

# UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA



SISTEMA LIQUIDO-LIQUIDO TERBUTANOL-AGUA-  
HIDROXIDO DE SODIO

**T E S I S**  
Que para obtener el título de:

INGENIERO

QUIMICO

P r e s e n t a

**Jose Luis Zepeda P**

México, D.F.

1977



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.

LAB Tesis 1977  
NDO M- [REDACTED]  
FECHA \_\_\_\_\_  
PREC \_\_\_\_\_  
s \_\_\_\_\_

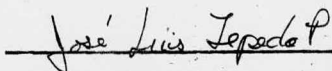
410



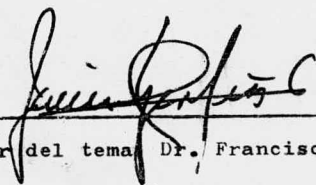
PRESIDENTE	<u>FRANCISCO JAVIER GARFIAS AYALA.</u>
VOCAL	<u>MAGDALENA RIUS DE LA POLA.</u>
SECRETARIO	<u>ANTONIO REYES CHUMACERO.</u>
1er. SUPLENTE	<u>ANDONI GARRITZ RUIZ.</u>
2do. SUPLENTE	<u>FRANCISCO LOZANO.</u>

Sitio donde se desarrolló el tema:

DIVISION DE ESTUDIOS SUPERIORES,  
FACULTAD DE QUIMICA,  
U. N. A. M.



Sustentante: José Luis Zepeda Peña.



Asesor del tema Dr. Francisco Javier Garfias A.

A DIOS:  
Por la vida, la felicidad, el  
amor y la sabiduría.

A MI PADRE:

Por sus sabios consejos y su gran apoyo,

A MI MADRE:

Por su comprensión y su  
dulzura,

A AMBOS: Por la gran dedicación, esfuerzo y empeño que  
pusieron para enseñarme a caminar sobre la ve  
reda de la vida, pero sobretodo por haber de-  
ramado sobre mí tan desinteresado amor.

A MI HERMANO MAYOR Y SU ESPOSA:  
Por ser un gran ejemplo.

A MI HERMANO MENOR:  
Por ser una viva esperanza.

A AMBOS: Por haber construido los poderosos cimientos que se-  
rán la base de nuestra unión en el futuro.

A MI ABUELA:

Por su fortaleza y la  
confianza que depositó  
en mí.



A MI DIRECTOR DE TESIS:  
Por haberme orientado, por  
formarme y tener tanta pa-  
ciencia conmigo, Por el -  
gran sentido humano que e-  
xiste dentro de él y que -  
me ha enseñado a entender.

A MIS MAESTROS:

Por sus grandes enseñanzas y su valiosa ayuda.

A AQUELLA FAMILIA:

Que me hizo sentir una gran confianza y cuya madre e hija me proporcionaron su valiosa ayuda y apoyo en todos los niveles.

A MIS AMIGOS:

Por hacerme sentir la llama  
de la amistad y enseñarme a  
comprender un poco más toda  
la belleza que ella encierra.

AL SER QUE HABITA EN MI CORAZON:  
Por ayudarme a comprender la razón  
de mi existencia y por aliviarme en  
la carga de mis problemas.

A TODOS AQUELLOS:  
Que tuvieron que ver algo  
con la realización de es-  
te trabajo.



3.1 Elaboración de las muestras.....	102
3.2 Análisis por resonancia magnética nuclear.....	106
3.3 Análisis por titulación potenciométrica.....	122
3.4 Determinación de las líneas de unión.....	123
3.5 Determinación de algunos puntos de la curva binodal por el método de titulación.....	125
3.6 Diagrama ternario.....	129

CAPITULO IV.- TRATAMIENTO DE DATOS CON DISTINTOS METODOS NUMERICOS.

4.1 Polinomios de Lagrange.....	137
4.2 Ajuste de curvas por mínimos cuadrados.....	141
4.3 Polinomios ortogonales.....	145
4.4 Diferencias de cocientes para interpolación de polinomios por el método de Newton.....	157
4.5 Aplicación de los métodos de interpolación para diversos sistemas.....	162

CONCLUSIONES.....	195
-------------------	-----

BIBLIOGRAFIA.....	197
-------------------	-----

## INTRODUCCION.

El proceso de transferencia de masa llamada extracción es de gran utilidad tanto en el laboratorio como a nivel industrial en todos aquellos procesos de separación o purificación de sustancias.

La extracción, como método físico de separación, no involucra ningún cambio químico en los materiales tratados y en algunos casos viene a ser una operación bastante económica comparándola con otras similares.

La base para la aplicación del proceso de extracción es el equilibrio multicomponente que queda plasmado en los llamados diagramas ternarios, siendo por esto su relevante importancia.

La literatura existente en este campo es muy extensa, sin embargo es insuficiente con respecto a sistemas en donde intervienen solventes orgánicos y algunos tipos de compuestos inorgánicos.

Se escogió el sistema terbutanol-agua-hidróxido de sodio debido a que en la literatura no está reportado y pensando en la posibilidad de utilizar el terbutanol para purificar la sosa, obtenida en ciertos procesos industriales, de impurezas de sales tales como cloruro de sodio, bicarbonato de sodio, sulfato de sodio, etc.

Lo fundamental de este trabajo fue el método utilizado para la elaboración del diagrama del sistema mencionado, basado en técnicas analíticas específicas.

Las técnicas analíticas usadas, tanto de resonancia magnética nuclear como la titulación potenciométrica, fueron seleccionadas por ser adecuadas y precisas para el sistema en cuestión.



Se utilizaron distintos métodos de interpolación, usando los datos experimentales obtenidos con objeto de seleccionar el más eficaz en la predicción de otros valores.

Esta forma de elaboración de diagramas ternarios no solo se puede utilizar en el sistema en estudio, sino también en otros sistemas.

La creciente necesidad de mejorar, modificar o crear -- procesos más eficientes y de bajo costo, como condición sine qua non de la ingeniería química, incide en cada una de las operaciones de transporte como la extracción en la que es indispensable tener las correlaciones geométrico-analíticas correspondientes.

## CAPITULO I.

### ASPECTOS GENERALES DE EXTRACCION.

La extracción líquida es una de las operaciones unitarias a la que se ha dado mucha importancia recientemente, pues para ciertas mezclas cuyos componentes se desean separar o purificar, puede resultar la operación más ventajosa en costo y es por ello que se tratará en detalle dicha operación. En otras palabras, en muchos procesos ya establecidos se podrían cambiar ciertos pasos, si se encontrara el solvente adecuado, para aplicar el método de extracción. Evidentemente todo esto sería para mejorarlos.

#### 1.1 Extracción líquido-líquido.

La extracción se describe como un procedimiento para separar una mezcla homogénea de dos o más sustancias formando un sistema de dos fases líquidas con la ayuda de otro líquido.

Es un método de separación física y no provoca cambios químicos en la mayoría de los casos, lo cual es una ventaja sobre procesos químicos.

La extracción líquido-líquido como un medio de separación puede ser llevada a cabo de varias formas, pero siempre se tomará en cuenta la distribución de una sustancia entre dos líquidos inmiscibles. La solución original puede ser lavada con un segundo líquido inmiscible con él solvente de la solución original, y que preferentemente disuelva al soluto. La solución puede ser calentada o enfriada para que forme 2 fases y la concentración del soluto sea distinta en cada fase. El calentamiento o enfriamiento puede llevarse a cabo an

tes o después de añadir el tercer componente. En la más compleja de estas operaciones, dos líquidos mutuamente inmiscibles se añaden a la solución original. Cada uno extrae selectivamente a diferentes sustancias.

Antes de una discusión detallada de extracción es importante determinar cuando se puede escoger dicho método.

Este método que requiere de la adición de un tercer componente es algunas veces menos deseable en la práctica industrial que otros métodos. Esto se debe a que al tener un tercer componente se complica el diseño del equipo, ya sea por resistencia o corrosión: se necesita tener inventarios de este tercer componente y eso involucra capital. El equipo de la planta prácticamente deberá tener un mayor tamaño en tanques de almacenamiento, equipos de recuperación, tubería extra, bombas, etc. El proceso siempre requiere recuperación del solvente lo que demanda consumo extra de energía. La probabilidad de contaminación del producto que se está purificando es factible debido a algún tipo de asociación. Por estas razones no siempre es conveniente escoger esta operación. Pero también el costo de la operación en conjunto es de primordial interés. Debido a esto la extracción líquido-líquido se usa sobre la destilación, la adsorción, la cristalización, etc., en algunos casos. Además cuando la destilación presenta algún problema como el azeotropismo, la extracción casi siempre da buenos resultados.

La extracción líquido-líquido está basada en propiedades químicas tales como tamaño de la molécula y la potencialidad

de las interacciones moleculares relacionada con su naturaleza química, más que en propiedades físicas. Si una solución tiene sustancias de distintas propiedades químicas y cercanos puntos de ebullición o volatilidad es más conveniente la extracción.

La extracción debe ser seguida siempre de la recuperación del solvente que implica generalmente un proceso de destilación. La extracción y su sistema de recuperación de solvente es más económico que otro proceso simple o combinado que pueda aplicarse al mismo caso, y esta es la ventaja que presenta sobre las otras operaciones. Hay muchos casos donde la extracción debió haber sido escogida en lugar de otra operación; de haber tenido más información se hubiera podido establecer una evaluación para su selección.

La extracción es un proceso relativamente nuevo en la práctica de la ingeniería química. Existe información desde 1900, pero no fue hasta 1930 cuando empezaron a surgir las primeras instalaciones en gran número. Desde ese tiempo la investigación sobre este tema ha sido limitado y los datos para el diseño son escasos.

Existen sin embargo, muchos principios básicos los cuales pueden ser considerados para ayudar a la ingeniería en este campo. Se pueden considerar cuatro importantes principios en el estudio de los factores que tienen preponderancia en el diseño de procesos de extracción.

1.- Relaciones de equilibrio de fase, las cuales describen la concentración de las sustancias distribuidas en ambas fases inmiscibles.

2.- Velocidades de extracción y difusión las cuales dependen de las desviaciones del equilibrio en el cual existe el sistema, así como también las propiedades físicas del fluido.

3.- Balance de materia, el cual describe las cantidades de las diversas sustancias involucradas en las distintas partes del proceso.

4.- Capacidades y especificaciones características del equipo.

Por la importancia que presenta el equilibrio para el diseño del equipo se procederá a estudiarlo particularmente en diagramas ternarios.

### 1.2 Equilibrio de fases.

De acuerdo con el número de componentes un sistema es llamado unitario, binario, ternario, cuaternario, etc.

Los sistemas unitarios son importantes desde otro punto de vista pero no en el caso de extracción, por esta razón no se discutirán.

En los procesos de extracción por lo menos están presentes tres componentes, por lo que se insistirá en dichos sistemas. Es cierto que hay que conocer los sistemas binarios para algunos cálculos en extracción, pero se considera elemental para tratarlo; además de que el objetivo principal son los diagramas ternarios.

#### 1.2.1. Sistemas ternarios.

Los sistemas ternarios están formados por tres componentes, que cuando son combinados pueden formar una, dos y tres fases líquidas, además no hay reacción química entre ellos.

El efecto de la presión en el equilibrio líquido-líquido-

do es relativamente insignificante, como en los sistemas binarios. Consecuentemente se pueden excluir consideraciones de la fase vapor para el presente propósito, limitándose a la discusión de sistemas condensados, y un estudio solamente de variables de concentración y temperatura.

La representación gráfica que es la más usada, involucra construir una gráfica de las composiciones en coordenadas triangulares y temperatura en ángulo recto al plano de las composiciones. Esto produce una figura prismática y es conveniente considerar secciones isotérmicas.

Coordenadas triangulares. Para representar las composiciones, puede usarse un triángulo equilátero y hacer uso del hecho de que la suma de las perpendiculares desde cualquier punto dentro del triángulo a los tres lados es igual a la altura. Entonces se hace que la altura represente la composición de 100% y la longitud de las perpendiculares, desde cualquier punto, los porcentajes de los tres componentes. Véase la figura 1.1. Los vértices del triángulo representan los componentes puros A, B y C, respectivamente. Todo punto en un lado del triángulo representa una mezcla binaria de los dos componentes que se encuentran en los extremos del lado; así, el punto G es una mezcla que contiene 40% de C y 60% de B. Un punto dentro del triángulo representa una mezcla ternaria; el punto M contiene así 20% de A, 40% de B y 40% de C. Los puntos fuera del triángulo representan mezclas imaginarias y sólo tienen significado desde el punto de vista de la construcción geométrica.

Son así mismo importantes otras propiedades caracterís-

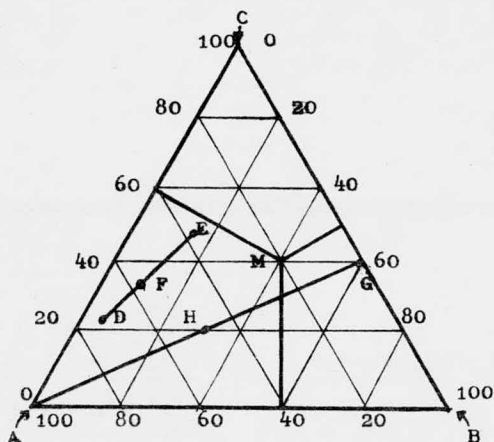


Figura 1.1 Coordenadas triangulares.

ticas de estas gráficas. Si D kg de la mezcla representada por el punto D, figura 1.1, se agregan a E Kg de la mezcla en E, la mezcla resultante tendrá la composición en F, la cual está en la línea recta DE, de modo que

$$\frac{E}{D} = \frac{\overline{FD}}{\overline{EF}} \quad (1.1)$$

La prueba de la ecuación (1.1) ha sido establecida con la ayuda de la figura 1.2, en la cual se representan de nuevo las mezclas en E, D y F. El balance de material total para el proceso de mezcla es

$$D + E = F \quad (1.2)$$

y el correspondiente al componente C es

$$DX_{CD} + EX_{CE} = FX_{CF} \quad (1.3)$$

Por eliminación de F,

$$\frac{E}{D} = \frac{X_{CF} - X_{CD}}{X_{CE} - X_{CF}} \quad (1.4)$$

Pero  $X_{CF} = \overline{FN}$ ,  $X_{CD} = \overline{DM}$  y  $X_{CE} = \overline{EK}$ , por lo que

$$\frac{E}{D} = \frac{\overline{FN} - \overline{DM}}{\overline{EK} - \overline{FN}} = \frac{\overline{SL}}{\overline{ES}} = \frac{\overline{FD}}{\overline{EF}} \quad (1.5)$$

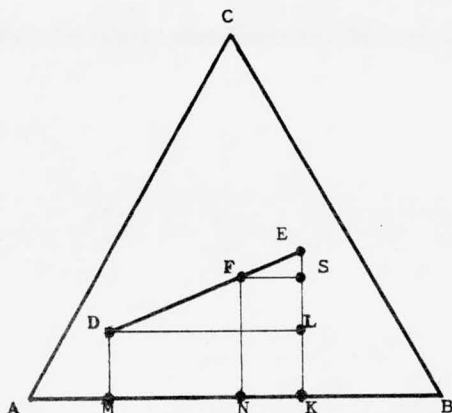


Figura 1.2 Regla de las mezclas.

Análogamente, si se separa E de F, el punto D, que representa el residuo, está en la línea recta EF, que se prolonga pasando por F, y se aplica nuevamente la anterior relación de pesos y segmentos lineales. Pueden usarse mediciones geométricas de esta índole para cálculos cuantitativos o pueden calcularse los pesos aritméticamente, a partir de las composiciones, por la ecuación (1.4). Volviendo a la figura 1.1, es evidente, por lo que ha sido descrito, que todos los puntos que se encuentran en la línea AG representan mezclas con razones constantes de C a B y cantidades variables de A. -- Cuanto más cerca está el punto H del punto A, tanto más rica es la mezcla H en el componente A; si se separa todo el componente A de la mezcla H, resulta la mezcla binaria representada en G.



Sistemas ternarios de interés en la extracción en fase líquida. Si los tres componentes se mezclan en todas proporciones con formación de soluciones homogéneas, el sistema carece de importancia para la extracción en fase líquida. Los sistemas en que ocurre inmiscibilidad, que son los que interesan aquí, pueden clasificarse como sigue:

- |  |  |
|--|--|
| Tipo 1. Formación de un par de líquidos parcialmente miscibles     | } Los tres componentes son líquidos a la temperatura que prevalece |
| Tipo 2. Formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles. |  |
| Tipo 3. Formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles |  |
| Tipo 4. Formación de fases sólidas                                 |  |

Tipo 1. Formación de un par de líquidos parcialmente miscibles. Esta combinación, que es la más frecuente, se ilustra por la isoterma representada en la figura 1.3. En un sistema de esta naturaleza, los pares de líquidos A-C y B-C son miscibles en todas proporciones a la temperatura que prevalece; A y B son parcialmente miscibles y los puntos D y E representan las soluciones saturadas en el sistema binario. Todas las mezclas de los componentes representadas por puntos en el área por fuera de la curva DNPLE son soluciones homogéneas, de una sola fase líquida, mientras las mezclas en el interior del área limitada por la curva y la línea DE forman dos capas líquidas insolubles. La curva DNPLE representa las soluciones saturadas y se llama curva de solubilidad o binodal. De ordinario es cóncava continua hacia abajo totalmente, como muestra la figura 1.3, y los pocos casos citados de porciones de la curva con la concavidad hacia arriba han sido a

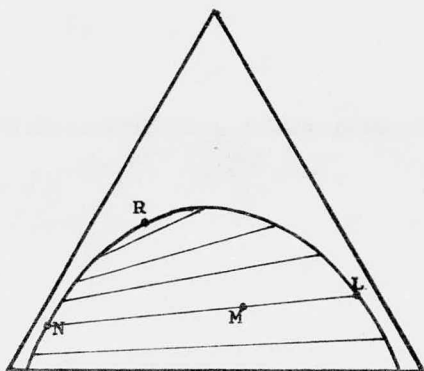


Figura 1.3 Equilibrios líquidos ternarios del tipo I.

tribuidos a la presencia de un cuarto compuesto, ya fuera una impureza, ya una substancia generada por interacción de las otras tres. Pueden aparecer excepciones a esta regla general cuando ocurren varias curvas binodales en el mismo diagrama ternario.

El área de heterogeneidad ha de imaginarse como llena de un número infinito de líneas de interconexión, de las cuales se muestran unas cuantas solamente en la figura 1.3. Estas líneas no son paralelas y de ordinario cambian de pendiente lentamente en una dirección al cambiar la concentración. Sin embargo, son bastante comunes los casos en que hay una inversión de la pendiente, y estos sistemas han sido llamados "solutrópicos". La solutropía desaparece frecuentemente cuando se calculan las concentraciones en fracciones molares en vez de fracciones en peso, en especial cuando uno de los no consolutos es agua, pero no siempre. En el caso del -

sistema de la figura 1.3, es evidente que, cuando se añade el componente C a una mezcla líquida heterogénea de A y B, se distribuye desigualmente entre las dos capas conjugadas, con mayor concentración en las soluciones ricas en B. A medida que se agrega más C a una de estas mezclas, aumenta la solubilidad mutua de A y B. En el punto P, punto de pliegue, se juntan las dos ramas de la curva de solubilidad, de ordinario no en el valor máximo de C en la curva. Las líneas de interconexión disminuyen de longitud a concentraciones más altas de C, hasta que se desvanecen en el punto de pliegue (punto de equisolubilidad). Como en este punto se forman dos capas líquidas de composición y densidad idénticas, el punto es una verdadera condición crítica.

Aplicación de la regla de las fases. Para tres componentes,  $F=5 - \phi$ , y a temperatura y presión constantes,  $F = 3 - \phi$ . Para mezclas de una fase líquida,  $F = 2$ , y han de enunciarse dos composiciones para determinar el sistema. En el área de heterogeneidad, con dos fases líquidas, el sistema es univariante; en el punto de pliegue, con la restricción de que las dos fases líquidas han de ser idénticas, el sistema es invariante. Debe mencionarse que mientras en sistemas binarios el punto crítico de disolución está definido cuando se fija la presión, en sistemas ternarios el punto crítico o de pliegue sólo está definido a temperatura y presión fijas.

Efecto de la temperatura. Una representación a presión constante que incluya las variables temperatura y composición será un prisma triangular. En sistemas del tipo que se acaba de examinar tienen interés dos casos.

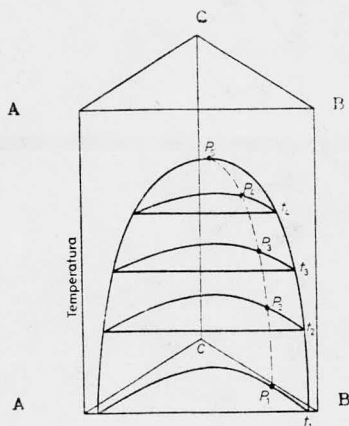


Figura 1.4 Sistema ternario sin temperatura crítica de disolución ternaria.

1. Sistemas sin temperatura crítica de solución ternaria, como se indica en la figura 1.4. La curva en el plano AB-AB es la relación binaria solubilidad- temperatura para mezclas de A y B, con una temperatura crítica de solución binaria superior, en  $P_5$ . Los puntos,  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  y  $P_4$  son los puntos de pliegue de las diversas isotermas a las temperaturas correspondientes, y la curva que pasa por estos puntos pasa por la temperatura crítica de solución en  $P_5$ . Esta curva no tiene un máximo dentro de la figura en el espacio, sino que alcanza su punto más alto sólo en ausencia del componente C. Por ellos no hay temperatura crítica de solución ternaria. La figura 1.5 muestra las isotermas en proyección sobre la base del prisma.

2. Sistemas que tienen una temperatura crítica de solución (T.C.D.) ternaria. Véase la figura 1.6. En este caso, la curva que pasa por los puntos de pliegue  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$ ,  $P_4$  y  $P_5$

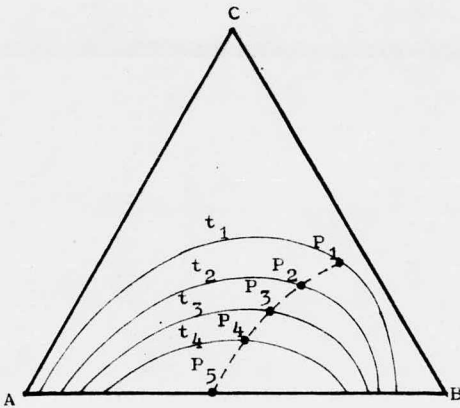


Figura 1.5 Isothermas en un sistema ternario sin temperatura de disolución ternaria.

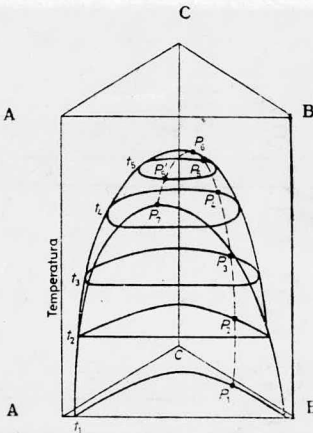


Figura 1.6 Sistema ternario con una temperatura crítica de disolución ternaria.

alcanza un máximo ternario en  $P_6$ , que entonces es una verdadera T. C. D. ternaria. La curva continúa por  $P'_5$  hasta  $P_7$ , la T. C. D. binaria. Las proyecciones de las isotermas sobre la base de la figura se indican en la figura 1.7. Es evidente - que para temperaturas entre la correspondiente a  $P_7$  y la correspondiente a  $P_6$ , como la  $t_5$ , habrá curvas de solubilidad isoterma cerradas, con dos puntos de equisolubilidad  $P_5$  y  $P'_5$ , mientras cada uno de los pares binarios muestra miscibilidad completa.

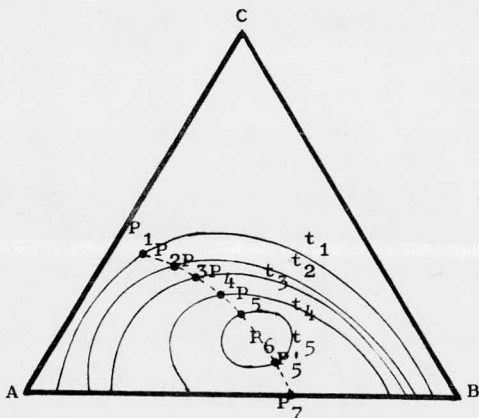


Figura 1.7 Isoterma en un sistema ternario con una temperatura crítica de disolución ternaria.

Tipo 2. Formación de dos pares de líquidos parcialmente miscibles. Véase la isoterma representada en la figura 1.8. En este caso, a la temperatura del trazado de la gráfica, ambos pares de líquidos A-B y B-C, son parcialmente miscibles y C se disuelve en A en todas proporciones. El área en el in

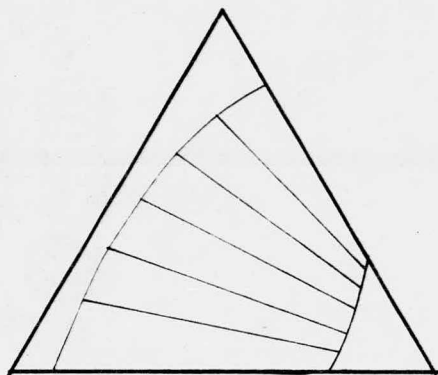


Figura 1.8 Equilibrios líquidos ternarios del tipo 2.

terior de la banda que atraviesa el triángulo representa mezclas que forman dos capas líquidas y cuyas composiciones están en los extremos de las líneas de interconexión que pasan por los puntos que representan las mezclas como conjunto. En este tipo de diagrama no puede haber punto de equisolubilidad.

Este tipo de diagrama de solubilidad puede considerarse frecuentemente derivado de una situación más simple por un cambio en la temperatura, como se muestra en la figura 1.9 . Entre la temperatura crítica de disolución  $t_2$  del binario BC y la temperatura crítica de disolución del binario AB, el sistema es del tipo 1, mientras por debajo de  $t_2$  se forma el sistema del tipo 2.

**Tipo 3.** Formación de tres pares de líquidos parcialmente miscibles. Estos sistemas son relativamente inusuales y pueden llegar a ser sumamente complejos en las relaciones va

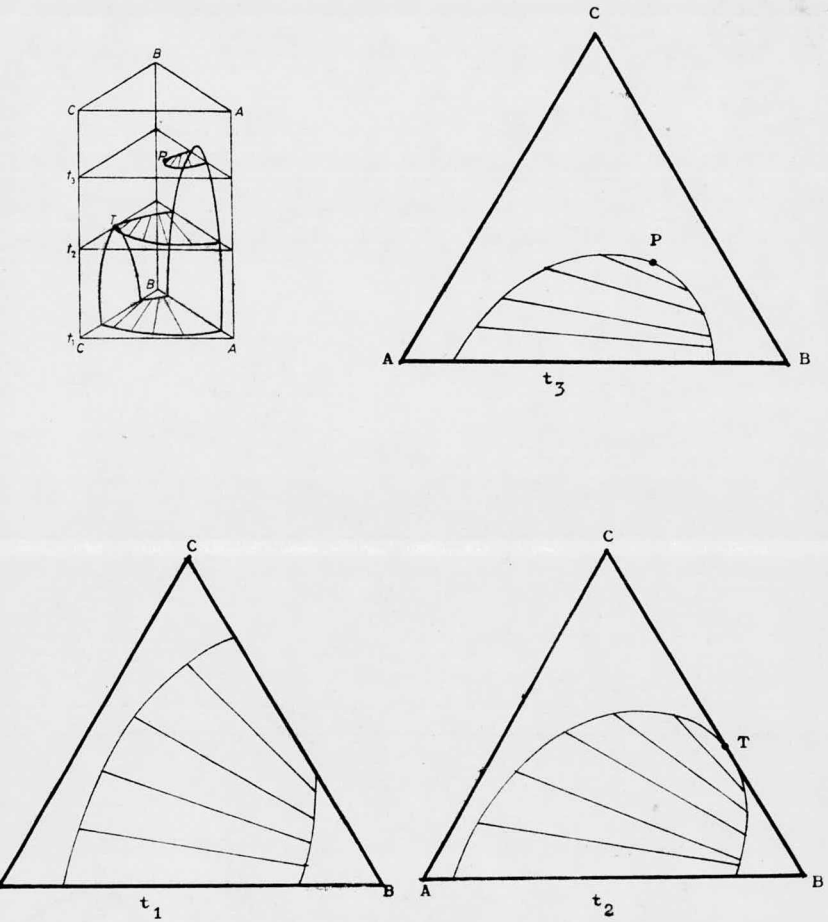


Figura 1.9 Formación de un sistema del tipo 2 a partir del tipo 1.



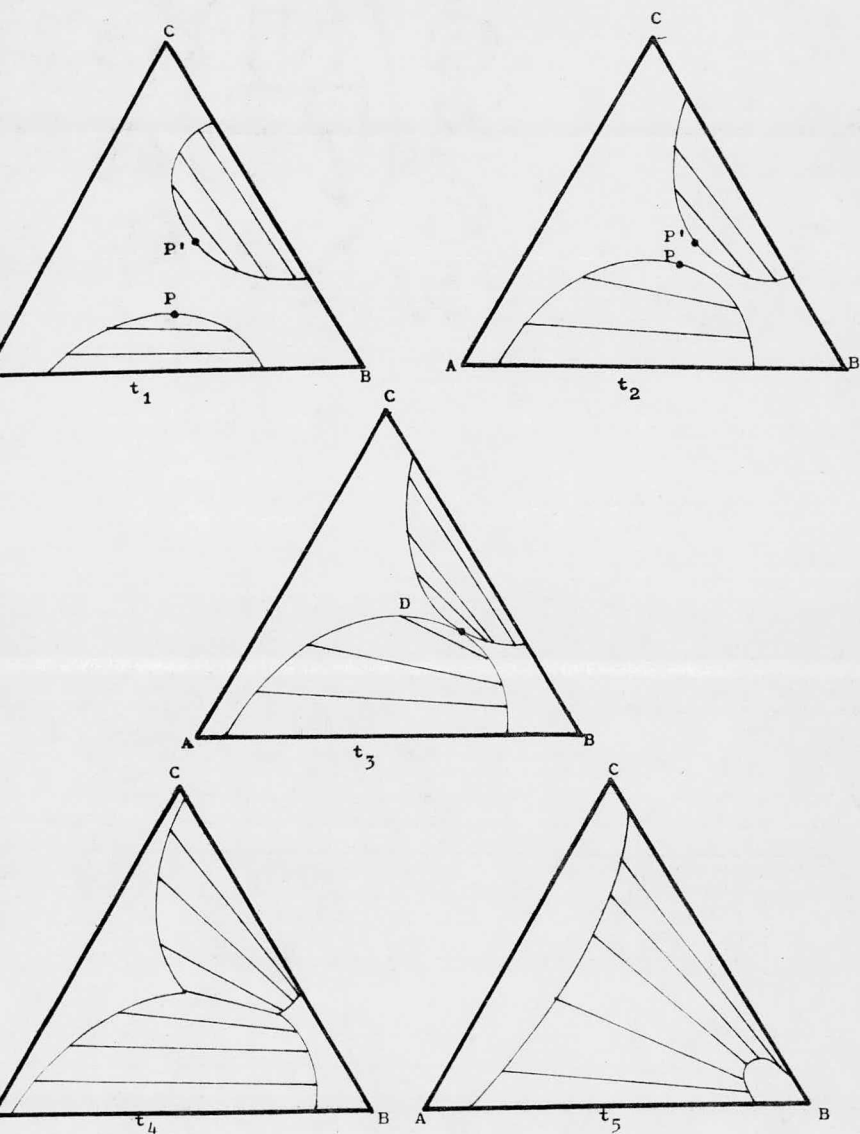


Figura 1.9a Formación de un sistema del tipo 2.

riables que surgen al cambiar la temperatura. Como hasta la fecha no se ha hallado ninguna utilidad especial en la técnica de extracción para estos sistemas, se presenta un sistema de este tipo en la figura 1.10 que exhibe tres regiones separadas (2L) de mezclas de dos líquidos en equilibrio. Las líneas de interconexión de la figura son esquemáticas y sirven solamente para indicar la naturaleza general de las concentraciones de equilibrio. A otra temperatura, han aumentado las áreas de solubilidad incompleta y ha aparecido una pequeña región central, de tres líquidos en equilibrio (3L). Toda mezcla ternaria dentro del área triangular DEF forma siempre los mismos líquidos insolubles en equilibrio, D, E y F. A temperaturas más bajas, esta región aumenta de tamaño.

Tipo 4. Formación de fases sólidas. Estos sistemas pueden ser muy complejos en cuanto al número de equilibrios existentes, y para una descripción completa de sus posibilidades deberán consultarse algunos de los trabajos clásicos sobre la regla de las fases. En la extracción en fase líquida tienen interés algunas de las situaciones más simples y por ello se describirán.

Hágase referencia a la figura 1.11, que es un tipo que ocurre comúnmente. A temperatura  $t_1$ , A y B son líquidos solubles sólo parcialmente y C es un sólido. Las solubilidades de C en A puro y en B puro, respectivamente, están dadas por los puntos D y E, pero la solubilidad del sólido se modifica cuando están presentes los dos líquidos, A y B, como muestra la curva DE. Las mezclas ternarias, como la correspondiente a F, forman una solución saturada como en G y cristales del

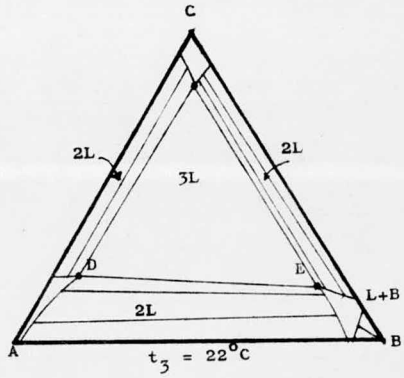
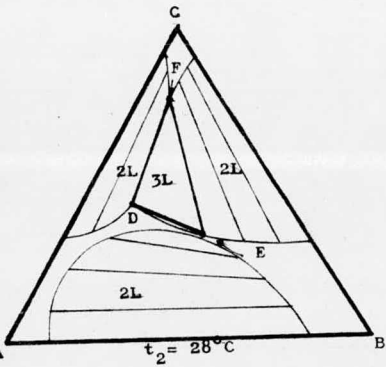
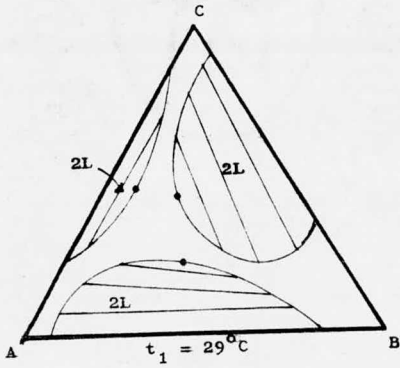


Figura 1.10 Representación esquemática de un sistema del tipo 3.

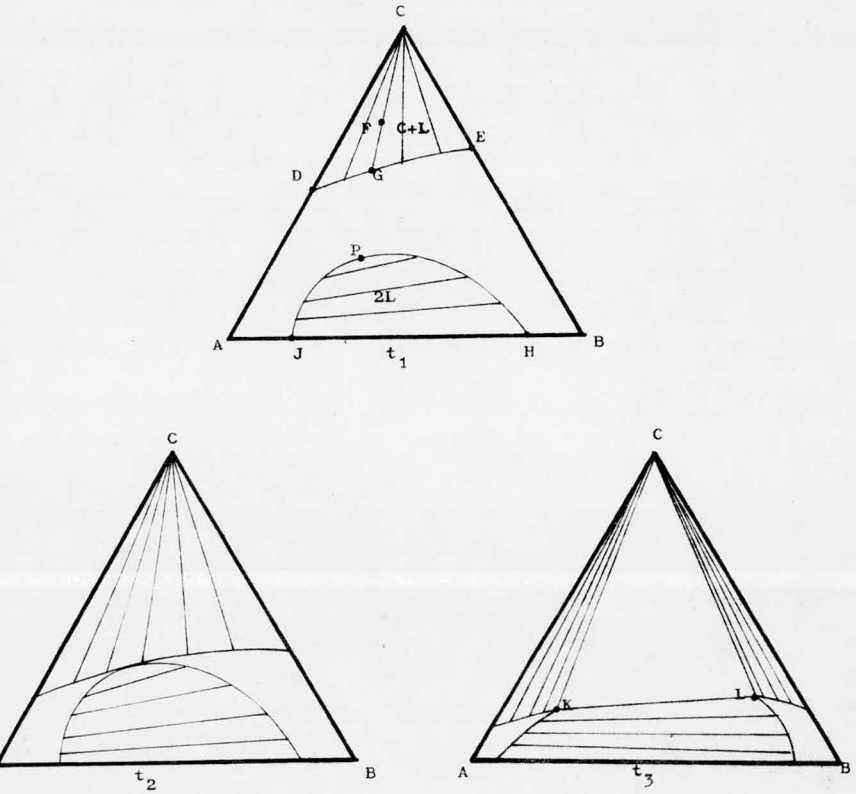


Figura 1.11 Equilibrio en que interviene una fase s3lida.

sólido C. La región de equilibrio de dos líquidos, limitada por la curva JPH, es similar a la representada para sistemas del tipo 1. Una región que contiene sólo una fase líquida se para las dos áreas heterogéneas. A una temperatura inferior,  $t_2$ , las solubilidades mutuas se vuelven menores y las regiones de heterogeneidad se expanden y se unen; a temperatura aún más baja,  $t_3$ , la curva binodal de líquido es interrumpida por la curva de solubilidad del sólido. Todas las mezclas ternarias que se encuentran dentro del triángulo CKL forman tres fases: C sólido y las fases líquidas saturadas K y L.

En algunos sistemas, el área de dos líquidos no se extiende hasta el eje A-B de la gráfica, como en la figura 1.12. La disminución de la temperatura, podría aumentar el ta

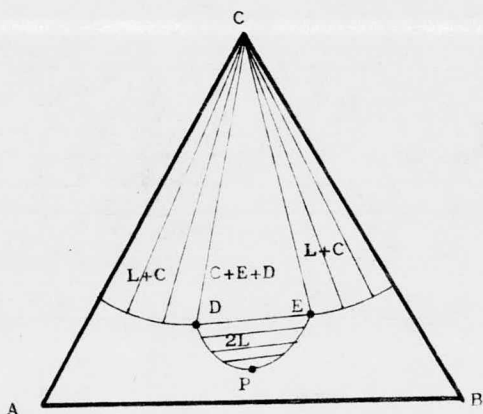


Figura 1.12 Salinación con un sólido.

maño de la región de dos líquidos y extenderla hasta que el punto de pliegue P toque al eje A-B a la temperatura crítica de disolución del binario AB. Mayor enfriamiento produciría entonces una configuración similar a la representada en la figura 1.11 en  $t_3$ .

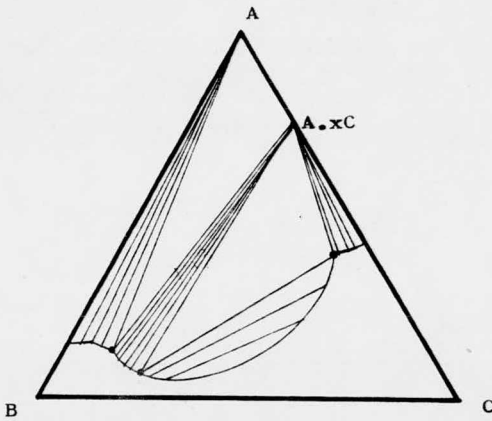


Figura 1.13 Sistema ternario con formación de compuestos solvatados.

**Determinación experimental de los datos de equilibrio ternario.** De los métodos conocidos para determinar los datos de equilibrio, los siguientes son los más frecuentemente aplicados:

- a) Método analítico.
- b) Método de titulación.
- c) Método de construcción.

De estos métodos hablaremos principalmente de los dos primeros.

Si son fácilmente realizables análisis químicos de dos de los tres componentes en el sistema, se pueden determinar simultáneamente las líneas de interconexión y la curva binodal. Véase la figura 1.14. Si en un termostato se agita una mezcla de la composición en M, a la temperatura correspondiente a la del diagrama, al dejar la mezcla en reposo se forman dos capas, en N y O. Estas capas pueden separarse con más comodidad si la mezcla original se prepara en un embudo de separación, y analizarse cada una de ellas en cuanto a dos componentes. La repetición de este procedimiento con diferentes composiciones totales de la mezcla dará por resultado el conocimiento del diagrama completo.

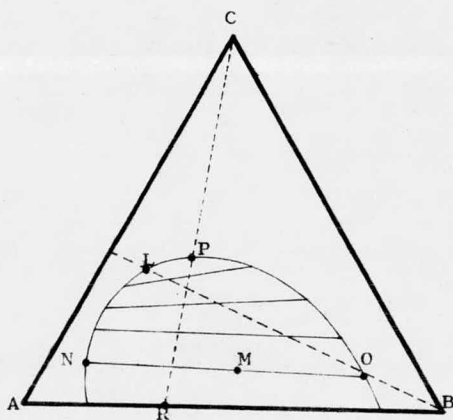


Figura 1.14 Determinación de los equilibrios de líquidos ternarios.

De ordinario, es difícil efectuar análisis de dos de -- los componentes, y en estos casos es necesario determinar -- por separado las curvas binodales y las líneas de interconexión. Si se prepara una mezcla de peso conocido y composición conocida K y se titula con B puro mientras se mantiene en un termostato, se observará una turbiedad al agregar suficiente B para producir una solución en la curva de solubilidad en L. La composición de L puede calcularse a partir de las cantidades de los líquidos usados. De esta manera pueden determinar se satisfactoriamente puntos a los largo de la porción rica en A de la curva de solubilidad, hasta el por ciento máximo de C en la curva. Para las porciones ricas en B, es necesari--o valorar mezclas conocidas de C y B con A. Sin embargo, -- estos datos no dan las líneas de interconexión, que han de -- determinarse por separado.

Si analíticamente se puede determinar con facilidad un componente de los tres, pueden prepararse capas de equilibrio como las correspondientes a N y O, a partir de una mezcla co--mo M, analizar estas capas en cuanto a ese componente y de--terminar así la posición de N y O, pues han de estar en la -- curva de solubilidad.

Si es difícil el análisis de los tres componentes, de -- ordinario es factible determinar a lo largo de la curva bino--dal una propiedad física de la mezcla, la cual varíe con la concentración lo suficiente para poder usarla con fines ana--líticos. La densidad o el índice de refracción son propieda--des comúnmente escogidas, pues son fáciles de medir. Así, la determinación de la densidad de las capas N y O, en relación



con una gráfica de densidad en función del por ciento de C , a lo largo de la curva de solubilidad, determinará la posición de N y O. Pueden hacerse modificaciones de estos métodos cuando sea necesario para otros tipos de diagramas.

En todos los métodos citados proporciona una confirmación independiente del balance de material el hecho de que la composición total de una mezcla en equilibrio, como M, ha de quedar en la línea recta ON, que une las capas en equilibrio.

La posición del punto de pliegue puede establecerse experimentalmente localizando primero por tanteo una mezcla de dos fases R. Si se agrega a esta mezcla el componente C, las dos fases líquidas pasarán a una sola fase líquida en el punto de equisolubilidad P, con la intercara entre las capas líquidas situada cerca del centro del recipiente hasta que se alcanza la miscibilidad. Si se usa alguna mezcla distinta de R, la intercara pasará al fondo o a la parte superior de la mezcla al agregar C. De ordinario, es más cómodo localizar el punto de pliegue por tratamiento empírico de los datos de la línea de interconexión.

Coordenadas rectangulares para datos en sistemas ternarios. Los equilibrios ternarios suelen describirse en la literatura científica en las coordenadas triangulares equiláteras hasta ahora descritas, y en estos diagramas se hacen directamente y con mucha comodidad muchos cálculos de extracción. Pero como generalmente sólo se dispone de un solo tamaño de este papel de gráficas y como el uso de escalas distintas es frecuentemente necesario para evitar acumulación de -

datos, también son útiles varios sistemas de coordenadas rec tangulares. El primero de ellos, una gráfica de  $X_b$  en fun--- ción de  $X_c$ , es en realidad un triángulo rectángulo, y en la figura 1.15 se muestran sus relaciones con las coordenadas - triangulares, pues en ella se han trazado para cada una de - las gráficas los puntos correspondientes. Los porcentajes - del componente A se determinan por la diferencia de 100.

