.76	26	0.991	0.969	83.20
13	0.204	0.395	14.65	27	1.000	1.000	83.63

Para el mismo sistema, a 500 mmHg, se transcribe la información publicada por Goelles & Still (1979):

TABLA 2.2
DATOS PUBLICADOS A 500 mmHg (GOELLES & STILL)

Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)	Exp.	x_1	y_1	Temperatura (°C)
1	0.011	0.202	83.50	11	0.797	0.604	78.90
2	0.023	0.284	80.00	12	0.850	0.659	79.40
3	0.045	0.342	79.80	13	0.864	0.678	80.30
4	0.114	0.389	77.60	14	0.902	0.735	80.85
5	0.149	0.397	77.50	15	0.910	0.751	82.00
6	0.159	0.398	77.60	16	0.932	0.795	82.20
7	0.389	0.438	77.10	17	0.943	0.821	82.80
8	0.496	0.461	77.60	18	0.950	0.838	83.35
9	0.575	0.484	77.30	19	0.967	0.885	83.75
10	0.598	0.492	77.40	20	0.971	0.897	84.10

En las figuras 8.1 y 8.3 aparecen sobrepuestas las curvas $T - x_1 - y_1$, de los sistemas investigados en el presente trabajo y de los anteriores, separadamente para las dos presiones diferentes. Se hace lo mismo para los diagramas $x_1 - y_1$ en las figuras 8.2 y 8.4.

8.2 Cálculo de los coeficientes de actividad y energías de Gibbs en exceso

Ahora se pretende calcular los coeficientes de actividad, utilizando los datos experimentales, a través de la ecuación (3.3.6).

Con el fin de comprobar la validez de la consideración hecha en el capítulo III acerca de que $\Phi_1 = 1$, se utilizó la ecuación de Peng - Robinson - Stryjek - Vera (1986). Se determinaron los coeficientes de fugacidad de la fase vapor y la presión de saturación, requeridos por la ecuación (3.3.5), para los datos experimentales a 450 mmHg. Los parámetros de interacción binarios, para una regla de mezclado tipo Margules, provienen igualmente de un estudio que para este sistema hicieron Stryjek y Vera (1986). Los volúmenes molares fueron evaluados mediante la ecuación de Francis (Smith & Srivastava, 1986) para el propanol y la ecuación de Rackett (Reid, Prausnitz & Poling, 1986), para el agua. El sumario de los cálculos está en las tablas 8.3 y 8.4:

$$k_{12} = - 0.0523$$

$$k_{21} = - 0.1257$$

TABLA 8.3
NO IDEALIDAD DEL PROPANOL EN LA FASE VAPOR PARA EL SISTEMA A 450 mmHg

Exp.	ϕ_1^{sat}	ϕ_1^{sat}	p^{sat} (bar)	v_1^{sat} (l/mol)	Φ_1
1	0.9839	0.9829	0.614	0.0802	1.0011
2	0.9835	0.9850	0.521	0.0798	0.9983
3	0.9832	0.9858	0.485	0.0797	0.9971
4	0.9830	0.9863	0.462	0.0795	0.9963
5	0.9829	0.9868	0.442	0.0794	0.9956
6	0.9827	0.9873	0.422	0.0793	0.9949
7	0.9826	0.9875	0.414	0.0793	0.9945
8	0.9825	0.9876	0.408	0.0793	0.9943
9	0.9825	0.9877	0.406	0.0793	0.9942
10	0.9825	0.9876	0.409	0.0793	0.9943
11	0.9825	0.9874	0.416	0.0793	0.9945
12	0.9825	0.9870	0.433	0.0794	0.9950
13	0.9826	0.9864	0.457	0.0795	0.9958
14	0.9826	0.9866	0.450	0.0795	0.9955
15	0.9826	0.9863	0.466	0.0796	0.9959
16	0.9827	0.9859	0.482	0.0796	0.9964
17	0.9827	0.9858	0.485	0.0797	0.9965
18	0.9828	0.9849	0.524	0.0798	0.9977
19	0.9829	0.9842	0.554	0.0800	0.9986
20	0.9831	0.9837	0.578	0.0801	0.9993

TABLA 8.4
NO IDEALIDAD DEL AGUA EN LA FASE VAPOR PARA EL SISTEMA A 450 mmHg

Exp.	ϕ_2	ϕ_2^{sat}	p_2^{sat} (bar)	V_2^{sat} (l/mol)	Φ_2
1	0.9943	0.9948	0.550	0.0186	0.9995
2	0.9941	0.9954	0.467	0.0185	0.9986
3	0.9941	0.9957	0.435	0.0185	0.9983
4	0.9940	0.9959	0.415	0.0185	0.9980
5	0.9940	0.9960	0.397	0.0185	0.9979
6	0.9940	0.9962	0.379	0.0185	0.9977
7	0.9940	0.9962	0.372	0.0185	0.9976
8	0.9939	0.9963	0.367	0.0185	0.9974
9	0.9939	0.9963	0.365	0.0185	0.9974
10	0.9940	0.9963	0.368	0.0185	0.9975
11	0.9940	0.9962	0.374	0.0185	0.9976
12	0.9943	0.9961	0.389	0.0185	0.9981
13	0.9943	0.9959	0.411	0.0185	0.9983
14	0.9944	0.9960	0.404	0.0185	0.9983
15	0.9945	0.9958	0.418	0.0185	0.9986
16	0.9946	0.9957	0.432	0.0185	0.9988
17	0.9946	0.9957	0.435	0.0185	0.9988
18	0.9951	0.9954	0.470	0.0185	0.9996
19	0.9958	0.9952	0.496	0.0185	1.0005
20	0.9960	0.9950	0.518	0.0186	1.0010

Como resulta evidente, los factores de corrección Φ_2 , tanto para el propanol como para el agua, pueden considerarse iguales a uno y el uso de la ecuación (3.3.6) está plenamente justificado.

Las presiones de vapor de los componentes puros fueron modeladas mediante la ecuación de Wagner. La correspondiente al agua fue descrita en el capítulo VI (6.3.6), mientras que la del propanol es (Reid, Prausnitz & Poling, 1986):

$$\ln(P_2^{sat}/P_c) = (1-X)^{-1}[-8.05594X + 0.0425183X^{1.5} - 7.51296X^3 + 6.89004X^6]$$

$$X = 1 - T/T_c \quad (8.2.1)$$

$$P_c = 51.7 \text{ bar} \quad T_c = 536.8 \text{ K}$$

Las siguientes tablas agrupan las presiones de vapor, los coeficientes de actividad y las funciones g^E/RT y $g^E/(RTx_1x_2)$, calculados por medio de las ecuaciones (8.2.1), (6.3.6), (3.3.6) y (3.2.7), usando los datos experimentales de las tablas 7.4, 7.8, 8.1 y 8.2.

TABLA 8.5
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO PARA DATOS
EXPERIMENTALES A 450 mmHg

Exp.	P_1^{sat} (bar)	P_2^{sat} (bar)	γ_1	γ_2	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	g^E/RT	$g^E/(RTx_1x_2)$
1	0.612	0.562	18.255	0.991	2.904	-0.009	0.003	0.631
2	0.516	0.478	17.648	1.010	2.871	0.010	0.049	3.611
3	0.479	0.445	12.600	0.993	2.534	-0.007	0.064	2.352
4	0.455	0.425	11.982	1.000	2.483	0.000	0.086	2.566
5	0.434	0.406	10.639	1.029	2.365	0.028	0.129	3.123
6	0.414	0.388	6.151	1.067	1.817	0.065	0.218	2.741
7	0.405	0.381	2.963	1.186	1.086	0.171	0.352	2.218
8	0.400	0.376	2.065	1.343	0.725	0.295	0.423	2.021
9	0.398	0.374	1.572	1.559	0.453	0.444	0.448	1.867
10	0.401	0.377	1.372	1.711	0.316	0.537	0.432	1.732
11	0.408	0.383	1.196	1.965	0.179	0.676	0.389	1.594
12	0.425	0.398	1.095	2.561	0.091	0.940	0.296	1.616
13	0.450	0.420	1.028	2.570	0.028	0.944	0.231	1.339
14	0.442	0.414	1.050	2.718	0.049	1.000	0.244	1.496
15	0.459	0.428	1.042	2.703	0.041	0.994	0.212	1.442
16	0.475	0.443	1.021	2.851	0.021	1.048	0.173	1.373
17	0.479	0.446	0.986	3.197	-0.014	1.162	0.144	1.235
18	0.518	0.480	1.008	2.927	0.008	1.074	0.102	1.272
19	0.549	0.507	1.029	3.008	0.029	1.101	0.068	1.932
20	0.574	0.529	1.004	3.277	0.004	1.187	0.028	1.425

Véase figura 8.5.

