

11
2ej-



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

**ESCUELA NACIONAL DE ESTUDIOS PROFESIONALES
"ZARAGOZA"**

**ESTUDIO DE LA CURVA DE SATURACION
PARA
CUATRO N-ALCANONITRILOS**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

TESIS PROFESIONAL

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:

INGENIERO QUIMICO

P R E S E N T A :

BALBINA PATRICIA GARCIA AGUILAR





Universidad Nacional
Autónoma de México

UNAM



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

I N D I C E

	Página
NOMENCLATURA.....	1
LISTA DE TABLAS.....	3
LISTA DE FIGURAS.....	5
RESUMEN GENERAL.....	9
INTRODUCCION.....	11
CAPITULO 1 DEFINICIONES Y CONCEPTOS BASICOS	
1.1 El estado de un sistema.....	17
1.2 Condiciones del equilibrio estable.....	18
1.3 Equilibrio de fases.....	19
CAPITULO 2 PRESION DE VAPOR Y EL FENOMENO CRITICO	
RESUMEN.....	23
2.1 Presión de vapor.....	24
2.2 Estado crítico de una sustancia pura.....	37
2.3 Correlación y Estimación de la presión de vapor (Ecuación de Ajuste).....	52
2.4 Características y forma de las curvas de presión de vapor	
2.4.1 Las restricciones.....	59
CAPITULO 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL	
RESUMEN.....	61
3.1 Métodos de medición de presión de vapor	
3.1.1 Método Estático.....	62
3.1.1A Mediciones Estáticas a Temperaturas y Presiones Elevadas.....	69

I N D I C E

	Página
3.2 Generalidades de Nitrilos	
3.2.1 Obtención de Nitrilos.....	71
3.2.2 Propiedades Físicas de Nitrilos.....	72
3.2.3 Toxicidad de Nitrilos.....	74
3.2.4 Usos de Nitrilos.....	75
3.3 Aparato Experimental	
3.3.1 Celda experimental y Bloque compresor..	77
3.3.2 El aparato completo.....	80
3.4 Preparación de muestras.....	84
3.5 Procedimiento de medición.....	88
CAPITULO 4 RESULTADOS Y ANALISIS	
RESUMEN.....	94
4.1 Corrección de las lecturas de Temperatura y Presión	
4.1.1 Temperatura.....	96
4.1.2 Presión.....	103
4.2 Presión de Vapor de cuatro N-Alcanonitrilos :	
Etanonitrilo, Propanonitrilo, N-Butanonitrilo y N-Pentanonitrilo.....	126
4.3 Entalpía de Vaporización (ΔH_{vap}).....	148
CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	155
REFERENCIAS.....	158
APENDICE A.....	164
APENDICE B.....	170
APENDICE C.....	178

a, b, c	- constantes para las ecuaciones (2.1.2) y (2.1.3)
α	- coeficiente de expansión térmico, $^{\circ}\text{C}^{-1}$
α_p	- coeficiente de expansión térmico en condiciones de saturación, $^{\circ}\text{C}^{-1}$
A	- energía libre de Helmholtz
B	- coeficiente virial de segundo orden
β	- coeficiente de expansión cúbica del mercurio, $^{\circ}\text{C}^{-1}$
C	- número de componentes para la ecuación (2.1.1)
ΔC_p	- diferencia de la capacidad calorífica a presión constante
F	- número de fases para la ecuación (2.1.1)
f^l	- fugacidad en la fase líquida
f^v	- fugacidad en la fase vapor
γ_p	- coeficiente térmico de presión
G	- energía libre molar de Gibbs
g	- valor local de la aceleración de la caída libre, $9.7795101 \text{ ms}^{-2}$
g_n	- valor estándar de la aceleración de la caída libre, 9.80665 ms^{-2}
ΔH	- cambio de la entalpía de vaporización
h	- altura de columna, cm
L	- grados de libertad para la ecuación (2.1.1)
μ	- potencial químico
n_i	- parámetros de la ecuación de Wagner
P_{τ}	- presión a condiciones de saturación, kPa
P	- presión, kPa
P_c	- presión crítica, kPa
P_r	- presión reducida, P/P_c
P_o	- presión residual, mmHg
R	- constante universal de los gases, kJ/mol K
ρ	- densidad, kg/m^3