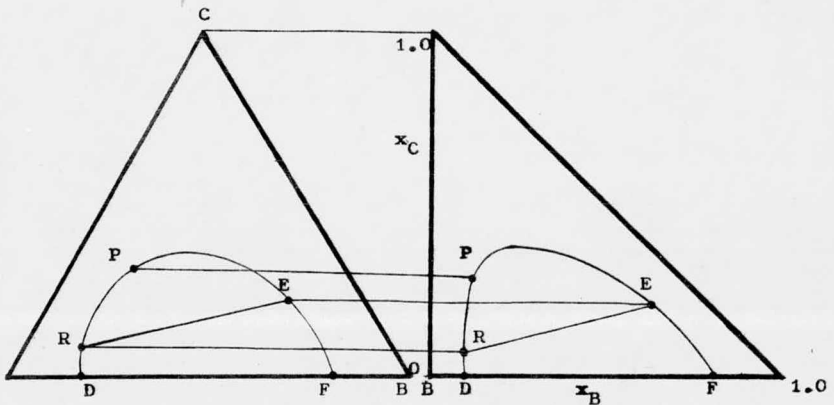


Figura 1.15 Coordenadas triangulares rectangulares.

El segundo es el esquema de coordenadas mostrado en la figura 1.16, para sistemas representativos de los tipos 1 y 2. Se puede observar que las escalas en cualquiera de los ejes de las gráficas pueden aumentarse a voluntad desigualmente si ello es conveniente; la regla de adición a la mezcla - según la ecuación (1.5) se aplica directamente a las coordenadas de la figura 1.15 y la regla de la mezcla de la ecuación (1.5) se aplica a las coordenadas de la figura 1.16 só

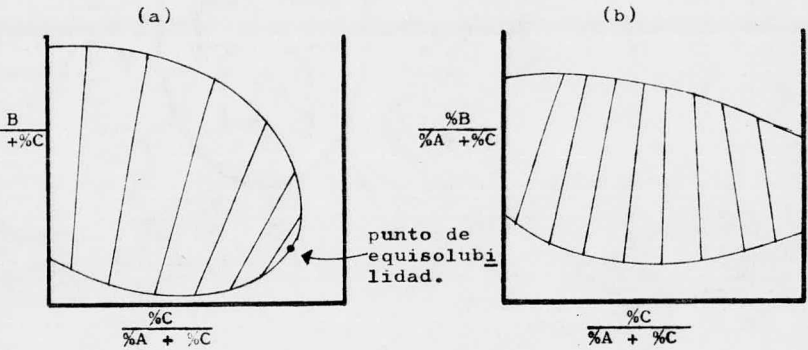


Figura 1.16 Coordenadas rectangulares para a) Sistemas ternarios del tipo 1, y b) Sistemas ternarios del tipo 2.

lo si los pesos de mas mezclas están calculados como exentos de B.

### 1.2.2. Correlación de las líneas de interconexión para sistemas ternarios.

Interpolación y extrapolación de los datos de líneas de interconexión. En el caso de muchos sistemas descritos en la literatura, sólo fueron determinadas experimentalmente unas cuantas líneas de interconexión. La interpolación directa de estos datos en el diagrama triangular, y particularmente la extrapolación, conducen de ordinario a resultados muy inexactos y por ello no deberán intentarse. Sin embargo, se han ideado varios métodos para manejar este problema, y estos métodos tienen extraordinaria utilidad en el trabajo de extracción en fase líquida.

Interpolación gráfica en el diagrama triangular. En la

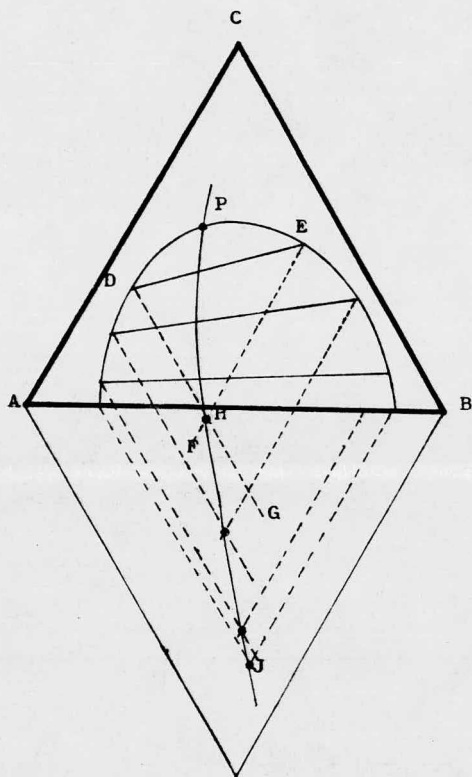


Figura 1.17 Interpolación gráfica de líneas de interconexión.

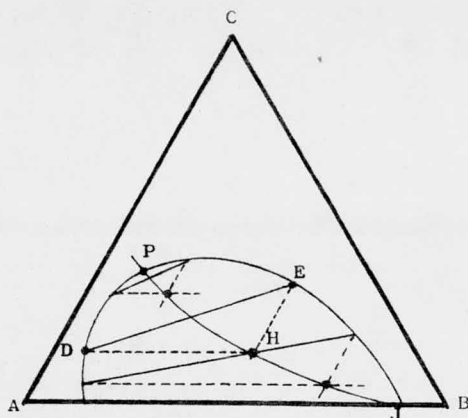


Figura 1.18 Interpolación gráfica de líneas de interconexión.

figura 1.17, si DE es una línea de interconexión, se puede trazar la línea DG paralela a CB y la línea EF paralela a AC; las dos líneas se cortan en H. Entonces se traza una curva de correlación de líneas de interconexión, o curva de conjugación, PHJ, que pasa por las intersecciones obtenidas a partir de las líneas de interconexión conocidas. Desde todo punto en la curva de correlación de líneas de interconexión, dos líneas paralelas, respectivamente, a AC y BC cortarían la curva de solubilidad en concentraciones correspondientes a las soluciones conjugadas. La línea PHJ no es recta, aunque de ordinario la curvatura es pequeña y pasa necesariamente por el punto de pliegue. El método es excelente para interpolación en los casos en que se conocen por lo menos tres o cuatro líneas de interconexión, pero no es muy preciso para extrapolación a una distancia considerable, a causa de la curvatura de la curva de correlación. Se puede hallar por extrapolación la posición del punto de pliegue sólo cuando se co-

nocen líneas de interconexión muy próximas al punto de pliegue.

La modificación mostrada en la figura 1.18 ideada por Sherwood, es cómoda por la circunstancia de que la curva de correlación de las líneas de interconexión no cae fuera de la hoja en que ordinariamente se dispone de gráficas triangulares. Estos métodos se extienden fácilmente a los sistemas rectangulares de las figuras 1.15 y 1.16.

Curvas de distribución. Se han ideado muchos métodos para trazar gráficamente las concentraciones de soluciones con jugadas, una frente a otra, con objeto de correlacionar datos y facilitar la interpolación. Es preferible que estas gráficas sean rectilíneas para todos los sistemas, pues entonces no sólo se facilita la extrapolación, sino que, además, se pueden usar dos líneas de interconexión determinadas para predecir con seguridad las posiciones de todas las demás líneas.

La curva de distribución más sencilla es una gráfica de la concentración de C en la fase rica en A ( $X_{CA}$ ) en función de la concentración de equilibrio de C en la fase rica en B ( $X_{CB}$ ), en coordenadas aritméticas. Véase la figura 1.19, en la cual se muestran varias curvas representativas en su relación con los diagramas de fases completos correspondientes. En (a), para un sistema representativo del tipo 1, el punto D en el diagrama de distribución corresponde a la línea de interconexión RE y la curva en que está incluido D representa entonces todas estas líneas de interconexión. La curva ascendiente, pasa por un máximo y necesariamente vuelve a la diagonal a  $45^\circ$  en G, correspondiente al punto de pliegue P. El

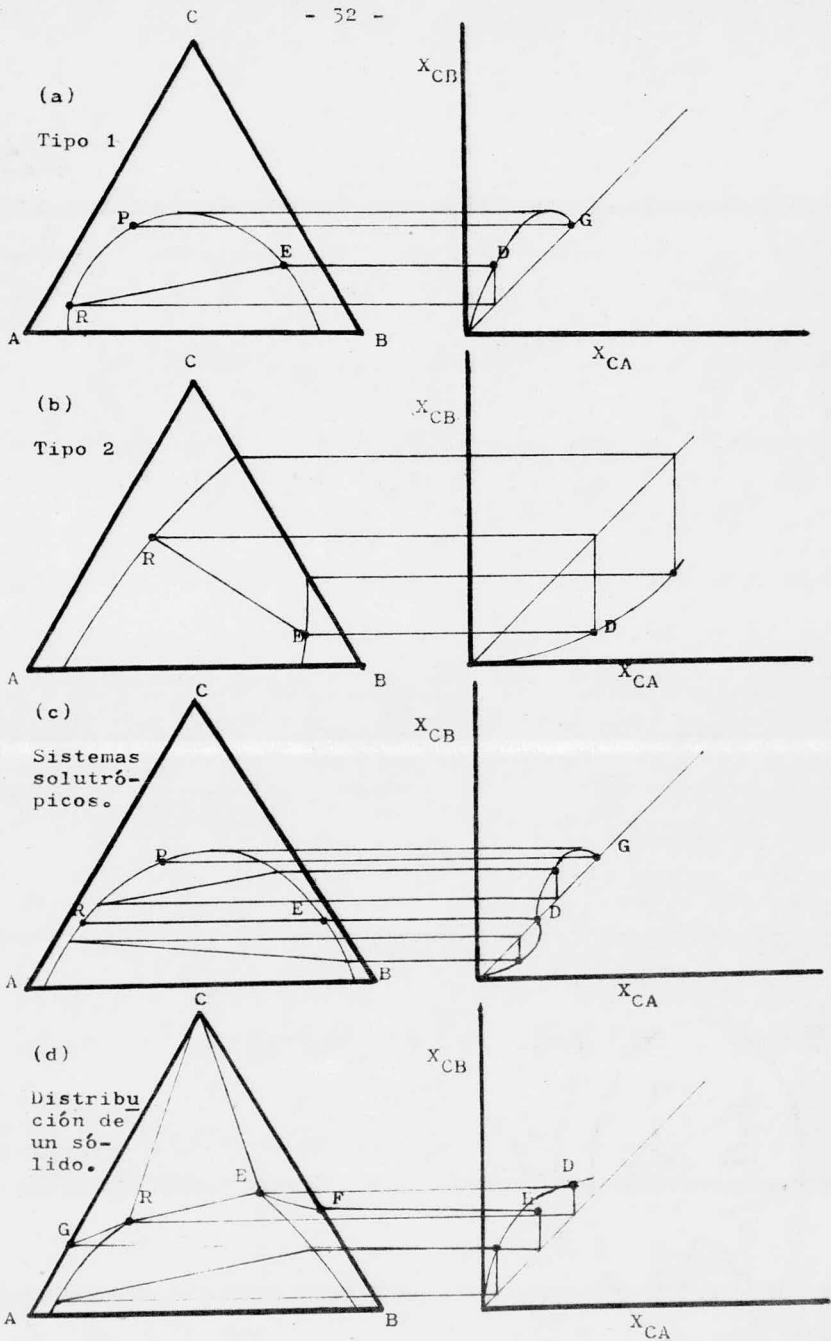


Figura 1.19 Curvas de distribución.

que la curva quede por encima o por debajo de la diagonal a  $45^\circ$  depende evidentemente de cuál de las sustancias no consolutas de la mezcla ternaria se haya designado como A y de cuál como B. La razón  $X_{CB}/X_{CA}$ , en cualquier punto de la curva es el coeficiente de distribución, o razón de distribución, que en este caso baja constantemente al aumentar la concentración de C, y finalmente es igual a la unidad en el punto de pliegue.

En (b), figura 1.19, se ve la curva de distribución para un sistema del tipo 2, la cual se detiene en la línea de interconexión correspondiente a la mutua solubilidad en el binario BC. En sistema solutrópicos, como en (c), la curva de distribución corta la diagonal de  $45^\circ$  en el punto correspondiente a la línea de interconexión RE. El diagrama en (d) es representativo de la distribución de muchos solutos sólidos y se ve en él que la razón de distribución en D, y por ende a todas concentraciones, es casi igual a la razón entre las solubilidades de C en B y A puros, representada por los puntos F, G y H. Esto será aún más cierto cuanto mayor sea la inmiscibilidad de los componentes A y B.

Tratamiento empírico de datos. 1. Bachman, después de estudiar las gráficas empíricas de Brancker, Hunter y Nash, halló que los equilibrios en sistemas del tipo 1 podrían describirse frecuentemente por la expresión relativamente sencilla

$$X_{BB} = r + b(X_{BB}/X_{AA}) \quad (1.6)$$

donde r y b son constantes. Esto indica que una gráfica de  $X_{BB}$  en función de  $X_{BB}/X_{AA}$  en coordenadas aritméticas dará u-



na línea recta.

2. Othmer y Tobias han hallado que una gráfica de valores conjugados de  $\frac{1 - X_{AA}}{X_{AA}}$  en función de  $\frac{1 - X_{BB}}{X_{BB}}$  en coordenadas doble-logarítmicas da líneas rectas, útiles para interpolación y extrapolación.

3. Los métodos que se acaban de describir, 1 y 2, adolecen principalmente del hecho de que en las coordenadas no se indica la concentración de C, el componente distribuido. Hand demostró que una gráfica doble-logarítmica de  $X_{CA}/X_{AA}$  en función de  $X_{CB}/X_{BB}$ , en el equilibrio, que incluya la concentración de C en las coordenadas, es de ordinario rectilínea. Este método de trazado de gráficas fue propuesto primero por Bancroft. Las líneas rectas pueden representarse por ecuaciones de la forma

$$\frac{X_{CB}}{X_{BB}} = k \left( \frac{X_{CA}}{X_{AA}} \right)^r \quad (1.7)$$

Además, se ha ideado un método sencillo para localizar el punto de pliegue con este método. Si en la misma gráfica de los datos de líneas de interconexión se traza la gráfica de la curva binodal como  $X_C/X_B$  en función de  $X_C/X_A$ , en donde  $X_A$ ,  $X_B$  y  $X_C$  son las concentraciones de los componentes en cualquier punto de la curva binodal, se obtiene una sola curva de dos ramas, una de las cuales representa la capa rica en A y la otra la capa rica en B (Fig. 1.20). En el punto de pliegue, desaparece la distinción entre las fases rica en A y rica en B. Por consiguiente,

$$\left( \frac{X_{CB}}{X_{BB}} \right)_p = \left( \frac{X_{CA}}{X_{BA}} \right)_p = \left( \frac{X_C}{X_B} \right)_p \quad (1.8)$$

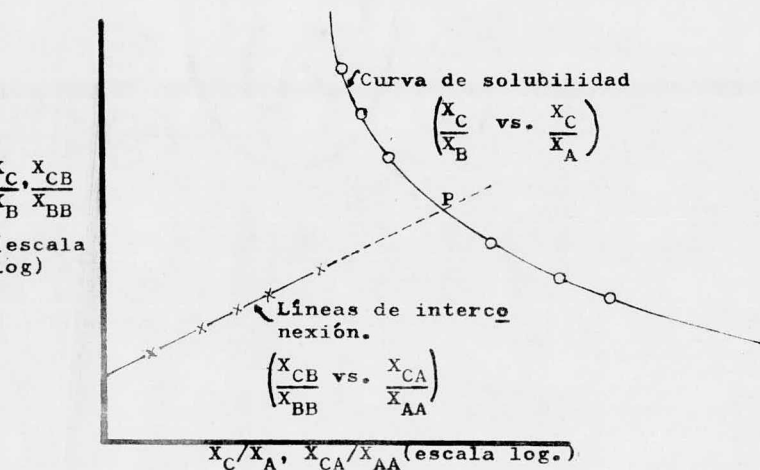


Figura 1.20 Cálculo del punto de pliegue.

$$\left(\frac{X_{CA}}{X_{AA}}\right)_p = \left(\frac{X_{CB}}{X_{BB}}\right)_p = \left(\frac{X_C}{X_A}\right)_p \quad (1.9)$$

en que el subíndice p denota el punto de pliegue. Como el punto de pliegue representa una línea de interconexión límite, las coordenadas  $\left(\frac{X_{CA}}{X_{AA}}\right)_p$  y  $\left(\frac{X_{CB}}{X_{BB}}\right)_p$  han de caer simultáneamente en la curva de correlación de líneas de interconexión y en la curva binodal. Por lo tanto, la extrapolación de la correlación de líneas de interconexión, rectilínea, hasta su intersección con la curva de solubilidad, situará el punto de pliegue.

Las figuras 1.21 a 1.24 han sido preparadas para ilustrar el aspecto de los datos de distribución en los diversos tipos de coordenadas. Para fines comparativos, se muestran en cada una los mismos sistemas, todos del tipo 1. En el caso de dos sistemas, etanol-n-butanol-agua y 1,4-dioxano-ben-

eno-agua, se efectuaron las mediciones hasta los puntos de pliegue respectivos. El primero de ellos se caracteriza por solubilidad mutua excepcionalmente alta de los componentes - o consolutos, de los que resulta sólo 14.9% como máxima con centración del componente distribuido. El sistema isopropanol-benceno-agua es solutrópico.

En la figura 1.21, una gráfica de distribución sencilla, se ve claramente la inversión de la distribución en el sistema isopropanol-benceno-agua. Un estudio cuidadoso de los datos del sistema etanol-n-butanol-agua lleva a la conclusión de que la línea de conjugación para concentración mínima de etanol es muy probablemente errónea. En la figura 1.22, coordenadas de Bachman, aparecen de modo muy obvio como curvas - los datos para las distribuciones de dioxano e isopropanol. La figura 1.23 es del tipo de Othmer-Tobías y, salvo en el caso de isopropanol, se obtienen excelentes líneas rectas -- hasta las concentraciones correspondientes al punto de pliegue. Estos autores han sometido a prueba este sistema de -- coordenadas con gran número de sistemas y han demostrado que en general es muy útil. La figura 1.24, con las coordenadas del tipo de Hand, muestra también líneas rectas, incluso has ta los puntos de pliegue, para todos los datos, también aquí con la excepción de la distribución de isopropanol. Aquí, la incertidumbre del punto singular en el sistema etanol-n-butanol-agua es muy clara. Esta gráfica ha sido sometida a prueba con muchísimos sistemas, con resultados similarmente buenos.

Alders ha demostrado que en la distribución de varios miembros de una serie de compuestos homólogos de cadena rec-

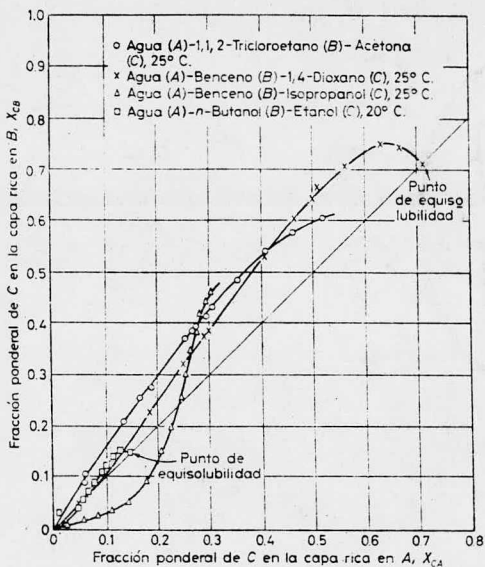


Figura 1.21 Curvas de distribución en sistemas del tipo 1.

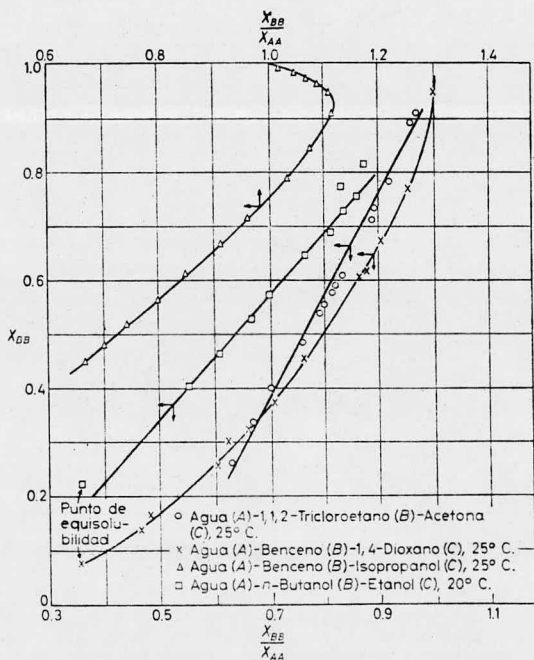


Figura 1.22 Coordenadas de Bachman.

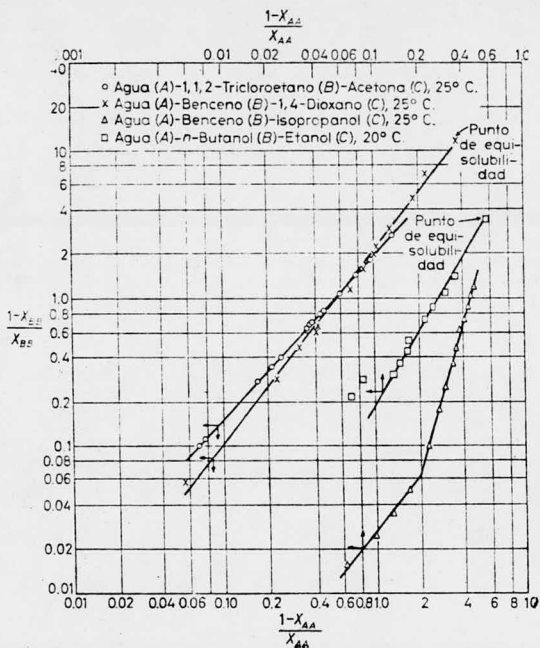


Figura 1.23 Coordenadas de Othmer-Tobias.

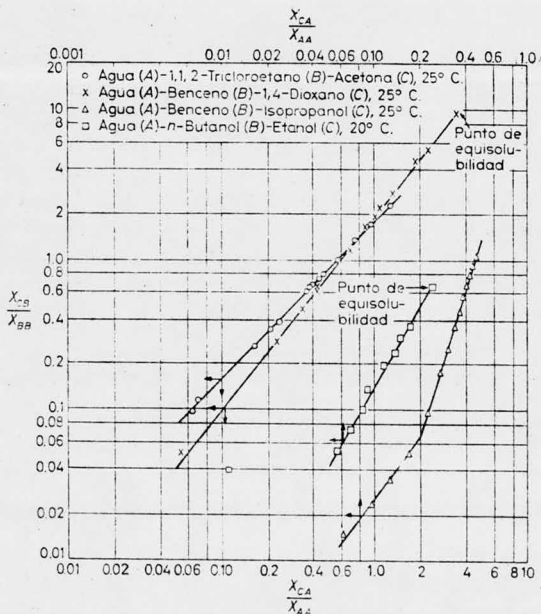


Figura 1.24 Coordenadas de Hand.

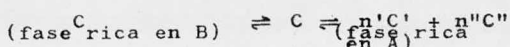
ta entre un par dado de disolventes, el  $\log m_c$  a dilución in finita varía linealmente con el número de átomos de carbono en la molécula de la sustancia distribuida. Este hecho puede ser útil para organizar datos de distribución y para predecir la distribución de una sustancia.

Correcciones a la ley de distribución. Aunque la solubilidad mutua de los líquidos A y B se mantenga constante en soluciones diluidas del soluto distribuido, C, la ley de distribución simple no es siempre aplicable a causa de la disociación o la asociación que C. Nernst sugirió que si se centra la atención exclusivamente en la concentración de una especie dada de la molécula, y no en la concentración total, con frecuencia se mantendría válida la ley de distribución. Las categorías que siguen son importantes, pero ha de recordarse en todos los casos que, con altas concentraciones de soluto, las leyes simples aquí descritas probablemente fallarán.

1. Ningún cambio molecular de C en ninguna fase. En este caso, la ley de distribución simple es

$$\frac{X_{CB}}{X_{CA}} = m_c = \text{const} \quad (1.10)$$

2. Disociación de C en la fase rica en A, ningún cambio molecular en la fase rica en B; sólo el componente C no disociado está distribuido o es común a ambas fases. Los equilibrios pueden describirse por la ecuación



y la ley de distribución se vuelve entonces

$$m'_c = \frac{[C]_B}{[C]_A} = \text{const} \quad (1.11)$$

que  $m'_c$  se mide en términos de sólo moléculas de C no disociadas. Aquí se indican las concentraciones por los corchetes  $[ ]$ , los cuales indican que la concentración de la sustancia dentro del corchete ha de expresarse en moles (peso molecular en gramos) por litro, pues las diversas constantes de la ley de acción de las masas que han de usarse se expresan habitualmente en estos términos. Así,  $[C]_A$  indica la concentración del componente C, no disociado, en la fase rica en A, en moles por litro.

La concentración de C en la fase rica en A, determinada analíticamente, suele ser la concentración total  $[C_T]_A$ , que incluye las formas disociada y no disociada. Si  $\alpha$  es el grado fraccionario de disociación, o la fracción de C total que está disociada en A, entonces  $[C]_A = [C_T]_A(1 - \alpha)$ , y la ecuación (1.11) se transforma en

$$m'_c = \frac{[C]_B}{[C_T]_A(1 - \alpha)} = \frac{m''_c}{1 - \alpha} = \text{const} \quad (1.12)$$

donde  $m''_c = [C]_B / [C_T]_A$ , o coeficiente de distribución basado en concentraciones totales. Dado que

$$X_{CB} = \frac{[C]_B M_C}{1,000 \rho_B} \quad (1.13)$$

$$X_{CA} = \frac{[C_T]_A M_C}{1,000 \rho_A} \quad (1.14)$$

puesto que las densidades se mantienen esencialmente constantes durante cambios moderados de concentración, la substitución en la ecuación (1.12) muestra que

$$\frac{X_{CB}}{X(1 - \alpha)} = m''_c = \frac{m_c}{1 - \alpha} = \text{const} \quad (1.15)$$

El grado de disociación  $\alpha$  suele variar con  $[C_T]_A$  y por lo tanto los coeficientes de distribución  $m$  o  $m''$ , tal como se determinan de ordinario, no son constantes. Si la ley de acción de las masas describe la disociación, entonces la constante de disociación  $K_d$  está definida por

$$K_d = \frac{[C']_A^{n'} [C'']_A^{n''}}{[C]_A} = \frac{(n' \alpha [C_T]_A)^{n'} (n'' \alpha [C_T]_A)^{n''}}{[C_T]_A (1 - \alpha)} \quad (1.16)$$

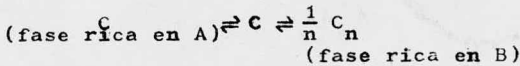
Así, la ecuación 1.17 permite el cálculo de  $\alpha$  para su uso en las ecuaciones (1.13) y (1.16) si se conoce  $K_d$ . Además, pueden combinarse las ecuaciones (1.17) y (1.13), de donde resulta

$$m''_C = \frac{m'_C (n')^{n'} (n'')^{n''} (\alpha [C_T]_A)^{n' + n'' - 1}}{(n')^{n'} (n'')^{n''} (\alpha [C_T]_A)^{n' + n'' - 1} + K_d} \quad (1.17)$$

Si, por ejemplo C es un electrólito uni-univalente, la ecuación se reduce a

$$m''_C = \frac{m'_C \alpha [C_T]_A}{\alpha [C_T]_A + K_d} \quad (1.18)$$

3. Ningún cambio molecular en la fase rica en A, asociación en la fase rica en B; sólo las moléculas simples son comunes a ambas fases. Los equilibrios son



Si el grado fraccionario de asociación en la fase rica en B es  $\alpha'$ , las concentraciones en la fase rica en B son  $[C_T]_B$  (C total),  $[C]_B = [C_T]_B (1 - \alpha')$  (C no asociado) y  $[C_n]_B = \alpha' [C_T]_B / n$  C asociado. La ley de acción de las masas procura una constante de asociación  $K_a$ ,



$$K_a = \frac{(\alpha' [C_T]_B / n)^{1/n}}{[C_T]_B (1 - \alpha')} \quad (1.19)$$

y entonces la distribución de C no asociado está descrita - por

$$m'_c = \frac{[C_T]_B (1 - \alpha')}{[C]_A} = \frac{(\alpha' [C_T]_B / n)^{1/n}}{K_a [C]_A} = \text{const} \quad (1.20)$$

Por consiguiente,

$$\frac{(\alpha' [C_T]_B)^{1-n}}{[C]_A} = m'_c K_a^{1/n} = \text{const} \quad (1.21)$$

y si  $\alpha'$  se acerca mucho a la unidad, como frecuentemente ocurre,  $[C_T]_B^{1/n} / [C]_A$  o  $X_{CB}^{1/n} / X_{CA}$  son esencialmente constantes. Si se traza la gráfica de las concentraciones en equilibrio en función una de otra en papel logarítmico se obtiene una línea recta cuya pendiente permite la determinación de n.

4. Disociación en la fase rica en A, asociación en la fase rica en B; sólo las moléculas simples enteras son comunes a ambas fases. Los equilibrios y las concentraciones de las diversas especies son

Equilibrios:



Concentraciones:

$$n' \propto [C_T]_A \quad n'' \propto [C_T]_A [C_T]_A (1 - \alpha) [C_T]_B (1 - \alpha') \frac{\alpha' [C_T]_B}{n}$$

(←-fase rica en A-→)    (←-fase rica en B-→)

en que  $\alpha$  y  $\alpha'$  son los grados fraccionarios de disociación -- (en A) y de asociación (en B), respectivamente. El coeficiente de distribución constante es, pues,

$$m'_c = \frac{[C_T]_B (1 - \alpha')}{[C_T]_A (1 - \alpha)} = \text{const} \quad (1.22)$$

o su equivalente  $X_{CB}(1 - \alpha')/X_{CA}(1 - \alpha)$ .

La ley de acción de las masas, ecuación (1.19), se aplica a la fase rica en B, y después de substituir el denominador por  $m_c [C_T]_A (1 - \alpha)$ , la reordenación da

$$\frac{[C_T]_B}{[C_T]_A^n} = \frac{[m'_c K_a (1 - \alpha)]^n}{\alpha'} \quad (1.23)$$

Si  $\alpha'$  se acerca a la unidad mientras  $\alpha$  se acerca a cero, la gráfica de  $[C_T]_B$  en función de  $[C_T]_A$ , en papel logarítmico, da una línea cuya pendiente se aproxima a N. La ecuación -- (1.23) da así mismo

$$\begin{aligned} K_a^n &= \frac{\alpha' [C_T]_B / n}{\{[C_T]_B (1 - \alpha')\}^n} \\ &= \frac{\{[C_T]_B - [C_T]_B (1 - \alpha')\} / n}{\{[C_T]_B (1 - \alpha')\}^n} \\ &= \frac{[C_T]_B - m'_c [C_T]_A (1 - \alpha)}{n \{m'_c [C_T]_A (1 - \alpha)\}^n} \end{aligned} \quad (1.24)$$

Se establecen otros equilibrios, a veces muy complejos, cuando el soluto distribuido reacciona químicamente con uno de los disolventes o con un reactivo presente en una de las fases.

Sistemas del tipo 2. A base de libre de B, la distribución de C en las fases ricas en A y en B, aparece en general como en la figura 1.25, que se asemeja a muchos equilibrios líquido-vapor isobáricos. En estos casos, éstos pueden describirse por

$$\frac{X_{CB}}{X_{CA}} = B \frac{X_{AB}}{X_{AA}} \quad (1.25)$$

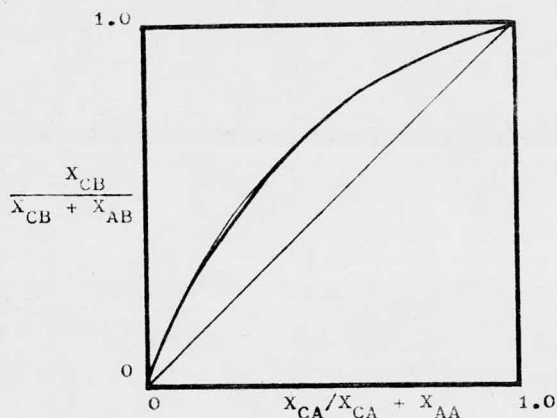


Figura 1.25 Distribución de C entre capas en equilibrio de un sistema del tipo 2, a base libre de B.

$$\frac{X_{CB} / (X_{CB} + X_{AB})}{1 - X_{CB} / (X_{CB} + X_{AB})} = \beta \frac{X_{CA} / (X_{CA} + X_{AA})}{1 - X_{CA} / (X_{CA} + X_{AA})} \quad (1.26)$$

en que  $\beta$  es la selectividad, la cual es una medida de la facilidad de separación de las sustancias A y C. En el caso de unos cuantos sistemas se ha hallado que  $\beta$  es una constante. Esta es la situación en el sistema n-heptano (A)-anilina (B)-metilciclohexano (C), en donde  $\beta=1.90$ , la razón de las presiones osmóticas de A y C cuando cada uno de ellos sólo satura B. Sin embargo, es excepcional que  $\beta$  sea constante.

**Efecto de la temperatura.** Es de esperar que los coeficientes de distribución en un sistema dado varíen con la temperatura de manera regular, siempre que el cambio en la solubilidad mutua de A y B sea despreciable. Así, para una solución de C en A,

$$d \ln \gamma_{CA} = \frac{-(\bar{H}_{CA} - H_C^0)dT}{RT^2} \quad (1.27)$$

en que  $\gamma_{CA}$  = coeficiente de actividad de C en solución, referido a C puro

$\bar{H}_{CA}$  = entalpía molar parcial de C en solución

$H_C^0$  = entalpía molar de C puro

Si se escribe una expresión similar para C en solución en B, se resta y se integra, bajo el supuesto de que la diferencia en las entalpías se mantiene constante, se obtiene

$$\ln \frac{\gamma_{CA}}{\gamma_{CB}} = \frac{\bar{H}_{CA} - \bar{H}_{CB}}{RT} + I$$

en donde  $\bar{H}_{CA} - \bar{H}_{CB}$  = calor molar de transferencia de soluto de B a A a las concentraciones que prevalecen

I = constante de integración

Como  $\gamma_C = a_C/x_C$ , en donde  $a_C$  es la actividad de C y  $x_C$  es su concentración en fracción de mol, y dado que  $a_{CA} = a_{CB}$  en el equilibrio entre las fases rica en A y rica en B, resulta --

$\gamma_{CA}/\gamma_{CB} = x_{CB}/x_{CA}$ . En soluciones diluidas,

$$\frac{x_{CB}}{x_{CA}} = \frac{[C_T]_B^M \rho_A}{[C_T]_A^M \rho_B} = \frac{m_C^M \rho_A}{M_A \rho_B} = \frac{x_{CB}^M M_B}{x_{CA}^M M_A} = m_C \frac{M_B}{M_A} \quad (1.29)$$

y, por consiguiente

$$\log \left( \frac{m_C^M \rho_A}{M_A \rho_B} \right) = \log \left( \frac{m_C^M M_B}{M_A} \right) = \frac{\bar{H}_{CA} - \bar{H}_{CB}}{2.3RT} + I \quad (1.30)$$

o

$$\log m_C = \frac{\bar{H}_{CA} - \bar{H}_{CB}}{2.3RT} + I - \log \frac{M_B}{M_A} \quad (1.31)$$

Esto sugiere que una gráfica de los  $m_C$  en función de  $1/T$  dará una línea recta de pendiente  $(\bar{H}_{CA} - \bar{H}_{CB})/2.3 R$ .

Othmer y Thakar sugirieron escribir la ecuación (1.30) en forma diferencial

$$d \ln m_C = \frac{-(\bar{H}_{CA} - \bar{H}_{CB}) dT}{RT^2} \quad (1.32)$$

La presión de vapor de un líquido puro está descrita por la ecuación de Clausius-Clapeyron

$$d \ln P = \frac{\lambda dT}{RT^2} \quad (1.33)$$

y por combinación de estas ecuaciones a la misma temperatura resulta

$$\frac{d \ln m_C}{d \ln P} = \frac{\bar{H}_{CB} - \bar{H}_{CA}}{\lambda} \quad (1.34)$$

Si se admite que el miembro de la derecha de la ecuación (1.34) se mantiene constante, la integración da

$$\log m_C = \frac{(\bar{H}_{CB} - \bar{H}_{CA}) \log P}{\lambda} + I \quad (1.35)$$

La gráfica de  $m_C$  en función de  $P$  a la misma temperatura, en papel logarítmico, daría una línea recta de pendiente  $(\bar{H}_{CB} - \bar{H}_{CA})/\lambda$ . Así la variación de  $P$  con  $T$  procura la escala de temperatura. Como  $m_C$  puede variar con  $X_{CA}$ , los datos han de ser todos obtenidos al mismo nivel de concentración. Para obtener los datos de presión de vapor, puede usarse cualquier líquido, pero es de presumir que el uso del líquido A o del líquido B conducirá con mayor probabilidad a resultados satisfactorios.

## CAPITULO II.

### METODOS ANALITICOS Y PURIFICACION DE REACTIVOS.

Para la elaboración del diagrama ternario se necesita - conocer la composición de las tres sustancias en ambas fases, para lo cual se buscaron distintos métodos analíticos, encontrando como los más adecuados, debido a su exactitud y su fácil uso, el de resonancia magnética nuclear y el de titulación - potenciométrica.

A continuación se tratarán brevemente los fundamentos e interpretaciones de dichos métodos para entender su uso en - este trabajo.

#### 2.1 Resonancia magnética nuclear.

##### 2.1.1. Introducción.

La resonancia magnética nuclear es una de las técnicas espectroscópicas más útiles para analizar sustancias orgánicas y se basa en el hecho de que los núcleos de algunos áto- mos poseen un movimiento de spin (Fig. 2.1)(giro sobre un e- je imaginario) y al girar generan un momento magnético com- portándose como pequeños imanes. Estos pequeños imanes al colocarse en un campo magnético fuerte tenderán a orientarse - de acuerdo con el campo (Fig. 2.2a), si entonces se les aplica una radiación electromagnética del orden de las radiofre- cuencias, absorben energía y esa medida de energía es la que se registra en un espectro como una serie de picos (Fig.2.2.b)

El H y el C<sup>13</sup> pertenecen a esa clase de núcleos que pueden dar señal de resonancia magnética nuclear, la possibili-

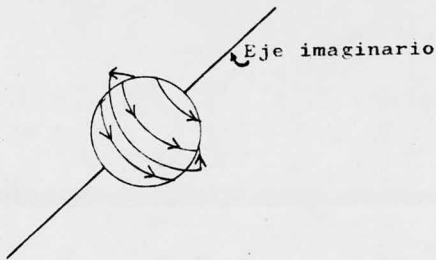


Figura 2.1 Núcleo con movimiento de spin.

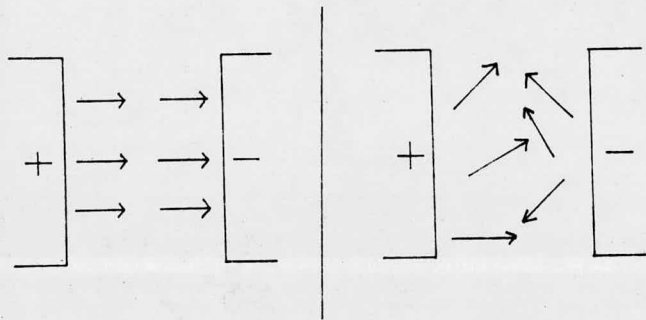


Figura 2.2a Núcleos en presencia de un campo magnético y sin el campo magnético.



Figura 2.2b Espectro obtenido por absorción de energía.

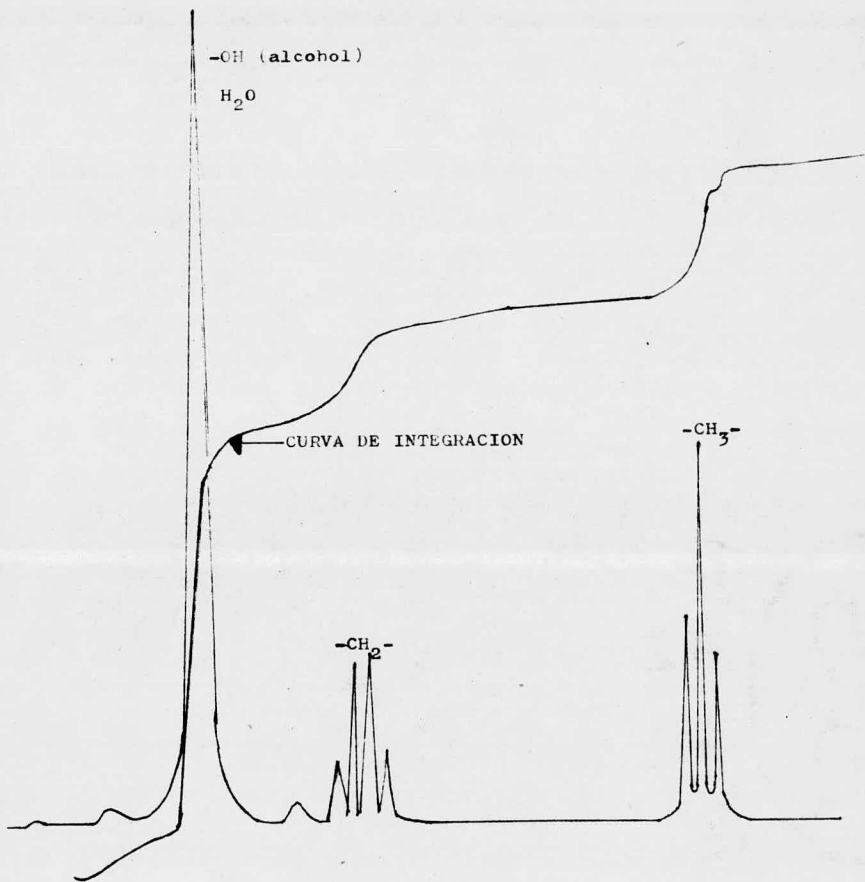


Figura 2.3 Espectro del alcohol etílico y agua.



dad de observar este fenómeno en el H es mayor que en el  $C^{13}$  ya que la abundancia natural del H es de 99% en comparación con la del  $C^{13}$  que es 1%.

La importancia de la resonancia magnética nuclear es -- que la radiación electromagnética de radiofrecuencias que ab sorben los núcleos depende del medio ambiente electrónico -- que rodea a los núcleos y así se tendrán señales de resonancia para cada grupo de protones hidrógeno.

Así por ejemplo en el caso del alcohol etílico, se tienen tres clases de protones, a cada uno de ellos corresponde u-- na señal característica (Fig. 2.3) y como en este caso con todos los componentes orgánicos.

La resonancia magnética nuclear empezó a usarse como ar ma del investigador hace unos 15 años, lo del  $C^{13}$  es aún -- menos reciente, si se combinan las dos técnicas se puede resolver cualquier problema orgánico, pues si lo único que la protónica no podía resolver era sobre los átomos de C que -- no tenían H, ahora con la resonancia  $C^{13}$ , se tiene como en el caso de la protónica una señal para cada tipo de C. (C=O, C=N, etc.).

Para poder obtener un espectro de resonancia magnética nu clear las muestras deben ser líquidas o susceptibles de solu bilizarse; la concentración con que se puede trabajar depen de de la sensibilidad de los aparatos.

La sensibilidad de los aparatos depende de las fuerzas del campo magnético aplicado y de la intensidad de las ra-- diofrecuencias necesarias para que exista absorción, así se tienen aparatos de:

14,000 gauss	60 MHz
23,500 gauss	100 MHz
51,500 gauss	220 MHz

Modelos de los dos primeros ya se encuentran en México, el de la División de Estudios Superiores de la Facultad de Química de la U.N.A.M. es de 14,000 gauss y 60 MHz<sup>2</sup>, el último es sumamente caro, existen unos 3 en el mundo y aunque su resolución es muy buena eso los hace poco accesibles.

Para que se registren espectros de resonancia magnética nuclear  $C^{13}$  se necesitan campos magnéticos de 23,500 gauss y 100 MHz, generalmente el aparato trabaja almacenando datos para ser computados posteriormente.

### 2.1.2. Fundamentos teóricos de Resonancia Magnética Nuclear.

#### Spin Nuclear.

Aproximadamente la mitad de los núcleos conocidos se comportan como si estuvieran girando como un todo alrededor de un eje, en la misma forma que lo hace un trompo de niño. Se asemejan a una diminuta barra imantada, el eje de la cual es coincidente con el eje del spin (electrón rotatorio). El momentum angular de la carga creada por los electrones giratorios, puede describirse en términos de números de spin  $I$  (en unidades de  $h/2\pi$  en donde  $h$  es la constante de Planck). Los números spin tienen valores enteros o fraccionales de  $1/2$  a cuando menos  $9/2$  para núcleos diferentes;  $I=0$  denota que no hay spin.