TABLA 8.6
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO PARA DATOS DE GABALDON
ET AL. A 450 mmHg

Exp.	P_1^{sat} (bar)	P_2^{sat} (bar)	γ_1	γ_2	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	g^E/RT	$g^E/(RTx_1x_2)$
1	0.627	0.575	24.888	1.017	3.214	0.016	0.020	19.658
2	0.608	0.559	18.984	0.994	2.944	-0.006	0.006	1.451
3	0.578	0.533	18.998	0.989	2.944	-0.011	0.010	1.427
4	0.540	0.499	17.879	0.981	2.889	-0.019	0.016	1.315
5	0.503	0.467	15.069	0.996	2.713	-0.004	0.047	2.536
6	0.464	0.433	12.748	1.006	2.545	0.006	0.082	2.821
7	0.444	0.415	11.071	1.011	2.404	0.011	0.107	2.789
8	0.427	0.400	9.219	1.026	2.221	0.025	0.144	2.815
9	0.418	0.392	7.086	1.043	1.958	0.043	0.186	2.684
10	0.413	0.388	5.106	1.075	1.630	0.072	0.241	2.499
11	0.411	0.386	4.325	1.096	1.464	0.091	0.271	2.383
12	0.407	0.382	3.454	1.149	1.239	0.139	0.322	2.317
13	0.405	0.380	2.870	1.200	1.054	0.182	0.360	2.217
14	0.404	0.379	2.339	1.276	0.850	0.243	0.397	2.100
15	0.400	0.376	1.938	1.381	0.662	0.323	0.429	1.993
16	0.400	0.376	1.643	1.504	0.496	0.408	0.441	1.876
17	0.400	0.376	1.453	1.637	0.374	0.493	0.440	1.784

TABLA 8.6 (continuación)
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGÍA DE GIBBS EN EXCESO PARA DATOS DE GABALDON ET AL. A 450 mmHg

Exp.	P_1^{sat} (bar)	P_2^{sat} (bar)	γ_1	γ_2	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	g^E/RT	$g^E/(RTx_1x_2)$
18	0.399	0.375	1.315	1.808	0.274	0.592	0.429	1.717
19	0.404	0.379	1.206	2.000	0.187	0.693	0.398	1.637
20	0.402	0.377	1.166	2.206	0.154	0.791	0.384	1.664
21	0.420	0.394	1.091	2.390	0.087	0.871	0.318	1.530
22	0.436	0.408	1.056	2.602	0.055	0.956	0.263	1.481
23	0.460	0.429	1.035	2.832	0.035	1.041	0.204	1.457
24	0.496	0.460	1.019	3.100	0.019	1.131	0.133	1.443
25	0.542	0.501	1.017	3.273	0.017	1.186	0.069	1.615
26	0.585	0.539	1.003	3.836	0.003	1.344	0.015	1.703

Véase figura 8.6.

TABLA 8.7
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGÍA DE GIBBS EN EXCESO PARA DATOS EXPERIMENTALES A 500 mmHg

Exp.	P_1^{sat} (bar)	P_2^{sat} (bar)	γ_1	γ_2	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	g^E/RT	$g^E/(RTx_1x_2)$
1	0.512	0.475	13.770	1.013	2.622	0.013	0.087	3.156
2	0.501	0.465	11.129	0.992	2.410	-0.008	0.089	2.300
3	0.481	0.448	6.050	1.026	1.800	0.025	0.175	2.268
4	0.457	0.426	4.705	1.082	1.549	0.078	0.258	2.406
5	0.459	0.428	3.593	1.119	1.279	0.113	0.299	2.226
6	0.461	0.430	3.172	1.136	1.154	0.128	0.316	2.110
7	0.460	0.429	2.780	1.171	1.022	0.158	0.340	2.045
8	0.457	0.426	2.586	1.200	0.950	0.182	0.360	2.023
9	0.459	0.428	2.516	1.197	0.923	0.179	0.358	1.961
10	0.457	0.427	2.254	1.244	0.813	0.218	0.380	1.920
11	0.452	0.422	2.022	1.314	0.704	0.273	0.407	1.900
12	0.455	0.424	1.914	1.334	0.649	0.288	0.408	1.839
13	0.458	0.427	1.823	1.358	0.600	0.306	0.406	1.809
14	0.454	0.424	1.491	1.553	0.399	0.440	0.422	1.707
15	0.459	0.428	1.419	1.590	0.350	0.464	0.410	1.648
16	0.459	0.428	1.197	1.974	0.180	0.680	0.378	1.580
17	0.462	0.431	1.182	2.011	0.167	0.698	0.367	1.565
18	0.489	0.455	1.051	2.567	0.050	0.943	0.259	1.443
19	0.493	0.458	1.040	2.815	0.039	1.035	0.236	1.488
20	0.524	0.486	1.004	3.418	0.004	1.229	0.156	1.437
21	0.586	0.540	0.999	4.177	-0.001	1.429	0.069	1.483
22	0.609	0.560	1.000	5.464	0.000	1.698	0.040	1.734

Véase figura 8.7.

TABLA 8.8
COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y ENERGIA DE GIBBS EN EXCESO PARA DATOS DE GOELLES & STILL A 500 mmHg

Exp.	P_1^{sat} (bar)	P_2^{sat} (bar)	T_1	γ_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	g^E/RT	$g^E/(RTx_1x_2)$
1	0.592	0.545	20.672	0.987	3.029	-0.013	0.020	1.840
2	0.511	0.474	16.111	1.031	2.779	0.030	0.094	-4.169
3	0.507	0.470	10.001	0.977	2.303	-0.023	0.082	1.897
4	0.461	0.430	4.937	1.070	1.597	0.068	0.242	2.395
5	0.459	0.428	3.872	1.104	1.354	0.099	0.286	2.254
6	0.461	0.430	3.622	1.111	1.287	0.105	0.293	2.190
7	0.451	0.421	1.665	1.457	0.510	0.376	0.428	1.801
8	0.461	0.430	1.345	1.659	0.296	0.506	0.402	1.609
9	0.455	0.424	1.234	1.907	0.210	0.646	0.395	1.617
10	0.457	0.426	1.201	1.977	0.183	0.681	0.383	1.595
11	0.487	0.453	1.037	2.870	0.036	1.054	0.243	1.499
12	0.498	0.463	1.038	3.277	0.037	1.187	0.210	1.644
13	0.518	0.480	1.011	3.290	0.011	1.191	0.171	1.458
14	0.530	0.490	1.025	3.676	0.025	1.302	0.150	1.699
15	0.556	0.514	0.989	3.591	-0.011	1.278	0.105	1.285
16	0.561	0.518	1.014	3.882	0.014	1.356	0.105	1.658
17	0.575	0.530	1.009	3.948	0.009	1.373	0.087	1.616
18	0.589	0.542	0.999	3.985	-0.001	1.383	0.068	1.440
19	0.598	0.551	1.020	4.219	0.019	1.440	0.066	2.077
20	0.607	0.558	1.014	4.241	0.014	1.445	0.056	1.978

Véase figura 8.8.

8.3 Consistencia termodinámica

El complemento de este proyecto de investigación es la comprobación de la calidad de los datos encontrados en el laboratorio con el ebullicómetro descrito. Esto se logra mediante un análisis de consistencia termodinámica, haciendo uso de los métodos descritos en el capítulo IV. A modo de comparación, dichos métodos se aplicaron tanto a los dos juegos de valores de este trabajo como a los dos hallados en la literatura.

8.3.1 Correlación de la información experimental y publicada

Para estar en condiciones de emplear los métodos de consistencia ya explicados, se requiere para los cuatro conjuntos de datos, de lo siguiente:

- 1) Correlación de g^E/RT contra x_1 (modelo 4.3.15)
- 2) Correlación de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ contra x_1 (modelo 4.3.16)
- 3) Correlación de $T (\Delta T)$ contra x_1 (modelo 4.3.21 y 4.3.22)

Estas correlaciones se obtuvieron con la información de las tablas de los capítulos VII y VIII.

4) Correlación de h^E contra x_1 y T (modelo 4.3.19 y 4.3.20)

Los datos para obtener este modelo provinieron de Christensen et al. (1984).

8.3.1.a Correlación de g^E/RT contra x_1

Según se cita en Kojima et al. (1990), el número de constantes del modelo (4.3.15) debe ser de dos a cuatro para sistemas miscibles. Se ajustó lo reportado en las tablas 8.5 a 8.8 a un modelo con cuatro constantes, usando una rutina de mínimos cuadrados y se llegó a:

TABLA 8.9				
COEFICIENTES DEL MODELO DE g^E/RT (4.3.15)				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabalón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
B	1.70532	1.72566	1.63794	1.65206
C	-0.568296	-0.524175	-0.422087	-0.486886
D	0.407236	0.38499	0.408599	0.489848
E	-0.318105	-0.241067	-0.233296	-0.213999
D.A.P.	0.010	0.005	0.005	0.011
Desv. %	4.8	2.3	1.9	5.5

El D.A.P. es la desviación absoluta promedio del modelo con respecto a los números de partida. El último renglón corresponde al porcentaje de la D.A.P. contra el promedio de los valores absolutos de los datos correlacionados.