S^l	- entropía molar en la fase líquida
S^v	- entropía molar en la fase vapor
τ	- escala inversa de temperatura empleada en la ecuación de Wagner
T	- temperatura, K
t	- temperatura, °C
T_c	- temperatura crítica, K
T_r	- temperatura reducida, T/T_c
ΔV	- diferencia de volumen de las fases vapor-líquido
ω	- factor acéntrico
ΔZ	- diferencia entre el factor de compresibilidad de la fase vapor y el factor de compresibilidad de la fase líquida

	Página
Tabla 2.1 Entropías de vaporización a temperatura normal de ebullición, dividida por R.....	36
TABLA 3.1 Propiedades físicas de los nitrilos estudiados.....	73
TABLA 4.1A Datos experimentales y correcciones de los mismos para ETANONITRILO.....	104
TABLA 4.1B Datos experimentales y correcciones de los mismos para PROPANONITRILO.....	107
TABLA 4.1C Datos experimentales y correcciones de los mismos para N-BUTANONITRILO.....	110
TABLA 4.1D Datos experimentales y correcciones de los mismos para N-PENTANONITRILO.....	115
TABLA 4.2 Listado del ajuste por computadora para ETANONITRILO.....	127
TABLA 4.3 Listado del ajuste por computadora para PROPANONITRILO.....	129
TABLA 4.4 Listado del ajuste por computadora para N-BUTANONITRILO.....	131
TABLA 4.5 Listado del ajuste por computadora para N-PENTANONITRILO.....	133

	Página
TABLA 4.6 Valor de los parámetros obtenidos con el ajuste del polinomio Wagner 2,5,5 para los cuatro n-alcanonitrilos estudiados.....	134
TABLA 4.7a Valor de las restricciones para ETANONITRILO.....	135
TABLA 4.7b Valor de las restricciones para PROPANONITRILO.....	136
TABLA 4.7c Valor de las restricciones para N-BUTANONITRILO.....	137
TABLA 4.7d Valor de las restricciones para N-PENTANONITRILO.....	138
TABLA 4.8 Resultados del cálculo de calores de vaporización para ETANONITRILO.....	150
TABLA 4.9 Resultados del cálculo de calores de vaporización para PROPANONITRILO.....	151
TABLA 4.10 Resultados del cálculo de calores de vaporización para N-BUTANONITRILO.....	152
TABLA 4.11 Resultados del cálculo de calores de vaporización para N-PENTANONITRILO.....	154

	Página
Figura 1. Diagrama Presión-Volumen-Temperatura para una sustancia pura.....	10
Figura 2.1 Diagrama Termodinámico para una sustancia pura, PRESION vs. VOLUMEN.....	27
Figura 2.2 El logaritmo de la presión de vapor del BENCENO contra el recíproco de la temperatura absoluta.....	29
Figura 2.3 Representación esquemática del comportamiento PVT de las fases líquida y vapor de una sustancia pura. C representa el punto crítico.....	38
Figura 2.4 Diagrama que muestra el comportamiento de fase; (A)P-T y (B) p -T de una sustancia pura.....	39
Figura 2.5 Diagrama isotérmico presión-volumen para una sustancia pura. $T_1 > T_2 > T_3$	42
Figura 2.6 Diagrama P-V que muestra la continuidad de estados, como consecuencia de la existencia de un punto crítico en una sustancia líquida pura. $T_1 > T_2$	43
Figura 2.7 Estados estables, metaestables e inestables en la vaporización de una sustancia pura.....	46
Figura 2.8 Variación isotérmica de la Energía Libre de Helmholtz con el volumen para un sistema hipotéticamente estable.....	47

	Página
Figura 2.9 Variación isotérmica de la Energía Libre de Helmholtz como función del volumen a temperatura constante.....	50
Figura 2.10 Curva típica de presión de vapor en términos de variables reducidas T_r , P_r . La parte AB es cóncava con respecto a los ejes de la gráfica; la parte BO es convexa con respecto a los ejes y la inflexión entre ellas corresponde al punto B.....	55
Figura 2.11 Curvas que muestran la desviación de la presión de vapor de la ecuación (2.4.1) para I, Agua; II, 2,2,4 Trimetilpentano; III, P-Xileno; IV, Benceno; V, Dietil-eter.....	56
Figura 2.12 $\Delta H/\Delta Z$ contra la temperatura reducida A) 1,2,3,4-tetraflourobenceno, B) 1,2,3,5-tetraflourobenceno, C) 1,2,4,5-tetraflourobenceno, D) 1,3,5-tricloroflourobenceno E) Hexaflourobenceno, F) Fluorobenceno, G) Agua, H) Metanol, y J) Etanol.....	58
Figura 3.1 Diagrama esquemático de los componentes de un aparato estático: A-Celda de equilibrio, B-Manómetro nulo, C-Manómetro de mercurio, D,E,F-Válvulas de paso.....	63
Figura 3.2 Celda para determinación de presión de vapor intervalo 0.1 a 3 kPa.....	65
Figura 3.3 Isoteniscopio simple.....	67