El número spin se obtiene por la adición de un protón individual y varios neutrones spin de  $1/2$  cada uno, con la

restricción de que los neutrones sólo pueden cancelar neutrones y los protones sólo protones. Se pueden distinguir tres clases de núcleos: (a) Aquellos con spin cero, en los cuales ambos, el número de neutrones y el de protones, son pares -- por ejemplo,  $C^{12}$ ,  $O^{16}$  y  $S^{32}$  --. Los núcleos de esta categoría no dan surgimiento a una señal de RMN (Resonancia Magnética Nuclear), ni tampoco interfieren con una señal de RMN de otro núcleo. (b) Aquellos con spin fraccionado en los que cualquiera de los números, el de protones y el de neutrones, es impar por ejemplo,  $H^1$ ,  $B^{11}$ ,  $F^{19}$ ,  $P^{31}$ ,  $Cl^{35}$  y  $Br^{79}$ . (c) Aquellos con un spin entero en los que ambos números, el de neutrones y el de protones, es impar - por ejemplo,  $H^2$  y  $N^{14}$ .

Los núcleos teniendo valores nucleares spin de  $1/2$  actúan como si fueran cuerpos esféricos poseyendo una distribución de carga uniforme que circula sobre sus superficies. -- Cuando una carga eléctrica de prueba se aproxima a tales núcleos, experimenta un campo electrostático cuya magnitud es independiente de la dirección por la cual se acerca. El momento cuadrupolo eléctrico se dice que es cero. Estos núcleos incluyen al  $H^1$ ,  $F^{19}$  y  $P^{31}$ , que son núcleos sobre los cuales se ha ejercido el mayor esfuerzo en estudios de RMN. La mayoría de los otros núcleos giratorios no poseen distribuciones de carga esféricas sobre sus superficies y un correspondiente momento cuadrupolo eléctrico que afecta su tiempo de relajación y su acoplamiento con otro núcleo vecino.

Niveles de energía nuclear.

En tanto que las cargas eléctricas en un núcleo giratorio describen una órbita alrededor del eje nuclear (representan

tado por el eje z en la Fig. 2.4), las cargas móviles dan lugar a un campo magnético cayendo a lo largo del supuesto eje de rotación. El campo magnético resultante puede representarse por un momento magnético nuclear,  $\mu$ .

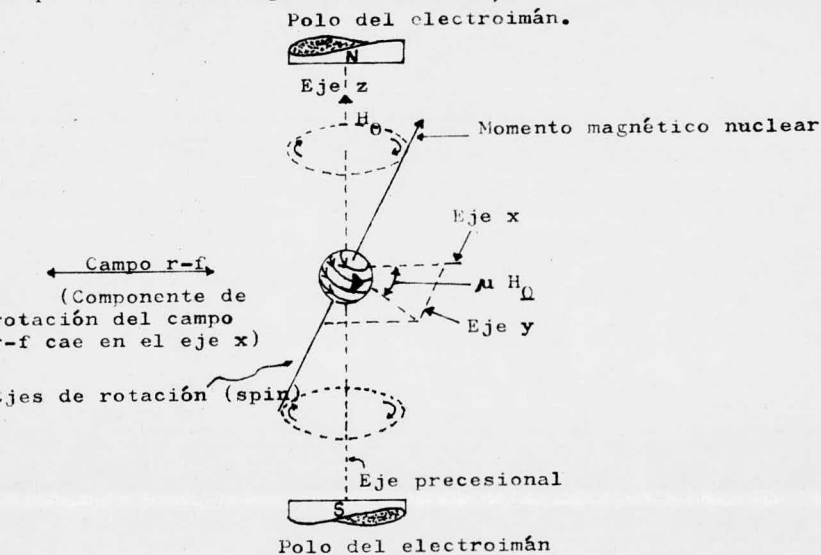


Figura 2.4 Núcleo girando en un campo magnético.

Cuando un núcleo giratorio se coloca en un campo magnético uniforme y fuerte  $H$  (en la dirección z en la Fig. 2.4), el campo ejerce un momento tensional sobre el electroimán nuclear y el núcleo tiene a asumir una orientación definitiva con respecto al campo externo. El tensor es un vector con su dirección a ángulos rectos al plano de  $\mu$  y  $H$ . El efecto neto es una rotación del eje nuclear alrededor de la dirección -- del campo externo, llamado momento precesional. Cada polo -- del eje nuclear pasa rápidamente por un trayecto circular en

el plano  $xy$ . En efecto, el campo magnético aplicado, alinea al núcleo giratorio en contra de tendencias desordenadas de procesos térmicos en la muestra.

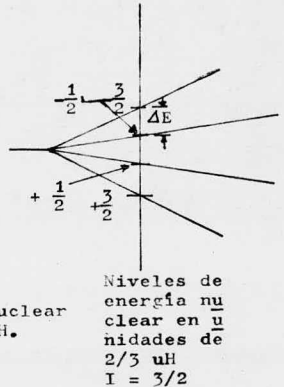
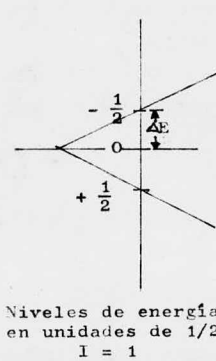
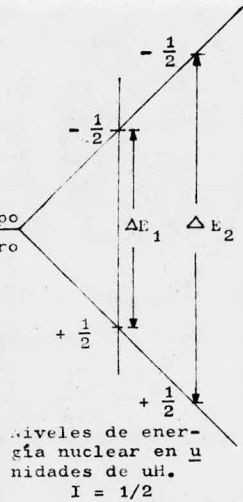
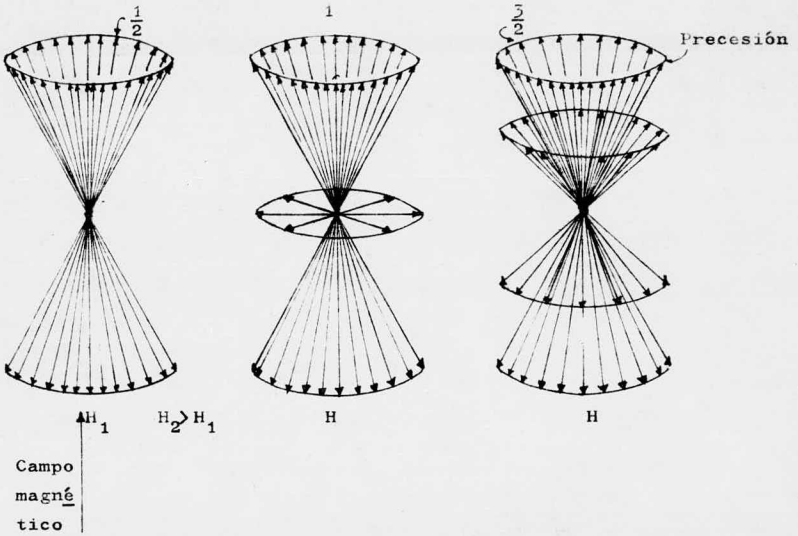
Cada orientación del núcleo corresponde a un nivel diferente de energía o estado. Estos niveles de energía están determinados por números cuánticos  $m$ , en donde  $m$  puede tomar cualesquiera de los valores.

$I, (I - 1), (I - 2), \dots, -(I - 2), -(I - 1), -I$  para un total de  $2I + 1$  posibles niveles de energía. Niveles de energía típicos se encuentran en forma de esquemas en la Fig. 2.5 para núcleos de números spin  $1/2, 1$  y  $3/2$ . Para cada isótopo, entre los niveles de energía adyacente es  $\mu H/I$ . El protón, por ejemplo, tiene dos orientaciones o niveles de energía: alineado con el campo ( $I = +1/2$ ), el nivel bajo de energía o antiparalelo con el campo ( $I = -1/2$ ), el nivel alto de energía (inestable). Los niveles de energía y por consiguiente la separación entre niveles adyacentes, son una función de la magnitud del momento magnético nuclear y la fuerza del campo magnético aplicado.

#### Resonancia.

Cuando un campo de radiofrecuencia alterno, en la dirección  $x$  de la Fig. 2.4 y superpuesto sobre el campo magnético estacionario, gira exactamente a la frecuencia de un nivel de energía, el conjunto nuclear es llevado hacia una fase de coherencia. Simultáneamente, los núcleos serán provistos de suficiente energía para llevar a cabo una transición de un estado de energía más bajo hacia un estado de energía más al

Figura 2.5 Orientación nuclear y niveles de energía del núcleo en un campo magnético para diferentes números spin.



to. La frecuencia  $\nu$  de la radiación que efectuará transiciones entre niveles de energía se deriva igualando el cuántico de energía de Planck con la energía de reorientación de un dipolo magnético, a saber,

$$E = h\nu = \mu H / I \quad (2.1)$$

La absorción de la energía de la frecuencia de resonancia ocasiona que los núcleos en un nivel de energía más bajo sean "lanzados" al siguiente nivel de energía alto; una regla de selección permite sólo transiciones entre niveles adyacentes.

La frecuencia de la absorción de resonancia puede variarse alternando el valor del campo magnético aplicado, como se indicó en la Ec. 2.1. Como la fuerza de la señal de absorción, de un modo general, es proporcional al cuadrado del campo magnético, grandes valores de la fuerza del campo llevan a grandes diferencias de población y a una señal fuerte de absorción. Consideraciones en la construcción del imán limitan el campo aplicado a aproximadamente unos 23 000 gauss.

En un campo aplicado de 14 000 gauss, es un hecho lamentable que sólo 20 protones de cada 10 millones sirven como la población participante efectiva, debido a la cancelación de los vectores opoentes de los restantes. La proporción de población está dada por la relación de Boltzmann

$$(n_{\text{superior}} / n_{\text{inferior}}) = e^{-\mu H / kT}$$

Si una señal de absorción va a persistir, se debe de proveer de algún mecanismo para completar el número de núcleos en el estado de energía más baja. Las fuerzas de relajación proveen de la respuesta. La energía puede transferir-

se al sistema nuclear (o enrejado en sólidos) por medio de interacciones entre el núcleo y los electrones que lo rodean. En sólidos o líquidos viscosos, el tiempo de relajación es en el orden de horas, pero en los líquidos no viscosos y soluciones diluidas, el tiempo varía de  $10^{-2}$  a  $10^2$  seg, una adecuada duración para producir un pico de absorción de una anchura apropiada. Un núcleo con un spin mayor que  $1/2$ , generalmente posee momentos cuadrupolares eléctricos nucleares que interactúan bastante fuerte con los campos eléctricos moleculares, resultando en tiempos de relajación adversos y líneas amplias. Si se aplica un campo de radiofrecuencia muy fuerte, el sistema se vuelve saturado y la señal de RMN de absorción cae a cero - un paso que se hace deliberadamente para propósitos de desacoplamiento spin (q.v.).

### 2.1.3. Medición del espectro de RMN.

#### Espectrómetro de RMN.

El espectro de RMN puede examinarse ya sea cambiando la frecuencia del oscilador de radiofrecuencia, o modificando los espaciamientos de los niveles de energía haciendo un pequeño cambio en el campo magnético aplicado. En la Fig. 2.6 se muestra un diagrama esquemático de bloque de un espectrómetro de RMN del tipo "bobina cruzada".

El porta-muestra no magnético, que se ve con más detalle en la Fig. 2.7, sostiene la muestra que está contenida en un pequeño tubo de vidrio cuya sección transversal se mantiene tan pequeña como sea posible. Frecuentemente, el diámetro interno es de 2-3 mm. El porta-muestra se hace girar a una velocidad de varios cientos de revoluciones por minuto para aumentar la homogeneidad verdadera del campo magnético a



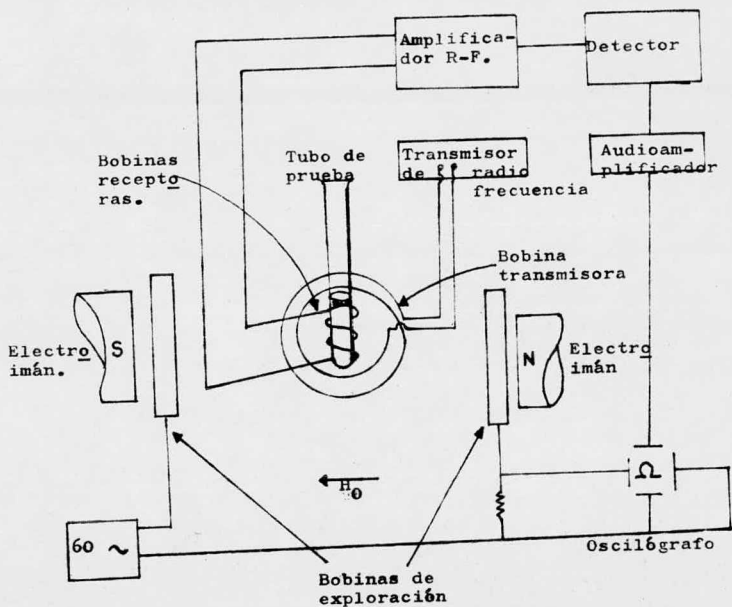


Figura 2.6 Diagrama esquemático de un espectrómetro de RMN.

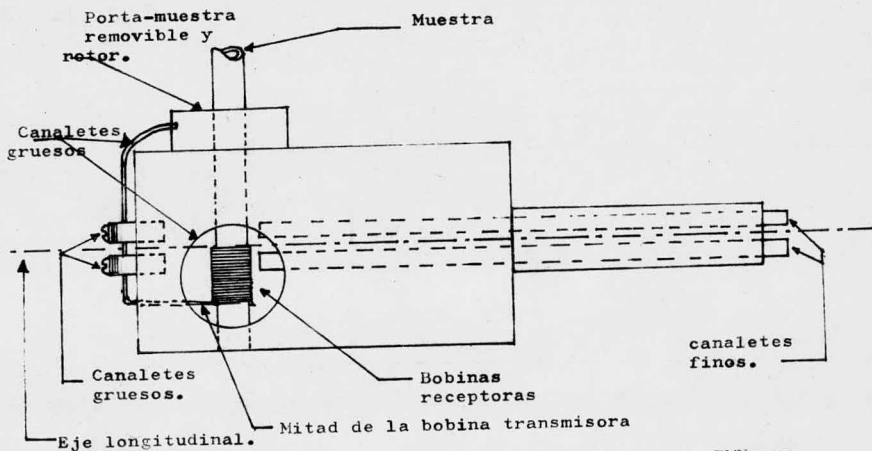


Figura 2.7 El porta-muestra para un espectrómetro de RMN mostrado en detalle.

odo lo largo del volumen de la muestra.

El porta-muestra se coloca entre las fases polares de un electromagneto c-d cuyo campo de entrehierro puede variar de cero hasta 14092 gauss, y aun hasta 23 000 gauss en instrumentos con diseño de polo especial y con un portillo de aire muy angosto. Las piezas del polo son de aproximadamente 12 pulg de diámetro y están espaciadas alrededor de 1.75 pulg. Aunque es menos caro un magneto permanente, impide la observación de la resonancia de núcleos diferentes y de determinado núcleo, a dos fuerzas de campos diferentes, es útil en describir cambios químicos de un acoplamiento spin-spin en casos ambiguos.

Para lanzar los ejes nucleares giratorios con respecto a un campo magnético, se impone un campo de radiofrecuencia oscilante, suplementado por un oscilador de bajo potencial, controlado con cristal, en los ángulos rectos, que será perpendicular al plano del papel en la Fig. 2.6 La bobina que transmite el campo de radiofrecuencia está hecha en dos mitades para permitir la inserción del porta-muestra, y las dos mitades se colocan en el espacio intermedio del electroimán. El embobinado alrededor de los polos del magneto, o localizado dentro del espacio intermedio del polo, permite que se haga una exploración a través del campo magnético aplicado que produce resonancia en el rango de frecuencias de precesión anticipadas. El límite de recorrido para protones es aproximadamente de 1000 cps. Un modelo de señales de amplitud, se obtiene cuando la corriente en el par de bobinas de exploración se varía periódicamente para proveer de una velocidad -

de recorrido de 10-50 m-gauss (0.1-0.5 ppm) por segundo, de tal manera que pueda observarse el momento dinámico.

Unas cuantas vueltas de alambre enredado apretadamente alrededor del tubo de muestra forma una bobina de radiofrecuencia separada que toma la señal de resonancia de la muestra. La bobina receptora es perpendicular a ambos, el campo estacionario y la bobina de radiofrecuencia transmisora, para minimizar la toma de estos campos. Aún así, persiste el acoplamiento entre las bobinas receptora y transmisora (llamado "fuga"), en un grado pequeño. Es cancelado por aparatos llamados "canaletes" (Fig. 2.7), que actúan como inductores mutuamente acoplados tanto al receptor como al transmisor. La energía es absorbida de la bobina receptora, cuando son inducidas las transiciones nucleares (esto es, un componente y es reproducido en la Fig. 2.4). La absorción de la energía causa que caiga el voltaje de radiofrecuencia a través de la bobina receptora. Este cambio de voltaje es amplificado y detectado por un amplificador de radiofrecuencia de alta ganancia y un diodo detector ajustado a la misma frecuencia como el transmisor de radiofrecuencia. El voltaje c-d resultante se coloca sobre las placas verticales de un osciloscopio para producir un patrón de intensidad como una función de la frecuencia- el espectro de RMN.

#### Manejo de la muestra.

El interés comúnmente se centra en las bandas de resonancia del protón y, a menor grado, en aquellas del flúor, fósforo y otros cuantos núcleos. Las líneas de absorción de los isótopos del último aparecen a enormes desplazamientos -

comparados con el rango del espectro del protón.

A una fuerza de campo de 23 000 gauss es posible distinguir claramente del ruido, la señal de un protón químicamente discreto en una molécula que está presente a una concentración aproximadamente de 0.01 M. Sin embargo, las concentraciones usuales del soluto promedian del 5 al 20% para campos de 14 000 gauss. El tamaño real de la muestra es bien único y varía de 0.01 a 0.3 ml, dependiendo de la naturaleza de la muestra y de la información que se necesite.

La muestra debe estar en estado líquido. La anchura de la línea es afectada por el estado físico del compuesto, y sólo cuando ocurren líneas muy angostas, podrán medirse exactamente los finos efectos de multipletes de acoplo. En los sólidos, en donde las posiciones de los átomos vicinales están rígidamente fijas, la influencia física de éstos últimos, les amplían la línea de resonancia y enmascaran cualquier información que pudiera obtenerse de una alta resolución. Las moléculas se mueven relativamente rápido en un líquido, y los campos magnéticos nucleares individuales no tienen oportunidad de interactuar fuertemente con otros campos nucleares externos, debido a los desordenados movimientos de la molécula en una solución. Las muestras sólidas se pueden estudiar arriba de su punto de fusión, y las muestras gaseosas abajo de su punto de licuefacción. Los líquidos viscosos se deben diluir. Los solventes libres de protones incluyen al  $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\text{D}_2\text{O}$  y acetona- $\text{d}_6$ .

Espectrómetro de banda amplia (línea ancha) RMN.

La banda amplia de RMN se basa en el mismo fundamento -

teórico que el de la técnica de alta resolución. Sin embargo excepto en casos especiales, los cambios químicos y separaciones multipletes, no figuran prominentemente en su uso. Las anchuras de las líneas y formas, como una función de la temperatura, y amplitudes de señal, como una función de la concentración, son los datos buscados. Naturalmente, esto lleva a diferencias en instrumentación, particularmente en el esquema de detección.

Un electroimán, con una fuerza de campo con rangos de 1 700 a 3 400 gauss y una homogeneidad de 1 parte en  $10^5$ , es adecuada. Los espectrómetros de Resonancia de Spin Electrónica (RSE) pueden convertirse a espectrómetro de RMN de línea amplia y de frecuencia variable. El rango de 2-16 Mc/seg es suficiente para estudios de aproximadamente 85 diferentes isótopos. Debido a que las anchuras efectivas de la línea son las mismas que la no homogeneidad, todos los cambios o desviaciones químicas están circundados por la misma banda de sobrelapado para la mayoría de los núcleos. Pueden acomodarse tamaños de muestras de 0.2 a 40 ml; la técnica puede aplicarse directamente a sólidos.

Como una antigua y continuada aplicación, ha sido el análisis cuantitativo de materiales para contenido de protones a partir de una área integrada bajo la curva de resonancia. Se emplean áreas de mediciones de la señal de dispersión (Fig. 2.8) para construir la curva de calibración, ilustrada en la figura para la determinación de la humedad en sólidos amorfos o fluidos altamente viscosos. La resonancia del protón aparece como una señal bastante ensanchada, superpuesta

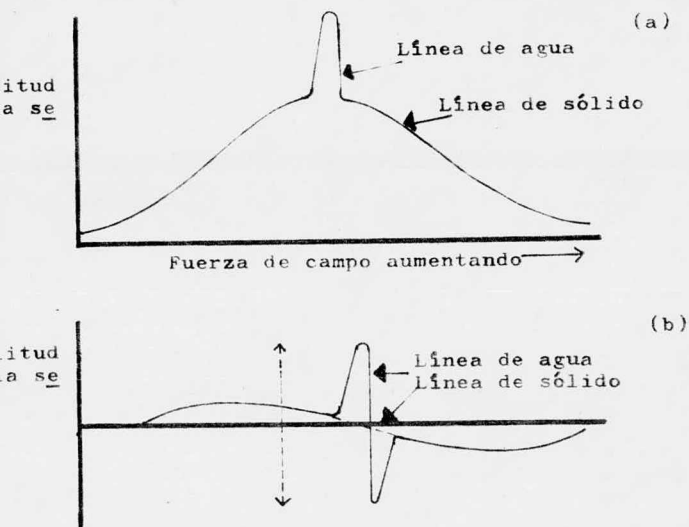


Figura 2.8 Curvas de resonancia para el agua en sólidos. a) Curva de absorción, y b) Curva de dispersión.

en ella está una línea angosta que se origina por el agua absorbida. En la mayoría de los casos, la línea de agua tiene una anchura aproximadamente de dos o tres veces la del agua pura, en tanto que la anchura de la línea del material primario puede ser de 10-100 veces mayor. La determinación del flúor, en compuestos químicos, puede ser otra área de aplicación.

#### 2.1.4. Espectro de absorción de RMN.

La aplicación de la RMN, a problemas químicos, depende del hecho de que el campo exacto experimentado por el núcleo particular, no sea idéntico con el campo de radiofrecuencia (o magnético) aplicado, debido a la pantalla diamagnética de los electrones dentro de la misma molécula. La densidad de la nube extranuclear de electrones varía con el medio ambiente químico; cada grupo de núcleos, químicamente equivalentes,

se estudia en un grado diferente. Así, la magnitud del campo inducido  $H_1$ , sentido por cada grupo de núcleos, será proporcional al campo aplicado como sigue:

$$H_1 = H_0(1 - \sigma) \quad (2.2)$$

en donde  $\sigma$  es una pantalla no dimensional o constante de estudio. Entre más sea ocultado el campo inducido por los electrones circulantes y, en efecto, opuesto al campo aplicado, mayor será el campo aplicado para alcanzar la resonancia, si el campo magnético se varía; o más baja será la frecuencia de resonancia, si el campo de radiofrecuencia se varía. La resonancia ocurrirá en una parte diferente del espectro para cada grupo químicamente distintivo de un isótopo particular. Debido a que el interés es mayor en las señales del protón, las discusiones subsecuentes estarán confinadas, esencialmente, a los espectros del protón, aunque el espectro del fósforo y del flúor son también extremadamente útiles.

La desviación o cambio químico.

Las condiciones para la resonancia se expresan en términos de una diferencia (el cambio químico) entre el campo necesario para la resonancia en la muestra y en algún compuesto de referencia arbitrariamente escogido. Los compuestos típicos de referencia, cada uno de los cuales tiene sólo una única línea de resonancia, son: agua, cloroformo, ciclohexano, benceno y tetrametil-silano (TMSi) para los espectros del protón; perfluorociclobutano y el ácido trifluoroacético para el  $F^{19}$ ; y el ácido fosfórico para el  $P^{31}$ . Para los protones parece que hay un acuerdo casi universal para referir a los espectros siempre que sea posible, al TMSi usado como un estándar interno, con extrapolación a dilución infinita -

un solvente inerte tal como  $\text{CCl}_4$ . El tetrametil-silano goza de la ventaja de la simetría, que reduce la posibilidad de interacciones específicas con el solvente, y su sola y definida línea de resonancia ocurre en el final del campo alto del rango de las desviaciones observadas del protón en donde es poco probable que oscurezca cualquier otra línea de resonancia del protón que se eleve de la muestra. Los materiales de referencia pueden sellarse en una capilaridad separada, a los cuales después, se colocan directamente en el tubo que sostiene a la muestra- un estándar externo.

No hay un acuerdo sobre el valor para designar a la referencia o sobre el signo convencional para expresar la desviación química. En un sistema, la señal de TMSi está colocada físicamente a cero en el espectro por el operador del instrumento. El cambio químico se expresa como una función de la fuerza creciente del campo necesaria para alcanzar la condición de resonancia, a saber,

$$\delta = \frac{H_{\text{Muestra}} - H_{\text{TMSi}}}{H_1} \times 10^6 \quad (2.3)$$

donde  $H_{\text{Muestra}}$  y  $H_{\text{TMSi}}$  son las posiciones de los picos de absorción para la muestra y el material de referencia, respectivamente (en ciclos por segundo) y  $H_1$  es la radiofrecuencia de la señal utilizada (generalmente 60 Mc/seg). Se obtiene un número adimensional referido como las unidades  $\delta$  y expresado en partes por millón. Un  $\delta$  positivo corresponde a un grado más grande de exploración en la muestra que con el compuesto de referencia.

En un esquema diseñado por Tiers, se le asigna al TMSi



un valor arbitrario de 10.00. Los valores de resonancia de las muestras son sustraídos o agregados conforme caen a un campo magnético abajo o arriba de la posición del TMSi. El valor tau ( $\tau$ ) es

$$\tau = 10.00 - \delta \quad (2.4)$$

Ninguno de los sistemas evita números negativos.

Cuando se comparan los espectros, en la literatura antigua, obtenidos con fuerzas diferentes de campo y empleando un compuesto de referencia distinto al TMSi, es necesario convertir las desviaciones químicas.

Como una primera y muy burda aproximación, el cambio en la posición de absorción de los protones es proporcional a la densidad del electrón alrededor del núcleo, y aumentará linealmente con la disminución del poder de separación-electrón de los grupos unidos al átomo de carbono. Las excepciones tienen lugar cuando los electrones, en las uniones vicinales, son magnéticamente anisotrópicos. En el caso de los materiales con un electrón impar, el paramagnetismo asociado con el spin neto del electrón contrarresta el diamagnetismo de los electrones apareados circulantes. Los efectos de apantallado se extienden más allá de una longitud de ligadura excepto con grupos electromagnéticos muy fuertes.

Relaciones espaciales, con ligaduras no saturadas, afectan la posición de la absorción del electrón. El campo inducido de los electrones  $\pi$  fluyendo en circuitos cerrados alrededor de un anillo de benceno (Fig. 2.9), oponen resistencia al campo aplicado arriba de las fases del anillo y refuerzan la señal de un protón sobre la esquina del anillo. Para liga

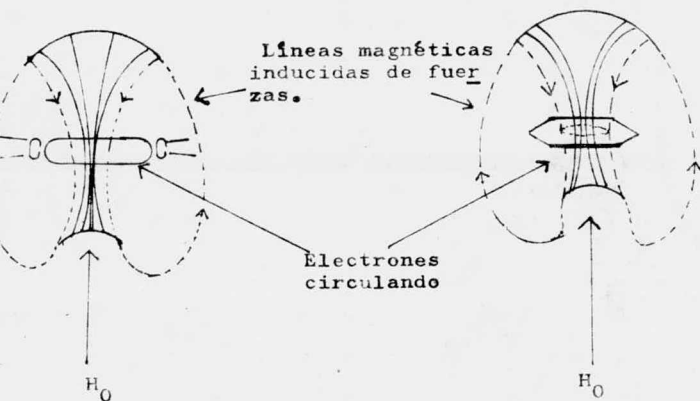


Figura 2.9 Relaciones espaciales con ligaduras NO y anillo de benceno.

Las ligaduras carbonilo y olefinicas, el efecto del campo aplicado es mucho mayor a lo largo del eje transversal de la doble ligadura. Por el contrario, las líneas de la fuerza inducida por los electrones circulantes de la ligadura acetilénica actúan como pantalla del protón.

Los protones unidos al oxígeno y al nitrógeno presentan problemas especiales. Las posiciones de absorción varían en un amplio margen debido a la ligadura de hidrógeno que, a su vez, es una función de la temperatura, la concentración y el solvente particular. Otra dificultad surge como resultado de un proceso de intercambio, en el cual, el protón de una molécula se transfiere a un segundo, a una velocidad que es lo suficientemente rápida para que el tiempo de vida de un protón, de cualquier molécula, sea mucho menor que el tiempo de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  seg requerido para que el RMN observe un solo estado. Si no hubiera un intercambio, cada lugar se mostraría

como un pico definido, pero el intercambio promedia el apantallamiento de cada ambiente que rodea y causa que las bandas se junten dentro de un solo pico, en cierto modo más amplio que el normal, cuya agudeza aumenta conforme la velocidad de intercambio se incrementa. Tanto los ácidos como las bases catalizan el intercambio. Los protones unidos al nitrógeno, también tienen sus espectros perturbados por el momento cuadrupolo eléctrico del núcleo del nitrógeno, resultando una absorción ensanchada. Afortunadamente, estas ambigüedades debidas al oxígeno y al nitrógeno pueden suprimirse haciendo correr el espectro en deuterocloroformo, después agregando unas cuantas gotas de óxido de deuterio y agitando durante vario minutos. Todos los protones unidos al oxígeno y al nitrógeno serán reemplazados por el deuterio ( $I=1$ ), que no se muestra en el espectro dentro de las condiciones de operación para protones.

#### Multiplicidades de la banda.

Los protones (y otros núcleos giratorios) interactúan entre sí para causar una separación mutua de sus bandas de absorción dentro de estructuras multipletes. El campo experimentado por los protones de un grupo químicamente equivalente estará influido por otro núcleo teniendo el mismo spin y localizado lo suficientemente cerca para que se acoplen las nubes de electrones. Este acoplamiento dipolar se llama acoplamiento spin-spin. La separación entre picos multipletes adyacentes se denomina constante de acoplamiento (identificada por la letra  $J$ ). El valor de  $J$ , en ciclos por segundo, es independiente de la frecuencia empleada para hacer la medi--

ción; sin embargo, la amplitud sí varía de acuerdo con la ley de campo-fuerza-cuadrado.

Los protones en un mismo átomo de carbono y en átomos de carbono adyacentes se acoplan entre sí, pero los protones en átomos no adyacentes generalmente no lo hacen, a menos que estén interviniendo ligaduras múltiples. El valor de la constante de acoplamiento es muy dependiente del tipo y de los ángulos de ligadura. Una disminución del ángulo de ligadura (en el mismo átomo de carbono, como en el grupo vinilo), de  $110^\circ$  ( $J=12$ ) resulta en una constante de acoplamiento más grande ( $J=20$  a  $105^\circ$ ), y un aumento en este ángulo da por resultado una constante de acoplamiento más pequeña ( $J=2$  a  $120^\circ$ ). El ángulo diedro, entre planos, determina la constante de acoplamiento de los protones en átomos adyacentes de carbono. Los protones adyacentes axial-axial, desplegando un ángulo diedro de  $180^\circ$ , están fuertemente acoplados, en tanto que los protones axial-ecuatorial y ecuatorial-ecuatorial se encuentran acoplados sólo moderadamente. En los anillos del benceno, la separación se puede extender alrededor del anillo cuando menos hasta la posición para, o puede determinarse por un grupo sustituyente en casi cualquier punto.

Las multiplicidades se pueden predecir de las reglas de primer orden, restringidas, principalmente, a compuestos alifáticos, cuando la diferencia en la desviación química entre dos señales (expresadas en ciclos por segundo) es mucho mayor que la constante de acoplamiento spin, generalmente  $\Delta\delta \geq 2J$ . El conjunto de reglas generalizado es como sigue:

1. Protones equivalentes dan simples picos definidos en

la posición de la desviación química no perturbada- por ejem  
plo, el aislado grupo metilo de la metil-etil-cetona.

2. La multiplicidad de una banda originándose de un gru  
po de núcleos equivalentes se determina por los grupos vici-  
nales de núcleos equivalentes. Cada grupo equivalente separa  
la resonancia de su vecino dentro de multipletes de  $2nI + 1$ ,  
en donde n es el número de núcleos equivalentes en el acopla  
miento de grupo e I es el giro del núcleo acoplado. Para --  
los protones, los picos en un multiplete son iguales al núme  
ro de protones equivalentes en un átomo adyacente más uno. -  
Cuando hay más de dos grupos interactuantes, la multiplici-  
dad de la separación del grupo está dada por  $(2n_b I_b + 1)( --$   
 $2n_c I_c + 1)$ .

Dos hechos adicionales son de valor al asignar bandas -  
en el sobrelapado de multipletes.

3. Las líneas en un multiplete están igualmente espacia  
das y, es más, son iguales al espaciamiento en el multiplete  
que causa la separación.

4. Las intensidades (áreas bajo las bandas) de los com-  
ponentes de un multiplete son proporcionales a los coeficien-  
tes de binomios en la expansión de  $(x + y)^T$  y son simétricos  
alrededor del punto medio de la banda multiplete. Los tipos  
de multipletes y proporciones de intensidades son dóbles ,  
1-1; tripletes, 1-2-1; cuadrupletes, 1-3-3-1; quintetes, 1-4  
-6-4-1; etc. Si las alas del multiplete se pierden en el ruí  
do del instrumento, la proporción de intensidades sigue sir-  
viendo para distinguir el tipo correcto del multiplete. Sin  
embargo, cuando  $\Delta\delta/J < 2$ , cambian las intensidades relativas

de los picos dentro de un multiplete, pueden aparecer líneas adicionales como resultado de una separación de segundo orden. Aumentando el campo magnético aplicado, separa los valores de la desviación química y ofrece una solución a esta dificultad.

Otros núcleos con spins pueden también interactuar con protones y causar separaciones spin-spin observables. Sin una deliberada sustitución isotópica, pueden tener lugar, en forma natural, números significativos solamente en los núcleos de boro, flúor, y plomo. En fin, la presencia de uno de estos elementos puede deducirse de, y de otra manera inexplicable, efecto de acoplamiento. Los compuestos deuterados ayudan a resolver el espectro. Cuando un grupo CH en el isopropil-benceno se reemplaza por CD, el doblete debido a la separación de los grupos metilo se derrumba hacia un triplete con espaciamiento más cercano debido a la diferencia del spin del deuterio.

#### Desacoplamientos spin.

La doble irradiación resuelve problemas introducidos por complicados acoplamientos de protones. Un segundo campo de radiofrecuencia, relativamente intenso, es impuesto sobre la muestra con el instrumento ajustado a la condición de resonancia para el grupo cuyo acoplamiento va a ser eliminado. Bajo estas condiciones, los protones de los núcleos no deseados son lanzados lo suficientemente rápido por la saturación del sistema, de tal manera, que en un protón, cuyo spin ha sido separado, no se puedan distinguir sus orientaciones individuales. Así, del protón que ha sido dividido, solamente

si es un estado equivalente y el resultado de un único pico.

También es posible llevar a cabo un desacoplamiento del núcleo no deseable con el uso de una frecuencia precesional adecuada para el segundo campo de radiofrecuencia.

Curva integral.

El área, bajo una banda de absorción, es proporcional al número de los núcleos particulares responsables de la absorción. Los instrumentos que están provistos de un integrador electrónico trazarán una segunda curva, que consiste en una serie de pasos cuya elevación a cualquier punto en el espectro, es proporcional al número de núcleos bajo los picos respectivos. La diferencia en altura entre dos pasos cualesquiera es, asimismo, proporcional al número de núcleos causantes del aumento en elevación. El núcleo-conteo, con el integrador, es extremadamente útil para la identificación. Si se conoce la fórmula empírica, la altura total (en cualquier unidad arbitraria) dividida por el número de protones da el incremento de altura por protón. Faltando esta información, pero deduciendo la asignación de una banda de absorción particular, se puede calcular el incremento por protón de la diferencia en elevación para el grupo asignado dividida por el número de protones en el grupo particular. Así se pueden detectar los picos escondidos dentro de otros picos. Desgraciadamente, no hay manera de manejar las bandas sobrelapadas.

## 2.2 Métodos Potenciométricos.

Los métodos potenciométricos abarcan dos tipos principales de análisis: la medición directa de un potencial de electrodo del cual puede derivarse la concentración de un ión

activo, y los cambios en la fuerza electromotriz de una celda electrolítica efectuados a través de la adición de un titulante. Se insistirá en el segundo tipo pues es el que se utilizó para el experimento.

Los métodos potenciométricos están basados en la relación cuantitativa entre la fuerza electromotriz de una celda que está dada por la distribución del potencial:

$$E_{\text{celda}} = E_{\text{referencia}} + E_{\text{indicador}} + E_{\text{unión}}$$

La concentración de un componente de interés, como está expresado en la ecuación de Nernst (Ec. 2.5).

$$E = E^{\circ} + \frac{2.303}{nF} \log [i\text{ón}] \quad (2.5)$$

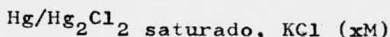
Para el electrodo indicador, el cual es sensible al componente deseado. Se espera que los electrodos de referencia tengan un potencial que sea independiente de la composición de la solución. Afortunadamente se supone que el potencial de unión permanezca más o menos constante. Cuando estas condiciones se obtienen, el electrodo indicador puede proporcionar información acerca de la concentración y naturaleza de las sustancias capaces de intercambiar electrones.

El electrodo de referencia puede ser relativamente fácil de ensamblar a partir de los materiales y sustancias químicas ordinariamente disponibles, y una vez preparado debe ser estable y poseer un potencial invariante durante un largo período de tiempo, aún durante el paso de pequeñas corrientes necesarias en la obtención de las mediciones. De este tipo de electrodos podemos mencionar el de calomel.

Electrodo de calomel.



Los electrodos de calomel comprenden: un elemento no a  
acable, tal como el platino, en contacto con mercurio, clo  
uro mercurioso (calomel), y una solución neutra de cloruro -  
e potasio de concentración conocida y saturada con calomel.  
a media celda puede representarse por



a donde x representa la concentración molar del cloruro de  
otasio en la solución. El electrodo saturado de calomel -  
(SCE), en donde la solución está saturada con cloruro de po  
asio (4.2 M), comúnmente se usa porque es fácil de prepa--  
ar y conservar. Para un trabajo exacto se prefieren elec--  
odos 0.1M o 1.0M, porque éstos alcanzan sus potenciales -  
e equilibrio más rápidamente y porque dependen menos de la  
temperatura que los del tipo saturado. (Fig. 2.10)

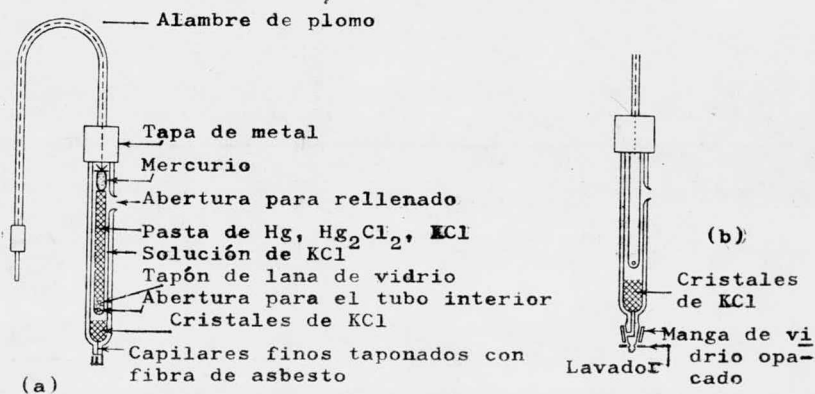


Figura 2.10 Electrodos de calomel: a) Tipo de fibra y  
b) Tipo de manga.

Uno de los electrodos indicadores usados para la medición del pH es el electrodo de vidrio.

El electrodo de vidrio.

El electrodo de vidrio, en realidad un electrodo de membrana, está compuesto de un bulbo de paredes delgadas de vidrio que da respuesta al pH sellado a un vástago, que no da respuesta al pH, de vidrio de alta resistencia. De esta manera, la respuesta al pH se confina sólo al área de la membrana de vidrio especial, eliminando cualquier variación causada por la profundidad de la inmersión. En la Fig. 2.11 se ilustra un electrodo típico. Si se intenta que su uso sea afuera de un compartimiento de electrodo protegido, el vástago del electrodo debe resguardarse y estar provisto de un cable de plomo protegido, que debe ser puesto a tierra.

Ambas superficies de la membrana de vidrio son responsables del pH. Los cambios en el potencial de electrodo de la superficie externa de la membrana, se miden por medio de un electrodo de referencia externo y de su puente de sal asociado. Un electrólito de alta capacidad amortiguadora ( $\beta \geq 0.05$ ) llena el interior de la membrana de vidrio - una solución 0.025 M de ácido clorhídrico o sulfúrico, o una solución saturada de cloruro amortiguada con acetato, citrato, u otro sistema amortiguador adecuado.

La medición de la FEM de una celda no debe ocasionar una separación significativa en las condiciones de equilibrio. Sin embargo, todos los instrumentos para la medición de la -

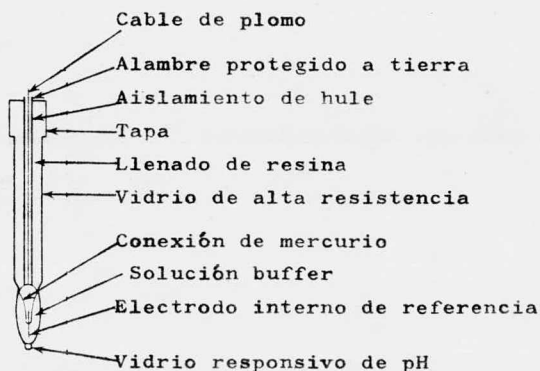


Figura 2.11 Dibujo en corte de un electrodo típico de vidrio.

FEM (Fuerza electromotriz), o para indicar que el circuito de medición está fuera de balance, requiere una transferencia de electricidad para operar. Aunque esta cantidad de electricidad pueda ser extremadamente pequeña, se sigue en principio que los electrodos de una celda deben ser "electrodos trabajando", esto es electrodos que no estén sujetos a una polarización seria cuando la corriente fluya a través de la interfase electrodo-solución. La elección del instrumento se limita a un potenciómetro o a un voltímetro de tubo de vacío. Los medidores de pH son de éste último.

El método potenciométrico de medición es una técnica de comparación (es decir, un método de balance nulo) en donde la celda de FEM desconocida que va a medirse se compara con una fuente de FEM conocida. El instrumento con el cual se hace la comparación se llama potenciómetro.

### 2.2.1. Métodos potenciométricos de titulación.

Cuando se está practicando una titulación potenciométrica, el interés se enfoca sobre los cambios de la FEM de una celda electrolítica cuando se agrega un titulante de concentración perfectamente conocida a una solución del analito. El método puede aplicarse a todas las reacciones de titulación con tal que la actividad de cuando menos una de las sustancias involucradas pueda seguirse por medio de un electrodo indicador adecuado. Se emplea cualquier sistema de electrodo el cual pueda derivarse un cambio de potencial que siga la ecuación de Nernst. No tiene lugar aquí una FEM de celda de equilibrio reproducible. Los requerimientos para los electrodos de referencia son enormemente amplios, y sólo se necesita que la respuesta de uno de los dos electrodos de un par, sea sustancialmente mayor o más rápida que la del otro. La FEM de la celda puede medirse a corriente cero (balance nulo) con una corriente de electrólisis constante fluyendo a través de la celda.

Las principales ventajas del método potenciométrico son su aplicabilidad a soluciones turbidas, fluorescentes, opacas, o coloreadas, o cuando sean inaplicables o no se puedan obtener indicadores visuales adecuados. El método presenta la posibilidad de una sucesión de puntos finales en la titulación de una mezcla. Las titulaciones en medios no acuosos, con frecuencia dependen de este método. Si se compara con indicadores de color, el punto final puede localizarse con precisión, aun en soluciones diluidas.

El equipo necesario para llevar a cabo una titulación -

potenciométrica clásica está ilustrado en la Fig. 2.12. En ciertos casos, son posibles simplificaciones en el equipo.