8.3.1.b Correlación de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ contra x_1

De acuerdo con Kojima et al. (1990), el número de constantes del modelo (4.3.16) debe ser de cuatro para sistemas miscibles. Empero, se observó una mejora considerable al emplear una constante más. Se recurrió a lo mostrado en las tablas 8.5 a 8.8 para obtener:

TABLA 8.10				
COEFICIENTES DEL MODELO DE $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ (4.3.16)				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabalón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
a	0.0173057	-0.000281196	0.00599618	-0.00486588
b	1.64501	1.66338	1.76869	1.72498
c	-0.559636	-0.537389	-0.367826	-0.425704
d	0.398233	0.469828	0.528477	0.559328
e	-0.363787	-0.340678	-0.248176	-0.435709
D.A.P.	0.038	0.044	0.042	0.028
Desv. %	2.9	3.1	4.2	2.1

8.3.1.c Correlación de T (ΔT) contra x_1

Se requieren los puntos de ebullición de los componentes puros a las presiones de trabajo para manipular la ecuación (4.3.22). A partir de las ecuaciones de Wagner (8.2.1) y (6.3.6) se determinaron:

TABLA 8.11 PUNTOS DE EBULLICIÓN DE LOS COMPONENTES PUROS (°C)		
	450 mmHg	500 mmHg
Propanol (T_{eb1})	83.81	86.37
Agua (T_{eb2})	-85.94	88.66

Enseguida se ajustó el modelo (4.3.21) y (4.3.22), de la información presentada en las tablas 7.4, 7.8, 8.1 y 8.2. Los perfiles de temperaturas de ebullición de los sistemas a 450 mmHg requirieron de seis constantes contra cuatro de los sistemas a 500 mmHg:

TABLA 8.12 COEFICIENTES DEL MODELO DE T (ΔT) (4.3.21) Y (4.3.22)				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
a'	-0.025455	-0.0236135	-0.0259302	-0.0247328
b'	-0.00601621	-0.000661077	-0.00758654	-0.00675923
c'	0.0239116	0.0138444	0.0211632	0.0191057
d'	-0.00409953	-0.0193627	0.00402583	0.00237091
e'	-0.00802886	0.00209159	-	-
f'	0.00277028	0.0143737	-	-
D.A.P. (°K)	0.40	0.16	0.28	0.33
Desv. %	0.11	0.04	0.08	0.09

8.3.1.d Correlación de h^E contra x_1 y T

En la publicación de Christensen et al. (1984), aparece información de entalpía de mezclado para el sistema propanol - agua a diferentes temperaturas, (desde 0 hasta 80°C) que cubre prácticamente todo el intervalo de composiciones. La labor de ajustar el modelo compuesto por las ecuaciones (4.3.19) y (4.3.20) a todos estos datos de manera satisfactoria, no fue posible. Por ello se decidió utilizar únicamente los valores para las tres temperaturas más cercanas a las condiciones de esta investigación (60, 75 y 80°C) y recurrir a dos constantes en (4.3.19). Adicionalmente resultó evidente que la dependencia de los parámetros de este modelo con la temperatura, no puede ser representada con (4.3.20); fue necesario adoptar un modelo polinomial de la siguiente forma:

$$k_i = \alpha_i + \beta_i T + \gamma_i T^2 \quad (8.3.1)$$

En conclusión se obtuvo lo siguiente:

TABLA 8.13					
COEFICIENTES DEL MODELO DE h° (4.3.19) Y (8.3.1)					
β_0	β_1	β_2	β_3	β_4	β_5
510666	-3011.56	4.46197	-561870	3313.06	-4.87111

La desviación absoluta promedio encontrada fue de 23 J/mol. En la figura 8.9 se presentan los valores reportados a 80, 75 y 60°C contra las predicciones del modelo.

8.3.1.e Ajuste a modelos de coeficientes de actividad

Con la finalidad de hacer más completos los resultados de este trabajo de investigación, se ajustó la información experimental recabada a los siguientes modelos de coeficientes de actividad (véase la tabla 3.1):

TABLA 8.14				
PARÁMETROS DE LOS MODELOS DE COEFICIENTES DE ACTIVIDAD				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
1.- Margules				
A ₁₂	2.41480	2.6011	2.24632	2.4876
A ₂₁	1.14659	0.9000	1.16305	1.3570
2.- Van Laar				
B ₁₂	2.79986	2.9373	2.45546	2.8662
B ₂₁	1.25369	1.1578	1.26388	1.3661
3.- Wilson				
λ_{12} (J/mol)	5377.58	4521.85	3375.25	4578.65
λ_{21} (J/mol)	5488.13	5442.05	5626.53	5862.29

Los parámetros de Gabaldón y Goelles provienen de sus respectivos trabajos.

8.3.2 Aplicación de los métodos de consistencia termodinámica

8.3.2.a Método de Herington

Para desarrollar esta prueba se hizo lo siguiente:

a) Utilizando el modelo (4.3.16), se resolvió la ecuación

$$\ln(\gamma_1/\gamma_2) = 0 \quad (8.4.1)$$

cuya raíz es x_1^* .

b) Se calcularon las áreas arriba (A) y abajo (B) del eje x_1 a través de las integrales:

$$A = \int_0^{x_1^*} \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 \quad (8.4.2)$$

$$B = - \int_{x_1^*}^1 \ln(\gamma_1 / \gamma_2) dx_1 \quad (8.4.3)$$

Ver figura 8.10 donde se ejemplifican estas definiciones.

c) Se determinaron D y J, para finalmente conocer su diferencia.

En la tabla siguiente se sumarán los resultados de este método para los cuatro sistemas analizados.

TABLA 8.15				
RESULTADOS DEL MÉTODO DE HERINGTON				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
x_1^*	0.402	0.397	0.431	0.410
A	0.433	0.430	0.451	0.439
B	0.416	0.430	0.445	0.444
T_{max} (°C)	85.94	85.99	88.66	88.66
T_{min} (°C)	74.26	74.35	77.18	77.10
D	0.020	0.000	0.007	0.006
J	0.050	0.050	0.049	0.050
D - J	-0.030	-0.050	-0.042	-0.044
RESULTADO	Consistente	Consistente	Consistente	Consistente

8.3.2.b Método de Kojima

8.3.2.b.i Prueba de punto

Para aplicar la ecuación (4.3.2), se calcularon sus diferentes términos de la siguiente forma:

- El primer término se obtuvo derivando el modelo de g^E/RT (4.3.15).
- El segundo término resultó del producto del modelo de h^E ((4.3.19) dividido por RT^2) y la derivada del modelo de T (4.3.22).
- El último término provino directamente de las tablas 8.5 a 8.8.

TABLA 8.16
5° PARA LA PRUEBA DE PUNTO DEL MÉTODO DE KOJIMA

Exp.	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
1	0.0178	-0.3380	-0.2660	-0.5273
2	-0.0827	-0.1355	-0.2109	-0.3629
3	0.0403	-0.1837	-0.0193	-0.1650
4	0.0037	-0.2063	-0.0480	0.0082
5	0.0480	-0.1058	-0.0294	0.0118
6	0.1192	-0.0650	-0.0428	0.0128
7	0.0093	-0.0385	-0.0470	-0.0728
8	-0.0553	-0.0017	-0.0645	-0.0216
9	-0.0044	0.0528	-0.0853	0.0332
10	0.0020	0.0901	-0.0787	0.0501
11	0.0183	0.0740	-0.0759	0.1396
12	-0.0516	0.0649	-0.0837	0.1209
13	-0.0290	0.0428	-0.0493	0.1068
14	-0.0297	0.0266	-0.0306	0.0735
15	-0.0796	0.0066	-0.0145	0.0559
16	-0.0640	0.0103	0.0405	0.0242
17	0.0644	0.0145	0.0260	-0.0002
18	-0.1108	0.0216	0.0375	-0.0110
19	-0.1470	0.0321	0.0472	-0.0499
20	-0.0435	0.0275	0.0943	-0.0575
21		0.0147	0.1354	
22		-0.0167	0.3519	
23		-0.0547		
24		-0.0808		
25		-0.1211		
26		0.0055		

Estos datos están plasmados en las figuras 8.11 a 8.14.

El cálculo de δ se efectuó de dos formas. El primero (δ_1) utilizó todos los valores de la tabla 8.16, mientras que para el segundo (δ_2) se eliminaron los comprendidos entre $x_1 = 0$ y $x_1 = 0.1$, e igualmente $x_1 = 0.9$ y $x_1 = 1$.

8.3.2.b.ii Prueba de área

Las integrales de la ecuación (4.3.4) se evaluaron empleando los modelos de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ (4.3.16) y h^E (4.3.19), aunque la segunda implica el siguiente arreglo:

$$\int_{T_{eb2}}^{T_{eb1}} \frac{h^E}{RT^2} dT = \int_0^1 \frac{h^E(x_1, T(x_1))}{RT(x_1)^2} dx_1 \quad (8.4.4)$$

donde $T(x_1)$ y $dT(x_1)/dx_1$ son, respectivamente, el modelo discutido en la sección 8.3.1.c y su derivada.

8.3.2.b.iii Prueba a dilución infinita

Las ecuaciones (4.3.11) y (4.3.12) exigen:

- Los límites de $g^E / (RTx_1x_2)$ se obtuvieron de (4.3.15) dividido por x_1x_2 y evaluando a $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$.
- El $\ln \gamma_1^\infty$ se halló de (4.3.16) evaluada a $x_1 = 0$.
- El $\ln \gamma_2^\infty$ se calculó multiplicando por -1 el resultado de la evaluación de (4.3.16) a $x_1 = 1$.

La tabla 8.17 reúne los resultados parciales y finales de este método.