	Página
Figura 3.4 Equipo experimental para mediciones estáticas a temperaturas y presión elevadas.....	70
Figura 3.5 Celda Experimental.....	78
Figura 3.6 Diagrama esquemático del bloque compresor de presión.....	79
Figura 3.7 Equipo Experimental Completo.....	81
Figura 3.8 Columna Enchaquetada.....	83
Figura 3.9 Sistema de desgasado.....	86
Figura 3.10 Diagrama de bloques que muestra los pasos a seguir para la determinación experimental de las constantes críticas (presión y temperatura) y/o la medición de presión de vapor y constantes críticas de sustancias puras.....	93
Figura 4.1 Muestra las diferencias de los datos obtenidos con la ecuación 4.1.5 y los calculados con la ecuación de Antoine para BENZOFENONA.....	101
Figura 4.1A Diferencia de las presiones de control y las obtenidas por la ecuación de Antoine para BENZOFENONA.....	102
Figura 4.2 Esquema que muestra el balance de fuerzas en el sistema para determinar presión absoluta.....	118

	Página
Figura 4.3 Curvas de presión de vapor para los N-Alcanonitrilos estudiados.....	120
Figura 4.4 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para ETANONITRILO.....	121
Figura 4.5 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para PROPANONITRILO.....	122
Figura 4.6 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para N-BUTANONITRILO.....	123
Figura 4.7 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para N-PENTANONITRILO....	124
Figura 4.8 Gráfico de la restricción (2) para los N-Alcanonitrilos estudiados.....	139
Figura 4.9 Gráfico de la restricción (3) para los N-Alcanonitrilos estudiados.....	140
Figura 4.10 Variación de la PRESION con respecto a la temperatura dP/dT v.s. T para ETANONITRILO.....	144
Figura 4.11 Variación de la PRESION con respecto a la temperatura dP/dT v.s. T para PROPANONITRILO.....	145
Figura 4.12 Variación de la PRESION con respecto a la temperatura dP/dT v.s. T para N-BUTANONITRILO.....	146
Figura 4.13 Variación de la PRESION con respecto a la temperatura dP/dT v.s. T para N-PENTANONITRILO.....	147

RESUMEN GENERAL

En este trabajo se determinaron presiones de vapor de sustancias puras, utilizando la técnica experimental del tubo sellado, basada en el método estático.

Al considerar la regla de las fases de Gibbs, se indica que para que una sustancia pura tenga dos fases en equilibrio los grados de libertad son uno, es decir, se debe fijar una sola variable independiente y el sistema estará definido termodinámicamente; para este caso se fijó la temperatura como variable independiente.

La presión de vapor es un parámetro termodinámico que depende fuertemente de la temperatura, por lo que la evaluación de los datos debe ser precisa y exacta, para que a su vez esto esté invariablemente involucrado en la construcción de una ecuación que relacione a dichas variables, además de que también debe considerar la importancia del amplio estudio de los principios y formas de las curvas de presión de vapor.

Las sustancias estudiadas son de la familia de los N-Alcanonitrilos: Etanonitrilo, Propanonitrilo, N-Butanonitrilo, y N-Pentanonitrilo. Se mide la presión de vapor en el intervalo de temperatura de 102.2° hasta 312.3° C, correspondiente a 375.35 - 585.40 K, obteniendo un intervalo de presión de 94 hasta 4870 kPa, aproximadamente.

Los resultados experimentales de la presión de vapor para los cuatro primeros n-alcanonitrilos de la misma familia son:

etanonitrilo	desde 378.50 hasta 545.44 K (196-4867.7 kPa),
propanonitrilo	desde 375.35 hasta 564.19 K (104.5-4360.4 kPa),
n-butanonitrilo	desde 382.37 hasta 585.40 K (93.7-4057 kPa), y
n-pentanonitrilo	desde 451.96 hasta 573.29 K (259.1-2076.3 kPa).