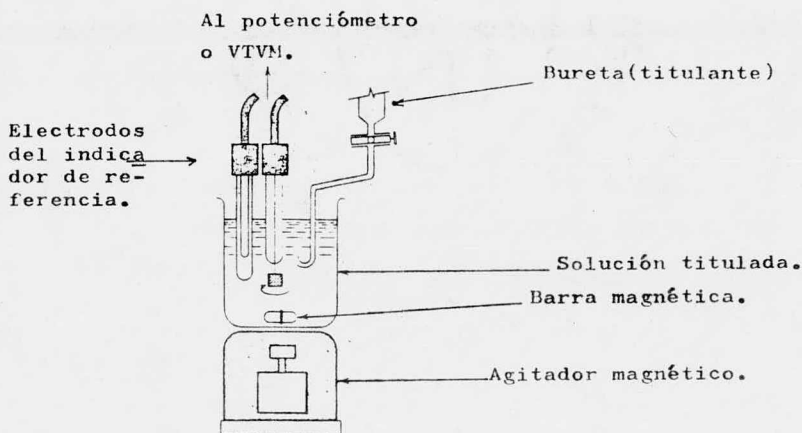


Figura 2.12 Equipo para titulaciones potenciométricas.

#### Localización del punto final.

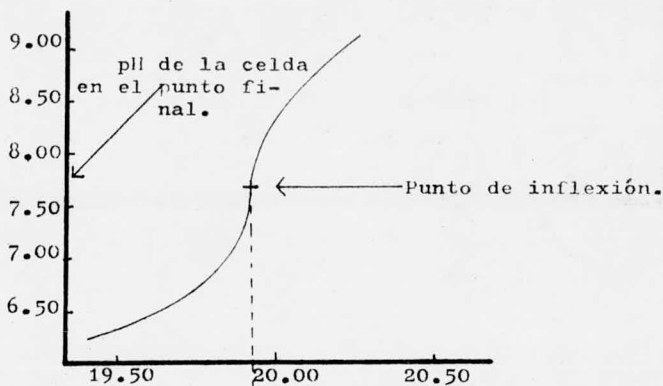
El problema crítico en una titulación es el de reconocer el punto en el cual las cantidades de especies reactivas se encuentran presentes en cantidades equivalentes - el punto de equivalencia-. La curva de titulación puede seguirse punto por punto, proyectando como ordenada valores sucesivos de la FEM de la celda contra el volumen correspondiente (o miliequivalentes) del titulante agregado. Las adiciones del titulante deben ser cantidades muy pequeñas, exactamente medidas, que provean de una adecuada densidad a través del margen del pII (o FEM). En la mayor parte del margen de titulación, la FEM de la celda varía gradualmente, pero cerca del punto final, la FEM de la celda cambia muy abruptamente



sí como el logaritmo de la(s) concentración(es) sufre una rápida variación. La curva resultante de la titulación se parecerá a la de la Fig. 2.13. El problema, en general, es el de detectar este agudo cambio en la FEM de la celda que tiene lugar en la vecindad del punto de equivalencia. Este punto puede calcularse, como se indicará más adelante. Por regla general, un analista debe contentarse con encontrar un punto reproducible, tan próximo como sea posible, al punto de equivalencia, en el cual, la titulación pueda considerarse como completa - el punto final-. Por inspección, el punto final puede localizarse a partir del punto de inflexión de la curva de titulación: el punto que corresponde a la velocidad máxima del cambio de la FEM de la celda por unidad de volumen del titulante agregado. La distinción del punto final aumenta a medida que la reacción involucrada se vuelve más estrictamente cuantitativa. Una vez que la FEM de la celda se ha establecido para una titulación determinada, puede utilizarse para indicar los subsecuentes puntos finales para la misma reacción química.

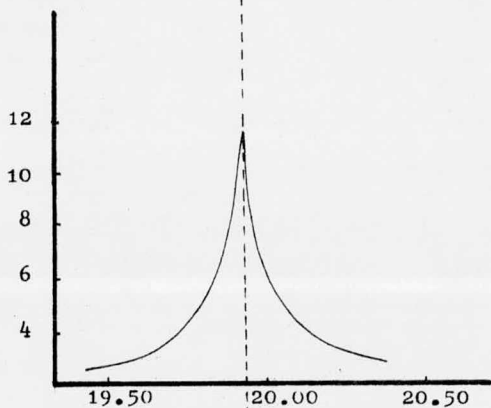
En la vecindad inmediata al punto de equivalencia, la concentración del reactante original se hace muy pequeña, y generalmente se vuelve imposible para el ión o iones controlar el potencial del electrodo. La FEM de la celda se hace inestable e indefinida porque el electrodo indicador ya no está balanceado - es decir, ya no está bañado con la suficiente cantidad de cada especie electroactiva del par de reducción deseado-. Si las especies electroactivas no se encuentran muy diluidas, una gota o dos del titulante serán suficientes para llevar la titulación a través del punto de equi

pH



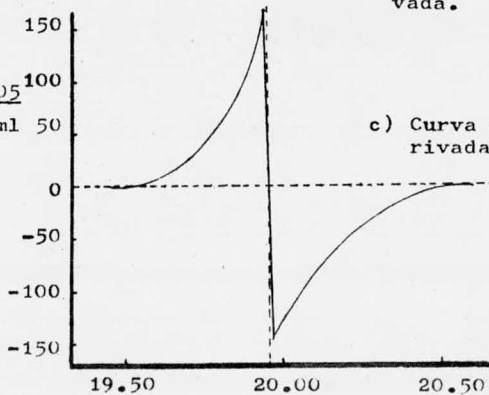
a) Curva de titulación experimental.

$\frac{\text{pH}}{0.05 \text{ ml}}$



b) Curva de la primera derivada.

$\frac{\text{pH}}{0.005 \text{ ml}}$



c) Curva de la segunda derivada.

Volumen de titulante agregado

Fig. 2.13 Curvas de titulación.

valencia y dentro de la región estabilizada por las especies electroactivas del titulante. Sin embargo, las soluciones más diluidas que  $10^{-3}$  M, generalmente no dan titulaciones satisfactorias de puntos finales, a menos que sean empleados procedimientos especiales.

Un punto final puede localizarse con mayor precisión, graficando valores sucesivos de la velocidad del cambio de la FEM de la celda contra cada incremento del titulante en la vecindad del punto de inflexión. Los incrementos no necesitan ser iguales, pero no deben ser ni muy grandes ni muy pequeños. La posición del máximo en la primera curva derivativa, Fig. 2.13, corresponde al punto de inflexión en la curva normal de titulación. Una vez que se conoce el volumen del punto final, la correspondiente FEM de la celda, en el punto final, puede localizarse con mayor precisión aún, de la curva original de titulación. El punto final puede obtenerse de la segunda curva derivativa, la cual se obtiene graficando la aceleración FEM-volumen de la celda contra el volumen del titulante agregado. En el punto final, la segunda derivativa se vuelve numéricamente igual a cero conforme el valor de la ordenada cambia rápidamente de un número positivo a otro negativo. Aunque cualquiera de estos métodos de selección del punto final es muy laborioso para hacerlo manualmente para cada titulación, se hace factible con circuitos electrónicos apropiados. (Fig 2.16).

Muchas veces, la tabulación de los datos de la titulación son suficientes para localizar el punto final por interpolación, sin la necesidad de la construcción de curvas deri



vativas.

### 2.2.2. Tituladores automáticos.

Cuando las titulaciones potenciométricas se llevan a cabo manualmente para dar una curva de titulación detallada o simplemente para localizar, con gran precisión, un punto final, la operación es tediosa y muy consumidora de tiempo. Para análisis de rutina, el método no tiene la rapidez y simplicidad de los procedimientos comparables empleando indicadores visuales. Un equipo automático para la ejecución, y si se desea, el registro de la curva de titulación en su totalidad, da una solución lógica al problema, aunque con algo de desembolso de capital. Un titulador automático permite a un operador llevar a cabo otras tareas en tanto el instrumento entrega el titulante y detiene la entrega en el punto final prefijado, o tal vez, continúa más allá del punto final cuando se traza la curva total. Puede obtenerse del equipo un máximo de beneficio, particularmente con reacciones lentas. La adición de la siguiente cantidad se retrasará hasta que el potencial del electrodo medido, caiga abajo del valor seleccionado para el punto final. El instrumento continuará repitiendo los pasos finales de la titulación hasta que se obtiene un punto final estable.

Son muy semejantes las características básicas de los tituladores automáticos comerciales. En la unidad de entrega, sin que pase ninguna corriente a través de los solenoides, se presiona, en alguna forma, una tubería flexible, de longitud corta, con el fin de cerrarla. Con el instrumento preparado y leído el nivel de la bureta, se presiona el interrup-

or para iniciar la titulación. Se energiza el solenoide, se quita la presión de la tubería, y se permite que el titulante fluya a través de la punta de entrega. La titulación progresa a una velocidad rápida hasta una distancia determinada del punto final, cuando el control de anticipación, automáticamente disminuye la entrega del titulante. En el punto final, la entrega es detenida. El control de anticipación es la clave de una operación automática de gran precisión. Se prepara para anticipar el punto final (prefijado en algunos instrumentos) por un número escogido de unidades de pH o milivolts. La velocidad decrecida de la entrega, evita que se extralimite el punto final prefijado, en tanto que permite una entrega rápida durante los pasos iniciales de la titulación.

En la Fig. 2.14 se muestra un diagrama esquemático de un titulador automático. La unidad de control incluye un potenciómetro calibrado, un amplificador de lectura cero, y un circuito anticipador. Para operar, el potenciómetro se fija al pH o potencial esperado en el punto final, el ensamble del electrodo se sumerge en la solución muestra, y se oprime el interruptor de operación. La señal de diferencia, apareciendo entre la FEM de la celda y el voltaje prefijado en el potenciómetro, se amplifica, y la salida del amplificador energiza la válvula solenoide, o relé, en la unidad de entrega. Conforme se aproxima el punto final, la señal de diferencia disminuye. Cuando las dos señales se acoplan, se detiene la entrega del titulante. Si, con mezclado adicional, la FEM de la celda cae abajo del voltaje prefijado, el controla

Amplificador y circuito anticipador

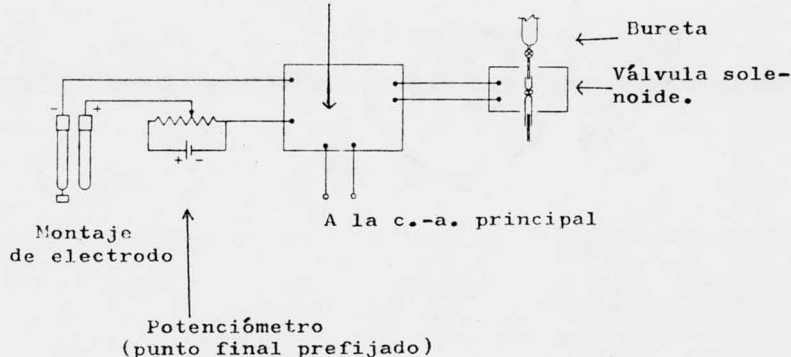


Figura 2.14 Diagrama esquemático del circuito de un titulador automático.

El funcionamiento del relé causará que la unidad de entrega proporcione más titulante. Este ciclo se repite hasta que se alcanza un punto final estable sin que nunca se sobrepase este punto final.

Un registrador automático del titulador (Fig. 2.15) grafica la curva completa de titulación. Se arranca y detiene manualmente. En este tipo de titulador, la señal de diferencia surge entre la FEM de la celda y un voltaje ajustable de un potenciómetro calibrado cuyo contacto de alambre del cursor está posicionado por el mismo motor que mueva a la pluma registradora. La señal de diferencia (siempre muy pequeña), se convierte a corriente alterna por medio de un convertidor y después por un amplificador. La salida del amplificador energiza un bobinado del motor de dos fases; el otro bobinado está permanentemente conectado al principal de 110-V. Así, el servosistema involucra la actuación del motor que impulsa al contactor en el alambre del cursor del potenciómetro en una dirección, para igualar la FEM de la celda y para preser-

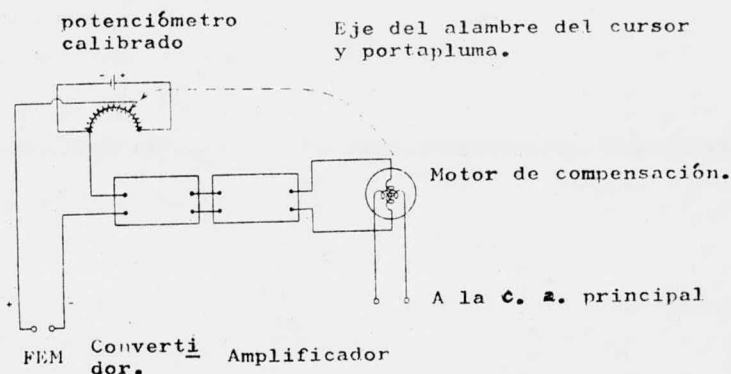


Figura 2.15 Diagrama esquemático del registrador automático del titulador.

ar el balance nulo. La pluma traza el cambio de la oscilación del voltaje ( y la correspondiente FEM de la celda) sobre una carta, para proveer de un registro permanente. No es necesario un conocimiento previo del punto final, y se pueden hacer las revaluaciones en fecha posterior. Esta característica es una ventaja distintiva en donde son corridos sistemas completamente desconocidos y en donde pueda haber sucesivos puntos de inflexión. El motor impulsor de la gráfica y la jeringa de entrega o unidad de bureta de entrega constante, deben estar sincronizados para asegurar una velocidad constante a los largo de la operación total.

En lugar de las buretas convencionales, las unidades de entrega pueden diseñarse alrededor de varios tipos de jeringas. Estas se operan por medio de un tornillo micrométrico - movido por un motor que actúa como un émbolo. Las unidades -

de entrega de jeringa ofrecen la protección al titulante contra la oxidación atmosférica, contaminación, y pérdida del solvente volátil. Para asegurar una señal rápida de respuesta, la punta de entrega está colocada cerca del electrodo indicador y enfrente, con respecto a la dirección de agitación, de tal manera, que el electrodo indicador se encuentra bañado por la solución, en un estado más avanzado de titulación.

Una unidad comercial, totalmente automática (Fisher -- Scientific Co.) aceptará muestras seriadas colocadas en un disco giratorio. Después de cada titulación, el disco gira y coloca la siguiente solución de muestra debajo del porta-e--electrodo, baja el ensamble del electrodo, la punta de entrega, y la varilla de agitación dentro del frasco, y actúa el interruptor de titulación para ejecutar la siguiente titulación. Cada vez, la jeringa se vuelve a llenar con titulante y un imprimidor estampa la cantidad de titulante entregado. Este tipo de instrumento automático es ideal para la ejecución de análisis múltiples, en los cuales, el procedimiento analítico fundamental permanece fijo durante un período de tiempo, como en una situación de control de calidad.

El equivalente de la proyección de una segunda curva de derivativa, se lleva a cabo automáticamente en otro tipo de autotitulador, cuyo diagrama esquemático se ilustra en la Fig. 2.16. La FEM de la celda es alimentada directamente a la parrilla de control de un amplificador convencional. El voltaje amplificado se diferencia por medio de un diferenciador de resistencia-capacitancia,  $R_1C_1$  y la salida es cercanamente proporcional a la primera curva derivativa. Repitiendo la

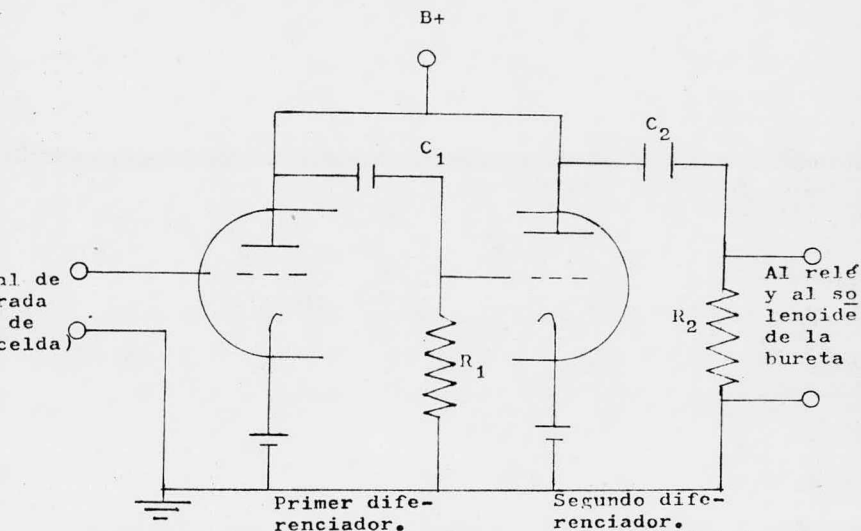


Figura 2.16 Diagrama esquemático de un autotitulador de rivativo.

operación nuevamente, produce una salida proporcional a la segunda derivativa de la curva de titulación, y un voltaje idealmente adecuado para disparar un sistema relé que cierra la unidad de entrega de la bureta (o termina una señal externa de electrólisis), en el punto de inflexión de la curva de titulación. Son aplicables todos los tipos de reacción, si ellos poseen una velocidad de reacción adecuada y concentraciones que caigan dentro del 0.1-0,01 N. El autotitulador de rivativo definitivamente no es aplicable a titulaciones basadas en reacciones muy lentas, tanto si son reacciones mismas del electrodo, la reacción química fundamental, o reacciones secundarias intermedias. El método no es válido cuando la aceleración de la FEM de la celda se vuelve una función de alguna velocidad de cambio, otra que aquella de la velocidad de entrega del titulante, que es de 1-6 ml/min. Una velocidad de entrega muy lenta indica una señal muy pequeña de la

segunda derivativa, que puede no hacer actuar al tiratrón -- del relé. El relé debe colocarse para que rechace fluctuaciones espurias, así como para prevenir cortes prematuros de la unidad de entrega; como consecuencia, la señal de actuación, en el verdadero punto final, debe exceder cualquier fluctuación de operación.

#### Sensibilidad.

La sensibilidad de una titulación potenciométrica está limitada por la exactitud de las mediciones de los potenciales de los electrodos a concentraciones bajas. Abajo de  $10^{-5}$  N, la corriente residual interfiere con la potenciometría de corriente cero. De una manera similar, la corriente, en titulaciones polarizadas, no puede ser fijada, a menos que la corriente residual sea la orden de la corriente de limitación para una solución  $10^{-5}$  N. Por lo tanto, una solución  $10^{-2}$  N puede ser titulada con una exactitud del 0.1%, pero una solución  $10^{-3}$  N puede titularse con una exactitud de sólo el 1%. Se necesitan otros métodos de titulación para soluciones más diluidas que  $10^{-3}$  N, la concentración limitante en los métodos de titulación potenciométricos.

#### Reacciones ácido-base.

Se examinará brevemente los principios que gobiernan -- las titulaciones potenciométricas para el caso ácido-base.

Las titulaciones de ácidos y sus bases conjugadas pueden dividirse convenientemente en varias categorías.

En la titulación de un ácido completamente disociado -- (o base), el pH en el punto de equivalencia es el del agua pura (en ausencia de  $\text{CO}_2$  disuelto), a saber, 7. Para que una

reacción sea completa dentro del 0.1%, la concentración inicial no debe ser menor que  $10^{-4}$  N.

Para un ácido incompletamente disociado, la concentración del ión hidrógeno, en el punto de equivalencia, está dada por la expresión

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_w K_a}{C_{\text{sal}}}} \quad (2.6)$$

Conforme el ácido se vuelve progresivamente más débil, la claridad de los puntos de inflexión disminuye, y el pH en el punto de equivalencia varía a valores más altos. La factibilidad de una titulación particular está determinada por el producto,  $K_a [HA]$ . Para una incertidumbre del 0.1% o menos, y en solución acuosa, el producto debe exceder de  $10^{-8}$ , suponiendo que el titulante está completamente disociado y es de una concentración 0.1 N.

### 2.3 Purificación de reactivos.

Las sustancias utilizadas agua, hidróxido de sodio y terbutanol, requieren de una purificación antes de ser utilizadas en la elaboración del diagrama ternario. Dicha purificación es necesaria para obtener exactitud en los resultados de las solubilidades mutuas, pues la presencia de otros componentes diferentes puede alterar los datos de equilibrio.

#### 2.3.1. Terbutanol.

El terbutanol presenta propiedades ligeramente diferentes a las de los demás alcoholes de cuatro carbonos. A temperatura ambiente es un sólido cristalino, higroscópico y blanco; su peso molecular es de 74.12. Calentando arriba de  $25.6^\circ\text{C}$  los cristales se funden en un líquido incoloro con olor -



semejante al alcanfor. A diferencia de los otros butil alcoholes es miscible en todas proporciones en agua. Por otro lado mantiene las características de solubilidad de los butil alcoholes como su completa miscibilidad con hidrocarburos aromáticos y alifáticos, ésteres, éteres y una gran variedad de solventes orgánicos.

A continuación se presenta una tabla de propiedades físicas y químicas.

Punto de ebullición a 760 mmHg, °C	82.50
Constante dieléctrica a 19°C	11.4
Punto flash, °C	8.9
Punto de congelación, °C	25.55
Calor de combustión, cal/g	8490
Calor de fusión, cal/g	21.88
Calor de vaporización a bp, cal/g	130.5
Índice de refracción, $n_D^{20}$	1.3838
Solubilidad en agua a 30°C, % peso	miscible
Gravedad específica a 20/4°C	0.7867
Calor específico del líquido a 27°C, cal/g	0.726
Viscosidad a 30°C, cps	3.3
Presión de vapor a 20°C, mmHg	30.6
Tensión superficial a 20°C, dinas/cm	20.7
Temperatura crítica, °C	233
Presión crítica, atm	49

TABLA 2.1 Propiedades físicas del terbutanol.

Usos.

El uso comercial del terbutanol en la industria americana

na es su poder como solvente.

La estabilidad química y su completa miscibilidad con muchos compuestos orgánicos mejora su valor de agente mezclador. Se utiliza como extractor en en la industria farmacéutica para quitar agua y sustancias contaminantes.

También se utiliza en la elaboración de perfumes (almizcle artificial), desinfectantes, insecticidas, fumigantes, lacas, intermediarios de tintes, etc.

Forma una mezcla azeotrópica con el agua que contiene 84,3% de alcohol en peso y a una temperatura de 79.4°C.

#### Purificación.

Debido a la formación del azeótropo no es posible purificarlo por destilación simple, pues su principal impureza es el agua a causa de la facilidad que tiene para absorberla, pero en presencia de un agente deshidratante como el sodio es posible realizar la destilación.

Para llevar a cabo la destilación se monta un aparato de destilación (Fig. 2.17), se pone a reflujo hasta alcanzar el equilibrio y posteriormente se empieza a sacar la cabeza, el cuerpo, procurando que el reflujo sea máximo. El cuerpo de la destilación se guarda en un desecador al vacío para evitar contaminaciones. La pureza obtenida fue de 99.9% comprobada por cromatografía en fase gaseosa.

#### 2.3.2. Hidróxido de sodio.

El hidróxido sódico, NaOH, tiene un peso molecular de 40.01, es un sólido blanco (escamas) deliquescente que quema la piel de donde viene el nombre de sosa cáustica como generalmente se conoce en la industria. Es muy soluble en agua y

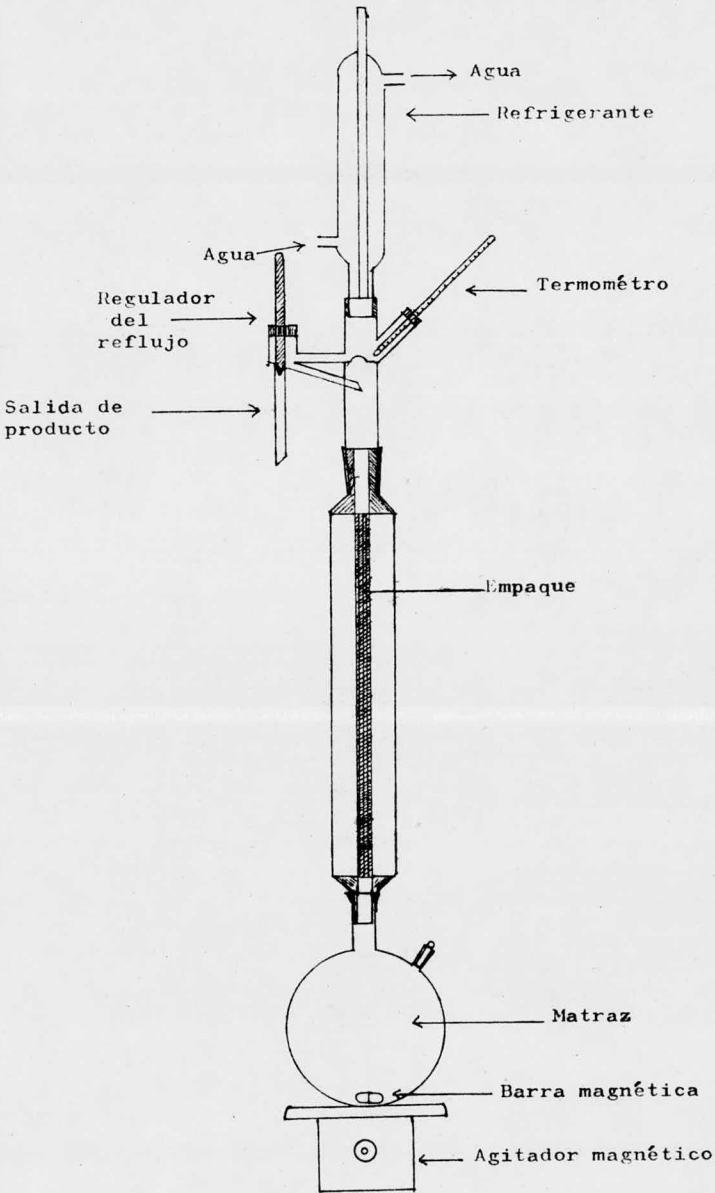


Figura 2.17 Equipo de destilación usado para purificar terbutanol.

fuertemente alcalino.

Es higroscópica y se vende en el comercio en forma de trozos, escamas, hojuelas, granos o barras. Cuando se disuelve en agua hay un fuerte desprendimiento de calor (reacción exotérmica) y la solución acuosa se llama "lejía de sosa".

La mayor parte, la sosa caústica y la lejía de sosa, se obtienen hoy de la electrólisis del cloruro de sodio en solución. Sin embargo todavía se obtiene una pequeña parte de la lejía de sosa por caustificación de carbonato de sodio (método utilizado en México); se calienta una solución de carbonato de sodio con cal apagada (hidróxido de calcio) lográndose la precipitación del carbonato de calcio insoluble y quedando en la solución el hidróxido de sodio.

En la tabla 2.2 se ilustran algunas de sus propiedades.

---

Punto de fusión, °C	318.4
Punto de ebullición, °C	1390
Densidad a 20°C, g/cm <sup>3</sup>	2.130
Calor de fusión, cal/g	40

---

TABLA 2.2 Propiedades físicas del hidróxido de sodio

Soluble en alcohol, éter y glicerina e insoluble en acetona. Para propiedades de solubilidad en agua se puede ver la figura 2.18.

La Fig. 2.19 es una versión simplificada de las determinaciones precisas de las propiedades térmicas de soluciones de hidróxido de sodio y agua.

En la Fig. 2.20 se dan las propiedades térmicas del hi

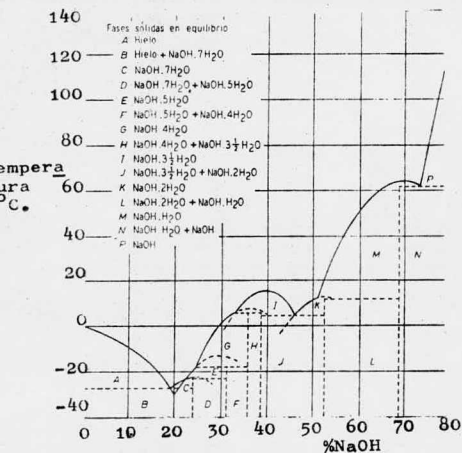


Figura 2.18 Punto de congelación y solubilidad del sistema NaOH y H<sub>2</sub>O.

Contenido de calor BTU por libra de solución

Kilocalorias/Kg de solución.

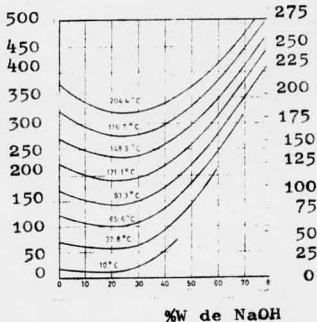


Fig. 2.19 Contenido de calor de soluciones de sosa cáustica.

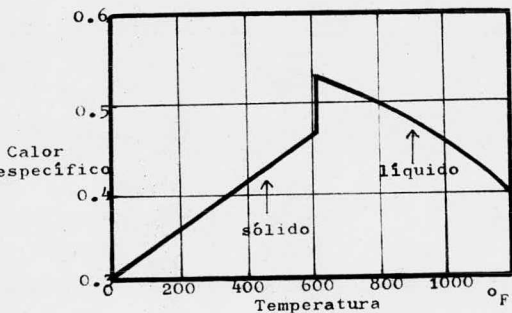


Figura 2.20 Calor específico del hidróxido de sodio anhidro.

óxido de sodio anhidro.

Usos.

La sosa tiene muchas aplicaciones en la industria química principalmente en forma de lejía de sosa que se prepara donde ha de usarse y en cualquier concentración deseada por solución en agua de la sosa sólida. Sus principales aplicaciones son en: industrias de algodón, seda artificial, plásticos, textiles y de jabón; en la fabricación de diversos productos químicos, papel, celofán. También se usa en laboratorios, pero ésta debe ser de mayor pureza. Los requerimientos mínimos deben ser:

---

Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ ). No menos de 97-98%
Carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). No más de 1%
Cloruros. No más de 0.005%
Compuestos de nitrógeno (como N). No más de 0.001%
Fosfatos ( $\text{PO}_4$ ). No más de 0.001%
Sulfatos ( $\text{SO}_4$ ). No más de 0.003%
Hidróxido de amonio precipitado. No más de 0.02%
Metales pesados (como Ag). No más de 0.002%
Fierro (Fe). No más de 0.001%
Níquel (Ni). No más de 0.001%
Potasio (K). No más de 0.02%

---

TABLA 2.3 Especificaciones para Hidróxido de sodio (reactivo analítico.)

La casa Merck produce hidróxido de sodio con las siguientes especificaciones:

---

Hidr6xido de sodio	99% m6nimo.
Carbonato de calcio	1% m6ximo.
Cloruros	0.0005%
Sulfatos	0.0005%
Fosfatos	0.0005%
Silicatos	0.001%
Nitr6geno	0.0003%
Plomo	0.0005%
Niquel	0.0005%
Fierro	0.0005%
Aluminio	0.0005%
Calcio	0.0005%
Potasio	0.05%

---

TABLA 2.4 Especificaciones para Hidr6xido de sodio de -  
la casa Merck.

Esta sosa fue la usada en el experimento, tomando las -  
debidas precauciones para evitar la hidrataci6n o la absor--  
ci6n de di6xido de carbono del aire. Esto se pudo comprobar  
cuando se cuantific6 la sosa por titulaci6n potenciom6trica.

### 2.3.3. Agua

El agua es el compuesto m6s abundante en la superficie  
terrestre y a la vez el m6s importante. Los antiguos aprecia  
ron su importancia y su car6cter representativo y por lo tan  
to la incluyeron, junto con el aire, la tierra y el fuego, -  
en la primera clasificaci6n de elementos o principios funda-  
mentales de la constituci6n de los cuerpos.

Sin embargo, ninguna muestra de agua es completamente -

ura ni enteramente típica. El agua pura sigue siendo un ideal inalcanzable, aunque por métodos normalizados y bien conocidos se preparan muestras de muy alta pureza, en realidad de suficiente pureza para la mayoría de los usos, La fácil obtención de agua y su purificación relativamente sencilla han hecho que se la escoja como norma de varias medidas.

Su densidad fue en un tiempo la conexión entre las unidades métricas de masa y volumen.

Todavía se emplean sus propiedades como base de las escalas comunes de temperatura y de las unidades de energía calorífica, peso específico y calor específico.

Muchas de las propiedades del agua son propiedades extremas o casi extremas. Su constante dieléctrica, por ejemplo, es excepcionalmente elevada, al igual que su tensión superficial frente al aire, su calor específico y sus calores de evaporación y fusión cuando se calculan por unidad de peso. Estos dos últimos valores son altos por el poco peso de las moléculas de agua. Los calores de evaporación y fusión sobre base molar son normales para sustancias que se congelan o hierven cerca de 0 y 100°C, respectivamente. Algunas otras propiedades se acercan más a las normales cuando se dan por mol en vez de por gramo.

La frecuentemente citada variabilidad, pequeña, pero extraña, de las propiedades del agua es algo que podía esperarse si se considera la gran precisión que a menudo se busca en el estudio del agua. La variable composición isotópica de muestras de agua y los pequeños efectos extraños se vuelven



importantes en tales condiciones. Probablemente se manifestarían análogas variaciones en otras sustancias si sus propiedades se midieran con la misma precisión.

En la discusión que sigue, el término agua se refiere a la agua en que los isótopos existen en sus relaciones cuantitativas naturales.

Las propiedades del agua que tienen mayor utilidad en la ingeniería se dan en numerosas obras que merecen confianza y son bien conocidas. (Tabla 2.5)

Agua líquida.

Estructura. La estructura de los líquidos en general y la del agua en particular sigue siendo objeto de controversia. Algunos científicos creen que el líquido está compuesto de polímeros definidos. Por ejemplo, se sostiene que a  $0^{\circ}\text{C}$  existen pocas moléculas simples en el líquido y que los polímeros  $(\text{H}_2\text{O})_2$ ,  $(\text{H}_2\text{O})_4$  y  $(\text{H}_2\text{O})_8$  se encuentran en cantidades aproximadamente iguales y forman una solución ideal. Según otros autores, el agua tiene una estructura semicristalina -- que no está compuesta de polímeros definidos. Esta es la opinión que prevalece actualmente. Se ha propuesto una descripción teórica que supone en casi todas las moléculas cuatro enlaces, los cuales constantemente se doblan, rompen y recomponen. Este punto de vista ha conducido a predecir para ciertas propiedades valores que se comprueban experimentalmente. Sin embargo, el estudio de la difusión ha llevado a afirmar que el agua a temperatura ambiente es un compuesto coordinado cuyo número de coordinación es ligeramente superior a 2. No se ha logrado un modelo totalmente satisfactorio del esta

Peso molecular	18.016
Capacidad calorífica, 25°C, 1 atm. (cal/g °C)	0.99892
Calor de formación $\Delta H_f^\circ$ , 298.16°K. (Kilocal/mol)	-68.3174
Calor de fusión. (cal/mol)	1436
Calor de vaporización. (cal/mol)	9729
Punto de ebullición, °C	100
Punto de fusión, °C	0.00
Densidad a 25°C	1.00
Temperatura de densidad máx., °C	3.98
Viscosidad a 25°C, milipoises	8.93
Energía libre de formación $\Delta F_f^\circ$ , Kilocal/mol	-56.6902
Energía, S°, 298°K. (u. e.)	16.716
Valores críticos:	
Presión, atm.	218.4
Temperatura, °C	374.15
Densidad, g/cc	0.323
Indice de refracción a 20°C	1.3330
Solubilidad relativa en benceno a 25°C	1.21
Producto iónico ( $K_w$ ) a 25°C x 10 <sup>4</sup>	1.00
Conductividad térmica a 0°C, (BTU/hft <sup>2</sup> )(°F/ft)	0.343
Frecuencias fundamentales, cm <sup>-1</sup>	1° 3825.32
	2° 1653.91
	3° 3935.59
Principales momentos de inercia, 10 <sup>-10</sup> g-cm <sup>2</sup>	1° 1.0029
	2° 1.9320
	3° 2.9769

TABLA 2.5 Algunas propiedades físicas del agua.

do líquido, pues en los líquidos las moléculas no tienen ni el buen orden característico de los sólidos ni la distribución al azar e independencia de las moléculas en estado gaseoso.

Poder disolvente. En la tecnología, el poder disolvente de un líquido probablemente excede en importancia a todas -- las demás propiedades. Aunque los principios de la regla de las fases sugieren la idea de que cada una de las fases tiene al menos una pequeña solubilidad en cada una de las otras, no existe disolvente universal en el sentido de que un líquido determinado disuelva fácilmente cantidades apreciables de todas las demás sustancias. Probablemente la acetamida fundida (y quizá la formamida) estén más cerca de ser un disolvente universal que el agua. El agua sigue siendo el disolvente más barato y de uso más cómodo; pero, como todos los disolventes, tiene propiedades peculiares.

Los sólidos con baja presión de vapor que no reaccionan con el agua deben tener poca solubilidad. Si el sólido reacciona químicamente con el agua, su solubilidad puede ser -- grande. En general, los electrólitos reaccionan vigorosamente con el agua y su solubilidad es considerable. Así, el acetato, el fluoruro y el formiato de potasio, el clorato de litio y el perclorato de plata son muy solubles en el agua, pero algunos de los óxidos y sulfuros de los metales pesados -- son muy poco solubles. La disolución de un sólido iónico en agua puede describirse como: 1) "evaporación" de iones del sólido, y 2) hidratación de los iones. En el primer proceso se consume energía; el segundo la desprende. Ambos términos de

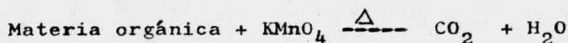
energía son grandes. Si la energía desprendida en el segundo proceso excede en mucho a la energía requerida en el primero, debe esperarse gran solubilidad. En el caso contrario, la solubilidad será pequeña. Los electrólitos son menos solubles en disolventes de constante dieléctrica pequeña que en el agua, y en cambio son más solubles en disolventes de constante dieléctrica mayor. Existe proporcionalidad aproximada entre la solubilidad y el cubo de la constante dieléctrica.

#### Usos.

Los usos del agua son innumerables y además bien conocidos. Debido a esto no se insistirá sobre este punto.

#### Purificación.

El agua para el experimento se purificó destilándola, así se eliminaron las sales presentes y además se efectuó en presencia de permanganato de potasio ( $\text{KMnO}_4$ ) para quitar cualquier materia orgánica presente, ya que se lleva a cabo la siguiente reacción:



El agua que se obtiene tiene una conductividad de 3 ohmios lo cual nos da información sobre su pureza. Esta pureza es buena para el experimento.

### CAPITULO III.

#### ELABORACIÓN DEL DIAGRAMA TERBUTANOL-HIDROXIDO DE SODIO-AGUA.

En este capítulo se presentan los datos encontrados en el trabajo experimental realizado en el laboratorio, utilizando las técnicas que a continuación se describen.

##### 3.1 Elaboración de las muestras.

Para la determinación de la curva binodal se utilizarán dos métodos, el de analizar cada fase y el de titulación.

Para el primero se preparan muestras de concentración conocida y se analizan posteriormente. Para preparar la muestra se utiliza un mezclador (Fig. 3.1) que tiene una capacidad de 130 ml enchaquetado para mantener la temperatura constante, está completamente cerrado y no hay pérdidas de masa. Tiene dos bocas esmeriladas, una un poco más grande que sirve para la alimentación y la chica se utiliza para introducir un termómetro. En la parte inferior se coloca un agitador magnético para asegurar una buena mezcla entre ambas fases y así se favorece la transferencia de masa por el aumento de la superficie de contacto.

Para garantizar que se alcanzó el equilibrio se preparan distintas muestras y se toma el índice de refracción a distintos tiempos. La primera con la siguiente composición

50.99%	Agua
40.13%	Terbutanol
8.88%	Hidróxido de sodio

se introduce en el mezclador y se sacan muestras al principio cada 5 minutos y se cambian los lapsos de muestreo al final

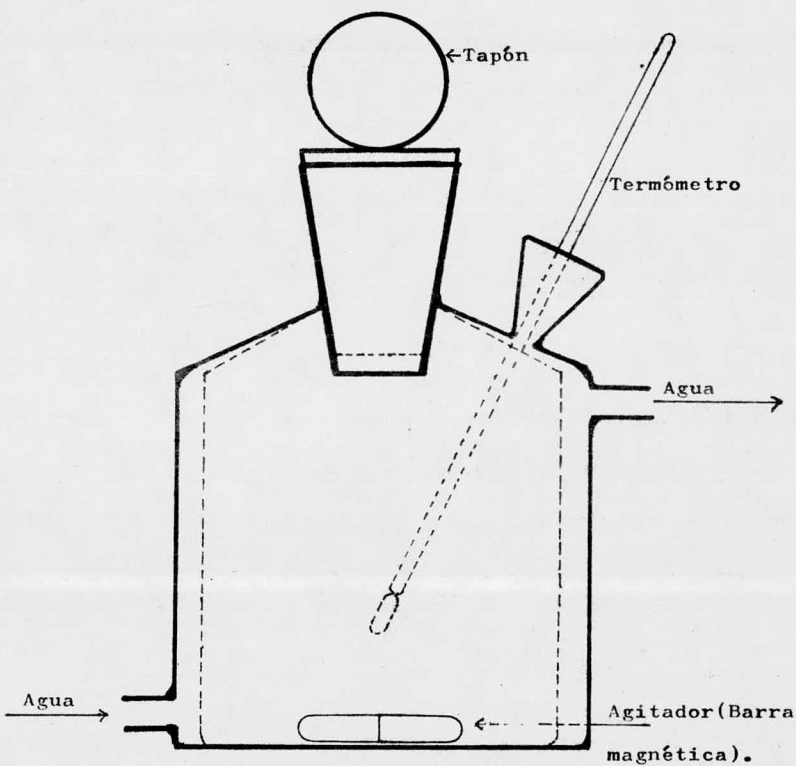


Figura 3.1 Mezclador usado para elaborar las muestras del sistema terbutanol-agua-hidróxido de sodio.

debido a que los cambios son muy pequeños a medida que el tiempo aumenta, hasta llegar a estabilizarse. Los datos encontrados se dan en la tabla 3.1

TIEMPO (min)	I
5	1.3820
10	1.3821
25	1.3832
40	1.3831
65	1.3831
90	1.3834
1380	1.3834

TABLA 3.1 Datos de índice de refracción vs. tiempo

En la Fig. 3.2 se trazan los datos mencionados.

Se puede apreciar que desde los 90 min hasta 1380 min se mantiene constante el índice de refracción lo cual afirma que pasando una hora y media se ha alcanzado el equilibrio. Esto se corrobora con otras muestras de distintas composiciones. Se toma como tiempo mínimo en el experimento dos horas para alcanzar el equilibrio.

Para las muestras que se van a analizar el procedimiento es similar. Las cantidades conocidas de cada sustancia se agregan en el siguiente orden primero el agua, después el terbutanol observándose miscibilidad completa, por último se agrega poco a poco el hidróxido de sodio. Estando cargado el mezclador y en agitación, se espera que la temperatura se estabilice para lo cual se cuenta con un sistema autorregulador (baño colora) que permite circular agua a la temperatura de-

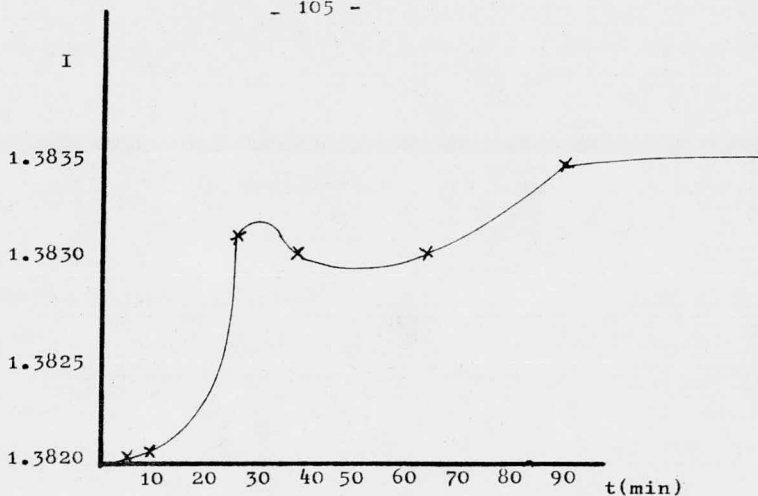


Figura 3.2 Gráfica de índice de refracción vs. tiempo para una muestra del sistema terbutanol-agua-hidróxido de sodio a 25°C. Seada, en este caso es de 25°C y presenta una desviación no mayor de  $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ .

Cuando la temperatura se ha estabilizado se empieza a tomar el tiempo. Las muestras preparadas tuvieron las siguientes composiciones globales. Los subíndices S, T, A significan sosa, terbutanol y agua respectivamente.

Muestra 1

$$W_S = 2.87\%$$

$$W_T = 48.04\%$$

$$W_A = 49.09\%$$

Muestra 4

$$W_S = 20.79\%$$

$$W_T = 39.06\%$$

$$W_A = 40.15\%$$

Muestra 2

$$W_S = 8.35\%$$

$$W_T = 45.90\%$$

$$W_A = 45.75\%$$

Muestra 5

$$W_S = 22.35\%$$

$$W_T = 39.67\%$$

$$W_A = 37.98\%$$

Muestra 3

$$W_S = 14.76\%$$

$$W_T = 41.11\%$$

$$W_A = 44.13\%$$

Se trabajó en este intervalo de concentraciones evitando



que apareciera alguna fase pues eso es ajeno a este estudio. Se sabe que empieza a aparecer la fase sólida entre el 29 a 31% de sosa.

Transcurriendo dos horas por lo menos, se suspende la agitación permitiendo la separación total de las dos fases, - las cuales se separan mediante un embudo de separación y se guardán para su estudio. La fase ligera se designa con la letra L y la fase pesada con la P, así la solución 1P, será la fase pesada de la muestra 1,

### 3.2 Análisis por Resonancia Magnética Nuclear.

Se utiliza este método analítico que provee información sobre los protones presentes. La contribución de los protones se debe fundamentalmente a dos tipos: los protones provenientes de radicales oxhidrilos (alcohol, sosa y agua) y los protones de los grupos metilos (alcohol).

Se espera la aparición de dos picos, pero en un momento debido a la diferencia de la naturaleza de los oxhidrilos en el alcohol y la sosa existiría la remota posibilidad de que aparecieran tres picos.

Así se prepararon muestras de 1 a 3 ml de cada una y se sometieron a R.M.N.. Se obtuvieron los siguientes espectros (Figs. 3.3 - 3.12).

En los espectros se denominarán por Pico 1 el del lado izquierdo y Pico 2 el del lado derecho.

En la muestra 1L que es la fase rica en terbutanol y pobre en agua, el pico 2 es mayor que el pico 1, por lo tanto, el pico 2 debe ser la contribución de los protones de los -- grupos metilos del alcohol. Esto implica que el pico 1 debe

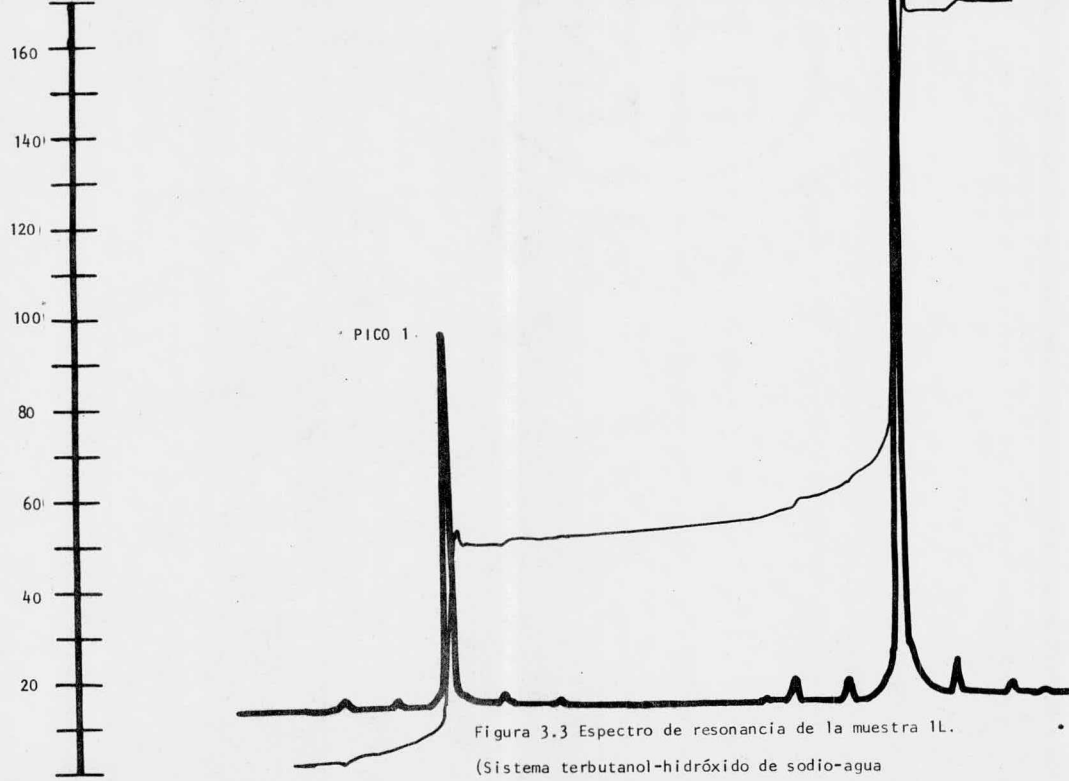


Figura 3.3 Espectro de resonancia de la muestra 1L.  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua)

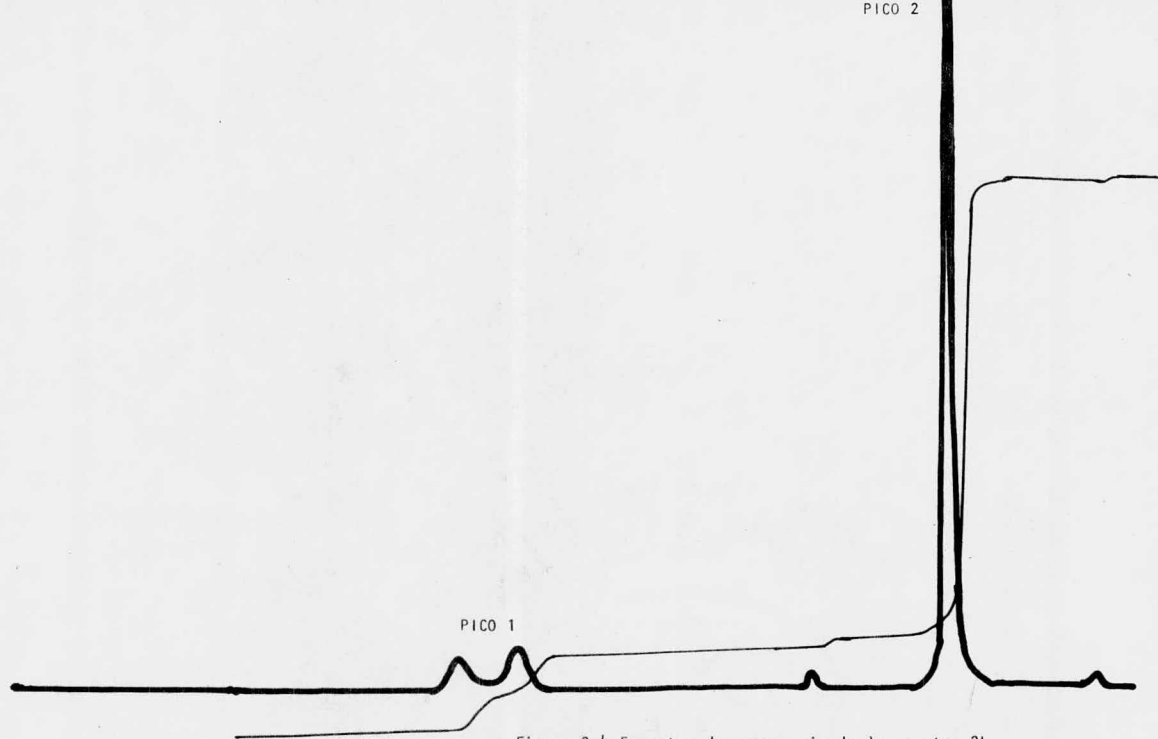


Figura 3.4 Espectro de resonancia de la muestra 2L  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

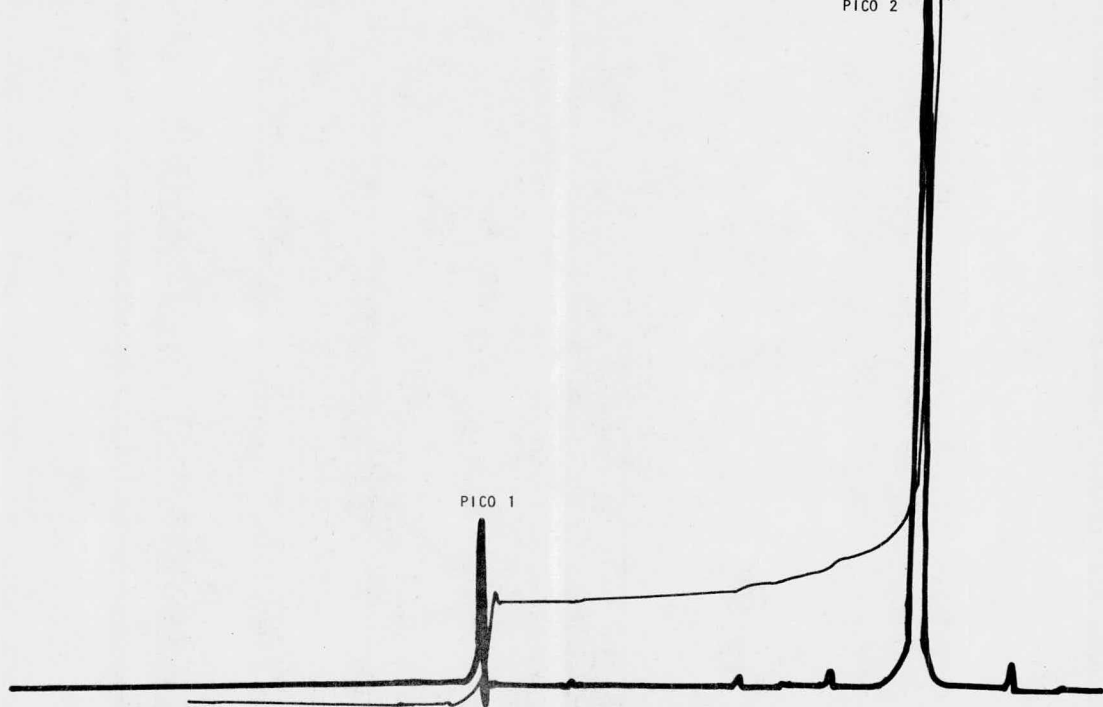


Figura 3.5 Espectro de resonancia de la muestra 3L  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

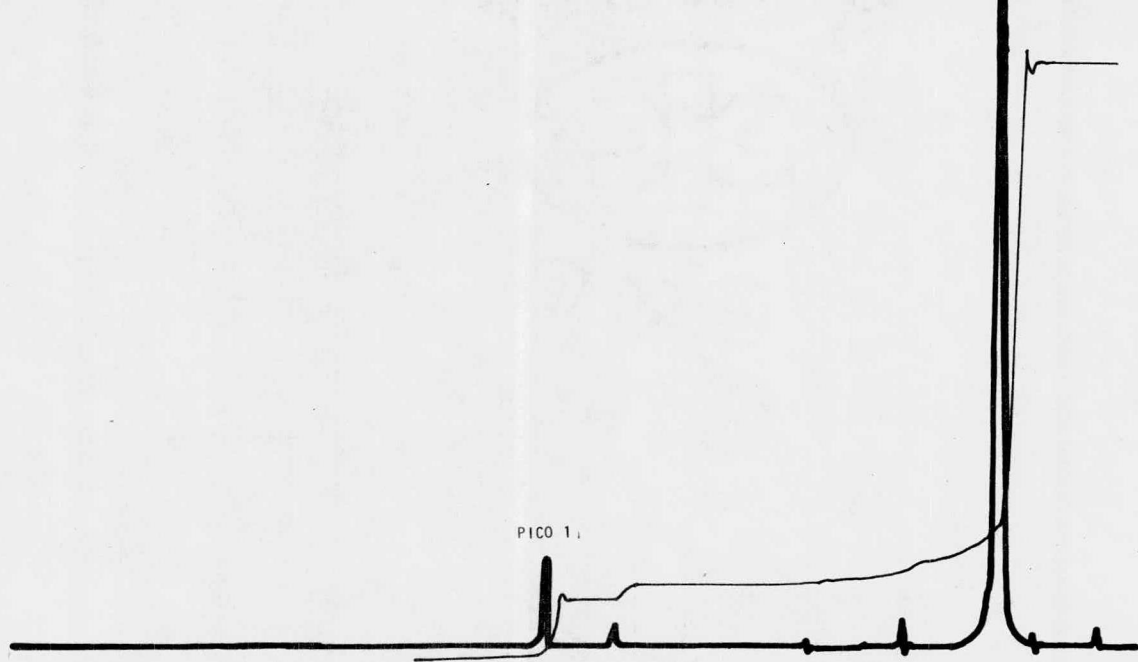


Figura 3.6 Espectro de resonancia de la muestra 4L  
(Sistema terbutanol-hidr6xido de sodio-agua.)

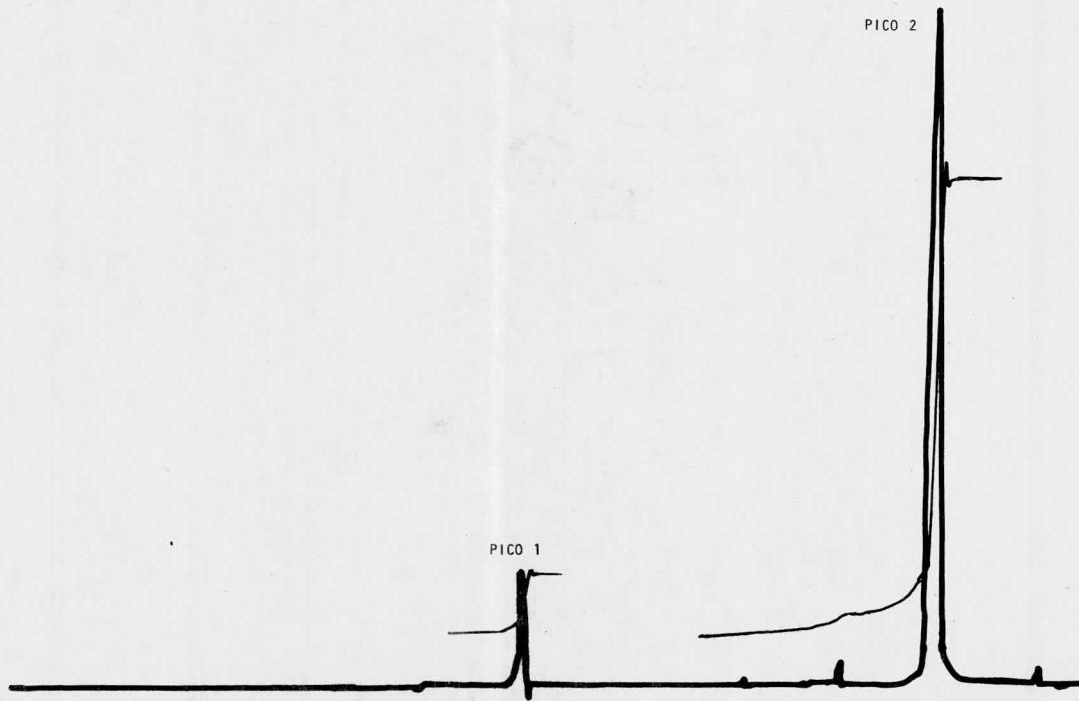


Figura 3.7 Espectro de resonancia de la muestra 5L.  
(Sistema terbutanol-hidr6xido de sodio-agua).

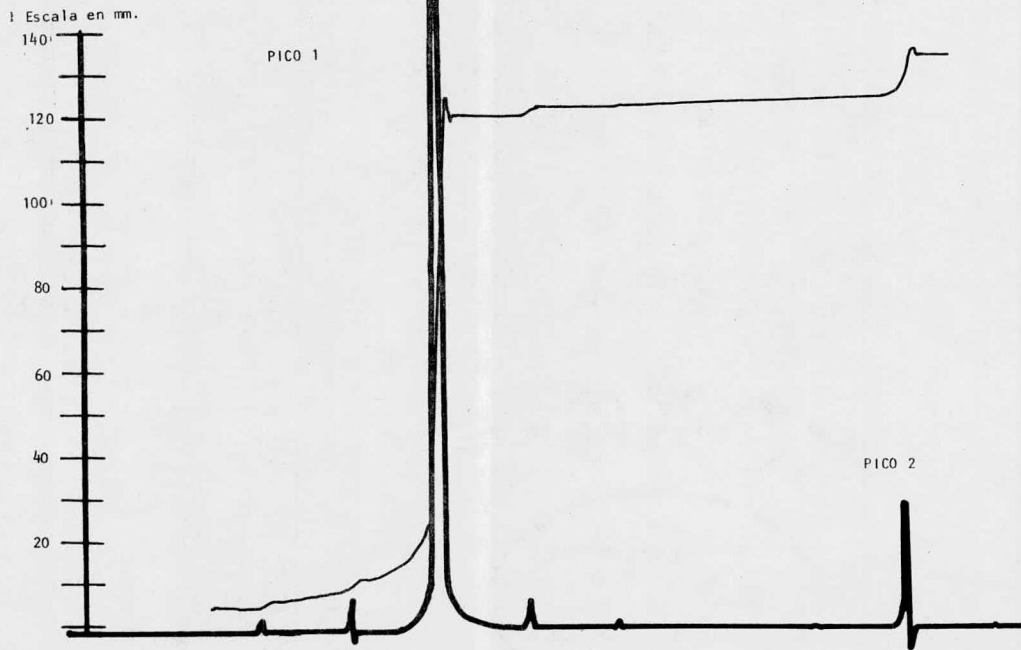


Figura 3.8 Espectro de resonancia de la muestra 1P  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

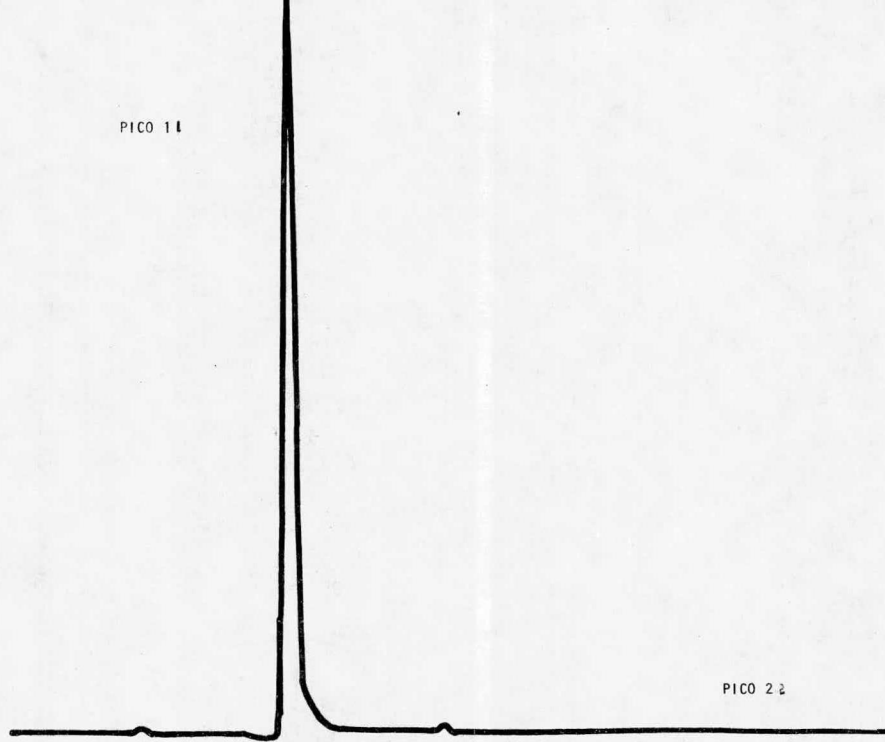


Figura 3.9 Espectro de resonancia de la muestra 2P  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).



PICO 11

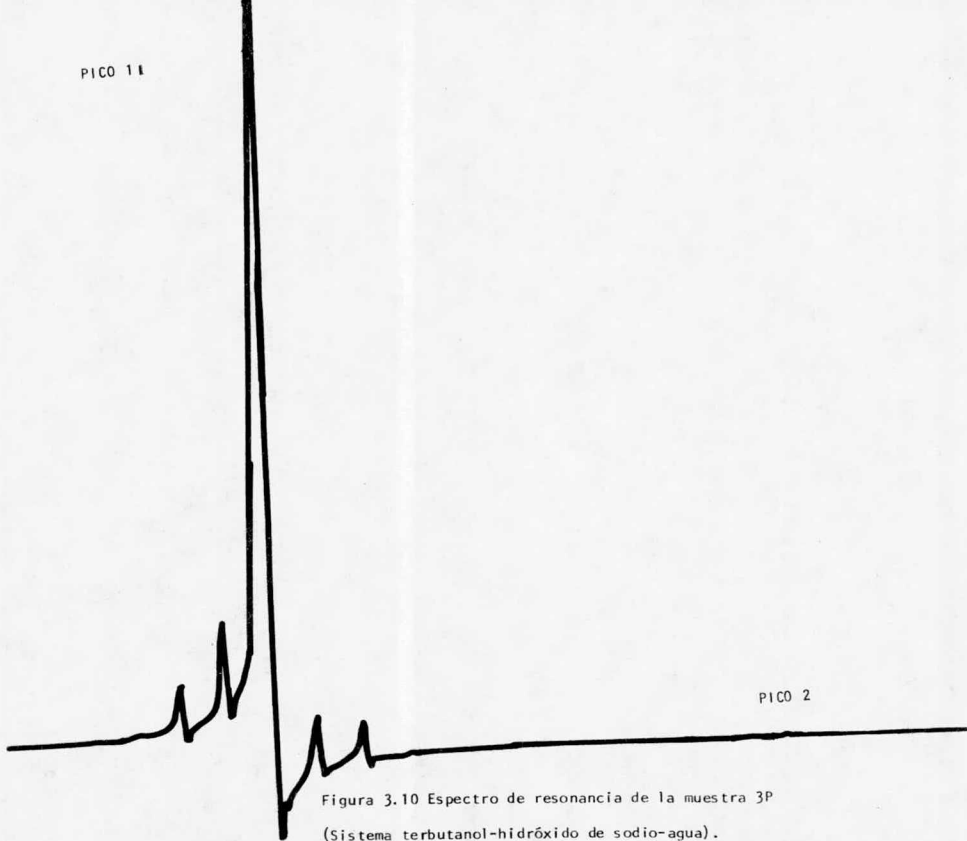


Figura 3.10 Espectro de resonancia de la muestra 3P  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

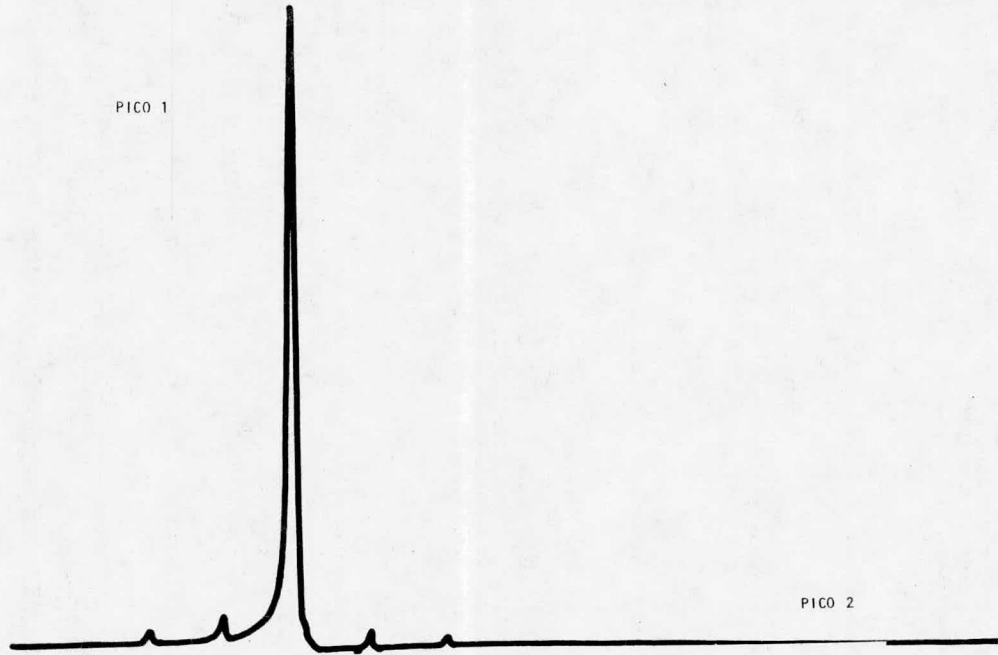


Figura 3.11 Espectro de resonancia de la muestra 4P  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

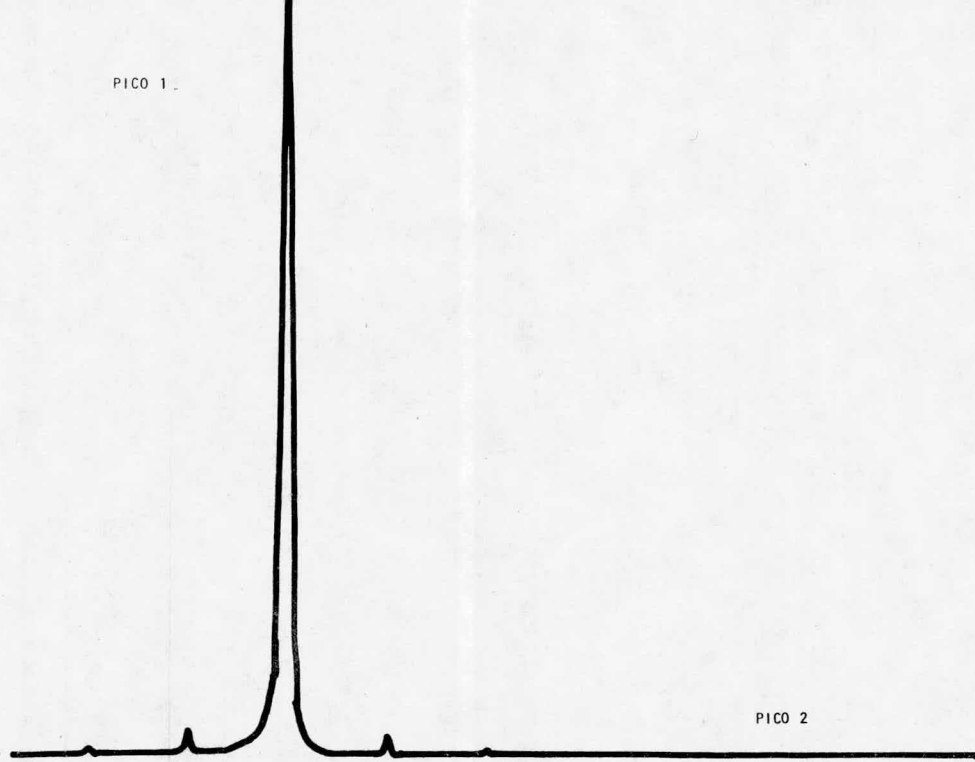


Figura 3.12 Espectro de resonancia de la muestra 5P  
(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

ser la contribución para los protones del agua y de la sosa.

Esto se generaliza para todos los espectros de las fases ligeras. Cabe hacer la aclaración que en la muestra 4L a aparece un pequeño pico entre el pico 1 y 2, éste no es una banda lateral. Se puede considerar como el pico por contribución de sosa y el pico 1 como la contribución exclusivamente de los protones del agua. Para la muestra 1P se aprecian claramente los picos 1 y 2 pero se observa que el pico 2 es mucho más pequeño que el 1, lo cual es correcto pues la fase pesada es rica en agua y tiene poco terbutanol. Pero desde la muestra 2P hasta la 5P el pico 2 desaparece y sólo amplificando 250 veces la señal se puede apreciar un pequeño pico lo cual indica que la cantidad de alcohol que existe es completamente despreciable.

Debido a que la resonancia magnética nuclear en este caso sólo da información acerca de una substancia (alcohol, pico 2) y la mezcla de las otras dos (agua, sosa, pico 1) es necesario cuantificar la cantidad de sosa presente lo que se discutirá posteriormente.

En los casos en que no aparece el pico 2 el problema se reduce a la cuantificación de sosa. Pero en los casos en que no sucede ésto es necesario combinar los resultados obtenidos en ambas técnicas, R.M.N. y titulación. El problema existente es que la resonancia sólo da resultados relativos a los otros componentes, es decir, que por una cantidad que se fija de una substancia se sabe qué fracción se tiene de las otras.

Relaciones para porcentos en peso.

Suponiendo que se tiene la concentración de sosa en ca- fase en gramos de sosa por gramos totales de solución y a más se dispone de los espectros de resonancia en donde se ene la integración de los picos 1 y 2, se pueden calcular s porcentos en peso de todas las substancias presentes -- e se encontraran con un balance de masa.

Antes de proceder a las deducciones de las relaciones - dará una breve nomenclatura para algunos términos (Tabla 2).

---

X = Distancia de la integración del pico 1 (mm).

F = Distancia de la integración del pico 2 (mm).

H = Distancia de la integración que corresponde a un - protón (mm).

b = Número de moles de hidróxido de sodio por mol de - terbutanol.

c = Número de moles de agua por mol de terbutanol.

Q = Número de moles de hidróxido de sodio por gramo de solución.

G = Número de gramos de hidróxido de sodio por gramo de solución.

$M_S$  = Peso molecular de la sosa.

$M_A$  = Peso molecular del agua.

$M_T$  = Peso molecular del terbutanol.

---

TABLA 3.2

Si se toma de base una mol de terbutanol se puede dedu- r que la distancia de integración del pico 2 tiene los pro nes de los metilos, el alcohol tiene tres grupos metilos ,

entonces F será la contribución de nueve protones, de donde

$$H = \frac{F}{9} \quad (3.1)$$

El pico 1, X, debe ser la contribución de 1 protón del alcohol, la contribución del número de moles de NaOH por mol de terbutanol por 1 hidrógeno que es la cantidad de hidrógenos presentes en la molécula, y la contribución del número de moles de agua por mol de terbutanol por 2 protones que son la cantidad de protones presentes en la molecula.

Así

$$H + bH + 2cH = X \quad (3.2)$$

Despejando c de 3.2 se obtiene

$$c = \frac{(X - H) - bH}{2H} \quad (3.3)$$

de aquí se tienen dos incógnitas c y b. Si se presenta el caso de que no tenga sosa  $b=0$  y esto implica que

$$c = \frac{X - H}{2H} \quad (3.4)$$

la cual se puede usar para calcular la cantidad de moles de agua por mol de terbutanol sabiendo que no contiene sosa. Como en este caso es poco frecuente se debe encontrar otra ecuación linealmente independiente que tenga como variable a c y b. Para esto:

Dado que

$$\text{Número de moles} = \frac{\text{peso de muestra}}{\text{peso molecular}}$$

entonces

$$\text{peso de la muestra} = (\text{No. moles})(\text{peso molecular})$$

así se puede transformar b y c de moles a gramos

$$b \frac{N_S}{N_T} ; \left[ \frac{\text{gramos de hidróxido de sodio}}{\text{gramos de terbutanol}} \right] \quad (3.5)$$

$$c \frac{M_A}{M_T} ; \frac{\text{gramos de agua}}{\text{gramos de terbutanol}} \quad (3.6)$$

Haciendo un balance de masa en la solución se obtiene:  
 gramos de agua + gramos de hidróxido de sodio + gramos de terbutanol = gramos totales (3.7)

Dividiendo 3.7 entre gramos de terbutanol

$$\frac{\text{gramos de agua}}{\text{gramos de terbutanol}} + \frac{\text{g de hidróxido de sodio}}{\text{g de terbutanol}} + \frac{\text{g de terbutanol}}{\text{g de terbutanol}} = \frac{\text{gramos totales}}{\text{gramos de terbutanol}} \quad (3.7a)$$

Utilizando 3.5 y 3.6 y simplificando

$$c \frac{M_A}{M_T} + \frac{b M_S}{M_T} + 1 = \frac{\text{gramos totales}}{\text{gramos de terbutanol}} \quad (3.8)$$

Multiplicando y dividiendo por gramos de NaOH el lado derecho de la ecuación 3.8

$$c \frac{M_A}{M_T} + \frac{b M_S}{M_T} + 1 = \frac{\text{g totales}}{\text{g terbutanol}} \cdot \frac{\text{g NaOH}}{\text{g NaOH}}$$

Utilizando 3.5 y sabiendo que G es gramos de NaOH/gramos totales

$$c \frac{M_A}{M_T} + \frac{b M_S}{M_T} + 1 = \frac{1}{G} \left[ \frac{b M_S}{M_T} \right] \quad (3.9)$$

Despejando c y simplificando

$$c = \frac{(1/G - 1)bM_S - M_T}{M_A} \quad (3.10)$$

La ecuación 3.10 es la otra ecuación que tiene como variables a c y b y es linealmente independiente.

Igualando 3.3 con 3.10

$$\frac{(X - 11) - b11}{211} = \frac{(1/G - 1)bM_S - M_T}{M_A} \quad (3.11)$$

despejando b

$$b = \frac{(X - H)M_A + 2HM_T}{H [M_A + 2M_S(1/G - 1)]} \quad (3.12)$$

Teniendo b fácilmente se obtiene el valor de c sustituyendo en las ecuaciones 3.3 ó 3.10.

También se puede despejar c y se obtiene

$$c = \frac{(X - H)(1/G - 1)M_S - M_T H}{M_A H + 2HM_S(1/G - 1)} \quad (3.13)$$

Sabiendo que:

$$M_A = 18.02$$

$$M_S = 40.01$$

$$M_T = 74.12$$

La ecuación 3.12 se reduce a

$$b = \frac{F(130.24) + 162X}{[(1/G - 1)80 + 18]F} \quad (3.14)$$

Se pueden calcular los porcentos en peso de la siguiente manera.

Las masas relativas son:

$$m_T = M_T \text{ (masa de terbutanol)}$$

$$m_S = bM_S \text{ (masa de sosa)}$$

$$m_A = cM_A \text{ (masa de agua)}$$

Por lo tanto los porcentos serán

$$W_T = \frac{M_T}{M_T + bM_S + cM_A} \times 100 \quad (3.15)$$

$$W_S = \frac{bM_S}{M_T + bM_S + cM_A} \times 100 \quad (3.16)$$

$$W_A = \frac{cM_A}{M_T + bM_S + cM_A} \times 100 \quad (3.17)$$

Se puede notar que para conocer los porcentos únicamente se necesitan b y c, a su vez para conocer éstos sólo se -



cesitan F, X y G, de cada muestra.

### 3.3 Análisis por titulación potenciométrica.

Es más exacto que la simple titulación usando indicadores para determinar hidróxido de sodio en solución, lo que puede comprobar haciendo una titulación potenciométrica con un indicador presente ( en este caso fenoftaleína) y se observa que el vire del indicador se logra antes del punto de equivalencia.

La titulaciones se efectúan con el titulador automático se usa ácido clorhídrico valorado décimo normal marca Bax-

La adición del ácido clorhídrico es de dos mililitros - minuto y la agitación lo suficiente para mantener homogé la solución durante la titulación.

Se usa un electrodo combinado de vidrio-calomel marca - gent.

Para titular cada fase se procede de diferente manera. fase ligera, es decir la rica en terbutanol, contiene poca, por lo tanto se puede titular directamente sin necesidad de diluir.

Se toma una cantidad de solución y se valora. Usando la siguiente relación se obtiene la concentración en gramos de por gramos totales de solución (G). (Ec. 3.18)

$$G = \frac{(VN)_{HCl} (0.040)}{W} \quad (3.18)$$

de

V= Volumen en mililitros de ácido clorhídrico valorado.

N= Normalidad del ácido clorhídrico valorado.

W = Peso de la solución que se valora.

La fase pesada, es decir, la rica en agua, contiene una concentración muy alta de sosa por lo cual es necesario diluirla, a pesar del agua que contiene, para su titulación. Así se toma una alícuota que se afora y de ésta a su vez se toma una cantidad que se valora. Usando la siguiente relación se obtiene G.

$$G = \frac{V_1}{\rho V_2} \left[ \frac{(VN)_{HCl} (0.040)}{V_3} \right] \quad (3.19)$$

donde

$V_1$  = Volumen del aforo (ml).

$V_2$  = Volumen de la alícuota (ml).

$V_3$  = Volumen titulado (ml).

$\rho$  = Densidad de la alícuota (g/ml).

$V_{HCl}$  = Volumen de ácido clorhídrico valorado utilizado en la titulación (ml).

$N_{HCl}$  = Normalidad del ácido clorhídrico valorado.

#### 3.4 Determinación de las líneas de unión.

De los espectros de resonancia se encuentran los parámetros "X" y "F".

La concentración G ya se discutió como se determina. Así en la tabla 3.3 se dan estos valores para cada muestra y su conjugada.

Usando los valores de la tabla 3.3 y las ecuaciones 3.15 a 3.17 se determinan los porcentajes en peso para cada una de las sustancias presentes. Estos se dan en las tablas 3.4 y 3.5.

<u>Probeta</u>	<u>X</u>	<u>F</u>	<u>G (gramos NaOH/g totales)</u>
Ligeras:			
1L	50	116	$9.44 \times 10^{-4}$
2L	18	104	$2.544 \times 10^{-4}$
3L	24	140	$7.52 \times 10^{-5}$
4L	17	115	$1.011 \times 10^{-4}$
5L	14	108	$1.394 \times 10^{-4}$
Pesadas:			
1P	116	13	0.071
2P	--	'	0.169
3P	--	'	0.257
4P	--	'	0.334
5P	--	'	0.357
No tiene terbutanol			

TABLA 3.3

<u>Probetas ligeras</u>	<u>W<sub>S</sub></u>	<u>W<sub>A</sub></u>	<u>W<sub>T</sub></u>
1	0.094	25.87	74.04
2	0.025	6.34	93.64
3	0.008	6.18	93.81
4	0.010	3.86	96.14
5	0.014	0.92	99.06

TABLA 3.4

<u>Muestras pesadas</u>	<u>W<sub>S</sub></u>	<u>W<sub>A</sub></u>	<u>W<sub>T</sub></u>
1	7.09	84.02	8.89
2	16.97	83.03	0
3	25.72	74.28	0
4	33.35	66.65	0
5	35.67	64.33	0

TABLA 3.5

3.5 Determinación de algunos puntos de la curva binodal por el método de titulación.

Esta técnica ya se ha discutido por lo cual sólo se reportarán los resultados de las muestras tratadas.

Se prepararon cuatro muestras de terbutanol-agua con las siguientes composiciones.

<u>Muestra</u>	<u>W<sub>T</sub></u>	<u>W<sub>A</sub></u>	<u>Densidad (g/ml)</u>
1	6.12	93.88	0.98748
2	11.29	88.71	0.97834
3	15.40	84.60	0.9742
4	44.89	55.11	0.91110

TABLA 3.6

Por otro lado se preparan dos soluciones de sosa con gran concentración de sosa, con las cuales se van a titular las muestras de terbutanol-agua.

Las soluciones de sosa tienen la siguiente concentración.

solución	$W_S$	$W_A$	Densidad (g/ml)
1	21.37	78.63	1.22654
2	29.95	70.05	1.32544

TABLA 3.7

Para la titulación se procede a introducir las muestras de terbutanol-agua en el baño Colora, sumergiendo en agua a  $5^{\circ}\text{C}$ .

La bureta se enchaqueta, haciendo circular el agua del baño por la chaqueta para que el titulante y el titulado se encuentren a la misma temperatura y los resultados sean con- fiables.

Se agrega titulante hasta que la muestra se hace turbia. Cuando se llega a este punto se agita y pasados unos cinco minutos se observa si la turbidez persiste, si ha desaparecido se vuelve a agregar titulante, se repite esta secuencia hasta que la turbidez persista. Entonces se toma el volumen total agregado a la muestra. La cantidad de volumen titulado es siempre la misma y depende de lo cercano que esté en el diagrama ternario el punto inicial de la curva binodal. Para casos en los que esté muy cercano el volumen titulado puede ser grande y cuando esté alejado puede ser pequeño.

Teniendo la cantidad de solución de sosa, la cantidad de muestra de terbutanol-agua y sus respectivas composicio- nes se pueden calcular las composiciones finales por medio de un balance de masa total y parcial. Si se denomina:

$S$  = Cantidad de solución de sosa (gramos).

$T$  = Cantidad de muestra terbutanol-agua, (gramos).

M = Cantidad de solución final (gramos).

$(x_i)_j$  = Fracción masa del componente i en la solución -  
j.

i = S, T, A ; j = H, TL, F

Subíndices:

S = sosa

T = terbutanol

A = agua

H = Solución de hidróxido de sodio

TL = Solución de alcohol terbutílico

F = Solución final

Entonces se puede establecer:

Balance total

$$S + T = M \quad (3.20)$$

Balance parcial de sosa

$$S(x_S)_H + T(x_S)_{TL} = M(x_S)_F \quad (3.21)$$

Balance parcial de terbutanol

$$S(x_T)_H + T(x_T)_{TL} = M(x_T)_F \quad (3.22)$$

Balance parcial de agua

$$S(x_A)_H + T(x_A)_{TL} = M(x_A)_F \quad (3.23)$$

Combinando 3.20 y 3.21

$$S(x_S)_H + T(x_S)_{TL} = (S + T)(x_S)_F \quad (3.24)$$

Dado que

$$(x_S)_{TL} = 0$$

despejando  $(x_S)_F$

$$(x_S)_F = \frac{S(x_S)_H}{S + T} \quad (3.25)$$

De la misma forma se puede encontrar que:

$$(x_T)_F = \frac{T(x_T)_{TL}}{S + T} \quad (3.26)$$

$$(x_A)_F = \frac{S(x_A)_{II} + T(x_A)_{TL}}{S + T} \quad (3.27)$$

Los valores de S y T se dan en las tablas 3.8 y 3.9

1) NaOH 21.37%

Muestra	S (g)	T (g)
1	12.17	9.88
2	5.37	9.78
3	2.76	9.74
4	1.64	27.33

TABLA 3.8

2) NaOH 29.95%

Muestra	S (g)	T (g)
1	5.08	9.88
2	5.12	19.57
3	1.67	9.74
4	0.64	18.22

TABLA 3.9

Con los datos de las tablas y las ecuaciones se determinan los porcentajes en peso de todas las sustancias que componen la curva binodal obteniendo los siguientes resulta--

$W_S$	$W_A$	$W_T$
1.02	55.61	43.37
1.21	56.44	42.35
4.38	82.47	13.15
4.72	83.28	12.00
6.21	84.86	8.93
7.57	85.15	7.28
10.17	85.79	4.04
11.80	85.46	2.74

TABLA 3.10

### 3.6 Diagrama ternario.

Con todos los datos obtenidos (Tablas 3.4, 3.5 y 3.10) se puede construir el diagrama ternario terbutanol-hidróxido de sodio-agua. (Fig. 3.11a)

Se puede apreciar en el diagrama una curva binodal muy cercana en la mayoría de los puntos a las líneas agua-terbutanol y agua-hidróxido de sodio; por lo cual la mayoría de las muestras se separan en dos fases que tienen generalmente los componentes cada una, según sea la fase será muy rica en sosa-agua y trazas de terbutanol, o muy rica en terbutanol-agua y trazas de sosa. Se determina el coeficiente de selectividad para la sosa (B).