TABLA 8.17				
RESULTADOS DEL MÉTODO DE KOJIMA				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
δ_1	5.1	7.0	8.5	9.5
RESULTADO	Inconsistente	Inconsistente	Inconsistente	Inconsistente
δ_2	3.7	3.9	5.3	5.8
RESULTADO	Consistente	Consistente	Inconsistente	Inconsistente
$\int_0^1 \ln(\gamma_1/\gamma_2) dx_1$	0.0173	-0.0003	0.0060	-0.0049
$\int_{Teb2}^{Teb1} h^E/RT^2 dT$	0.0034	0.0029	0.0025	0.0027
A^*	0.0139	-0.0032	0.0035	-0.0076
A	1.4	0.3	0.4	0.8
RESULTADO	Consistente	Consistente	Consistente	Consistente
$\lim_{x_1 \rightarrow 0} g^E / (RTx_1x_2)$	2.999	2.876	2.702	2.650
$\lim_{x_2 \rightarrow 0} g^E / (RTx_1x_2)$	1.226	1.345	1.391	1.634
$\ln \gamma_1^\infty$	2.984	3.011	2.919	3.141
$\ln \gamma_2^\infty$	1.103	1.255	1.675	1.428
I_1^*	0.005	-0.045	-0.074	-0.156
I_2^*	0.112	0.072	-0.170	0.144
I_1	0.5	4.5	7.4	15.6
I_2	11.2	7.2	17.0	14.4
RESULTADO	Consistente	Consistente	Consistente	Consistente

8.3.3 Método de Wisniak

El desarrollo de este método implica el conocimiento de las entropías de vaporización de los componentes puros a las presiones de operación. Se investigaron las entalpías de vaporización y se empleó la ecuación (4.4.6) para

encontrar aquéllas. Las correspondientes al propanol, se extrajeron de Gallant (1966) y Yaws & Hopper (1976), hallándose una excelente concordancia con la estimación hecha a través de la ecuación de Vetere (Tamir et al., 1983). En lo referente al agua, las entalpías se leyeron de lo referido en Steam Tables (Perry, 1992).

TABLA 8.18 ENTALPIAS Y ENTROPIAS DE VAPORIZACIÓN DE LOS COMPONENTES PUROS (J/mol Y J/mol*K)		
	450 mmHg	500 mmHg
Propanol (Δh_v°)	43998	43746
Agua (Δh_v°)	41316	41201
Propanol (Δs_v°)	123.26	121.68
Agua (Δs_v°)	115.06	113.87

Las ecuaciones (4.4.17) y (4.4.18) incluyen además los siguientes elementos:

a) Los puntos de ebullición de los componentes puros son los que aparecen en la tabla 8.11.

b) Las temperaturas de ebullición de las mezclas provienen de las tablas 7.4, 7.8, 8.1 y 8.2.

c) Las energías de Gibbs en exceso fueron extraídas de las tablas 8.5 a 8.8 (multiplicando por RT).

En la tabla que se muestra a continuación se colocan los valores calculados de L_i y W_i para los diversos experimentos de los cuatro sistemas.

TABLA 8.19 L_i Y W_i PARA LA PRUEBA DE PUNTO DEL MÉTODO DE WISNIAK								
Exp.	Este trabajo 450 mmHg		Gabalón et al. 450 mmHg		Este trabajo 500 mmHg		Goelles & Still 500 mmHg	
	L_i	W_i	L_i	W_i	L_i	W_i	L_i	W_i
1	1.65	1.67	1.07	1.08	8.53	8.67	5.13	5.21
2	5.70	5.78	1.78	1.80	9.02	9.16	8.60	8.74
3	7.40	7.50	3.01	3.05	9.84	10.00	8.75	8.89
4	8.53	8.65	4.63	4.69	10.97	11.15	10.78	10.96
5	9.59	9.74	6.27	6.35	10.75	10.92	10.80	10.97
6	10.58	10.74	8.09	8.21	10.61	10.78	10.68	10.84
7	10.81	10.96	9.08	9.21	10.57	10.73	10.63	10.79
8	10.92	11.07	9.98	10.13	10.70	10.86	9.89	10.02
9	10.80	10.94	10.41	10.57	10.58	10.74	10.01	10.14
10	10.44	10.57	10.57	10.72	10.57	10.73	9.85	9.98
11	9.83	9.95	10.65	10.81	10.73	10.90	7.91	7.99
12	8.52	8.60	10.80	10.96	10.57	10.73	7.29	7.36

TABLA 8.19 (continuación)								
L y W _i PARA LA PRUEBA DE PUNTO DEL MÉTODO DE WISNIAK								
Exp.	Este trabajo 450 mmHg		Gabaldón et al. 450 mmHg		Este trabajo 500 mmHg		Goelies & Still 500 mmHg	
	L _i	W _i	L _i	W _i	L _i	W _i	L _i	W _i
13	7.19	7.25	10.83	10.99	10.39	10.55	6.36	6.42
14	7.55	7.62	10.79	10.94	10.33	10.47	5.73	5.78
15	6.67	6.72	10.84	10.99	10.05	10.19	4.56	4.60
16	5.79	5.83	10.72	10.86	9.71	9.84	4.32	4.35
17	5.59	5.63	10.59	10.73	9.53	9.65	3.69	3.72
18	3.66	3.68	10.46	10.59	7.91	7.99	3.13	3.15
19	2.19	2.19	10.07	10.19	7.62	7.69	2.69	2.71
20	1.10	1.10	10.07	10.18	6.03	6.08	2.33	2.35
21			8.93	9.02	3.24	3.26		
22			7.92	7.99	2.23	2.24		
23			6.60	6.65				
24			4.73	4.75				
25			2.52	2.53				
26			0.63	0.63				

En las figuras 8.15 y 8.16 se grafican los valores de esta tabla para los sistemas experimentales a 450 y 500 mmHg. Las integrales L y W ((4.4.20) y (4.4.21)) se efectuaron numéricamente, con fundamento en los valores de la tabla 8.19. Finalmente se evaluó D.

TABLA 8.20				
RESULTADOS DEL MÉTODO DE WISNIAK				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelies & Still 500 mmHg
L	8.717	8.813	8.804	8.826
W	8.823	8.920	8.922	8.945
D	0.606	0.607	0.669	0.670
RESULTADO	Consistente	Consistente	Consistente	Consistente

FIGURA 8.1 DIAGRAMAS T- x1 - y1 PARA LOS SISTEMAS A 450 mmHg

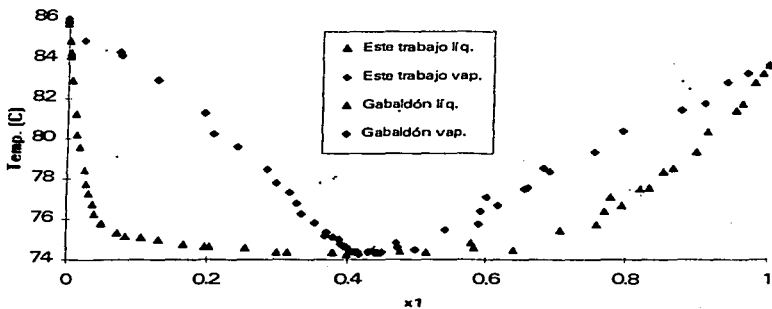


FIGURA 8.2 DIAGRAMAS x1 - y1 PARA LOS SISTEMAS A 450 mmHg

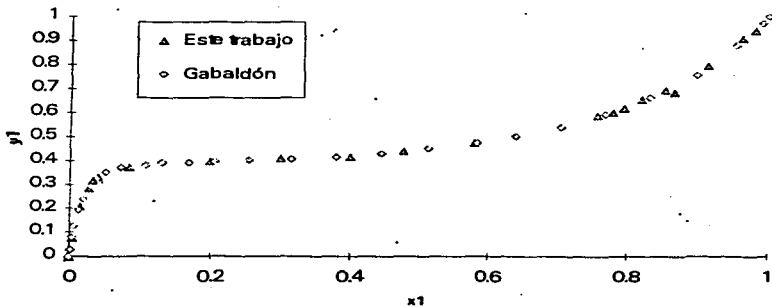


FIGURA 8.3 DIAGRAMAS T- x1 - y1 PARA LOS SISTEMAS A 500 mmHg

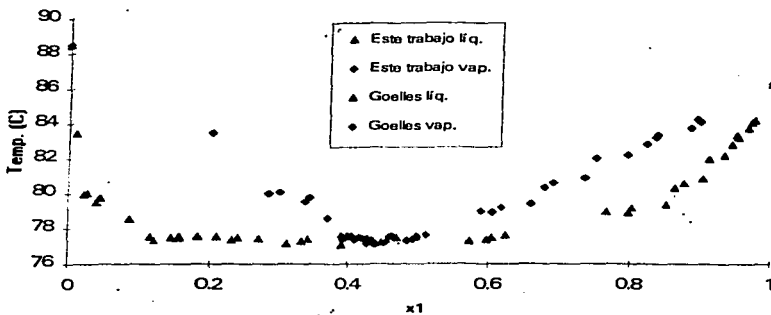
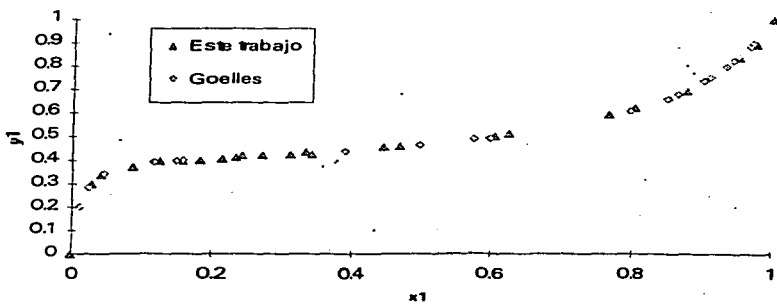