El intervalo estudiado, involucra el punto crítico gas-líquido sólo para los primeros tres de la familia.

Adicionalmente, se trabajó en la correlación de los datos experimentales, empleando una ecuación empírica ampliamente utilizada en la bibliografía; propuesta por Wagner en 1973. Se involucra además las restricciones sugeridas por Ambrose y colaboradores, durante el ajuste de los parámetros de la ecuación mencionada.

Con los resultados experimentales de presión de vapor se pueden derivar otras propiedades termodinámicas, en este caso se presentan ΔH_{vap} , entalpías de vaporización para cada uno de los n-alcanonitrilos estudiados, en el intervalo de temperatura arriba especificado.

INTRODUCCION

La determinación de la presión de vapor de compuestos químicos puros con una pureza de aproximadamente del 99% o más, es una tarea importante y de sumo interés, dada la necesidad del conocimiento de este parámetro termodinámico tanto en la investigación básica como en la investigación aplicada, sobre todo en lo que se refiere a procesos de separación.

Muchas propiedades físicas y fisicoquímicas son dependientes de la temperatura, pero la presión de vapor es la única para la cual la proporción de cambio con respecto a la temperatura es más grande que cualquier otra propiedad, siendo aproximadamente exponencial desde el inicio, cuando otras propiedades casi no cambian tan rápidamente, pudiendo ser expresadas en términos de una temperatura elevada al cuadrado. Más aún, el intervalo de valores es mayor que el perteneciente a cualquier otra propiedad fisicoquímica, existiendo un máximo, "la presión crítica", la cual normalmente no excede de 5 MPa, (habiendo dos notables excepciones, el agua, la cual tiene una presión crítica de 22 MPa y el mercurio cuya presión crítica asciende a 151 MPa)⁽¹⁾ y para aquella sustancia de la cual se conoce su presión crítica será interesante también conocer sus presiones de vapor bajas, es decir, del orden de 10^{-4} Pa ó menores, (la presión de vapor del mercurio a su temperatura de punto triple, 234.53 K, es 3×10^{-4} Pa)⁽¹⁾ pero, si se consideran a todos los elementos y compuestos, se extiende el límite más bajo de las mediciones de presiones de vapor a 10^{-10} Pa, es por ello que se cree que pueden existir variaciones aún más del orden de 10^{-16} Pa.

Las mediciones hechas en el extenso intervalo de la presión de vapor se realizan por una variedad de técnicas y los datos obtenidos son de una exactitud y precisión variante. Para referirse y por mencionar un ejemplo, se cuenta con los

procedimientos aceptados en la ASTM^(2,3,4) y también existen aparatos convencionales que aunados a dispositivos de laboratorio y fundamentados en algún método como principio de técnica experimental; permiten la determinación de la presión de vapor. En esta tesis se emplea una técnica basada en el método estático para ese propósito.

La presión de vapor se considerará en cuatro intervalos⁽⁵⁾:

- Muy Bajas Presiones, abajo de 10^{-3} Pa.
- Bajas Presiones, 10^{-3} a 1000 Pa.
- Presiones Moderadas, 1 a 200 kPa.
- y -Altas Presiones, 200 kPa hasta la Presión Crítica (P.C.).

Existen divisiones arbitrarias, y los valores de los límites no son más que una línea conveniente. La discusión hecha aquí estará enfocada a la de Alta-Presión, pero también se maneja un poco Presiones Moderadas.

Por su gran variación con la temperatura, sólo el valor de presión de vapor no tiene significado alguno, a no ser que la temperatura se especifique, por tanto cualquier evaluación crítica y presentación de datos experimentales deberá relacionar presión y temperatura, además de cubrir con un buen intervalo, para poder así tener especificado el comportamiento y forma de la curva de presión de vapor.

La correlación gráfica fue usada muy frecuentemente en el pasado, y se trazaba la mejor línea a través del modelo generado de datos experimentales, pero hoy en día, el análisis se realiza con la ayuda de una computadora, para la construcción de una ecuación de ajuste, más aún, no hay mejor método de análisis que el de observar a medida que se van procesando los datos, presentarse los resultados hasta el final en un gráfico, todo

simultáneamente. Es decir, los residuales obtenidos de los datos experimentales menos los generados por la ecuación de ajuste, reflejados por sí mismos y graficados por la computadora en tan sólo un instante. En un principio el método gráfico fue igual al de una computadora, para la obtención de buenos valores, sin la imposición sobre los datos de restricciones implícitas en la construcción de la forma de una ecuación, pero no era necesario porque las ecuaciones existentes no podían reproducir el dato más exacto sin bases, y el problema más grande en la evaluación, surgía, cuando los datos eran de muy mala calidad o fragmentarios, es por ello que las restricciones propuestas sobre una ecuación son deseables. Cabe señalar que las restricciones impuestas aquí son las estipuladas por Ambrose⁽⁶⁾.