El coeficiente de selectividad está definido como

$$B = \frac{(W_A)_L / (W_A)_P}{(W_S)_L / (W_S)_P} \quad (3.18)$$



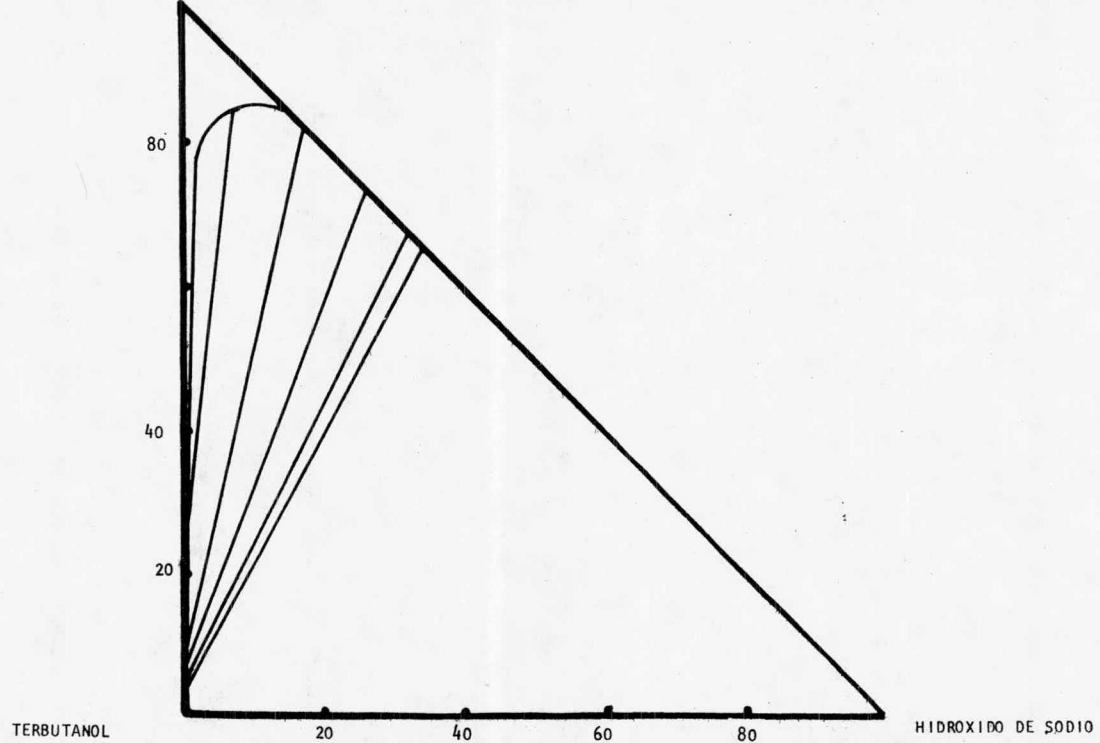


Figura 3.11a Diagrama ternario terbutanol-hidróxido de sodio-agua a 25°C.

nde los subíndices

L = Fase ligera

P = Fase pesada

Este coeficiente da una idea sobre cómo se reparte una substancia en dos fases. Combinando los resultados de las tablas 3.4 y 3.5 se obtiene la tabla 3.11 y en la Fig. 3.12a gráfica la selectividad de terbutanol y la concentración de agua en la fase ligera.

Muestra	B	$(W_A)_L$
1	23.209	25.87
2	51.795	6.34
3	267.457	6.18
4	192.91 (§)	3.86
5	36.517 (§)	0.94

TABLA 3.11

Para obtener las líneas de unión se calculan las líneas Othmer-Tobías, para lo cual se determinan las relaciones

$$\frac{1 - (W_T)_L}{(W_T)_L} \quad (3.29)$$

$$\frac{1 - (W_S)_P}{(W_S)_P} \quad (3.30)$$

se construye la gráfica indicada en la Fig. 3.13. (Tabla 3.12)

Otros tipos de gráficas de suma importancia por la información que proporcionan es cuando se construyen con los porcentajes en peso de agua en la fase rica en terbutanol y el porcentaje en peso de agua en la fase rica en agua. (Fig. 3.14)

) Nota.- Probable error experimental por la baja concentración de la sosa en la fase ligera.

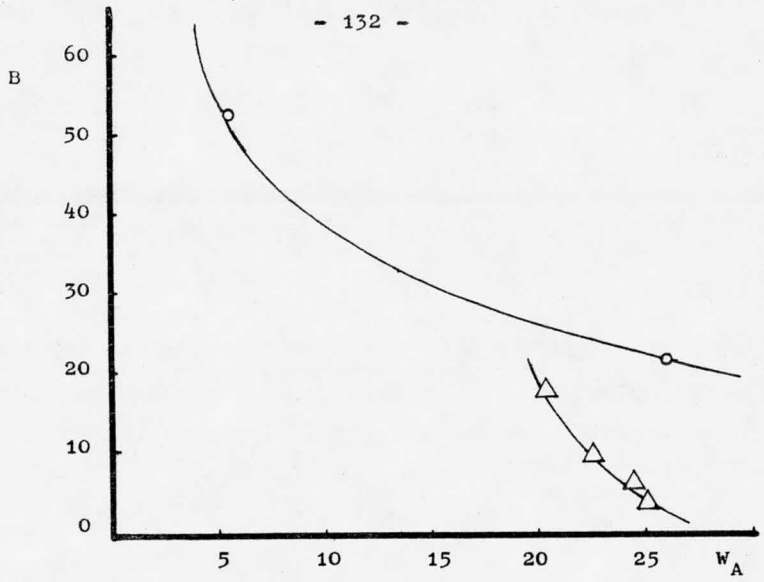


Figura 3.12a Selectividad de terbutanol en agua  
a) Terbutanol-hidróxido de sodio-agua (○).  
b) Terbutanol-cloruro de sodio-agua (△).

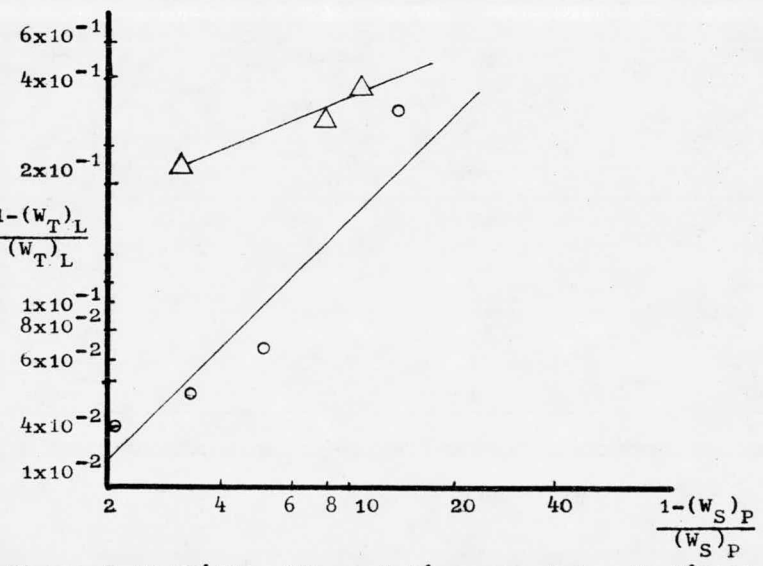


Figura 3.13 Gráfica Othmer-Tobías para datos de líneas de unión  
a) Terbutanol-hidróxido de sodio-agua (○).  
b) Terbutanol-cloruro de sodio-agua (△).

$\frac{1 - (w_T)_L}{(w_T)_L}$	$\frac{1 - (w_S)_P}{(w_S)_P}$
0.351	13.104
0.068	4.892
0.058	2.888
0.040	1.999
0.010	1.803

TABLA 3.12

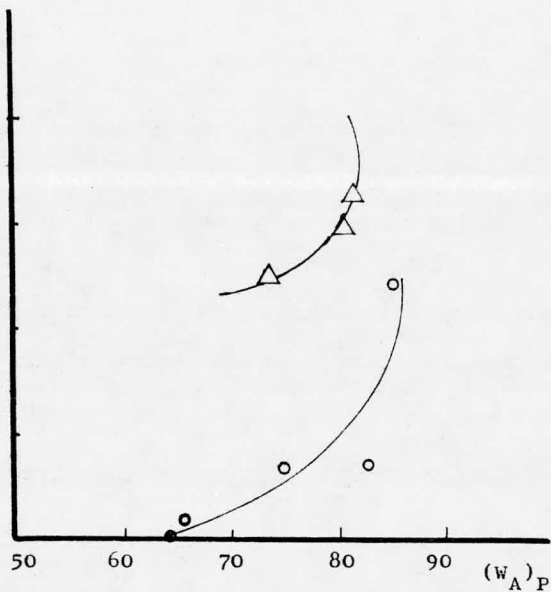


Figura 3.14 Gráfica de porcentaje de agua en la fase ligera vs. porcentaje de agua en la fase pesada.  
 a) Terbutanol-hidróxido de sodio-agua. (O)  
 b) Terbutanol-cloruro de sodio-agua. (Δ)

En las figuras 3.12, 3.13 y 3.14 se introducen datos del sistema terbutanol-agua-cloruro de sodio, que es muy parecido al tratado y pueden hacerse las comparaciones correspondientes.

En la figura 3.15 se presenta el diagrama ternario terbutanol-agua-cloruro de sodio.

Referente al cálculo del punto de pliegue se pueden usar diversos métodos aunque todos ellos para este caso son inexactos, pero proporcionan una idea sobre el intervalo en que se puede encontrar. Se usará el método de las líneas conjugadas que se presenta en la Fig. 3.16.

Así se puede observar que el punto de pliegue oscila entre el 60 y 70% de agua y está muy pegado a la línea de terbutanol-agua, por lo tanto está entre 0-1% de sosa.

Como parte final se puede notar que el terbutanol no es un buen solvente para extraer sosa en solución, esto se puede apreciar en los valores de la selectividad.

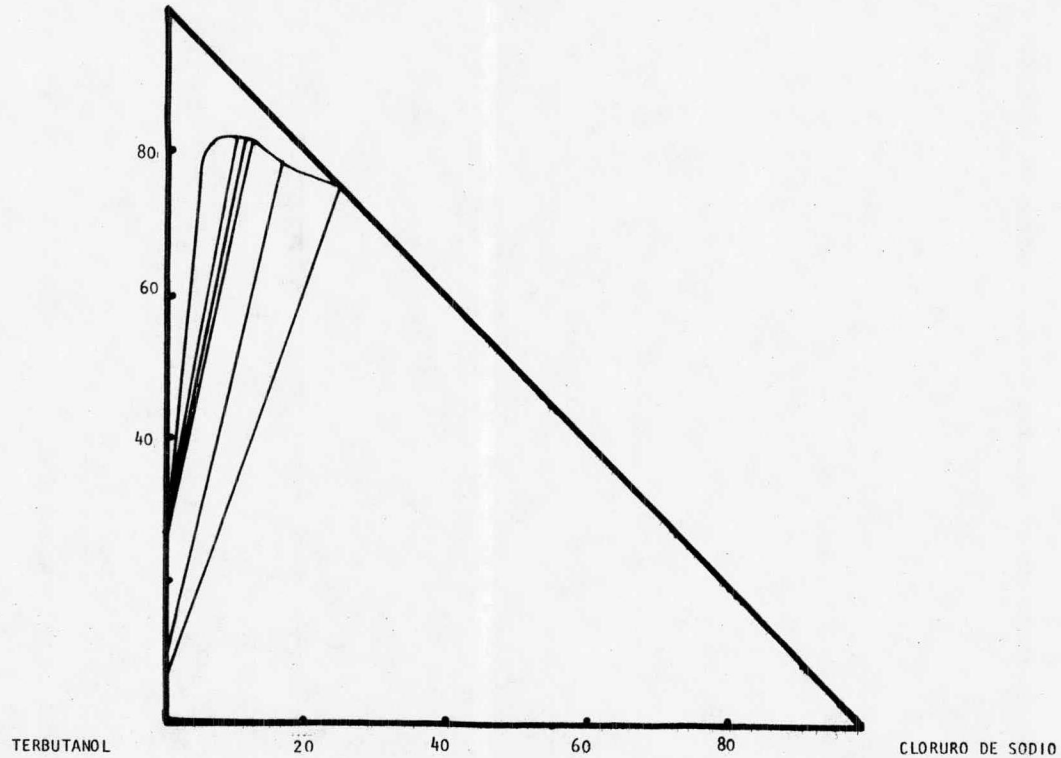


Figura 3.15 Diagrama ternario terbutanol-cloruro de sodio-agua a 30°C.

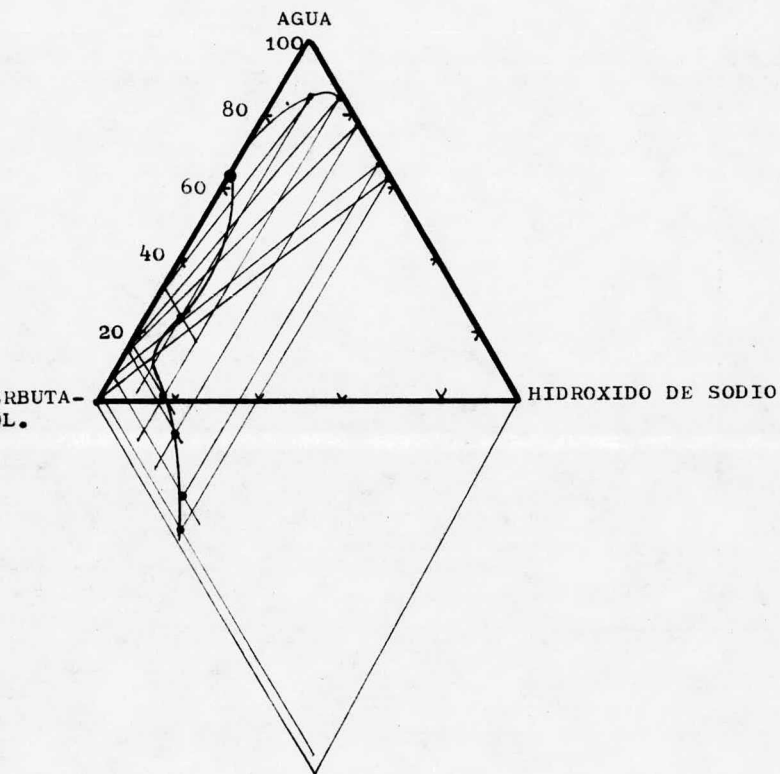


Figura 3.16 Cálculo del punto de pliegue para el sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua.

## CAPITULO IV

### TRATAMIENTO DE DATOS CON DISTINTOS METODOS NUMERICOS.

En el Capítulo I se mencionaron diversos métodos para interpolarse y extrapolar valores en la curva binodal, sin embargo estos métodos en su mayoría gráficos son tediosos e inexactos para algunos sistemas.

Debido a esto y conociendo la forma de la curva binodal sería adecuado interpolarse o extrapolar los datos por ajuste de distintos polinomios y ecuaciones. Los polinomios usados son:

- a) Polinomios de Lagrange
- b) Polinomios de Chebyshev
- c) Polinomios de Newton

También se le ajusta una ecuación normal por el método de mínimos cuadrados.

Debido a lo tedioso que resulta hacer estos ajustes a mano, resulta de gran ayuda para simplificar el trabajo hacer uso de la computadora.

Se elaboraron los programas de los métodos mencionados y se corrieron para diferentes sistemas ternarios comparando los valores interpolados con los reales.

#### 4.1 Polinomios de Lagrange.

Para interpolarse o extrapolar una serie de puntos por polinomios de Lagrange se hace de la siguiente manera.

Suponiendo que se dan  $h + 1$  datos, es decir

$$(x_0, y_0), (x_1, y_1), \dots, (x_n, y_n)$$

y se quieren conocer los coeficientes  $C_0, C_1, \dots, C_n$  del polinomio

$$P_n(x) = C_0 + C_1(x) + \dots + C_n x^n \quad (4.1)$$



tal que la curva dada por la ecuación 4.1 pase a través de todos los  $n + 1$  puntos dados, esto es, que se cumpla

$$P_n(x_k) = y_k \quad k = (0, 1, \dots, n) \quad (4.2)$$

Ahora se define el polinomio de Lagrange  $L(x)$  de grado

$$L_k(x_i) = 0 \quad \text{Si } i \neq k \quad (4.3a)$$

$$L_k(x_i) = 1 \quad \text{Si } i = k \quad (4.3b)$$

donde  $x_i$  ( $i = 0, 1, \dots, n$ ) son los  $n + 1$  distintos argumentos dados.

Ahora se puede escribir  $P_n(x)$  en la forma

$$\begin{aligned} P_n(x) &= L_0(x)y_0 + L_1(x)y_1 + \dots + L_n(x)y_n \\ &= \sum_{k=0}^n L_k(x)y_k \end{aligned} \quad (4.4)$$

Como es realmente visto se puede obtener la ecuación 4.2 cuando se sustituye el valor de  $x_k$  ( $k = 0, 1, \dots, n$ ) en la ecuación 4.4 y tomando las consideraciones de 4.3.

Por otro lado la ecuación 4.3a requiere que cada factor  $x - x_i$ , cuando  $i \neq k$  debe ser dividido entre  $L_k(x)$ .

Se tiene

$$(x - x_{k-1})$$

$$L_k(x) = (x - x_0)(x - x_1) \dots (x - x_{k+1})(x - x_n) \quad (4.5)$$

donde el factor  $(x - x_k)$  no es presentado del lado derecho de la ecuación.

Para determinar  $\alpha$ , se nota que  $L_k(x_k) = 1$ , y así

$$\alpha = \frac{1}{(x_k - x_0)(x_k - x_1) \dots (x_k - x_{k-1})(x_k - x_{k+1})(x_k - x_n)} \quad (4.6)$$

Sustituyendo la ecuación 4.6 en la 4.5

$$L_k(x) = \frac{(x-x_0)(x-x_1)\dots(x-x_{k-1})(x-x_{k+1})\dots(x-x_n)}{(x_k-x_0)(x_k-x_1)\dots(x_k-x_{k-1})(x_k-x_{k+1})\dots(x_k-x_n)} \quad (4.7)$$

como un práctico procedimiento; de la ecuación 4.5 se nota que

$$L_k(x) = \frac{\alpha(x-x_0)(x-x_1)\dots(x-x_n)}{(x-x_k)} \quad (4.8)$$

y usando la regla de L'Hopital's se tiene

$$L_k(x_k) = \lim_{x \rightarrow x_k} \frac{d/dx[\alpha F_{n+1}(x)]}{d/dx(x-x_k)} = \frac{\alpha F'_{n+1}(x)}{1} \quad (4.9)$$

en donde

$$F_{n+1}(x) = (x-x_0)(x-x_1)\dots(x-x_n) \quad (4.10)$$

y como

$$L_k(x_k) = 1$$

se tiene

$$\alpha = \frac{1}{F'_{n+1}(x_k)} \quad (4.11)$$

Sustituyendo la ecuación 4.11 en la ecuación 4.8 se tiene

$$L_k(x) = \frac{1}{F'_{n+1}(x_k)} \frac{F_{n+1}(x)}{x-x_k} = \frac{G_k(x)}{F'_{n+1}(x_k)} \quad (4.12)$$

en donde

$$G_k(x) = \frac{F_{n+1}(x)}{x-x_k} \quad (4.13)$$

El listado del programa, en Fortran IV, que interpola cualquier valor, se presenta en la Figura 4.1.

En resumen, en el programa para construir un polinomio de Lagrange de grado "n" se siguen los pasos:

PROGRAMA DE INTERPOLACION  
METODO DE LAGRANGE  
REALIZADO POR JOSE LUIS ZEPEDA PENA  
APLICACION A DIAGRAMAS TERNARIOS  
OBTENCION DE LA CURVA BINODAL.  
SISTEMA TERBUTANOL-AGUA-HIDROXIDO DE SODIO

D= NUMERO DE DATOS; N= NUMERO DE ABSCISA POR TABULAR.

```
INTEGER D
WRITE(6,5)
5 FORMAT(7X,"DATOS",//67X,"XC",10X,"YD",//)
DIMENSION X(30),XC(20),YD(20),C(30)
READ(5,15)D,N
5 FORMAT(I3,I3)
DC 20 I=1,D
READ(5,22)XC(I),YD(I)
2 FORMAT(F8.4,F8.4)
WRITE(6,7)XC(I),YD(I)
7 FORMAT(5X,F8.4,3X,F8.4)
CONTINUE
WRITE(6,4)
4 FORMAT(7X,"RESULTADOS DE LA INTERPOLACION",//)
WRITE(6,10)
0 FORMAT(7X,"VALOR DE X",9X,"VALOR DE Y",11X,"VALOR REAL",//)
DO 25 K=1,N
5 READ(5,7)X(K)
7 FORMAT(F8.4)
T2=TIME(2)
DC 62 K=1,N
XK=X(K)
C(K)=0
DC 52 I=1,D
XI=XC(I)
P=1.0
DC 40 J=1,D
IF(I.EQ.J)GO TO 40
5 XDJ=XC(J)
A=(XK-XDJ)/(XI-XDJ)
P=P*A
0 CONTINUE
B=P*YD(I)
C(K)=C(K)+B
2 CONTINUE
WRITE(6,60)XK,C(K)
60 FORMAT(7X,F8.4,12X,F8.4)
2 CONTINUE
CALL CARTE (N,C,X,1)
WRITE(6,65)
DC 90 N,P=2,10
DC 80 I=1,N
C(I)=INTER(YD,XC,D,N,P,X(I))
0 WRITE(6,60)X(I),C(I)
CALL CARTE (N,C,X,1)
0 WRITE(6,95)
5 FORMAT(/)
5 FORMAT(//,"FIN DE LA INTERPOLACION DE LAGRANGE")
STOP
ENC
```

Figura 4.1 Programa en Fortran IV para interpolación de Lagrange.

1.- Establecer

$$F_{n+1}(x) = (x - x_0)(x - x_1)\dots(x - x_n)$$

2.- Encontrar  $F'_{n+1}(x)$  y así calcular

$$F'_{n+1}(x) ; k = 0, 1, \dots, n$$

3.- Usando 4.14 encontrar  $G(x)$  para  $x = x_0, x_1, \dots, x_n$

4.- Finalmente encontrar  $L_k(x)$  usando la ecuación 4.13.

#### 4.2 Ajuste de curvas por mínimos cuadrados.

En la sección anterior se demostró cómo obtener la ecuación de la curva que pasa exactamente a través de todos los puntos dados.

Si se quiere la ecuación de una curva uniforme que no pase a través de los puntos pero que pase muy cerca de cada uno de ellos, se obtiene frecuentemente imponiendo el criterio de mínimos cuadrados.

Ecuaciones normales por ajuste de curvas.

Para ajustar un conjunto de datos con un polinomio de grado  $m$ , básicamente se desea encontrar un valor mínimo de  $S$ , donde

$$S = \sum_{i=1}^n (Y_i - y_j)^2 = \sum_{i=1}^n (k_0 + k_1 x_i + k_2 x_i^2 + \dots + k_m x_i^m - y_i)^2 \quad (4.14)$$

Para obtener el mínimo valor de  $S$ , el cual es función de  $m + 1$  variables  $k_0, k_1, k_2, \dots, k_m$ , se igualan las siguientes  $m+1$  primeras derivadas parciales a cero:

$$\frac{\partial S}{\partial k_0} = \sum_{i=1}^n 2(k_0 + k_1 x_i + k_2 x_i^2 + \dots + k_m x_i^m - y_i) = 0$$

$$\frac{\partial S}{\partial k_1} = \sum_{i=1}^n 2x_i(k_0 + k_1 x_i + k_2 x_i^2 + \dots + k_m x_i^m - y_i) = 0 \quad (4.15)$$

:

$$\frac{\partial S}{\partial k_m} = \sum_{i=1}^n 2x_i^m (k_0 + k_1 x_i + k_2 x_i^2 + \dots + k_m x_i^m - y_i) = 0 \quad (4.15)$$

Así se obtienen las siguientes  $m + 1$  ecuaciones lineales simultáneas.

$$\begin{aligned} k_0 n + k_1 \sum x_i + k_2 \sum x_i^2 + \dots + k_m \sum x_i^m - \sum y_i &= 0 \\ k_0 \sum x_i + k_1 \sum x_i^2 + k_2 \sum x_i^3 + \dots + k_m \sum x_i^{m+1} - \sum y_i &= 0 \\ k_0 \sum x_i^2 + k_1 \sum x_i^3 + k_2 \sum x_i^4 + \dots + k_m \sum x_i^{m+2} - \sum y_i &= 0 \\ \vdots \\ k_0 \sum x_i^m + k_1 \sum x_i^{m+1} + k_2 \sum x_i^{m+2} + \dots + k_m \sum x_i^{m+m} - \sum x_i^m y_i &= 0 \end{aligned} \quad (4.16)$$

onde el símbolo  $\sum$  implica sumatoria para toda  $i$  desde 1 hasta  $n$ .

Si se expresa la ecuación 4.16 de una forma más conveniente con notación matricial

$$[A][k] = [B] \quad (4.16a)$$

onde

$$[A] = \begin{bmatrix} n & x_i & x_i^2 & \dots & x_i^m \\ x_i & x_i^2 & x_i^3 & \dots & x_i^m \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ x_i^m & x_i^{m+1} & x_i^{m+2} & \dots & x_i^{2m} \end{bmatrix}$$

es una matriz simétrica

$$[k] = \begin{bmatrix} k_0 \\ k_1 \\ \vdots \\ k_m \end{bmatrix}, \quad [B] = \begin{bmatrix} y_i \\ x_i y_i \\ \vdots \\ x_i^m y_i \end{bmatrix}$$

se les ha dado la misma importancia a cada uno de los puntos dados. A menudo, debido a los instrumentos de medición que presentan diferencia de precisión, algunos valores de  $y_i$  son más exactos y son considerados como más importantes que otros y a estos puntos se les asigna necesariamente más "peso". En otras palabras, se asigna un peso, o coeficiente de pesada  $w_i$  a cada punto  $(x_i, y_i)$ .

Por medio del criterio de mínimos cuadrados discutido en las ecuaciones 4.15, la expresión

$$S = \sum_{i=0}^n w_i^2 \left( y_i - \sum_{j=0}^m k_j x_i^j \right)^2 \quad (4.17)$$

es minimizada. El sistema de ecuaciones normales

$$\frac{\partial S}{\partial k_j} = 0 \quad (j = 0, 1, \dots, m) \quad (4.18)$$

es representado en notación matricial como

$$[A] [k] = [B] \quad (4.19)$$

donde

$$[A] = \begin{bmatrix} w_i & w_i x_i & w_i x_i^2 & w_i x_i^m \\ w_i x_i & w_i x_i^2 & w_i x_i^3 & w_i x_i^{m+1} \\ \vdots & & & \\ w_i x_i^m & w_i x_i^{m+1} & w_i x_i^{m+2} & w_i x_i^{2m} \end{bmatrix}$$

y

$$[k] = \begin{bmatrix} k_0 \\ k_1 \\ \vdots \\ k_m \end{bmatrix} \quad [B] = \begin{bmatrix} w_i x_i \\ w_i x_i y_i \\ \vdots \\ w_i x_i^m y_i \end{bmatrix}$$

cuando  $w_i = 1$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) la ecuación 4.19 se hace idéntica a la ecuación 4.16. Se puede notar que la matriz columna  $[k]$ , se refiere al vector de los coeficientes de regresión, y puede ser obtenido por el método de Gauss-Jordan.

Método de eliminación de Gauss-Jordan.

Se tratará brevemente el algoritmo de Gauss-Jordan. Permitiendo que el arreglo original sea la matriz aumentada  $[A]$  de  $n \times (n + m)$ , constituida de una matriz coeficiente de  $n \times n$  con  $m$  columnas agregadas:

$$\left[ \begin{array}{cccccccc} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} & a_{1,n+1} & a_{1,n+2} & \dots & a_{1,n+m} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} & a_{2,n+1} & a_{2,n+2} & \dots & a_{2,n+m} \\ \vdots & \vdots & & \vdots & \vdots & & & \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots & a_{nm} & a_{n,n+1} & a_{n,n+2} & \dots & a_{n,n+m} \end{array} \right]$$

Permitiendo que  $k = 1, 2, \dots, n$  sea el contador pivote, así que  $a_{kk}$  es el elemento pivote para el  $k$  paso de reducción. Esto se entiende como que los valores de los elementos de  $[A]$  serán modificados durante el cálculo de la eliminación.

El algoritmo es :

Normalización

$$a_{kj} \leftarrow \frac{a_{kj}}{a_{kk}}, \quad j = n+m, n+m-1, \dots, k$$

Reducción

$$a_{ij} \leftarrow a_{ij} - a_{ik} a_{kj} \quad i \neq k \quad (4.20)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

$$j = n+m, n+m-1, \dots, k$$

donde  $k = 1, 2, \dots, n$  para ambos casos.

Si aparecen elementos cero a la derecha de  $a_{kk}$  en la K hilera al principio del K paso, no es necesario normalizar  $a_{kj}$  para  $j < k$ ; para evitar modificaciones prematuras de elementos en la columna pivote, la columna calculadora j es -- siempre disminuida de su valor más alto ( $n + m$ ) hasta que la columna pivote es alcanzada.

El programa en Fortran IV que ajusta polinomios de grado 1, 2, ..., n-1 para n puntos se da en la Fig. 4.2. Es decir que puedo encontrar n diferentes conjuntos de coeficientes de polinomios para el mismo conjunto de datos.

En nuestro caso se ajustarán siempre polinomios de segundo grado pues es el tipo de la curva que más se parece a la binodal.

El programa principal incluye una sub-rutina llamada -- Gauss y ésta invierte y resuelve ecuaciones simultáneas por el método de reducción Gauss-Jordan. Esta sub-rutina se presenta en la Fig. 4.3.

En resumen, el programa que ajusta curvas con el criterio de mínimos cuadrados tiene los siguientes pasos:

- 1.- Se calculan los elementos de la matriz  $[A]$  y matriz  $[B]$ .
- 2.- Se construye la matriz aumentada.
- 3.- Se invierte la matriz aumentada y se encuentran los coeficientes del polinomio.
- 4.- Se tabulan todos los datos deseados.

#### 4.3 Polinomios ortogonales.

El método de la ecuación normal que se acaba de discutir, puede ser usado para ajustar un número de valores de funcio-



C APLICACION DE LOS METODOS DE LOS TERNARIOS  
C CALCULO DE LA CURVA BINOMIAL.  
C PROGRAMA PARA AJUSTE DE POLINOMIOS POR MINIMOS CUADRADOS.  
C LL=NUMERO DE POLINOMIOS DISTINTOS EN GRADO QUE HAY QUE AJUSTAR.  
C X(I)=ABSCISA DEL PUNTO "I".  
C Y(I,J)=EL NUMERO DE "J", ORDENADAS DEL PUNTO "I".  
C NUMERO DE PUNTOS DADOS.  
C N=GRADO DEL POLINOMIO AJUSTADO.  
C L=EL NUMERO DE "Y" QUE CORRESPONDEN A CADA "X" (GENERALMENTE=1).  
C NM=NUMERO DE POLINOMIOS AJUSTADOS.  
C W(I)=PESO LE CADA PUNTO.

```

CALL GAUSS(A,HP1,1,1.0E-10)
WRITE(6,600)M
WRITE(6,700)M
DO 50 J=1,L
DO 50 I=1,HP1
  II = I-1
50 WRITE(6,800)II,A(I,HP1+1)
  MM=MM+1
  LD=NUMERO DE DATOS POR TABULAR.
  WRITE(6,901)
  REAL (5,21)ND
21 FORMAT(14)
  WRITE(6,23)
  FORMAT(21X,"X",24X,"Y",///)
  DO 28 D=1,ND
  READ(5,53)XD(D)
53 FORMAT(F10.6)
28 CONTINUE
  DO 29 D=1,ND
  YC(D)=0
  DO 27 J=1,HP1
  YC(D) = YC(D) + A(J,HP1+1)*XD(D)**(J-1)
27 CONTINUE
  WRITE(6,22) XC(D),YC(D)
22 FORMAT(10X,F10.8,10X,F10.8,/)
29 CONTINUE
  CALL CARTE(ND,YC,XD,1)
  WRITE(6,900)
  GO TO 5
3 FORMAT(/)
51 FORMAT(34X,F20.8)
52 FORMAT(7//)
58 FORMAT(44X,"ELEMENTOS DE LA MATRIZ")
59 FORMAT(44X,"VECTOR SOLUCION")
61 FORMAT(44X,"X(I) EXP ",I3)
100 FORMAT(14)
200 FORMAT(314)
300 FORMAT(2F10.5)
400 FORMAT(14X,1HX,20X,6H PESO ,22X,1HY,/)
500 FORMAT(8X,F12.6,12X,F12.6,13X,F12.6,/)
600 FORMAT(///,1X,"NUMERO DE PUNTOS DADOS =",I2)
700 FORMAT(/7X,"GRADO DEL POLINOMIO =",I2,///)
800 FORMAT(5X,"COEFICIENTE DE GRADO ",I2,"=",F14.8,/)
900 FORMAT(/,,"-----")
901 FORMAT(1X,"VALORES CALCULADOS")
900 STOP
END

```

Figura 4.2 (continúa).

nes por un polinomio de la forma

$$y = k_0 + k_1x + k_2x^2 + \dots + k_mx^m$$

Para determinar  $k_0$  hasta  $k_m$ , se tiene que resolver un conjunto de ecuaciones lineales simultáneas. Desafortunadamente, este método falla cuando las resultantes  $m$  ecuaciones normales no son conocidas, lo cual es lo frecuente cuando  $m$  es grande. Otra desventaja es cuando el valor de  $m$  es cambiando, debe ser calculado un nuevo conjunto de nuevos valores

C ESTE PROGRAMA ES PARA INVERSION DE MATRICES Y ECUACIONES SIMULTANEAS.

```
S ROUTINE GAUSS(A,H,M,EPS)
DIMENSION A(50,51)
C
1 NPLUSM = N + 1
WRITE(6,200) I,H,M,EPS,N,NPLUSM
WRITE(6,99)
WRITE(6,52)
DO 2 I = 1, I
WRITE(6,201)(A(I,J),J=1,NPLUSM*N)
2 WRITE(6,3)
C
C COMIENZA EL PROCEDIMIENTO DE ELIMINACION
WRITE(6,52)
DETER = 1.0
DO 9 K = 1,N
C
C DETER = DETER*A(K,K)
C
C COMPROBACION QUE EL ELEMENTO PIVOTE ES MUY PEQUENO
C C IF(ABS(A(K,K)).GT.FPS) GO TO 5
WRITE(6,202)
GO TO 1
C
C NORMALIZACION DE LA FILA PIVOTE
5 KP1 = K + 1
DO 6 J = KP1,NPLUSM + N
6 A(K,J) = A(K,J)/A(K,K)
A(K,K) = 1.0
C
C ELIMINACION DE LOS K(TH) ELEMENTOS DE LAS COLUMNAS MENOS PARA LA PIVOT
DO 9 I = 1,N
IF (I.EQ.1) .OR. A(I,K).EQ.0.0) GO TO 9
DO 8 J = KP1,NPLUSM + N
8 A(I,J) = A(I,J) - A(I,K)* A(K,J)
A(I,K) = 0
9 CONTINUE
C
WRITE(6,203) DETER,N,NPLUSM
DO 10 I = 1,I
WRITE(6,201)(A(I,J),J=1,NPLUSM*N)
10 WRITE(6,3)
C
C FORMATOS PARA ENTRADA Y SALIDA Y DE INSTRUCCIONES:
3 FORMAT(/)
52 FORMAT(///)
99 FORMAT(1X,"MATRIZ AUMENTADA")
100 FORMAT(2(10X,I2,8X),10X,E7.1)
101 FORMAT(20X,5F10.5)
200 FORMAT(1X," N = ",I8,/, 1X," M = ",I8,/, 1X," EPS = ",
1 F14.6,/, " A(1,1)...A(",I2,"",I2,")",///,1H )
201 FORMAT(1H,7F13.7)
202 FORMAT(1X,"EL PIVOTE ES PEQUENO-LA MATRIZ PUEDE SER SINGULAR")
203 FORMAT(1X," DETER = ",F14.6," ",///," A(1,1)...A("
1 I2,"",I2,")",/, 1H )
C
RETURN
E D
```

Figura 4.3 Sub-rutina Gauss-Jordan.

desde  $k_0$  hasta  $k_m$ .

Por esto se menciona otra técnica que pasa por alto los inconvenientes. Primero se tratarán algunas propiedades de los polinomios ortogonales. Los siguientes dos conjuntos de integrales definidas son conocidas como condiciones ortogonales.

$$\int_0^{\pi} \sin mx \sin nx \, dx = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ \frac{\pi}{2} & m = n \end{cases} \quad (4.21)$$

$$\int_0^{\pi} \cos mx \cos nx \, dx = \begin{cases} 0 & m \neq n \\ \frac{\pi}{2} & m = n \end{cases}$$

Esto es válido para  $m$  y  $n$  enteros positivos y alguno diferente de cero.

En un caso general, el conjunto de funciones  $F_0(x)$ ,  $F_1(x)$ ,  $\dots$ ,  $F_m(x)$ , es conocido como ortogonal en el intervalo  $a \leq x \leq b$  si

$$\int_a^b W(x) F_m(x) F_n(x) \, dx = 0 \quad m \neq n \quad (4.22)$$

donde  $W(x)$  la función peso, es positiva en un intervalo  $a, b$ . Cuando todas las funciones ortogonales  $F_m(x)$  son polinomios, se conocen como polinomios ortogonales.

Polinomios Sturm-Liouville.

Si se denota  $F_n(x)$  por polinomios de grado  $n$ , deben satisfacer

$$L F_n(x) = \lambda_n F_n(x) \quad (4.23)$$

en donde

$$L = \alpha(x) \frac{d^2}{dx^2} + \beta(x) \frac{d}{dx} + \gamma(x) \quad (4.24)$$

y

$\lambda_n =$  valores propios.

esto se debe a que el tipo de funciones  $F_n(x)$  satisfacen una ecuación diferencial de segundo orden.

En este caso las funciones  $\alpha(x)$ ,  $\beta(x)$  y  $\gamma(x)$  son reales y tienen la forma

$$\alpha(x) = a_0 x^2 + a_1 x + a_2 \quad (4.25)$$

$$\beta(x) = b_0 x + b_1 \quad (4.26)$$

$$\gamma(x) = c_0 \quad (4.27)$$

Así el sistema de los polinomios de Sturm-Liouville están determinados por G parámetros  $a_0, a_1, a_2, b_0, b_1, c_0$ .

Existen cuatro grados de libertad para cambios inessenciales de L.

1.- L puede ser multiplicado por una constante  $k_1$ . Esto deja  $F_n(x)$  sin cambiar y multiplica los valores propios por  $k_1$ .

2.- La variable independiente x puede ser alterada por una constante  $k_2$ . Así  $F_n(x)$  es reemplazada por  $F_n(x + k_2)$  y los valores propios permanecen sin cambio.

3.- La variable independiente x puede ser escalada por una constante  $k_3$ ,  $x \rightarrow k_3 x$ . Así  $F_n(x)$  es reemplazada por  $F_n(k_3 x)$  y los valores propios permanecen sin cambio.

4.- Una constante puede ser sumada a L, esto es  $c_0$ . Esto deja a  $F_n(x)$  sin cambio y  $\lambda_n$  es reemplazada por  $\lambda_n + k_4$ . Se escoge  $k_4$  tal que  $c_0 = 0$ .

Con  $c_0$  fijo (igual a cero), se tienen sólo cinco parámetros que caractericen al sistema de polinomios de Sturm-Liouville ( $a_0, a_1, a_2, b_1, b_0$ ). Pero hay tres grados de libertad

inesenciales faltantes. Así, dichos polinomios están completamente caracterizados por  $5 - 3 = 2$  parámetros.

De esta forma, se pueden considerar los tres siguientes casos:

- 1.-  $\alpha(x)$  es cuadrática.
- 2.-  $\alpha(x)$  es lineal ( $a_0 = 0$ ).
- 3.-  $\alpha(x)$  es constante ( $a_0 = a_1 = 0$ ).

Encontrando todos los posibles polinomios solución para la ecuación diferencial de segundo orden de Sturm-Liouville (Ec. 4.23) se generan todos los polinomios ortogonales así como también los polinomios asociados.

En la tabla 4.1 se presenta un resumen completo de los polinomios solución indicando el nombre del polinomio, la ecuación diferencial que satisfacen, los valores de  $a_0, a_1, a_2$ , valores de  $b_0, b_1$ , el valor del producto de la función peso por  $\alpha(x)$ , la función peso y el intervalo donde están definidos.

Así se puede ver que los polinomios Chebyshev son un caso particular de los polinomios de Jacobi, esto se cumple -- cuando  $p = q = 1/2$ .

Polinomios Chebyshev.

La razón de estudiar particularmente estos polinomios resulta de la forma que tienen y las simplificaciones que se pueden hacer.

Los polinomios de Chebyshev de grado  $r$  son definidos -- por:

$$T_r(x) = \cos(r \cos^{-1} x) \quad (4.28)$$

de esta manera los primeros seis polinomios son:

Nombre del polinomio.	Ecuación diferencial	$a_0$	$a_1$	$a_2$
<b>I) <math>\alpha</math>-cuadrática.</b>				
a) Jacobi	$(1-x^2)u'' + [-(p+q+2)x+(q-p)]u' + n(n+p+q+1)u = 0$	-1	0	1
b) Jacobi	$(x-x)u'' + [-(p+q+2)x+(p+1)]u' + n(n+p+q+1)u = 0$	-1	1	0
c) Gegenbauer.	$(1-x^2)u'' - 2(m+1)xu' + n(n+2m+1)u = 0$	-1	0	1
d) Chebychev	$(1-x^2)u'' - xu' + n^2u = 0$	-1	0	1
e) Legendre	$(1-x^2)u'' - 2xu' + n(n+1)u = 0$	-1	0	1
<b>II) <math>\alpha</math>-lineal</b>				
a) Laguerre	$xu'' - [x-(s+1)]u' + nu = 0$	0	1	0
<b>III) <math>\alpha</math>-constante.</b>				
a) Hermite	$u'' - 2xu' + 2nu = 0$	0	0	1

Nota.- p y q son valores reales.  
 TABLA 4.1

Sistemas de polinomios ortogonales de Sturm-Liouville.

- - - - -

$$T_0(x) = 1$$

$$T_1(x) = x$$

$$T_2(x) = 2x^2 - 1$$

$$T_3(x) = 4x^3 - 3x$$

(4.29)

$$T_4(x) = 8x^4 - 8x^2 + 1$$

$$T_5(x) = 16x^5 - 20x^3 + 5x$$

(continúa tabla 4.1)

Nom. del polinomio	$b_0$	$b_1$	w	w	a, b
I)					
a)	$-(p + q + 2)$	$q-p$	$(1-x)^{p+1} (1+x)^{q+1}$	$(1-x)^p (1+x)^q$	$[-1, 1]$
b)	$-(p + q + 2)$	$p+1$	$x^{p+1} (1-x)^{q+1}$	$x^p (1-x)^q$	$[0, 1]$
c)	$-2(m + 1)$	0	$(1-x^2)^{m+1}$	$(1-x^2)^m$	$[-1, 1]$
d)	-1	0	$(1-x^2)^{1/2}$	$(1-x^2)^{-1/2}$	$[-1, 1]$
e)	-2	0	$1-x^2$	1	$[-1, 1]$
II)					
a)	-1	$s+1$	$x^{s+1} e^{-x}$	$x^s e^{-x}$	$[0, \infty]$
III)					
a)	-2	0	$e^{-x^2}$	$e^{-x^2}$	$[-\infty, \infty]$

Nota.- p y q son valores reales.

TABLA 4.1 Sistemas de polinomios ortogonales de Sturm-Liouville.

$$T_6(x) = 32x^6 - 48x^4 + 18x^2 - 1 \quad (4.29)$$

Otros polinomios de Chebyshev pueden ser obtenidos resolviendo la ecuación diferencial que aparece en la tabla 4.1.

Estos clásicos polinomios ortogonales tienen la siguiente propiedad importante:

$$\sum_{i=1}^{m+1} T_k(\bar{x}_i) T_l(\bar{x}_i) = \begin{cases} 0 & \text{para } k \neq l \quad (4.30) \\ (m+1) / 2 & \text{para } k = l \neq 0 \quad (4.31) \\ m + 1 & \text{para } k = l = 0 \quad (4.32) \end{cases}$$



en donde

$$\bar{x}_i = \cos \frac{(2i - 1)}{2(m + 1)} ; i = 1, 2, \dots, m + 1 \quad (4.33)$$

Ajuste de una curva por polinomios de Chebyshev.

Se puede derivar una expresión para cada uno de los coeficientes  $C_j$  ( $j = 0, 1, 2, \dots, m$ ) en la ecuación

$$Y_m(x) = C_0 T_0(x) + C_1 T_1(x) + \dots + C_m T_m(x) \quad (4.34)$$

se asumirá la condición de que los puntos dados  $(x_i, y_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) están igualmente espaciados.