FIGURA 8.4 DIAGRAMAS x1 - y1 PARA LOS SISTEMAS A 500 mmHg



61-2

FIGURA 8.5 FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA
EXPERIMENTAL A 450 mmHg

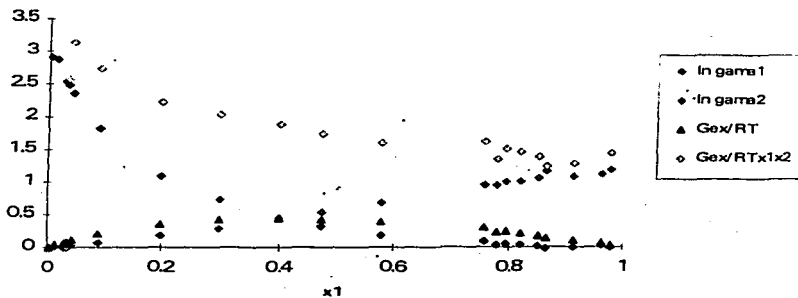


FIGURA 8.6 FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA DE
GABALDON A 450 mmHg

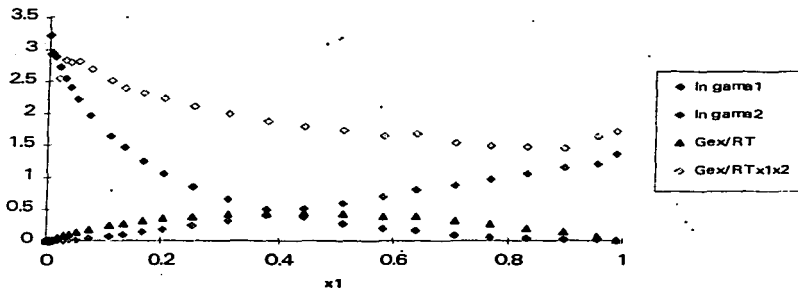


FIGURA 8.7 FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA
EXPERIMENTAL A 500 mmHg

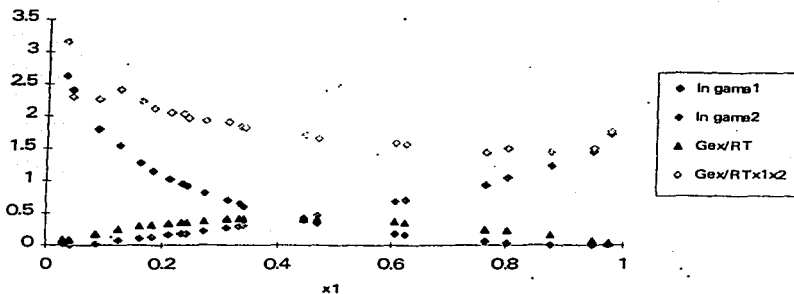


FIGURA 8.8 FUNCIONES TERMODINAMICAS DEL SISTEMA DE
GOELLES A 500 mmHg

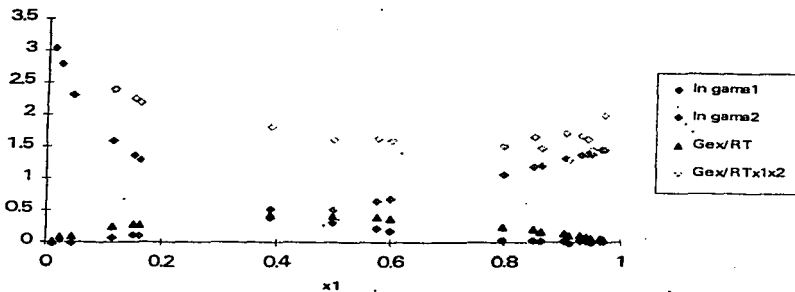


FIGURA B.9 MODELO DE ENTALPIA EN EXCESO PARA EL SISTEMA PROPANOL - AGUA A DIVERSAS TEMPERATURAS (4.3.19) Y (8.3.1)

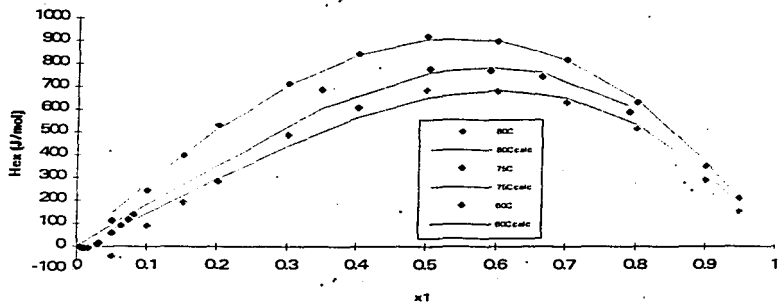
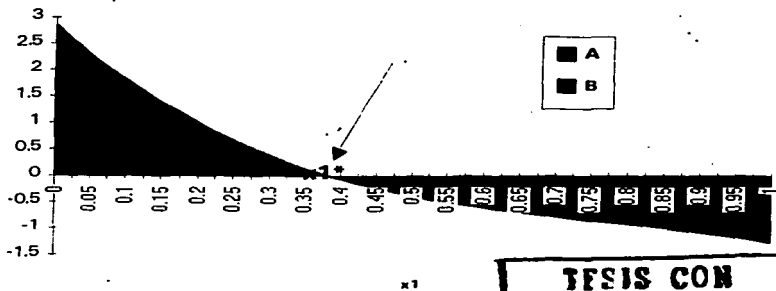


FIGURA B.10 $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ PARA SISTEMA EXPERIMENTAL A 450 mmHg (METODO DE HERINGTON)



TESIS CON FALLA DE ORIGEN

FIGURA 8.11 delta* PARA SISTEMA EXPERIMENTAL A 450 mmHg

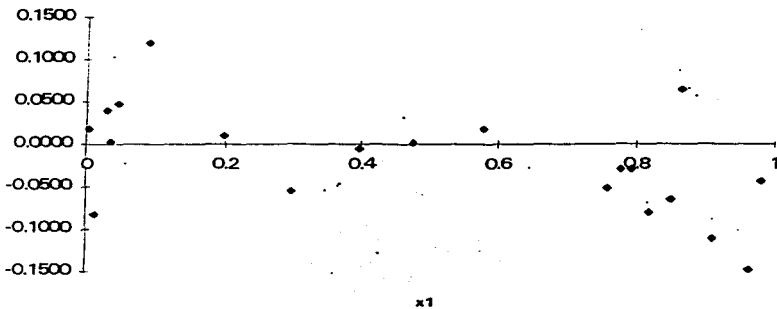


FIGURA 8.12 delta* PARA SISTEMA DE GABALDON A 450 mmHg

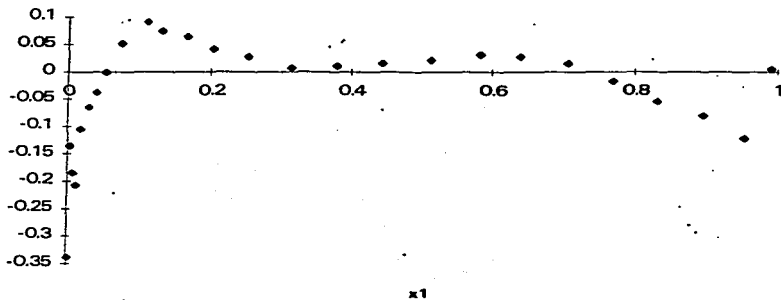
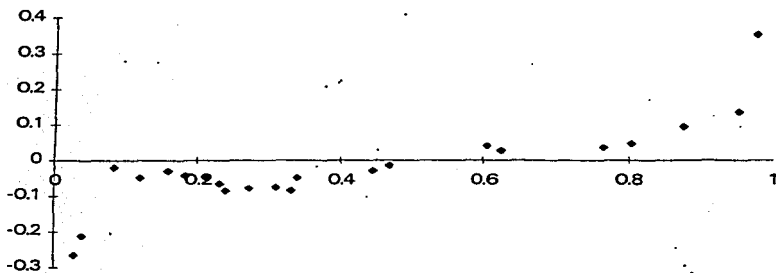
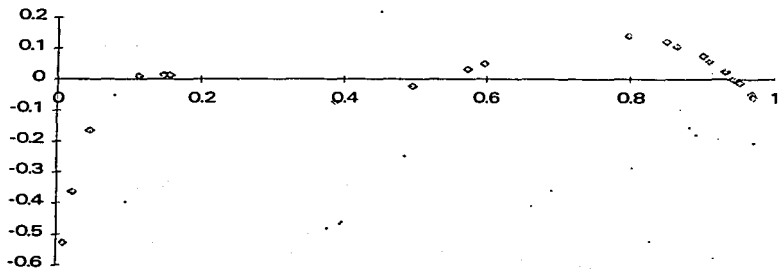