Aplicando el criterio de mínimos cuadrados para minimizar la expresión

$$S = \sum_{i=1}^n \left[ y_i - \sum_{j=0}^m C_j T_j(x_i) \right]^2 \quad (4.35)$$

es sistema de ecuaciones simultáneas

$$\frac{\partial S}{\partial C_j} = 0 ; j = 0, 1, 2, \dots, m \quad (4.36)$$

se puede escribir en forma matricial

$$[T][C] = [E] \quad (4.37)$$

en donde

$$[T] = \begin{bmatrix} \sum T_0^2(x_i) & \sum T_0(x_i)T_2(x_i) & \dots & \sum T_0(x_i)T_m(x_i) \\ \sum T_1(x_i)T_0(x_i) & \sum T_j^2(x_i) & \dots & \sum T_1(x_i)T_m(x_i) \\ \vdots & & & \vdots \\ \sum T_m(x_i)T_0(x_i) & \sum T_m(x_i)T_1(x_i) & \dots & \sum T_m^2(x_i) \end{bmatrix}$$

$\sum$  implica  $\sum_{i=1}^n$ )

$$[C] = \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_m \end{bmatrix} \quad [E] = \begin{bmatrix} \sum y_i T_0(x_i) \\ \sum y_i T_1(x_i) \\ \vdots \\ \sum y_i T_m(x_i) \end{bmatrix}$$

en donde

$$\sum \text{ implica } \sum_{i=1}^n$$

Se quiere reducir la matriz  $[T]$  a una matriz diagonal - pues así no habrá necesidad de resolver las ecuaciones simul-  
táneas y los valores de  $C_j$  son fácilmente obtenibles. Esta -  
reducción es posible y ahora se discutirá. Se observa que ca-  
da uno de los elementos fuera de la diagonal de la matriz  $[T]$   
son de la forma

$$\sum_{i=1}^n T_k(x_i) T_l(x_i) \quad (4.38)$$

donde  $k \neq l$ .

Como las  $x_i$  no satisfacen la ecuación 4.33 y no pertene-  
cen al intervalo  $[-1, 1]$  se hacen los siguientes cambios: Los  
puntos datos  $(x_i, y_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ ) que pertenecen al in-  
tervalo  $(a, b)$  se cambian por  $(x'_i, y_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, n$ )  
que pertenecen al intervalo  $[-1, 1]$  con la siguiente trans-  
formación lineal

$$x'_i = \frac{x_i - (b + a) / 2}{(b - a) / 2} = \frac{2x_i - (b + a)}{b - a} \quad (4.39)$$

$$i = 1, 2, \dots, n$$

Se usa también una interpolación de Lagrange para obten-  
er  $m + 1$  valores interpolados  $\bar{y}_i$  que corresponden a los va-

lores modificados de  $(\bar{x}_i, \bar{y}_i)$  ( $i = 1, 2, \dots, m+1$ ) satisfacen la ecuación 4.30. Así, todos los elementos fuera de la diagonal son iguales a cero, es decir

$$\begin{bmatrix} \sum T_0^2(\bar{x}_i) & 0 & \dots & 0 \\ 0 & \sum T_1^2(\bar{x}_i) & \dots & 0 \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ 0 & 0 & \dots & \sum T_m^2(\bar{x}_i) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_m \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \bar{y}_i T_0(\bar{x}_i) \\ \sum \bar{y}_i T_1(\bar{x}_i) \\ \vdots \\ \sum \bar{y}_i T_m(\bar{x}_i) \end{bmatrix} \quad (4.40)$$

en donde

$$\sum \text{ implica } \sum_{i=1}^{m+1}$$

Consecuentemente no se necesitan resolver las ecuaciones simultáneas y se puede calcular por una simple división el valor para cada coeficiente  $C_j$ .

$$C_j = \frac{\sum_{i=1}^{m+1} \bar{y}_i T_j(\bar{x}_i)}{\sum_{i=1}^{m+1} T_j^2(\bar{x}_i)} \quad (4.41)$$

$$j = 0, 1, 2, \dots, m$$

usando las relaciones 4.31 y 4.32 se obtiene

$$C_j = \frac{2}{m+1} \sum_{i=1}^{m+1} \bar{y}_i T_j(\bar{x}_i), \quad j \neq 0 \quad (4.42)$$

$$C_j = \frac{1}{m+1} \sum_{i=1}^m \bar{y}_i T_j(\bar{x}_i), \quad j = 0 \quad (4.43)$$

Una vez conocidos los coeficientes  $C_j$  la expansión de Chebyshev de grado  $m$  para  $Y_m(\bar{x})$  ha sido completamente determinada

$$Y_m(\bar{x}) = \sum_{j=0}^m C_j T_j(\bar{x}) \quad (4.44)$$

La respuesta final se puede dejar en el intervalo  $[-1, 1]$  o con la transformación correspondiente pasarla al intervalo original  $(a, b)$ .

A continuación se presenta el programa en Fortran IV - que ajusta curvas por polinomios de Chebyshev. (Fig. 4.4)

Se puede resumir el programa en los siguientes pasos:

1) Se calculan los  $m + 1$  valores de  $\overline{x}_i$ , donde  $m$  es el grado del polinomio  $Y_m$ .

2) Se normalizan los valores iniciales de  $x_i$  al intervalo  $[-1, 1]$ .

3) Se ejecuta la interpolación de Lagrange para obtener  $m + 1$  valores de  $\overline{y}_i$  que corresponden a los  $m + 1$  valores de  $\overline{x}_i$ .

4) Se calculan los coeficientes  $C_j$ .

5) Se convierten las series de Chebyshev para  $Y_m$  a sus series de potencias equivalentes.

6) Se convierten las series de potencias del intervalo  $[-1, 1]$  al intervalo  $(a, b)$ .

7) Se calculan los coeficientes de la expansión en series finales.

8) Se tabulan con los coeficientes cualquier valor de  $x$  deseado.

#### 4.4 Diferencias de cocientes para interpolación de polinomios por el método de Newton.

Considerando la definición de derivada

$$\left[ \frac{d(f(x))}{dx} \right]_{x_0} = f'(x_0) = \lim_{x \rightarrow x_0} \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} \quad (4.45)$$

```

C APROXIMACION POR POLINOMIOS DE CHEBYSHEV-DATOS EQUIDISTANTES
      APLICACION A DIAGRAMAS TERCIARIOS
      CALCULO DE LA CURVA BINODAL.
      M=GRADO DEL POLINOMIO
      N= NUMERO DE DATOS DADOS
      XMIN=EL PRIMER VALOR DE "X"(EL MAS PEQUEÑO)
      DELTX = INCREMENTO ENTRE LAS "X"
      Y(J)= ORDEÑADAS PROPORCIONADAS COMO DATOS.
      C(I) = COEFICIENTES EN EL INTERVALO (-1,1)
      V(I) = ABSICISAS EN EL INTERVALO (-1,1)

DIMENSION R(25),V(500),Y(500),C(25),F(25),X(30),YC(30)
READ(5,5)M,N,XMIN,DELTX

5  FORMAT(I2,/,I4,/,F10.5,F10.5)
   WRITE(6,7)M,N,XMIN,DELTX

   WRITE(6,52)
   M = M + 1
C CALCULO DE RAICES
   X2 = M
   DO 1000 I=1,M
     X1 = I
     ARG = 1.5707963268*(2.0*X1-1.0)/X2
     WRITE(6,41) I,ARG
     WRITE(6,3)
     MSUB = M + 1 - I
     R(MSUB) = COS(ARG)
     WRITE(6,42) R(MSUB)
1000  CONTINUE
     WRITE(6,52)
     WRITE(6,40)
     WRITE(6,52)
C VECTORES NORMALIZADOS
     X1 = M-1
     DV=2.0/X1
     V(1) = -1.0
     L = M-1
     DO 1003 I=1,L
       V(I+1) = V(I) + DV
       WRITE(6,51) V(I+1)
1003  CONTINUE
       WRITE(6,52)
       WRITE(6,43)
       WRITE(6,52)
       DO 70 J=1,N
         READ(5,10)Y(J)
10    FORMAT(F10.5)
70    CONTINUE
         DO 50 J=1,N
           WRITE(6,51) Y(J)
50    CONTINUE
CEJECUTANDO LA INTERPOLACION DE LAGRANGE
     I=1
     WRITE(6,52)
     DO 150 L=1,N
       IF(R(I)-V(L)) 151,151,150
151  O=(R(I)-V(L-1))/(V(L)-V(L-1))
       WRITE(6,51)U
       IF(L-2) 154,154,155
154  F(I)=U*(Y(L)-Y(L-1)) + Y(L-1)
       WRITE(6,51) F(I)
       GO TO 157

```

Figura 4.4 Programa en Fortran IV para el ajuste de curvas por el método de Chebyshev.

```

125 IF (L=4) 150,154,154
156 ZIP = -U*(U-1,0)*(U-2,0)*Y(L-2)/6,0 + (U*U-1,0)*(U-2,0)*Y(L-1)/2,0
F(I) = ZIP - (U+1,0)*(U-2,0)*U*Y(L)/2,0 + U*(U*U-1,0)*Y(L+1)/6,0
157 I = I+1
IF (M+1-I) 153,153,160
160 IF (R(I)=V(L)) 151,151,150
150 CONTINUE
WRITE (6,52)
C CALCULO DE COEFICIENTES
153 ZM = M
DO 280 I = 1,M
SUM = 0,0
IF (I=2) 260,265,270
260 DO 261 J = 1,M
261 SUM = SUM + F(J)
GO TO 275
265 DO 266 J = 1,M
266 SUM = SUM + R(J)*F(J)
GO TO 275
270 V(1) = 1,0
DO 272 J = 1,M
V(2) = R(J)
DO 271 K = 3,I
271 V(K) = 2,0*R(J)*V(K-1) - V(K-2)
272 SUM = SUM + F(J)*V(I)
275 C(I) = 2,0*SUM/ZM
WRITE (6,53) C(I)
280 CONTINUE
WRITE (6,52)
C(1) = C(1)/2,0
ZIP = XMIN
NN = M-1
DO 593 J = 1,NN
C 593 XMIN = XMIN + DELTX
SUM1 = (XMIN + ZIP)/2,0
WRITE (6,51) SUM1
SUM2 = (XMIN - ZIP)/2,0
WRITE (6,51) SUM2
WRITE (6,52)
NN = NN-1
WRITE (6,305) NN
C 305 FORMAT(10X,"COEFICIENTES DEL POLINOMIO DE GRADO",I2,"/")
CONVERTIR LAS SERIES DE CHEBYSHEV A SUS EQUIVALENTES SERIES DE POT
F(1) = C(1)
F(2) = C(2)
IF (M=2) 597,597,596
596 DO 598 K = 1,M
V(K) = 0,0
Y(K) = 0,0
598 F(K+2) = 0,0
V(2) = 1,0
DO 599 K = 3,M
ZIP = K-1
F(1) = COS(3,14159265*ZIP/2,0)
DO 594 J = 0,K
594 Y(J) = 2,0*V(J-1) - Y(J)
DO 595 J = 1,K
F(J) = F(J) + C(K)*Y(J)
ZIP = V(J)
V(J) = Y(J)
595 Y(J) = ZIP
599 CONTINUE
C REGRESA AL INTERVALO ORIGINAL
597 Y(1) = F(1)
DO 580 K = 2,M
580 Y(K) = 0,0
DO 583 K = 2,M
L = K-1
Y(K) = Y(K) + F(K)/SUM2**L

```

Figura 4.4 (continúa).

```

WRITE(6,51) Y(K)
SUM3=1.0
ZIP=1.0
X2=K
DO 582 J=1,L
X1=J
SUM3=SUM3*X1
DV=SUM3*SUM2**L
ZIP=ZIP*(X2-X1)
582 Y(K-J)=Y(K-J) + (ZIP*SUM1**J*(-1.0)**J*F(K))/DV
583 CONTINUE
WRITE(6,52)
CLOS COEFICIENTES GUARDADOS EN Y(K)
DO 584 K=1,M
I=K-1
584 WRITE(6,585) I, Y(K)
7 FORMAT(30X,"EL GRADO DEL POLINOMIO =",I2,/,30X,"NUMERO DE DATOS="
1,I3,/,30X,"EL VALOR DE X MAS PEQUEÑO =",F16.8,/,30X,
1,"EL INCREMENTO ENTRE CADA X =",F16.8)
3 FORMAT(//)
31 FORMAT(23X,"VALORES TABULADOS")
40 FORMAT(7X,"V(I+1),I=1,N")
41 FORMAT(1X,"ARGUMENTO(",I2,")",F16.8)
42 FORMAT(1X,"COS(ARG)=",F16.8)
43 FORMAT(7X,"Y(J)")
585 FORMAT(1X,F16.8,/)
FORMAT(//)
FORMAT(1X,"C(I) =",F16.8,/)
FORMAT(30X,2HA(I2,3H)=",E22.10,/)
WRITE(6,52)
C ND=NUMERO DE DATOS POR TABULAR.
READ(5,21)ND
21 FORMAT(14)
WRITE(6,31)
WRITE(6,3)
WRITE(6,30)
30 FORMAT(21X,"X",24X,"Y",//)
DO 28 D=1,ND
READ(5,20)X(D)
20 FORMAT(F10.6)
28 CONTINUE
DO 20 D=1,ND
YC(D)=0
DO 27 J=1,M
YC(D)=YC(D) + Y(J)*X(D)**(J-1)
27 CONTINUE
WRITE(6,22) X(D),YC(D)
22 FORMAT(10X,F16.8,10X,F16.8,/)
29 CONTINUE
CALL CARTE(ND,YC,X,1)
STOP
END

```

Figura 4.4 (continúa).

- - - - -

para matemáticas discretas se usa como una buena aproximación de la derivada

$$f(x, x_0) = \frac{f(x) - f(x_0)}{x - x_0} \quad x \neq x_0 \quad (4.46)$$

donde  $f(x, x_0)$  es función de la primera diferencia finita, - dividida de orden una relativo a los argumentos  $x, x_0$ .

Para permitir aproximaciones similares de derivadas de orden más alto, el concepto de diferencias finitas divididas se puede extender como se demuestra en la tabla 4.2 donde se asume que están tabulados los  $n + 1$  puntos datos de la manera siguiente

$x_0$	$f(x_0)$
$x_1$	$f(x_1)$
$\vdots$	
$x_n$	$f(x_n)$

Orden	Notación de diferencia	Definición
0	$f(x_0)$	$f(x_0)$
1	$f(x_1, x_0)$	$\frac{f(x_1) - f(x_0)}{x_1 - x_0}$
2	$f(x_2, x_1, x_0)$	$\frac{f(x_2, x_1) - f(x_1, x_0)}{x_2 - x_0}$
$\vdots$		
n	$f(x_n, x_{n-1}, \dots, x_0)$	$\frac{f(x_n, \dots, x_1) - f(x_{n-1}, \dots, x_0)}{x_n - x_0}$

TABLA 4.2 Diferencias finitas divididas.

Del procedimiento empleado para generar polinomios interpolados de grado uno, o dos, o tres, se puede inducir la interpolación de grado  $n$ . Así, la fórmula fundamental de Newton



es

$$f(x) = P_n(x) + R_n(x) \quad (4.47)$$

donde

$P_n(x)$  es el polinomio de grado  $n$  interpolado.

$$P_n(x) = f(x_0) + (x - x_0)f(x_1, x_0) + \\ + (x - x_0)(x - x_1)f(x_2, x_1, x_0) + \dots \quad (4.48) \\ \dots (x - x_{n-1})f(x_n, x_{n-1}, \dots, x_0)$$

$R_n(x)$  es el error y está dado por

$$R_n(x) = (x - x_0)(x - x_1)(x - x_2) \dots (x - x_{n-1})(x - x_n) \\ f(x, x_n, x_{n-1}, \dots, x_0) \quad (4.49)$$

Realmente existe mucho fondo matemático atrás de esto - que no será tratado.

Se puede hacer interpolación para los mismos datos cambiando el tipo de polinomio ajustado  $P_n(x)$ . Para éste caso - se toman polinomios desde  $n = 1$  hasta  $n = n$  para los mismos - datos. Cuando se toman los  $(n - 1)$  datos esta interpolación toma la forma de la interpolación de Lagrange.

Para elaborar esta interpolación se utiliza una subrutina llamada Inter (Fig. 4.5). Esta sub-rutina tiene como programa principal al de la interpolación de Lagrange.

Gráfica de datos interpolados.

En todos los programas se introduce una sub-rutina que grafica los datos interpolados, aunque se sabe que las gráficas por computadora no son muy exactas dan una idea sobre la tendencia de la curva. Esta sub-rutina llamada Carte se presenta en la figura 4.6.

#### 4.5 Aplicación de los métodos de interpolación para diversos sistemas.

```
C      REAL FUNCTION INTER (Y,X,W,NPP,Z)
      INTERPOLACION CON NPP PUNTOS
      DIMENSION Y(20),X(20)
      DIMENSION FUI(10)
      FU(A,B,C,D,T)=(A*(D-T)-B*(C-T))/(D-C)
      DO 1 KUAL=1,K
      IF(Z-X(KUAL))2,2,1
1     CONTINUE
2     IU=MAX(0,1,KUAL-NPP/2)
      IU=MIN(0,IU,N-NPP+1)
      L=IU
      DO 3 J=1,NPP
      FU1(J)=Y(L)
3     L=L+1
      DO 5 IX=1,NPP-1
      DO 4 K=1,N-P-IX
      FU1(K)=FU(FU1(K),FU1(K+1),X(IU),X(IU+IX),Z)
4     IU=IU+1
5     INTER=FU1(1)
      RETURN
      END
```

Figura 4.5 Sub-rutina Inter para interpolar por el método de Newton.

Para tener un buen criterio sobre los métodos de interpolación se usarán estos métodos en distintos sistemas, tales que presenten comportamientos distintos en lo que se refiere a su curva binodal.

Dichos sistemas son:

- a) Isopropanol-benceno-agua.
- b) Acetona-agua-hidróxido de sodio.
- c) Secbutanol-agua-cloruro de sodio.
- d) Terbutanol-agua-hidróxido de sodio.

En general se seguirá el tratamiento que se presenta a continuación:

Se darán datos experimentales y con éstos se calculan otros puntos sobre la curva binodal, estos puntos se comparan con otros experimentales. Primero se usa la interpolación de

```

SURROUTINE CARTE(I,X,T,N)
DIMENSION XPL(10000),XPLO(10000),IG(4,10000)
DIMENSION X(N,I),T(1)
DIMENSION L(101),A(6),IS(6)
COMMON/TITRE/TITULO(76)
DATA IS/' ',' ',' ',' ',' ',' ' /
999 FORMAT(13A6)
20 FORMAT(1H+,E14.5)
21 FORMAT(2X)
22 FORMAT(1H1)
23 FORMAT(1SX,5('T
24 FORMAT(6(10X,E10.3))
25 FORMAT(1H+,14X,101(' '))
30 FORMAT(1H+,14X,101A1)
WRITE(6,22)
CALL MIMAX(T,T0,TF,I)
DO 1 K=1,N
DO 2 J=1,I
2 XPL(J)=X(K,J)
CALL MIMAX(XPL,XMIN,XMAX,I)
XPLO(K)=XMIN
KK=K+I
1 XPLO(KK)=XMAX
KK=2+*N
CALL MIMAX(XPLO,XMIN,XMAX,KK)
DO 3 K=1,N
DO 3 J=1,I
3 IG(K,J)=50.*(1.-(X(K,J)-XMIN)/(XMAX-XMIN))+1.5
DO 4 K=1,51
L(1)=IS(1)
DO 5 J=2,101
5 L(J)=IS(2)
DO 6 II=1,N
DO 7 III=1,I
8 IF(IG(III,II)-K)7,8,7
SJ=100.*(III-1)/(I-1)+1.5
JJ=SJ
L(JJ)=IS(II+2)
7 CONTINUE
WRITE(6,30)(L(KK),KK=1,101)
DO 6 KK=1,101
L(KK)=IS(2)
6 CONTINUE
IF(K-51)17,18,17
17 SJ=(K+4)/5.
JK=SJ
IF(JK-SJ)9,10,9
10 SJ=XMAX-(K-1)*(XMAX-XMIN)/50.
9 WRITE(6,20)SJ
WRITE(6,21)
IF(K-50)4,14,4
14 DO 11 J=1,101
11 L(J)=IS(1)
WRITE(6,25)
18 WRITE(6,20)XMIN
4 CONTINUE
WRITE(6,23)
DO 12 J=1,6
12 A(J)=T0+(J-1)*(TF-T0)/5.
WRITE(6,24)(A(J),J=1,6)
WRITE(6,41)(J=2,IS(J),J=3,6)
41 FORMAT(5X,CLAVE',',5X,'X(',T1,',',',A1,1X
1 'X(',T1,',',',A1,1X
2 'X(',T1,',',',A1,1X
3 'X(',T1,',',',A1,1X
RETURN
END

```

Figura 4.6 Sub-rutina Carte para graficar datos interpo-  
lados.

```
SUBROUTINE MIMAX(V,VMIN,VMAX,N)
DIMENSION V(1000)
VMAX=V(1)
VMIN=V(1)
DO 1 I=2,N
IF(V(I)-VMAX)2,2,3
3 VMAX=V(I)
GO TO 1
2 IF(VMIN-V(I))1,1,4
4 VMIN=V(I)
1 CONTINUE
RETURN
END
```

Figura 4.6 (continúa).

- - - - -

Lagrange y la de Newton (para varios grados de polinomios).

Con los datos de Lagrange que sean equidistantes se aplica el ajuste de curvas de Chebyshev y se compara con los datos experimentales.

Por último se ajustan los datos a un polinomio de grado 2, aplicando el criterio de mínimos cuadrados. También se comparan con los datos experimentales.

Sistema isopropanol-benceno-agua.

Los datos experimentales sobre la curva binodal a una temperatura de 25°C para el sistema isopropanol-benceno-agua se dan en la tabla 4.2. También se indican los datos usados para cada interpolación.

Los valores tabulados por el método de Lagrange se dan en la tabla 4.3 y se grafican en la figura 4.7. También se dan los datos tabulados para la interpolación de Newton, tomando polinomios desde  $n = 1$  hasta  $n = 9$ . (Tablas 4.4 a 4.11)

En la tabla 4.12 se reportan los datos tabulados por el

w% benceno (abscisas)	w% alcohol (ordenadas)	Datos usados para la inter polación.(§)	
		Langrange y Newton	Mínimos cuadrados
0.15	0.00		
0.80	25.16	§	§
2.21	32.51		§
6.25	39.11	§	
8.71	41.79		§
17.59	48.16	§	§
23.63	50.42	§	
27.17	51.36		§
29.40	51.00	§	
35.30	50.28		§
44.55	46.00	§	§
57.81	37.95	§	
68.63	28.54	§	§
82.06	17.22	§	§
87.74	13.20	§	§
99.93	0.00		

TABLA 4.2

método de Chebyshev tomando 18 datos, siendo la abscisa más pequeña  $x = 5$  y tomando intervalos de 5 en 5.

En la Fig. 4.8 se grafican los datos correspondientes a la tabla 4.12 .

En la tabla 4.13 se reportan los datos tabulados por el método de mínimos cuadrados y la Fig. 4.9 es la gráfica correspondiente.

En la tabla 4.14 se dan las diferencias de los valores

VALOR DE X	VALOR DE Y
0.1500	22.7773
1.0000	25.9751
2.0000	29.4602
2.2100	30.2747
3.0000	32.5764
4.0000	35.0252
5.0000	37.0489
6.0000	38.7333
7.2500	39.1100
7.0000	40.1492
8.0000	41.3544
9.0000	42.3959
10.0000	43.3109
11.0000	44.1280
12.0000	44.8698
13.0000	45.5523
14.0000	46.1870
15.0000	46.7816
16.0000	47.3404
17.0000	47.8657
18.0000	48.3576
19.0000	48.8151
20.0000	49.2362
21.0000	49.6186
22.0000	49.9596
23.0000	50.2565
23.6300	50.4200
24.0000	50.5072
25.0000	50.7096
26.0000	50.8621
27.0000	50.9639
28.0000	51.0149
29.0000	51.0142
29.4000	51.0000
30.0000	50.9630
31.0000	50.8645
32.0000	50.7182
33.0000	50.5270
34.0000	50.2935
35.0000	50.0266
36.0000	49.7112
37.0000	49.3604
38.0000	48.9954
39.0000	48.5952
40.0000	48.1707
41.0000	47.7246
42.0000	47.2593
43.0000	46.7771
44.0000	46.2796
45.0000	45.7683
46.0000	45.2446
47.0000	44.7075
48.0000	44.1589
49.0000	43.5976
50.0000	43.0238
51.0000	42.4359
52.0000	41.8329
53.0000	41.2133
54.0000	40.5755
55.0000	39.9180

TABLA 4.3 Datos interpolados por el método de Lagrange.

57.0000	37.5367
57.8100	37.9500
58.0000	37.8154
59.0000	37.6574
60.0000	36.2783
61.0000	35.4720
62.0000	34.6387
63.0000	33.7789
64.0000	32.8939
65.0000	31.9856
66.0000	31.0564
67.0000	30.1098
68.0000	29.1497
68.6300	28.1540
69.0000	27.1808
70.0000	27.2083
71.0000	26.2380
72.0000	25.2759
73.0000	24.3286
74.0000	23.4023
75.0000	22.5031
76.0000	21.6365
77.0000	20.8072
78.0000	20.0184
79.0000	19.2715
80.0000	18.5657
81.0000	17.8969
82.0000	17.2577
82.0600	17.2200
83.0000	16.6358
84.0000	16.0141
85.0000	15.3689
86.0000	14.6693
87.0000	13.8759
87.7400	13.2000
88.0000	12.9397
89.0000	11.8000
90.0000	10.3867

TABLA 4.3 (continúa).

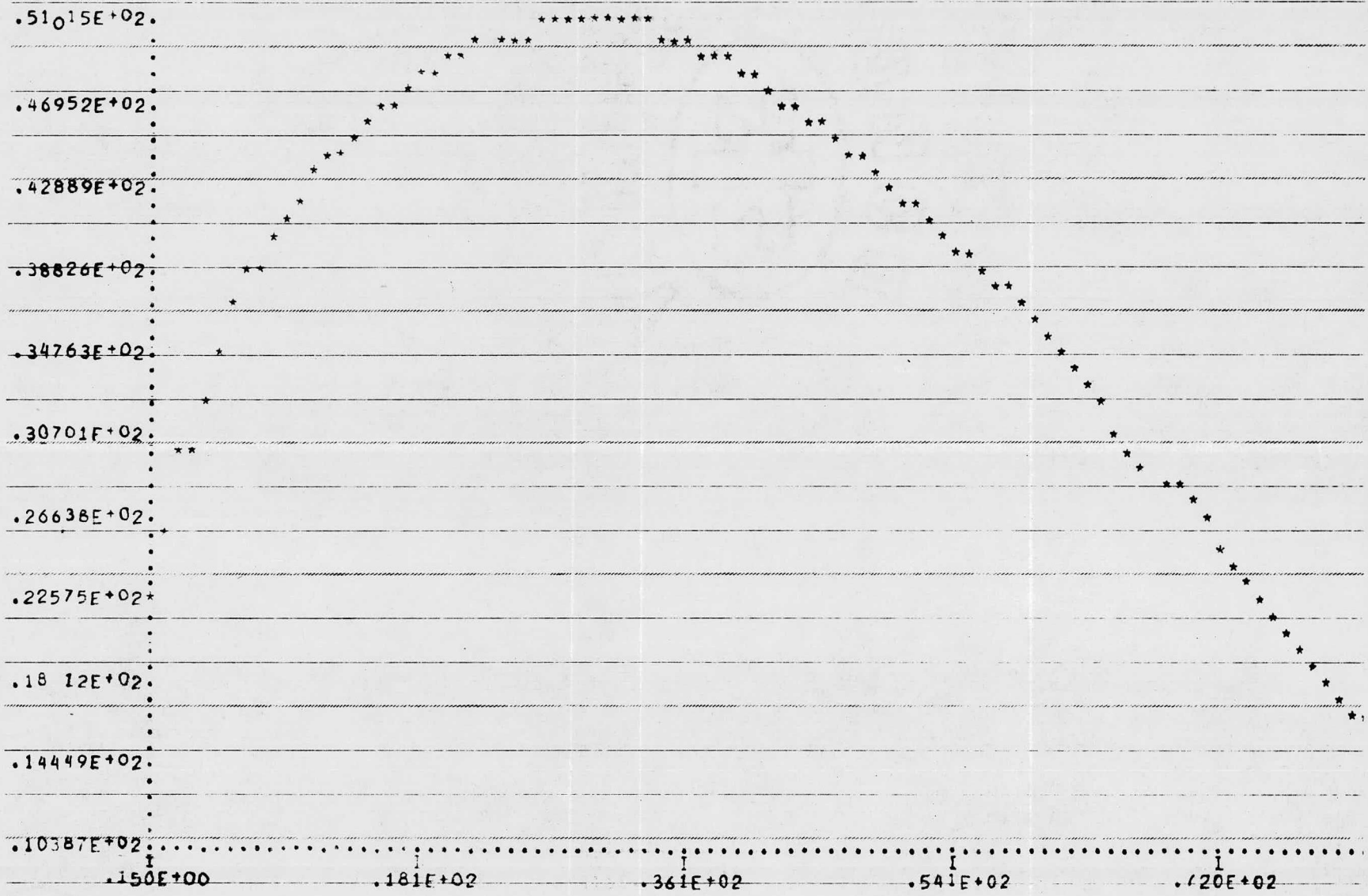
-----

interpolados y los datos experimentales para algunos puntos.

Las diferencias se realizan con datos interpolados de Lagrange, Chebyshev, mínimos cuadrados y Newton para grado 1.

Se puede notar en la tabla 4.6 que en los datos interpolados por Lagrange se presenta la menor desviación sobre los datos experimentales siguiéndole el método de Newton, después el método de mínimos cuadrados y por último el método de Chebyshev.

Figura 4.7 Sistema isopropanol-benceno -agua por el método de Lagrange.





X	Y
2.2100	28.7605
5.0000	35.9105
8.7100	41.3732
10.0000	42.1027
15.0000	46.0930
17.5900	48.1600
20.0000	49.0618
23.6300	50.4200
25.0000	50.5577
27.1700	50.7758
29.4000	51.0000
30.0000	50.8020
35.0000	49.1518
35.3000	49.0528
40.0000	47.5617
44.5500	46.0000
45.0000	45.7268
50.0000	42.6914
55.0000	39.6559
57.8100	37.9500
60.0000	36.0454
65.0000	31.6970
68.6300	28.5400
70.0000	27.3852
75.0000	23.1708
80.0000	18.9564
82.0600	17.2200
85.0000	15.1397
87.7400	13.2000
90.0000	11.6005

TABLA 4.4 Datos interpolados por el método de Newton.

(Polinomio de grado 1) (Sistema isopropanol--  
benceno-agua).

X	Y
2.2100	29.3667
5.0000	36.4613
8.7100	41.6060
10.0000	42.7966
15.0000	46.6457
20.0000	49.2845
23.6300	50.4200
25.0000	50.6818
27.1700	50.9383
29.4000	51.0000
30.0000	50.8871
35.0000	49.1673
35.3000	49.5850
40.0000	47.9720
44.5500	46.0000
45.0000	45.7697
50.0000	43.1555
55.0000	39.9761
57.8100	37.9500
60.0000	36.0245
65.0000	31.6681
68.6300	28.5400
70.0000	27.2684
75.0000	23.8528
80.0000	18.7957
82.0600	17.2200
85.0000	15.0823
87.7400	13.2000
90.0000	11.7274

TABLA 4.5 Datos interpolados por el método de Newton.  
(Polinomio de grado 2) (Sistema isopropanol -  
benceno-agua).

X	Y
17.5900	48.1600
20.0000	49.2688
23.6300	50.4200
25.0000	50.6931
27.1700	50.9515
29.4000	51.0000
30.0000	50.9640
35.0000	50.0598
35.3000	49.9742
40.0000	48.2441
44.5500	46.0000
45.0000	45.7857
50.0000	43.1322
55.0000	39.9644
57.8100	37.9500
60.0000	36.1580
65.0000	31.8107
68.6300	29.5400
70.0000	27.3268
75.0000	22.9670
80.0000	18.8269
82.0600	17.2200
85.0000	15.0660
87.7400	13.2000
90.0000	11.8038

TABLA 4.6 Datos interpolados por el método de Newton.  
(Polinomio de grado 3)(Sistema isopropanol -  
benceno-agua).

X	Y
17.5900	48.1600
20.0000	49.2701
23.6300	50.4200
25.0000	50.6979
27.1700	50.9567
29.4000	51.0000
30.0000	50.9521
35.0000	49.9531
35.3000	49.8539
40.0000	48.1359
44.5500	46.0000
45.0000	45.7998
50.0000	43.2407
55.0000	40.0324
57.8100	37.9500
60.0000	36.1400
65.0000	31.7852
68.6300	29.5400
70.0000	27.3168
75.0000	22.9394
80.0000	18.8156
82.0600	17.2200
85.0000	15.0660
87.7400	13.2000
90.0000	11.7693

TABLA 4.7 Datos interpolados por el método de Newton.  
(Polinomio de grado 4)(Sistema isopropanol -  
benceno-agua).

X	Y
20.0000	49.19223
23.6300	50.42000
25.0000	50.69155
27.1700	50.95555
29.4000	51.00000
30.0000	50.9776
35.0000	49.8736
35.3000	49.9073
40.0000	48.2399
44.5500	46.0000
45.0000	45.7805
50.0000	43.1122
55.0000	39.9444
57.8100	37.9700
60.0000	36.1689
65.0000	31.8187
68.6300	28.5400
70.0000	27.3021
75.0000	22.0909
80.0000	18.7925
82.0600	17.2200
85.0000	15.0895
87.7400	13.2000
90.0000	11.6786

TABLA 4.8 Datos interpolados por el método de Newton.

(Polinomio de grado 5)(Sistema isopropanol - benceno-agua).

X	Y
17.5900	48.1600
20.0000	49.2177
23.6300	50.4200
25.0000	50.6984
27.1700	50.9599
29.4000	51.0000
30.0000	50.9718
35.0000	49.8102
35.3000	49.9212
40.0000	48.1695
44.5500	46.0000
45.0000	45.7911
50.0000	43.1989
55.0000	40.0196
57.8100	37.9500
60.0000	36.2036
65.0000	31.8655
68.6300	28.5400
70.0000	27.2787
75.0000	22.8041
80.0000	18.7467
82.0600	17.2200
85.0000	15.1407
86.6888	13.4827

TABLA 4.9 Datos interpolados por el método de Newton.

(Polinomio de grado 6)(Sistema isopropanol - benceno-agua).

X	Y
17.5900	48.1600
20.0000	49.2300
22.5000	50.4200
25.0000	51.7099
27.5000	53.0977
30.0000	54.4933
32.5000	55.9204
35.0000	57.3777
37.5000	58.8623
40.0000	60.3725
42.5000	61.9046
45.0000	63.4646
47.5000	65.0477
50.0000	66.6599
52.5000	68.3063
55.0000	69.9919
57.5000	71.7117
60.0000	73.4707
62.5000	75.2737
65.0000	77.1247
67.5000	79.0277
70.0000	80.9867
72.5000	83.0047
75.0000	85.0857
77.5000	87.2227
80.0000	89.4197
82.5000	91.6707
85.0000	93.9797
87.5000	96.3497
90.0000	98.7847
92.5000	101.2987
95.0000	103.8857
97.5000	106.5497
100.0000	109.2847

TABLA 4.10 Datos interpolados por el método de Newton.

(Polinomio de grado 7)(Sistema isopropanol - benceno-agua).

X	Y
17.5900	48.1600
20.0000	49.2356
22.5000	50.4200
25.0000	51.7099
27.5000	53.0977
30.0000	54.4933
32.5000	55.9204
35.0000	57.3777
37.5000	58.8623
40.0000	60.3725
42.5000	61.9046
45.0000	63.4646
47.5000	65.0477
50.0000	66.6599
52.5000	68.3063
55.0000	69.9919
57.5000	71.7117
60.0000	73.4707
62.5000	75.2737
65.0000	77.1247
67.5000	79.0277
70.0000	80.9867
72.5000	83.0047
75.0000	85.0857
77.5000	87.2227
80.0000	89.4197
82.5000	91.6707
85.0000	93.9797
87.5000	96.3497
90.0000	98.7847
92.5000	101.2987
95.0000	103.8857
97.5000	106.5497
100.0000	109.2847

TABLA 4.11 Datos interpolados por el método de Newton.

(Polinomio de grado 8)(Sistema isopropanol - benceno-agua).

<u>X</u>	<u>Y</u>
2.00	39.55
2.21	39.67
6.00	41.76
6.25	41.89
8.00	42.74
10.00	43.63
14.00	45.16
18.00	46.34
22.00	47.18
26.00	47.67
30.00	47.82
34.00	47.71
38.00	47.09
42.00	46.21
46.00	44.99
50.00	43.42
54.00	41.51
58.00	39.25
62.00	36.66
66.00	33.71
70.00	30.43
74.00	26.80
78.00	22.82
82.00	18.51
86.00	13.85
87.74	11.71

TABLA 4.12 Valores tabulados por el método de Chebyshev.

(Sistema isopropanol-benceno-agua).

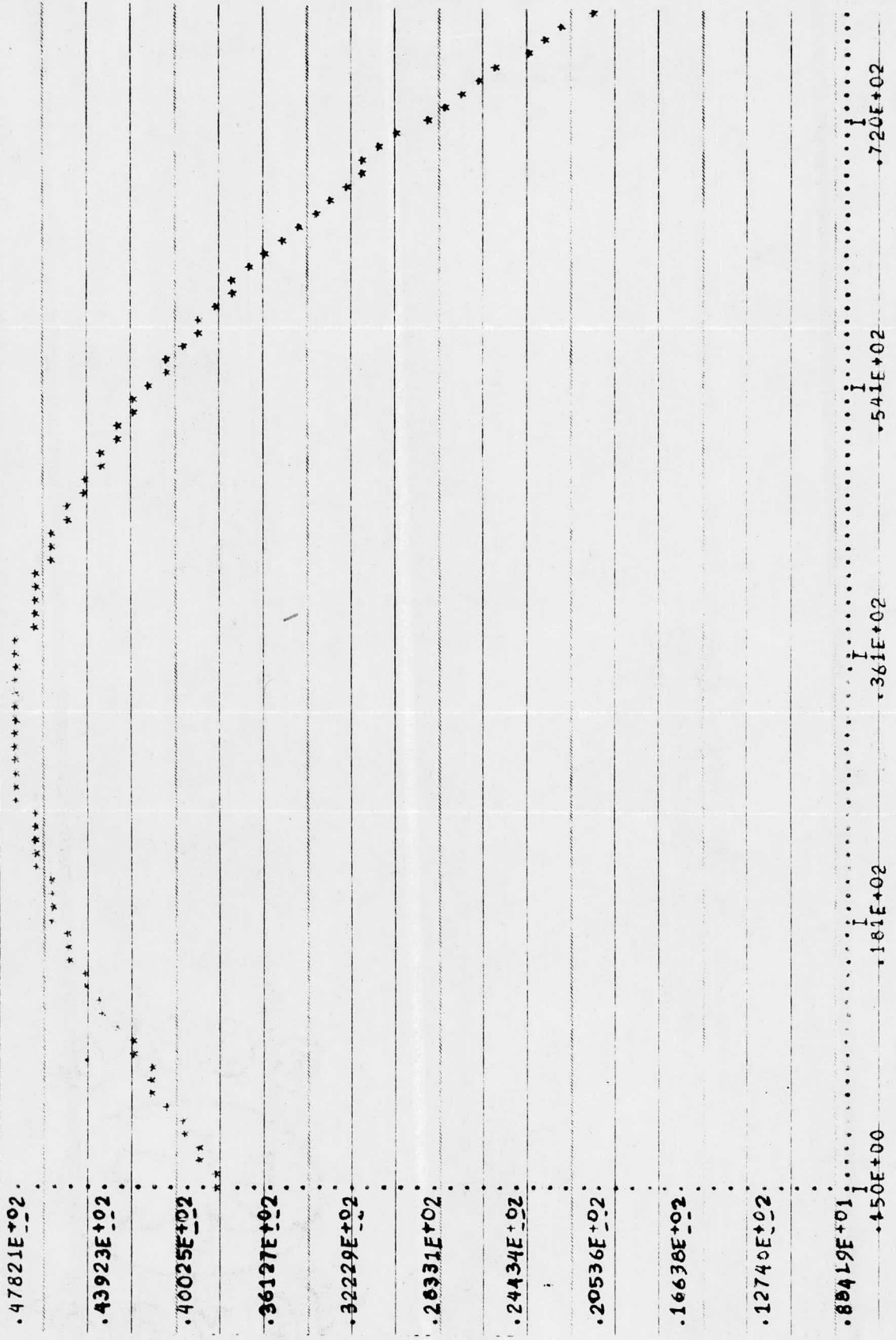


Figura 4.8 Sistema isopropanol-benceno-agua por el método de Chebyshev.

<u>X</u>	<u>Y</u>
2.00	32.24
6.00	36.11
6.25	36.33
8.00	37.86
10.00	39.49
14.00	42.39
18.00	44.80
22.00	46.74
26.00	48.19
30.00	49.16
34.00	49.65
38.00	49.65
42.00	49.17
46.00	48.21
50.00	46.77
54.00	44.85
58.00	42.44
62.00	39.55
66.00	36.17
70.00	32.32
74.00	27.99
78.00	23.17
82.00	17.87
86.00	17.08
87.00	10.56

TABLA 4.13 Valores tabulados por el método de mínimos -  
cuadrados. (Sistema isopropanol-benceno-agua).

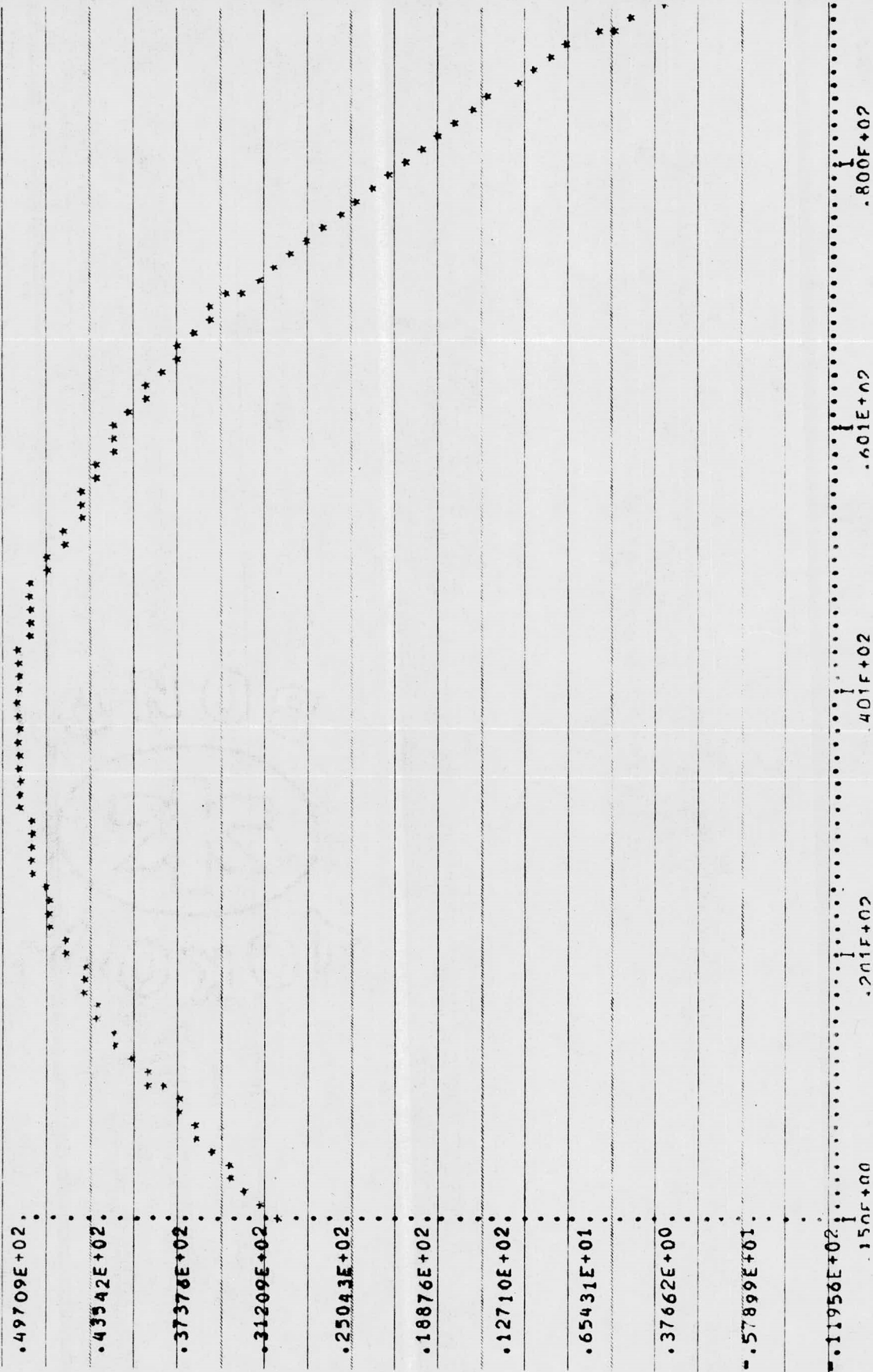


Figura 4.9 Sistema isopropanol-benceno-agua por el método de mínimos cuadrados.