FIGURA 8.13 delta* PARA SISTEMA EXPERIMENTAL A 500 mmHg



x1

FIGURA 8.14 delta* PARA SISTEMA DE GOELLES A 500 mmHg



x1

FIGURA 8.15 LI Y WI PARA SISTEMA EXPERIMENTAL A 450 mmHg

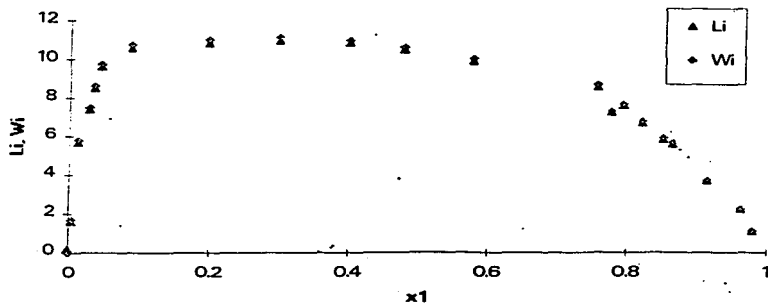
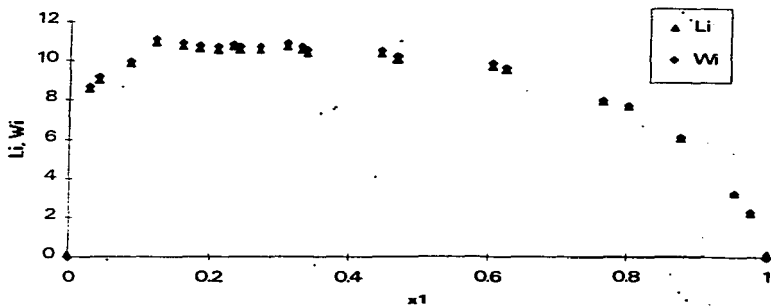


FIGURA 8.16 LI Y WI PARA SISTEMA EXPERIMENTAL A 500 mmHg



CAPÍTULO NOVENO

“DISCUSIÓN DE RESULTADOS”

9.1 Generalidades

Cuando se habla de una tesis experimental, de inmediato se evocan interminables horas de trabajo en el laboratorio. Y efectivamente, se requirió de mucho tiempo, paciencia e ingenio para obtener el diseño y equipo finales. No obstante, otra buena parte de la labor, que se haya plasmada en los primeros capítulos de este informe, implicó la comprensión de la teoría que sustenta la experimentación. El único camino para alcanzar resultados satisfactorios es mantener el balance entre teoría y práctica.

La experiencia de trabajar con la termodinámica es muy similar a querer preparar un suculento guiso en una cocina bien surtida. Del mismo modo como siempre están disponibles las tres carnes básicas, que combinadas con un puñado de ingredientes y una buena receta de la abuela, pueden producir los más diversos y exquisitos manjares (sin olvidar el tan esencial sazón de quien cocina); aquí lo único que se requiere, son sus leyes, sazonadas con algunas definiciones inteligentes y el celoso apego a las matemáticas. Esto fue expresado más formalmente en la profética declaración de Einstein:

“Una teoría es más impresionante cuanto más grande sea la simplicidad de sus premisas, cuantas más clases de cosas relacione y cuanto más abarque su área de aplicación. Es por eso que la termodinámica dejó en mí una impresión tan profunda. Es la única teoría física de contenido universal respecto de la cual estoy convencido de que, dentro del marco de aplicabilidad de sus conceptos básicos, nunca será desplazada”.

Esta hermosa sencillez de la termodinámica se hizo patente en los primeros capítulos, donde a partir de la ecuación fundamental y algunas definiciones, como sólidos cimientos, se dedujeron paulatinamente todas las expresiones necesarias, mediante el empleo de las ya encontradas, hasta conformar la construcción completa.

La selección del sistema binario propanol - agua se sustentó en que presenta dificultades interesantes. Además de que la diferencia de los puntos de ebullición de ambos compuestos es pequeña (aproximadamente 2°C a las presiones de interés), lo cual exige una mayor resolución en las determinaciones, se manifiesta el fenómeno de la azeotropía.

En las figuras 7.1 y 7.3 puede verse que los diagramas $T - x_1 - y_1$ del sistema propanol - agua son bastante diferentes a la típica “hoja de árbol” de los sistemas ideales o cercanos a la ley de Raoult. Esto resalta el comportamiento claramente no ideal del mismo, y delata la presencia de azeótropos de temperatura de ebullición mínima. Adicionalmente, las curvas $x_1 - y_1$ (figuras 7.2 y 7.4) cruzan la línea de 45° y tienen un punto de inflexión en dicho cruce. Las

anteriores son características de los sistemas con desviaciones positivas de la idealidad. En éstos, las fuerzas intermoleculares entre las moléculas semejantes son mayores que entre las moléculas diferentes.

Las coordenadas de los puntos azeotrópicos encontrados a las diferentes presiones son:

TABLA 9.1 PUNTOS AZEOTRÓPICOS				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
T(°C)	74.25	74.37	77.27	77.10
x_1	0.42	0.42	0.45	0.44

La variación en la presión tiene escaso efecto en la ubicación del azeótropo, como lo refieren Gabaldón et al. (1996); aunque como es natural, la temperatura sí sufre modificación.

En las figuras 8.1 a 8.4 se corrobora la similitud de los valores experimentales encontrados, con los publicados por Gabaldón (1996) y Goelles (1979). Esto será aún más evidente, al analizar los resultados de la aplicación de los métodos de consistencia termodinámica.

A pesar de la naturaleza polar de ambos componentes de la mezcla, se demostró con los cálculos resumidos en las tablas 8.3 y 8.4, que la fase vapor se comporta casi idealmente. Ello es causado por las presiones de trabajo relativamente bajas.

Las figuras 8.5 a 8.8 muestran las cuatro funciones termodinámicas ($\ln \gamma_1$, $\ln \gamma_2$, g^E/RT y $g^E/(RTx_1x_2)$) que se determinaron para la fase líquida, a partir de los datos experimentales.

Primeramente se observa la forma de cúpula de una g^E/RT siempre positiva (desviación positiva de la idealidad), que se anula en los extremos según (3.1.2).

Asimismo, $\ln \gamma_i \geq 0$ (si se elimina el error experimental) en todo el intervalo de composición; signo distintivo de los sistemas con desviaciones positivas de la idealidad. Estas curvas tienden a cero con pendiente nula cuando x_i tiende a uno, en concordancia con la ecuación (3.2.5) y un arreglo de la ecuación de Gibbs - Duhem (2.4.7), donde se completan las diferenciales como derivadas con respecto a x_i , $m = g^E/RT$, $m_i = \ln \gamma_i$, y la derivada $(\partial m/\partial T)_{P,x_i} = -s^E$ se anula; mientras en su otro extremo, coinciden con el límite de $g^E/(RTx_1x_2)$, como lo exigen 4.3.9 y 4.3.10.

Es notorio que la función $g^E/(RTx_1x_2)$ exhibe para la mayoría de los sistemas una variación considerable cerca de los extremos de composición. La causa de ello, es que aun errores insignificantes se magnifican en dichas zonas, porque el denominador asume valores muy pequeños.

En la realización de las correlaciones de la sección 8.3.1 se escogió el número de constantes donde la variación del error dejara de ser significativa. Sólo en el caso del modelo de la energía de Gibbs pudo seguirse la

recomendación de Kojima (1990) en cuanto al número de constantes. Los demás ajustes implicaron un número mayor al sugerido.

Si se examina el comportamiento de la entalpía en exceso al variar la temperatura, se observa que a 80°C esta función es siempre positiva. Conforme se reduce la temperatura a fracciones mol de propanol cercanas a cero (aun a 75°C), la entalpía en exceso comienza progresivamente a hacerse negativa. Por esto, el modelamiento del espectro completo de temperaturas resultó difícil y se prefirió tener un mejor ajuste para las temperaturas más cercanas a las de la experimentación (60 - 80°C).

9.2 Métodos de consistencia termodinámica

9.2.1 Método de Herington

Los valores de la tabla 8.15, para los cuatro sistemas son bastantes similares. El indicador D - J es negativo en todos los casos, lo cual según el criterio de este método indica consistencia.

Es interesante comparar las ecuaciones (4.2.10) y (4.2.13). De acuerdo con esto:

$$J \approx \frac{\int_{T_{eb2}}^{T_{eb1}} \frac{h^E}{RT^2} dT}{A + B} \quad (9.2.1)$$

TABLA 9.2 COMPARACIÓN ENTRE EL MÉTODO DE HERINGTON Y EL DE ÁREA				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
J (4.2.12)	0.050	0.050	0.049	0.050
J (9.2.1)	0.004	0.003	0.003	0.003

Hay al menos un orden de magnitud de diferencia en la estimación de Herington. El criterio de esta prueba, sólo requiere que se cumpla $D - J < 0.1$, sin importar que la diferencia tenga un valor negativo grande. Esto contrasta visiblemente con el criterio de la prueba de área de Kojima (4.3.4), (4.3.5) y tabla 4.1.