Valor de % benceno	Lagrange	Chebyshev	Mínimos cuadrados	Newton n = 1
2.21	2.24	7.16	0.10	3.74
6.25	0.00	2.78	2.78	0.00
8.71	0.32	1.31	3.34	0.72
27.17	0.38	3.61	2.86	0.58
35.30	0.35	2.79	0.59	1.23
57.81	0.00	1.42	4.61	0.00

TABLA 4.14 Diferencias de los valores interpolados y los valores reales para el sistema isopropanol-benceno-agua.

- - - - -

Sistema acetona-agua-hidróxido de sodio.

Los datos experimentales de equilibrio sobre la curva binodal a una temperatura de 0°C se dan en la tabla 4.15. También se indican los datos que se tomaron como datos para las interpolaciones.

En la tabla 4.16 se dan las diferencias de los valores obtenidos por las interpolaciones y los puntos experimentales. Para los polinomios de Chebyshev se usaron 15 datos y se incrementaron los valores de las abscisas en intervalos de 2 siendo el más pequeño  $x = 2$ .

Se puede apreciar en la tabla 4.16, que en orden de menor a mayor diferencia, se tiene primero método de Newton, después el de Lagrange, le sigue mínimos cuadrados y por último el de Chebyshev.

w% NaOH (abscisas)	w% H <sub>2</sub> O (ordenadas)	Datos usados para la inter polación. (§)	
		Lagrange y Newton	Mínimos cuadrados
0.3	26.4	§	§
0.7	36.4		
1.1	41.5	§	§
2.6	53.7	§	§
4.3	60.9	§	§
4.5	61.5		
5.3	65.5	§	§
5.9	67.4		
6.4	66.5	§	§
6.7	68.5		
6.9	67.9		
7.0	69.0	§	§
7.9	70.1		
8.0	73.7	§	§
8.4	74.3		
9.1	74.6		
9.2	74.7	§	§
9.4	75.4		
12.2	78.2	§	§
13.1	77.1	§	§
13.3	76.8		
17.2	76.4	§	§

TABLA 4.15

w% NaOH (abscisas)	w% H <sub>2</sub> O (ordenadas)	Datos usados para la interpolación. (§)	
		Lagrange y Newton	Mínimos cuadrados.
19.6	75.5	§	§
24.3	73.4	§	§
25.6	73.0	§	§
27.2	71.7	§	§

TABLA 4.15 (continúa)

- - - - -

% NaOH	Lagrange	Chebyshev	Mínimos cuadrados	Newton n = 1
0.7	33.96	14.08	3.98	2.45
4.5	1.14	1.06	3.85	0.32
5.9	1.75	3.88	4.52	1.46
6.7	0.94	3.35	2.91	0.75
6.9	0.60	2.36	1.67	0.68
7.9	3.26	2.70	0.82	3.13
8.4	0.30	5.93	3.61	0.27
9.2	0.00	5.12	1.93	0.021
9.4	0.89	5.51	2.14	0.45
13.3	0.33	2.11	3.27	0.27

TABLA 4.16 Diferencias de los valores interpolados y --  
los valores reales para el sistema acetona-  
hidróxido de sodio-agua.

Sistema secbutanol-agua-cloruro de sodio.

Los datos experimentales de equilibrio sobre la curva binodal a una temperatura de 25°C se dan en la tabla 4.17. Además se indican los valores que se toman para las interpolaciones.

En la tabla 4.18 se dan las diferencias de los valores obtenidos por las interpolaciones y los puntos experimentales. Para los polinomios de Chebyshev se usaron 10 datos y se incrementaron los valores de las abscisas en intervalos de 3 siendo el más pequeño  $x = 3$ .

Se puede apreciar en la tabla 4.18 que los valores interpolados que presentan menos diferencias son los de Lagrange, y le siguen los valores interpolados por el método de Newton, después los de mínimos cuadrados y finalmente los de Chebyshev. Cabe hacer la aclaración que este sistema se comporta de una manera muy similar al sistema que se estudia, terbutanol-agua-hidróxido de sodio, por lo que el método de Lagrange puede ser el más preciso para el sistema en estudio.

w% NaCl (abscisas)	w% H <sub>2</sub> O (ordenadas)	Datos usados para la interpolación. (§)	
		Lagrange y Newton	Mínimos cuadrados.
0.00	79.75		
0.28	83.77	§	§
1.34	85.33	§	§
2.40	85.91		
4.57	85.91	§	§

TABLA 4.17

w% NaCl (abscisas)	w% H <sub>2</sub> O (ordenadas)	Datos usados para la interpolación. (§)	
		Lagrange y Newton	Mínimos cuadrados
6.59	85.52		
7.85	85.17	§	§
9.61	84.37		
11.39	83.42	§	§
13.99	81.79		
14.75	81.32	§	§
17.32	79.48	§	§
18.18	78.85	§	§
23.54	74.94	§	§
24.97	74.04		
26.48	73.52	§	§

TABLA 4.17 (continúa)

- - - - -

%w NaCl	Lagrange	Chebyshev	Mínimos cuadrados	Newton n = 1
2.40	0.08	0.91	0.85	0.39
6.59	0.05	0.98	0.95	0.39
9.61	0.01	0.61	0.60	0.07
13.99	0.04	0.18	0.19	0.01
24.97	0.31	0.04	0.95	0.21

TABLA 4.18 Diferencias de los valores interpolados y --  
los valores reales para el sistema secbuta--  
nol-cloruro de sodio-agua.

Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua.

Los datos experimentales obtenidos para el sistema en estudio se usaron para interpolar otros datos los cuales se presentan en la tabla 4.19.

w% NaOH (abscisas)	w% H <sub>2</sub> O (ordenadas)	Datos usados para la interpolación. (§)	
		Lagrange y Newton	Mínimos cuadrados
1.0214	55.61	§	§
1.2100	56.44	§	§
4.380	82.47	§	§
4.720	83.28	§	§
6.210	84.86	§	§
7.570	85.15	§	§
10.170	85.79	§	§
11.798	85.46	§	§

TABLA 4.19

Los puntos interpolados por el método de Lagrange se dan en la tabla 4.20 y se grafican en la Fig. 4.10.

Los puntos interpolados por el método de Newton para polinomios de grado 1 se dan en la tabla 4.21 y se grafican en la Fig. 4.11. Los puntos interpolados por el método de Newton para los polinomios de grado 2 hasta grado 7 se dan respectivamente en las tablas 4.22 a 4.27.

Los puntos interpolados por el método de Chebyshev se dan en la tabla 4.28 y se grafican en la Fig. 4.12 .

Los puntos interpolados por el método de mínimos cuadrados se dan en la tabla 4.29 y se grafican en la Fig. 4.13.

VALOR DE X	VALOR DE Y
0.4000	60.1877
0.5900	57.2261
0.6700	66.4556
0.7600	55.8753
1.0000	55.5694
1.0207	55.6142
1.2100	56.4370
2.0000	64.3303
2.5000	70.0786
3.0000	74.9714
4.0000	81.1797
4.3800	82.4700
4.7200	83.2800
5.0000	83.7667
6.0000	84.7423
6.2100	84.8600
7.0000	85.1279
7.5700	85.1500
8.0000	85.0822
9.0000	84.9133
10.1700	85.7900
10.0000	85.5504
11.0000	87.0496
11.7980	85.4615
12.0000	83.7055
13.0000	54.3441

TABLA 4.20 Valores interpolados por el método de Lagrange. (Sistema terbutanol-hidróxido de sodio - agua).

X	Y
0.4000	59.163
0.5900	57.421
0.6700	4.0899
0.7600	54.4811
1.0000	55.5244
1.0207	55.2202
1.2100	56.4370
2.0000	62.9944
2.5000	67.0309
3.0000	71.1370
4.0000	77.3493
4.3800	77.4700
4.7200	77.2866
5.0000	77.6933
6.0000	78.7400
6.2100	78.8000
7.0000	79.0000
7.5700	79.0000
8.0000	79.0000
9.0000	79.0000
10.1700	79.0000
10.0000	79.0000
11.0000	79.0000
11.7980	79.0000
12.0000	79.0000
13.0000	79.0000

TABLA 4.21 Valores interpolados por el método de Newton. (Polinomio de grado 1)(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

Figura 4.10 Valores interpolados por el método de Lagrange.  
 Sistema terbutanol-agua-hidróxido de sodio.

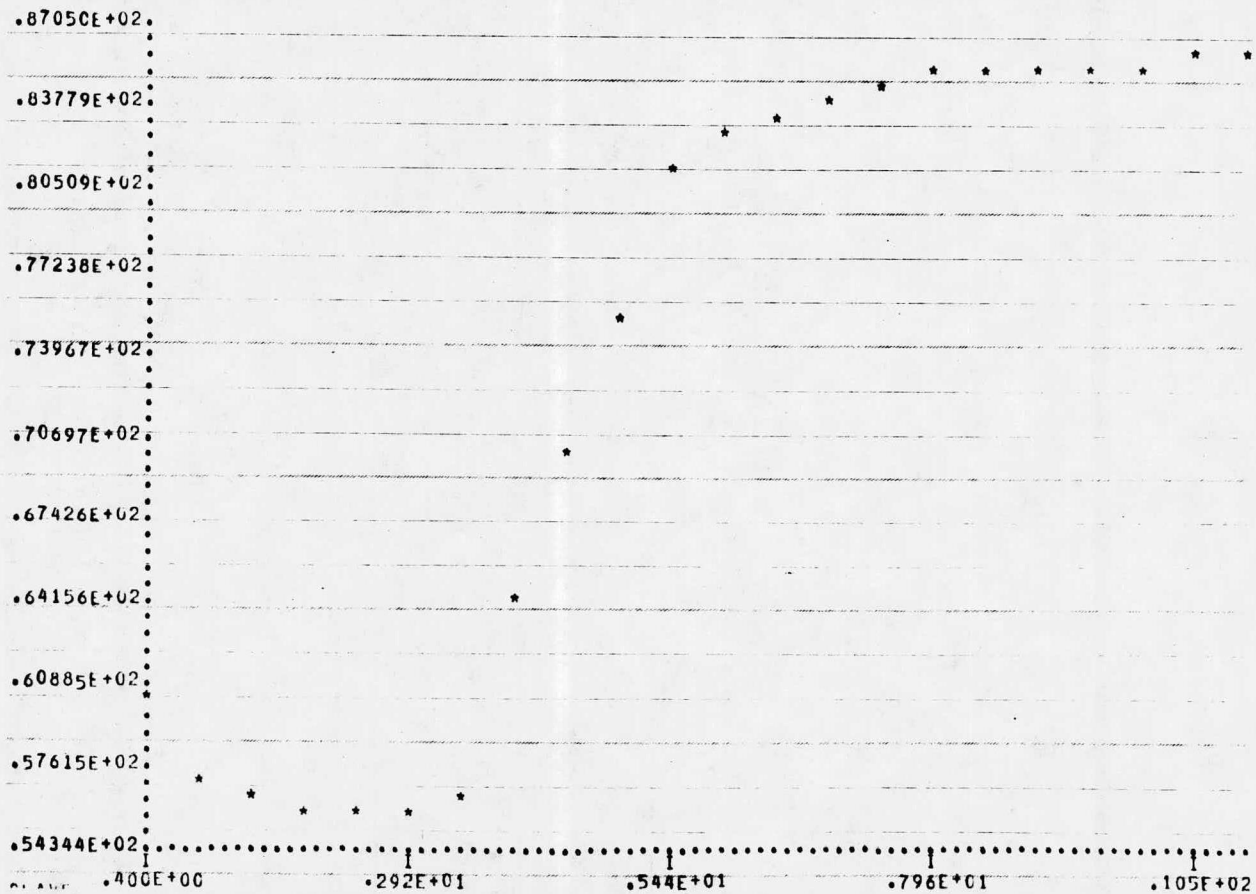
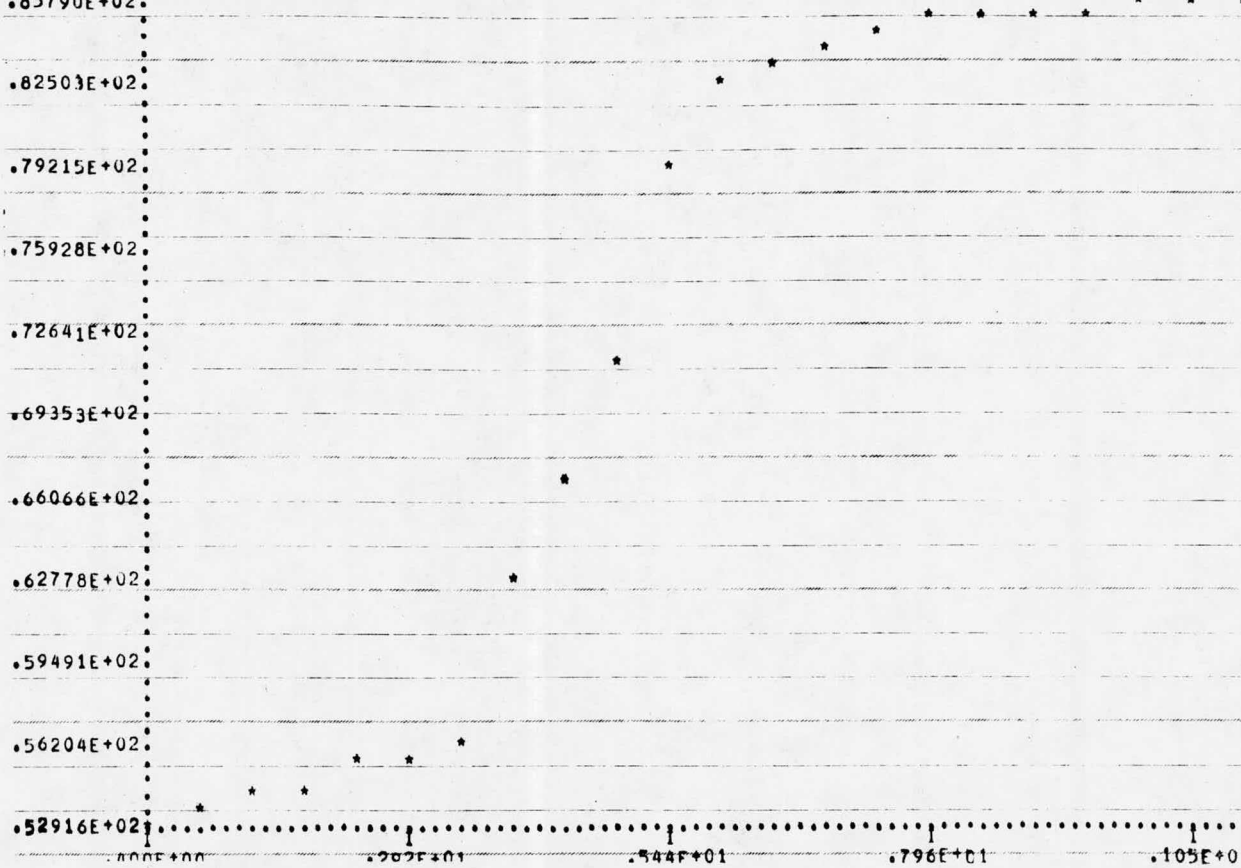




Figura 4.11 Valores interpolados por el método de Newton. Sistema de ecuaciones lineales para el tema terbutanol-agua-hidróxido de sodio. Polinomio de grado 1.



X	Y
0.4000	53.4949
0.5900	54.0494
0.6700	54.3078
0.7600	54.6161
1.0000	55.5292
1.0207	55.6142
1.2100	56.4370
2.0000	62.1605
2.5000	66.9169
3.0000	72.0106
4.0000	80.5301
4.3800	82.4700
4.7200	83.2800
5.0000	83.7937
6.0000	84.7735
6.2100	84.8600
7.0000	85.1047
7.5700	85.1500
8.0000	85.2823
9.0000	85.5836
10.1700	85.7900
10.6000	85.7768
11.0000	85.7390
11.7980	85.4610
12.0000	85.3475
13.0000	84.4795

TABLA 4.22 Valores interpolados por el método de Newton. (Polinomio de grado 2)(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

X	Y
0.4000	55.0152
0.5900	54.8187
0.6700	54.8418
0.7600	54.9388
1.0000	55.5404
1.0207	55.6142
1.2100	56.4370
2.0000	62.1605
2.5000	66.9169
3.0000	72.0106
4.0000	80.5301
4.3800	82.4700
4.7200	83.2800
5.0000	83.7937
6.0000	84.7735
6.2100	84.8600
7.0000	85.1047
7.5700	85.1500
8.0000	85.2823
9.0000	85.5836
10.1700	85.7900
10.6000	85.7768
11.0000	85.7390
11.7980	85.4610
12.0000	85.3475
13.0000	84.4795

TABLA 4.23 Valores interpolados por el método de Newton. (Polinomio de grado 3)(Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua).

X	Y
0.4000	56.5946
0.5900	55.5821
0.6700	55.3615
0.7600	55.2460
1.0000	55.5504
1.6207	55.6142
1.8100	56.4370
2.0000	63.0753
2.5000	68.4215
3.0000	73.5465
4.0000	80.9454
4.3800	82.4700
4.7200	83.2800
5.0000	83.7865
6.0000	84.7643
6.2100	84.8600
7.0000	85.0686
7.5700	85.1500
8.0000	85.2137
9.0000	85.4424
10.1700	85.7900
10.6000	85.7463
11.0000	85.6566
11.7980	85.4610
12.0000	85.2450
13.0000	83.1235

TABLA 4.24 Valores interpolados por el método de Newton.  
(Polinomio de grado 4)(Sistema terbutanol-hi  
dróxido de sodio-agua).

X	Y
0.4000	58.0609
0.5900	56.2679
0.6700	55.8217
0.7600	55.5138
1.0000	55.5587
1.6207	55.6142
1.8100	56.4370
2.0000	63.6908
2.5000	69.2841
3.0000	74.3346
4.0000	81.0922
4.3800	82.4700
4.7200	83.2800
5.0000	83.7879
6.0000	84.7659
6.2100	84.8600
7.0000	85.0682
7.5700	85.1500
8.0000	85.2207
9.0000	85.4614
10.1700	85.7900
10.6000	85.7514
11.0000	85.8334
11.7980	85.4610
12.0000	85.2684
13.0000	83.4765

TABLA 4.25 Valores interpolados por el método de Newton.  
(Polinomio de grado 5)(Sistema terbutanol-hi  
dróxido de sodio-agua).

X	Y
0.40000	59.1888
0.59000	56.7811
0.67000	56.1622
0.76000	55.7099
1.00000	55.5666
1.0207	55.6144
1.02100	55.6437
1.02100	55.6630
1.02100	55.6823
1.02100	55.7016
1.02100	55.7209
1.02100	55.7402
1.02100	55.7595
1.02100	55.7788
1.02100	55.7981
1.02100	55.8174
1.02100	55.8367
1.02100	55.8560
1.02100	55.8753
1.02100	55.8946
1.02100	55.9139
1.02100	55.9332
1.02100	55.9525
1.02100	55.9718
1.02100	55.9911
1.02100	56.0104
1.02100	56.0297
1.02100	56.0490
1.02100	56.0683
1.02100	56.0876
1.02100	56.1069
1.02100	56.1262
1.02100	56.1455
1.02100	56.1648
1.02100	56.1841
1.02100	56.2034
1.02100	56.2227
1.02100	56.2420
1.02100	56.2613
1.02100	56.2806
1.02100	56.3000
1.02100	56.3193
1.02100	56.3386
1.02100	56.3579
1.02100	56.3772
1.02100	56.3965
1.02100	56.4158
1.02100	56.4351
1.02100	56.4544
1.02100	56.4737
1.02100	56.4930
1.02100	56.5123
1.02100	56.5316
1.02100	56.5509
1.02100	56.5702
1.02100	56.5895
1.02100	56.6088
1.02100	56.6281
1.02100	56.6474
1.02100	56.6667
1.02100	56.6860
1.02100	56.7053
1.02100	56.7246
1.02100	56.7439
1.02100	56.7632
1.02100	56.7825
1.02100	56.8018
1.02100	56.8211
1.02100	56.8404
1.02100	56.8597
1.02100	56.8790
1.02100	56.8983
1.02100	56.9176
1.02100	56.9369
1.02100	56.9562
1.02100	56.9755
1.02100	56.9948
1.02100	57.0141
1.02100	57.0334
1.02100	57.0527
1.02100	57.0720
1.02100	57.0913
1.02100	57.1106
1.02100	57.1299
1.02100	57.1492
1.02100	57.1685
1.02100	57.1878
1.02100	57.2071
1.02100	57.2264
1.02100	57.2457
1.02100	57.2650
1.02100	57.2843
1.02100	57.3036
1.02100	57.3229
1.02100	57.3422
1.02100	57.3615
1.02100	57.3808
1.02100	57.4001
1.02100	57.4194
1.02100	57.4387
1.02100	57.4580
1.02100	57.4773
1.02100	57.4966
1.02100	57.5159
1.02100	57.5352
1.02100	57.5545
1.02100	57.5738
1.02100	57.5931
1.02100	57.6124
1.02100	57.6317
1.02100	57.6510
1.02100	57.6703
1.02100	57.6896
1.02100	57.7089
1.02100	57.7282
1.02100	57.7475
1.02100	57.7668
1.02100	57.7861
1.02100	57.8054
1.02100	57.8247
1.02100	57.8440
1.02100	57.8633
1.02100	57.8826
1.02100	57.9019
1.02100	57.9212
1.02100	57.9405
1.02100	57.9598
1.02100	57.9791
1.02100	57.9984
1.02100	58.0177
1.02100	58.0370
1.02100	58.0563
1.02100	58.0756
1.02100	58.0949
1.02100	58.1142
1.02100	58.1335
1.02100	58.1528
1.02100	58.1721
1.02100	58.1914
1.02100	58.2107
1.02100	58.2300
1.02100	58.2493
1.02100	58.2686
1.02100	58.2879
1.02100	58.3072
1.02100	58.3265
1.02100	58.3458
1.02100	58.3651
1.02100	58.3844
1.02100	58.4037
1.02100	58.4230
1.02100	58.4423
1.02100	58.4616
1.02100	58.4809
1.02100	58.5002
1.02100	58.5195
1.02100	58.5388
1.02100	58.5581
1.02100	58.5774
1.02100	58.5967
1.02100	58.6160
1.02100	58.6353
1.02100	58.6546
1.02100	58.6739
1.02100	58.6932
1.02100	58.7125
1.02100	58.7318
1.02100	58.7511
1.02100	58.7704
1.02100	58.7897
1.02100	58.8090
1.02100	58.8283
1.02100	58.8476
1.02100	58.8669
1.02100	58.8862
1.02100	58.9055
1.02100	58.9248
1.02100	58.9441
1.02100	58.9634
1.02100	58.9827
1.02100	59.0020
1.02100	59.0213
1.02100	59.0406
1.02100	59.0599
1.02100	59.0792
1.02100	59.0985
1.02100	59.1178
1.02100	59.1371
1.02100	59.1564
1.02100	59.1757
1.02100	59.1950
1.02100	59.2143
1.02100	59.2336
1.02100	59.2529
1.02100	59.2722
1.02100	59.2915
1.02100	59.3108
1.02100	59.3301
1.02100	59.3494
1.02100	59.3687
1.02100	59.3880
1.02100	59.4073
1.02100	59.4266
1.02100	59.4459
1.02100	59.4652
1.02100	59.4845
1.02100	59.5038
1.02100	59.5231
1.02100	59.5424
1.02100	59.5617
1.02100	59.5810
1.02100	59.6003
1.02100	59.6196
1.02100	59.6389
1.02100	59.6582
1.02100	59.6775
1.02100	59.6968
1.02100	59.7161
1.02100	59.7354
1.02100	59.7547
1.02100	59.7740
1.02100	59.7933
1.02100	59.8126
1.02100	59.8319
1.02100	59.8512
1.02100	59.8705
1.02100	59.8898
1.02100	59.9091
1.02100	59.9284
1.02100	59.9477
1.02100	59.9670
1.02100	59.9863
1.02100	60.0056
1.02100	60.0249
1.02100	60.0442
1.02100	60.0635
1.02100	60.0828
1.02100	60.1021
1.02100	60.1214
1.02100	60.1407
1.02100	60.1600
1.02100	60.1793
1.02100	60.1986
1.02100	60.2179
1.02100	60.2372
1.02100	60.2565
1.02100	60.2758
1.02100	60.2951
1.02100	60.3144
1.02100	60.3337
1.02100	60.3530
1.02100	60.3723
1.02100	60.3916
1.02100	60.4109
1.02100	60.4302
1.02100	60.4495
1.02100	60.4688
1.02100	60.4881
1.02100	60.5074
1.02100	60.5267
1.02100	60.5460
1.02100	60.5653
1.02100	60.5846
1.02100	60.6039
1.02100	60.6232
1.02100	60.6425
1.02100	60.6618
1.02100	60.6811
1.02100	60.7004
1.02100	60.7197
1.02100	60.7390
1.02100	60.7583
1.02100	60.7776
1.02100	60.7969
1.02100	60.8162
1.02100	60.8355
1.02100	60.8548
1.02100	60.8741
1.02100	60.8934
1.02100	60.9127
1.02100	60.9320
1.02100	60.9513
1.02100	60.9706
1.02100	60.9899
1.02100	61.0092
1.02100	61.0285
1.02100	61.0478
1.02100	61.0671
1.02100	61.0864
1.02100	61.1057
1.02100	61.1250
1.02100	61.1443

TABLA 4.26 Valores interpolados por el método de Newton (Polinomio de grado 6)(Sistema terbutanol-hi  
dróxido de sodio-agua).

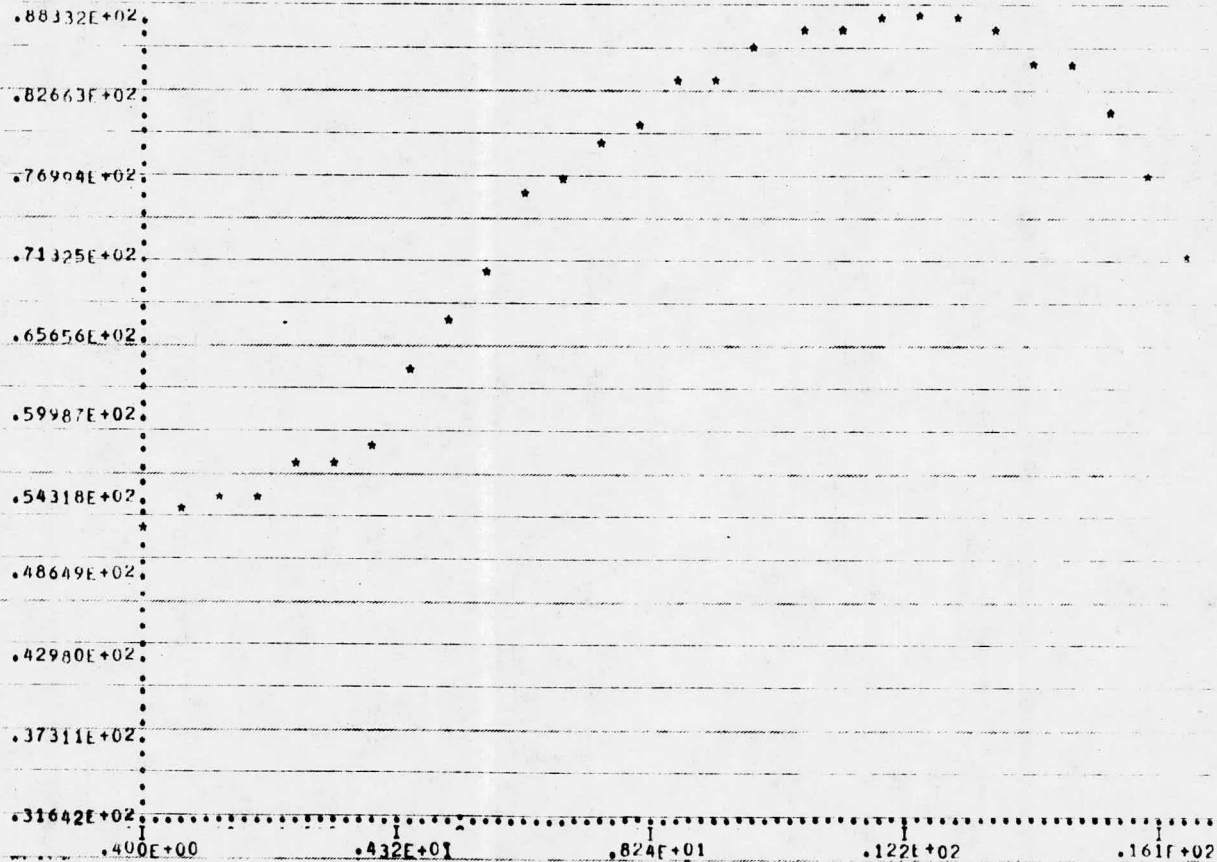
X	Y
0.40000	60.1847
0.59000	57.2261
0.67000	56.4550
0.76000	55.8753
1.00000	55.5694
1.0207	55.6142
1.02100	55.6437
1.02100	55.6630
1.02100	55.6823
1.02100	55.7016
1.02100	55.7209
1.02100	55.7402
1.02100	55.7595
1.02100	55.7788
1.02100	55.7981
1.02100	55.8174
1.02100	55.8367
1.02100	55.8560
1.02100	55.8753
1.02100	55.8946
1.02100	55.9139
1.02100	55.9332
1.02100	55.9525
1.02100	55.9718
1.02100	55.9911
1.02100	56.0104
1.02100	56.0297
1.02100	56.0490
1.02100	56.0683
1.02100	56.0876
1.02100	56.1069
1.02100	56.1262
1.02100	56.1455
1.02100	56.1648
1.02100	56.1841
1.02100	56.2034
1.02100	56.2227
1.02100	56.2420
1.02100	56.2613
1.02100	56.2806
1.02100	56.3000
1.02100	56.3193
1.02100	56.3386
1.02100	56.3579
1.02100	56.3772
1.02100	56.3965
1.02100	56.4158
1.02100	56.4351
1.02100	56.4544
1.02100	56.4737
1.02100	56.4930
1.02100	56.5123
1.02100	56.5316
1.02100	56.5509
1.02100	56.5702
1.02100	56.5895
1.02100	56.6088
1.02100	56.6281
1.02100	56.6474
1.02100	56.6667
1.02100	56.6860
1.02100	56.7053
1.02100	56.7246
1.02100	56.7439
1.02100	56.7632
1.02100	56.7825
1.02100	56.8018
1.02100	56.8211
1.02100	56.8404
1.02100	56.8597
1.02100	56.8790
1.02100	56.8983
1.02100	56.9176
1.02100	56.9369
1.02100	56.9562
1.02100	56.9755
1.02100	56.9948
1.02100	57.0141
1.02100	57.0334
1.02100	57.0527
1.02100	57.0720
1.02100	57.0913
1.02100	57.1106
1.02100	57.1299
1.02100	57.1492
1.02100	57.1685
1.02100	57.1878
1.02100	57.2071
1.02100	57.2264
1.02100	57.2457
1.02100	57.2650
1.02100	57.2843
1.02100	57.3036
1.02100	57.3229
1.02100	57.3422
1.02100	57.3615
1.02100	57.3808
1.02100	57.4001
1.02100	57.4194
1.02100	57.4387
1.02100	57.4580
1.02100	57.4773
1.02100	57.4966
1.02100	57.5159
1.02100	57.5352
1.02100	57.5545
1.02100	57.5738
1.02100	57.5931
1.02100	57.6124
1.02100	57.6317
1.02100	57.6510
1.02100	57.6703
1.02100	57.6896
1.02100	57.7089
1.02100	57.7282
1.02100	57.7475
1.02100	57.7668
1.02100	57.7861
1.02100	57.8054
1.02100	57.8247
1.02100	57.8440
1.02100	57.8633
1.02100	57.8826
1.02100	57.9019
1.02100	57.9212
1.02100	57.9405

## VALORES TABULADOS

X	Y
0.40000000	51.65839463
0.59000000	53.23643820
0.67000000	53.89049852
0.76000000	54.61896453
1.00000000	56.52348396
1.02070000	56.68515567
1.21000000	58.14452999
2.00000000	63.86314566
2.50000000	67.17259191
3.00000000	70.24178174
4.00000000	75.65939220
4.38000000	77.46610326
4.72000000	78.96500467
5.00000000	80.11597704
6.00000000	83.61153625
6.21000000	84.22350538
7.00000000	86.14606984
7.57000000	87.16074307
8.00000000	87.71957781
9.00000000	88.33206016
10.00000000	87.98351688
10.17000000	87.82869052
11.00000000	86.67394798
11.79800000	84.93947029
12.00000000	84.40335345
13.00000000	81.17173331
14.00000000	76.97908754
15.00000000	71.82541615
16.00000000	65.71071913
16.97000000	58.86125110
17.00000000	58.63499649
18.00000000	50.59824823
19.00000000	41.60047435
20.00000000	31.64167484

TABLA 4.28 Valores interpolados por el método de Chebyshev. Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua.

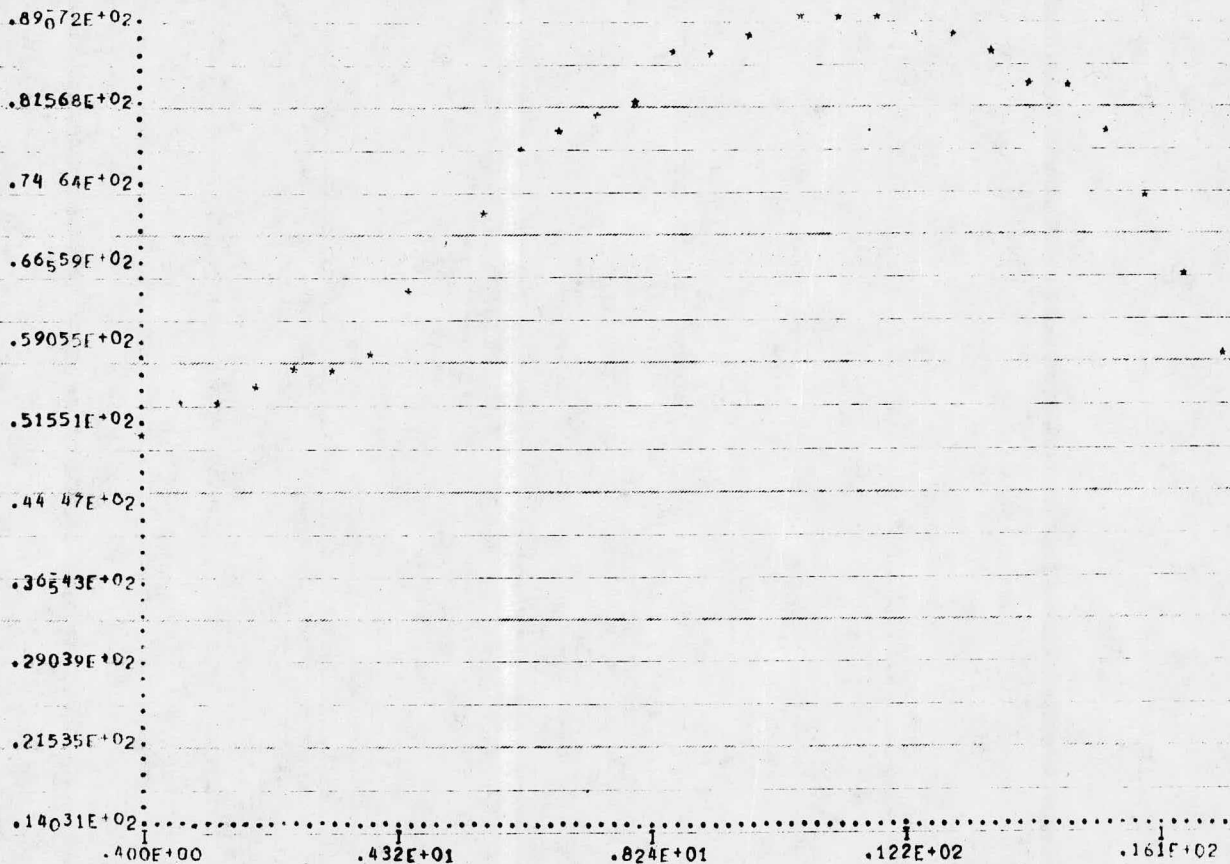
Figura 4.12 Valores interpolados por el método de Chebyshev.  
Sistema terbutanol-hidróxido de sodio-agua.



<u>X</u>	<u>Y</u>
0.40	50.58
0.59	52.35
0.67	53.09
0.76	53.90
1.00	56.03
1.02	56.21
1.21	57.84
2.00	64.20
2.50	67.85
3.00	71.21
4.00	77.07
4.38	78.99
4.72	80.57
5.00	81.77
6.00	85.33
6.21	85.93
7.00	87.73
7.57	88.58
8.00	88.98
9.00	89.07
10.00	88.01
10.17	87.72
11.00	85.80
11.798	83.21
12.00	82.44

TABLA 4.29 Valores interpolados por el método de mínimos cuadrados. Sistema terbutanol-hidróxido de so dio-agua.

Figura 4.13 Valores interpolados por el método de mínimos cuadrados. Sistema terbutanol-hidróxido de sodio agua.





Los resultados obtenidos por interpolación en los sistemas anteriores afirman que los métodos de Lagrange y de Newton son los de mayor confiabilidad, por lo que en el sistema en estudio, los puntos obtenidos por interpolación en dichos métodos son los más aproximados a los valores experimentales.

Realmente el uso de estos métodos numéricos para interpolación puede tener muchas variantes y por consiguiente no se podría afirmar que otros sistemas tengan la misma aproximación en determinado método.

Las variantes en las interpolaciones son esencialmente en los datos proporcionados, es decir, se puede cambiar el número de datos, también se pueden quitar uno o varios datos y buscar todas las posibles combinaciones de los datos restantes y así sucesivamente.

Este tipo de análisis es muy largo y no es el objetivo de este trabajo, pues sólo se pretende dar a conocer los métodos de interpolación más comunes y cómo usarlos en este tipo de problemas, así como también ejemplificarlos con algunos sistemas.

## CONCLUSIONES.

1.- Se determinó la selectividad del terbutanol por la sosa y se concluye que el n-butanol es un mejor solvente extractivo que el terbutanol, en la extracción de la sosa en soluciones acuosas que contengan cloruro de sodio. El sistema hidróxido de sodio-terbutanol-agua no se encuentra reportado en la literatura.

2.- Un problema frecuente en la determinación de diagramas de equilibrio estriba en contar con una técnica analítica confiable. En este trabajo se desarrolló una técnica combinada, de resonancia magnética nuclear y titulación potenciométrica que es recomendable. Se desarrolló un método matemático que resuelve el contenido de cada componente en función de la integración del área debajo de cada pico y de la concentración de sosa.

3.- Para construir el diagrama se utilizaron dos técnicas: La de análisis total de cada fase y la de titulación de una fase hasta alcanzar inmiscibilidad. La primera técnica proporciona toda la información requerida para construir un diagrama y además facilita el control de temperatura.

4.- Se pueden usar métodos de interpolación más precisos y más rápidos para conocer puntos de la curva binodal.

5.- Para el diseño de un proceso por computadora conviene contar con información analítica. Se ensayaron varios métodos de interpolación para encontrar puntos sobre la curva binodal. De los métodos usados el más apropiado es la interpolación de Lagrange.

6.- Es importante relacionar la Fisicoquímica con los

métodos numéricos y los de computación para encontrar probables usos de significativa importancia, aún con las grandes cantidades de información acumulada y que se necesita procesar.

BIBLIOGRAFIA,

Akerlöf G., Short O., Solubility of sodium and potassium chlorides in corresponding hydroxide solutions, J. Am. Chem. Soc., 59, 1912-1915, (1937).

Cunningham L. G., Purifying aqueous alkali-metal hydroxides, U. S., 2, 446, 868, Aug. 10, (1948).

Evans W. T., Extraction by immiscible solvents, Ind. - Eng. Chem., 26, [4], 439-440, (1934).

Kirn R. E., Dunlap L. H., The solubilities of alkali chlorides and sulfates in anhydrous alcohols, J. Am. Chem. Soc., 53, [2], 391-394, (1931).

Gibby W. C., The system acetone-sodium hydroxide-water and acetone-potassium hydroxide-water at 0°, J. Am. Chem. Soc., 9-10, (1934).

Ginnings M. P., Herring E., B. Webb, Ternary systems: water, tertiary butanol and salts at 25°, J. Am. Chem. Soc., 55, 875-879, (1933).

Ginnings M. P., Tsung Chen Z., Ternary systems: water, isopropanol and salts at 25°, J. Am. Chem. Soc., 53, 3765-3769, (1931).

Olsen L. A., Washburn R. E., A study of solutions of isopropyl alcohol in benzene, in water and in benzene and water, J. Am. Chem. Soc., 303-305, (1935).

Othmer F. D., Tobias E. P., Liquid-liquid extraction - data. Toluene and acetaldehyde systems, Ind. Eng. Chem., 34, [6], 690-691, (1942).

Othmer F. D., Tobias E. P., The line correlation, Ind. Eng. Chem., 34, [6], 693-696, (1942).

Othmer F. D., White E. R., E. Trueger, Liquid-liquid extraction data, Ind. Eng. Chem., 33, [10], 1240-1247, (1941).

Simonsen R. D., Washburn R. E., The ternary system: t-butylalcohol, benzene and water at 25° J. Am. Chem. Soc., 68, 235-237, (1946).

Smith C. J., Solubility diagrams for ternary and quaternary liquid systems, Ind. Eng. Chem., 41, [12], 2932-2937, -- (1949).

Smith M. D., Physical properties of ternary systems, -- Ind. Eng. Chem., 26, [4], 392-395, (1934).

Watanabe, Akira, Liquid-liquid equilibrium of the organic solvent., Chem. Abstr., 69, [31], 1179-1183, (1968).

- Alders L.,  
Liquid-liquid extraction, theory and laboratory practice,  
2<sup>o</sup> ed.,  
Ed. El Sevier Publishing Company,  
Amsterdam, (1959).
- Carnahan B., Luther A. M., J. O. Willes,  
Applied Numerical Methods,  
Ed. Wiley,  
U. S. A., (1969).
- Committee on Analytical Reagents,  
Reagent Chemicals,  
4<sup>o</sup> ed.,  
Am. Chem. Soc.,  
U. S. A., (1968).
- Kirk, Othmer,  
Enciclopedia de Tecnología Química,  
Tomo I,  
U. T. E. H. A.,  
México, (1961).
- Kuo S. S.,  
Numerical Methods and computers,  
Ed. Addison-Wesley,  
U. S. A., (1965).
- Mayer, Tegeder,  
Métodos de la industria química,  
Parte 1.- Inorgánica,  
Ed. Reverté, S. A.,  
México, (1967).
- Menick A. J.

Alcoholes,

Reinhold,

U. S. A., (1968).

- Perry H. R., Chilton. M. C.,

Chemical Engineer's Handbook,

5<sup>o</sup> ed.,

Mc. Graw-Hill,

U. S. A., (1973).

- Rosin J.,

Reagent chemicals and standards,

4<sup>o</sup> ed.,

Ed. D. Van Nostrand Company, Inc.,

Canadá, (1961).

- Scheman L., Jabobs B. M.,

The handbook of solvents,

1<sup>o</sup> ed.,

Ed. D. Van Nostrand Company, Inc.,

Canadá, (1953).

- Treybal E. R.,

Extracción en fase líquida,

2<sup>o</sup> ed.,

U. T. E. H. A.,

México, (1968).

- Weast C. R., Selby M. S., C. D. Hodgman,

Handbook of chemistry and physics,

45<sup>o</sup> ed.,

Time Chemical Rubrer, Co.,

U. S. A., (1966).

- Welcher J. F.,  
Organic analytical reagents,  
D. Van Nostrand,  
U. S. A., (1947).
- Welcher J. F.,  
Standard methods of chemical analysis,  
Vol. II,  
6<sup>o</sup> ed.,  
Ed. Van Nostrand Reinhold,  
U. S. A., (1963).
- Willard M. H., Merritt. L. L., J. A. Den,  
Métodos instrumentales de análisis,  
4<sup>o</sup> ed.,  
Ed. Continental,  
México, (1970).
- Byron , Fuller,  
Mathematics of classics and quantum physics (Vol I),  
1<sup>o</sup> ed.,  
Ed. Addison-Wesley,  
U. S. A., (1972).