9.2.2 Método de Kojima

9.2.2.a Prueba de punto

Las figuras 8.11 a 8.14 muestran que los errores aumentan, en todos los casos, en los extremos de composición. Esto también se evidencia en los

valores de δ_1 y δ_2 de la tabla 8.17. Estrictamente los cuatro sistemas son inconsistentes.

Vale la pena hacer un análisis más detallado de la ecuación (4.3.2). En el miembro derecho de dicha ecuación aparecen tres términos. En las figuras 9.1 y 9.2 se realiza la comparación de la contribución de cada uno de ellos para el cálculo de los δ^* de los sistemas experimentales. Es claro que los términos preponderantes son el primero y el tercero; el correspondiente a la entalpía en exceso sólo figura alrededor de $x_1 = 0.5$ (en el sistema a 450 mmHg) donde la energía de Gibbs en exceso alcanza su máximo y su derivada se anula.

Una alternativa interesante, para hacer esta prueba más objetiva, es usar los modelos (4.3.15) y (4.3.16) en la ecuación (4.3.2), y efectuar el análisis sobre todo el intervalo de composición, a través de la siguiente expresión:

$$\delta' = 100 \left\{ \left| \int_0^{x_1^*} \delta^* dx_1 \right| + \sum_{i=1}^{nr-1} \left| \int_{x_1^i}^{x_1^{i+1}} \delta^* dx_1 \right| + \left| \int_{x_1^{nr}}^1 \delta^* dx_1 \right| \right\} \quad (9.2.2)$$

donde las x_1^* , son las nr raíces de la ecuación $\delta^*(x_1) = 0$.

Esta ecuación es análoga a (4.3.3), con la ventaja de que considera el infinito número de puntos existentes en todo el intervalo de composición, mediante los modelos ajustados a la información experimental. Además, al calificar la tendencia de los datos, más que a los datos mismos, es una prueba más representativa, ya que la valía de cualesquiera resultados reportados radica en la posibilidad de ajustarlos a modelos con fines de predicción.

Si se aplica esta variación de la prueba a los diferentes conjuntos de datos se obtiene δ' :

TABLA 9.3				
RESULTADOS DE LA PRUEBA DE PUNTO MODIFICADA DEL MÉTODO DE KOJIMA				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
δ_1	5.1	7.0	8.5	9.5
RESULTADO	Inconsistente	Inconsistente	Inconsistente	Inconsistente
δ_2	3.7	3.9	5.3	5.8
RESULTADO	Consistente	Consistente	Inconsistente	Inconsistente
δ'	3.0	3.8	7.6	7.6
RESULTADO	Consistente	Consistente	Inconsistente	Inconsistente

En la figura 9.3 se observa la curva de los δ^* definidos por los modelos, junto con los expuestos en la tabla 8.16, para el sistema experimental a 500 mmHg. De los cuatro sistemas, los desarrollados a 500 mmHg son inconsistentes por los tres cálculos; sin embargo, los datos a 450 mmHg arrojan resultados contradictorios. Lo único que puede afirmarse en este punto es que esta prueba es muy sensible a pequeños errores, sobre todo en la región

cercana a los extremos de composición. Más adelante, cuando se revise el método de punto de Wisniak, se verá que estas inconsistencias son discutibles.

9.2.2.b Prueba de área

En la ecuación (4.3.4) intervienen tres actores, las integrales A y B, calculadas para el método de Herington y la integral donde participa la entalpía en exceso. Los valores de aquéllas comparadas con ésta última son dos órdenes de magnitud mayores. Esto implica que para el sistema considerado, la corrección dada por la entalpía de mezclado, puede ser despreciada. De acuerdo a esta prueba, los cuatro conjuntos de puntos son consistentes.

9.2.2.c Prueba a dilución infinita

En la figura 9.4 se presenta un ejemplo de las extrapolaciones hechas para obtener los límites y los logaritmos de los coeficientes de actividad a dilución infinita de la tabla 8.17. Todos los conjuntos son consistentes.

9.2.3 Método de Wisniak

Por tratarse de un sistema con desviaciones positivas de la idealidad los valores de L_i y W_i son positivos (véanse las figuras 8.15 y 8.16). Los valores de D muestran que los cuatro sistemas son consistentes, de acuerdo a este método. También se presentan las figuras 9.5 a 9.8, donde se hace un análisis punto a punto, comparando los valores L_i y W_i , en cada caso, a través de su cociente (L_i / W_i). Se observa que dicho cociente se aparta ligeramente de la unidad, y por tanto, los datos son consistentes.

9.2.4 Resultado final

A continuación se presenta un resumen de los resultados de las diferentes pruebas.

TABLA 9.4				
RESUMEN DE RESULTADOS DE MÉTODOS DE CONSISTENCIA TERMODINÁMICA				
	Este trabajo 450 mmHg	Gabaldón et al. 450 mmHg	Este trabajo 500 mmHg	Goelles & Still 500 mmHg
Herington (área)	✓	✓	✓	✓
Kojima (punto)	x	x	x	x
Kojima (área)	✓	✓	✓	✓
Kojima (dil. inf.)	✓	✓	✓	✓
Wisniak (punto)	✓	✓	✓	✓
Wisniak (área)	✓	✓	✓	✓

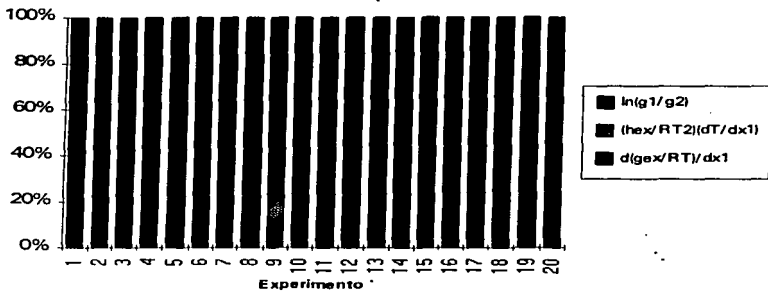
Cinco de las seis pruebas son satisfactorias. Las pruebas de área y la dilución infinita son unánimes. En cuanto a las pruebas de punto, la de Wisniak se opone

a la de Kojima. No obstante, ésta última, como ya se ha discutido, presenta una excesiva sensibilidad en los extremos de composición (que puede eliminarse un poco con la modificación propuesta), lo que le confiere un voto de confianza a la prueba de Wisniak. Por lo tanto, se concluye que los conjuntos de datos experimentales son consistentes. Para reforzar este juicio, es necesario remarcar la semejanza de los valores encontrados con los provenientes de la literatura, y apuntar que en la publicación de Gabaldón se reportan tres pruebas de consistencia: Van Ness - Byer - Gibbs (punto), Kojima (dilución infinita) y Wisniak (área); todas ellas con resultados positivos. Igualmente en el DECHEMA, donde aparece la información de Goelles, se califican sus datos como consistentes por dos métodos.

Finalmente, los métodos de consistencia conceden el éxito. Queda probado que el equipo construido es capaz de proporcionar información de equilibrio líquido - vapor de excelente calidad.

Si este trabajo consigue hacer una mínima aportación a la genealogía de los ebullicómetros, todo el esfuerzo habrá sido bien recompensado.

**FIGURA 9.1 CONTRIBUCION DE LOS TERMINOS DE LA EC. 4.3.2
PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL A 450 mmHg**



**FIGURA 9.2 CONTRIBUCION DE LOS TERMINOS DE LA EC. 4.3.2
PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL A 500 mmHg**

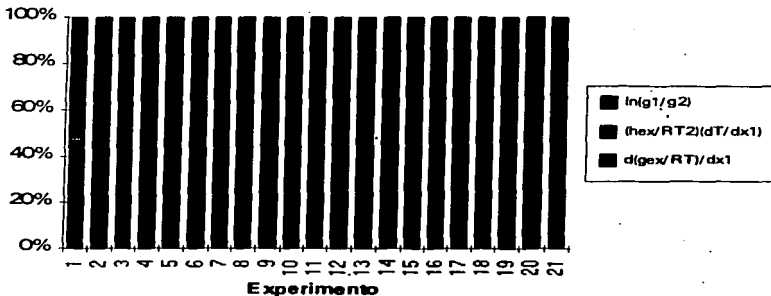


FIGURA 9.3 MODELO PARA DELTAS* COMPUESTO POR LAS
CORRELACIONES DE LA SECCION 8.3.1 Y LA EC. 4.3.2 PARA
SISTEMA EXPERIMENTAL A 600 mmHg

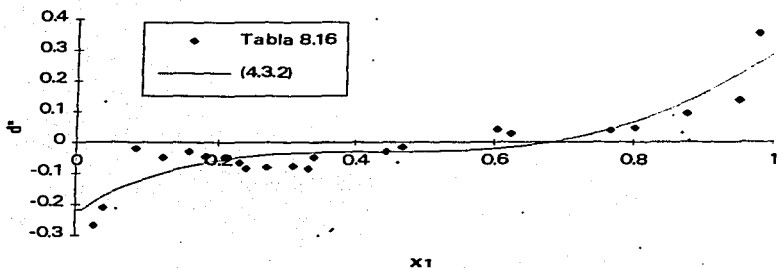


FIGURA 9.4 EXTRAPOLACIONES PARA EL METODO DE DILUCION
INFINITA DE KOJIMA PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL A 450 mmHg

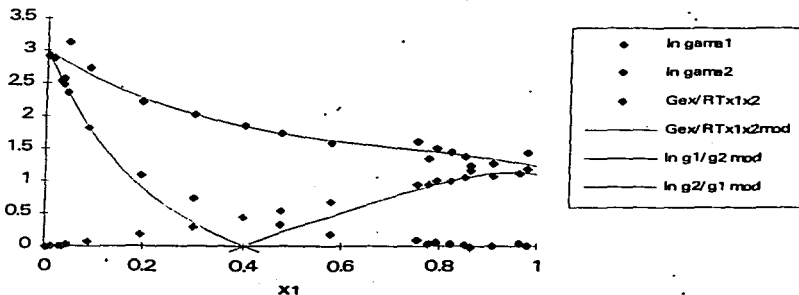


FIGURA 9.5 PRUEBA DE PUNTO DE WISNIAK PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL A 450 mmHg

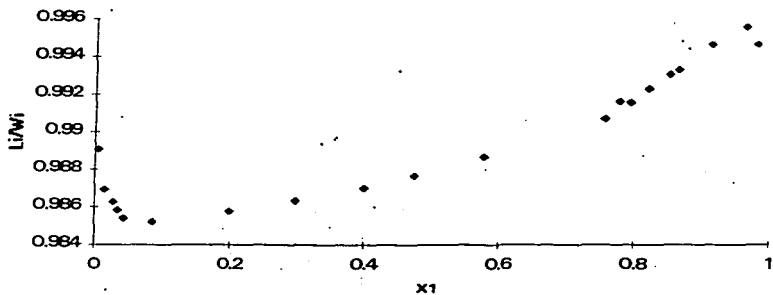


FIGURA 9.6 PRUEBA DE PUNTO DE WISNIAK PARA EL SISTEMA DE GABALDON A 450 mmHg

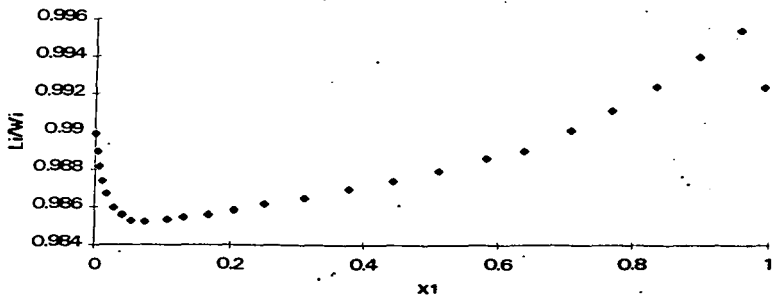


FIGURA 9.7 PRUEBA DE PUNTO DE WISNIAK PARA EL SISTEMA EXPERIMENTAL A 500 mmHg

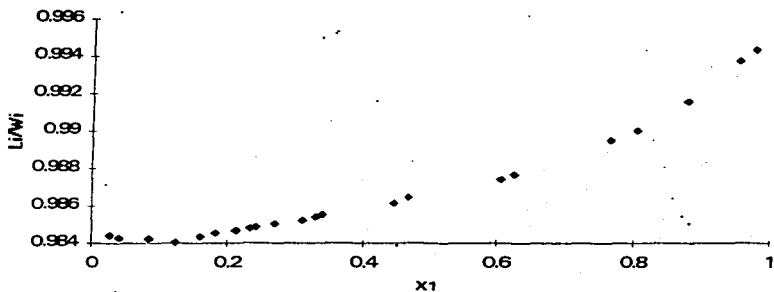
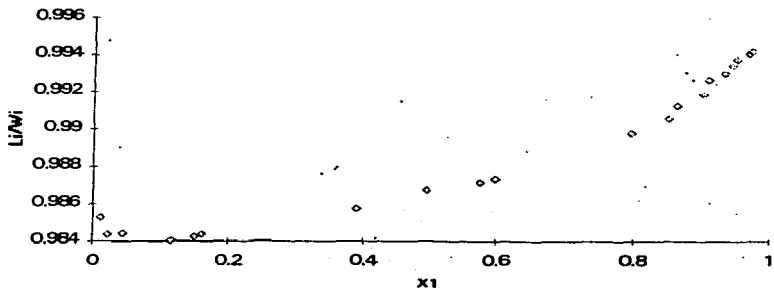


FIGURA 9.8 PRUEBA DE PUNTO DE WISNIAK PARA EL SISTEMA DE GOELLES A 500 mmHg



67-4

CONCLUSIONES

- Los datos de equilibrio líquido - vapor isobárico obtenidos a 450 mmHg para el sistema binario 1-propanol (1) / agua (2) son congruentes con lo publicado para este mismo sistema por Gabaldón et al. (1996).
- Los datos de equilibrio líquido - vapor isobárico obtenidos a 500 mmHg para el sistema binario 1-propanol (1) / agua (2) son afines con lo publicado para este mismo sistema por Goelles & Still (1979).
- Los dos juegos de datos experimentales y los dos publicados son termodinámicamente consistentes.
- El ebulómetro que se mejoró y construyó, es fácil de operar y proporciona datos de equilibrio líquido - vapor de buena calidad.

SUGERENCIAS

- Experimentar con el equipo en un intervalo más amplio de presiones.
- Emplear componentes con una diferencia de puntos de ebullición más grande.
- Trabajar con sistemas de más de dos componentes.
- Utilizar la prueba de punto de Kojima modificada, por ser más representativa del conjunto de datos.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

REFERENCIAS

1) Libros

- Christensen, C. et al., "Heats of Mixing, Data Collection, Binary Systems", Chemistry Data Series, DECHEMA, vol. III, Part 1, Frankfurt/Main (1984).
- Gmehling, J., & U. Onken, "Vapor - Liquid Equilibrium Data Collection", DECHEMA Chemistry Data Series, Vol. 1, DECHEMA (1977).
- Hála, E. et al., "Vapour - Liquid Equilibrium", Pergamon Press, 2nd edition, England (1967).
- Huang, F.F., "Ingeniería Termodinámica (fundamento y aplicación)", C.E.C.S.A., 2da edición, E.U.A. (1988).
- Malesiński, W., "Azeotropy", Interscience Publishers, London (1965).
- Perry, R.H., "Manual del Ingeniero Químico", McGraw Hill, 6ta edición, E.U.A. (1984).
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M. & Poling, B.E., "The Properties of Gases and Liquids", McGraw Hill, 4th edition, U.S.A. (1986).
- Smith, B.D., & R. Srivastava, "Thermodynamic Data for Pure Compounds, Part B - Halogenated Hydrocarbons and Alcohols", Elsevier, U.S.A. (1986).
- Smith, J.M., & H.C. Van Ness, "Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química", McGraw Hill, 4ta edición, E.U.A. (1987).
- Tamir, A., Tamir, E., & Stephan, K., "Heats of Phase Change of Pure Components and Mixtures (a literature guide)", Elsevier, Netherlands (1983).
- Walas, S.M., "Phase Equilibria in Chemical Engineering", Butterworth Publishers, U.S.A. (1985).

2) Artículos

- Gabaldón, C., et al., "Isobaric Vapor - Liquid Equilibria of the Water + 1 - Propanol System at 30, 60 and 100 kPa", J. Chem. Eng. Data, 41, 1176 (1996).
- Gallant, R.W., "Physical Properties of Hydrocarbons (Part 8 - Primary Alcohols)", Hyd. Proc., 45, 171 (1966).
- Gilmont, R., & Othmer, D.F., "Automatic Pressure - Regulating Manometer", Ind. Eng. Chem., 15, 641 (1943).
- Goellés, F., & Still, F., Monatsh. Chem. 110, 177 (1979).
- Herington, E.F.G., "Tests for the Consistency of the Experimental Isobaric Vapour - Liquid Equilibrium Data", J. Inst. Pet., 37, 457 (1951).
- Kojima, K., et al., "Thermodynamic Consistency Test of Vapor - Liquid Equilibrium Data", Fluid Phase Equilibria, 56, 269 (1990).

- Redlich, O., & Kister, A.T., "Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solutions", *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 (1948).
- Rogers, J.W. et al., "An Improved Apparatus for Determining Vapor - Liquid Equilibrium", *J.Chem.Ed.*, Oct. 1947, pp. 491.
- Stryjek, R., & Vera, J.H., "PRSV - An Improved Peng - Robinson Equation of State with New Mixing Rules for Strongly Nonideal Mixtures", *Can. J. Chem. Eng.*, 64, 334 (1986).
- Wisniak, J., "A New Test for the Thermodynamic Consistency of Vapor - Liquid Equilibrium", *Ind. Eng. Chem. Res.*, 32, 1531 (1993).
- Wisniak, J., & Tamir, A., "Correlation of the Boiling Points of Mixtures", *Chem. Eng. Sci.*, 31, 631 (1976).
- Yaws, C.L., & Hopper, J.R., "Methanol, ethanol, propanol, and butanol", *Chem. Eng.*, 123 (1976).