Siguiendo una curva isotérmica en un diagrama de Presión vs. Volumen, como el mostrado en la Figura I, se denota que en la zona de equilibrio líquido-vapor la curva se convierte en una línea recta con pendiente cero, línea b' a b'' de la misma Figura I, y si se contara con suficientes datos térmicos ó volumétricos, en principio sería posible calcular la presión de vapor de ellos. En la práctica la determinación de la presión de vapor es fácil, por lo que existe mayor disponibilidad usualmente que otras propiedades relacionadas, y los datos de presión de vapor ocupan una posición clave en la construcción de diagramas termodinámicos, es por ello que ocasionalmente las interrelaciones entre propiedades termodinámicas de estado se usan para improvisar la relación de la presión de vapor con ellas⁽⁷⁾; los cálculos han sido laboriosos para dicho fin, pero con herramientas tales como programas de computadora y paquetería, se espera que surja mayor interés en el futuro para la reconciliación de todas aquellas propiedades relacionadas. En el presente, el procedimiento usual para la evaluación de la presión de vapor es correlacionarla y

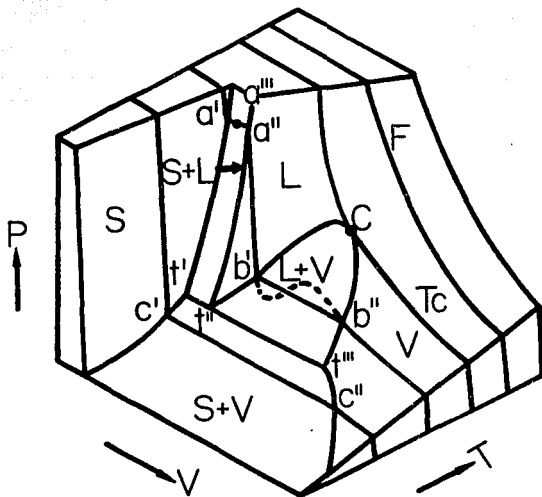


FIGURA I. DIAGRAMA PRESION-VOLUMEN-TEMPERATURA PARA UNA SUSTANCIA PURA

compararla con datos generados por una ecuación; las ecuaciones son empíricas, algunas veces tienen interpretaciones teóricas, las cuales han sido atribuidas después y lo ideóneo para tales propósitos debe ser demostrado, la ecuación utilizada en este trabajo es la propuesta por Wagner en la versión 2.5.5.

En esta tesis, después de un capítulo de generalidades como reafirmación de conceptos básicos, existe otro en donde se describe la forma general de las curvas de presiones de vapor y en sí de manera somera lo que se debe saber teóricamente de presión de vapor.

Ahora desde un punto de vista teórico, los resultados generados del estudio de las presiones de vapor de sustancias puras, han sido fundamentales para el desarrollo de nuevas teorías, capaces de dar una mejor interpretación de la naturaleza del estado líquido y desde un punto de vista práctico, los investigadores están interesados en la aplicación de los datos de presión de vapor de sustancias puras, a trabajos de simulación y diseño de equipos; principalmente de separación industrial (destilación, extracción, etc.).

El petróleo crudo, sobre todo en pozos de gran profundidad se encuentra cercano a las condiciones críticas, su manejo, así como la separación de sus componentes, se facilita si se cuenta con un conocimiento adecuado de dichas condiciones.

En capítulos subsiguientes a la teoría de la presión de vapor, se reportan los datos experimentales de los cuatro primeros miembros de la familia de los N-Alcanonitrilos : *ETANONITRIL*O, *PROPANONITRIL*O, *N-BUTANONITRIL*O y *N-PENTANONITRIL*O. Cubriendo un buen intervalo en la curva de presión de vapor, hasta culminar en los puntos críticos.

La evaluación crítica de la presión de vapor requiere del entendimiento de métodos experimentales por los cuales pueda ser

obtenida, para que así la contribución de la exactitud relativa sea conocida. Para esto, en el presente trabajo, como ya se ha mencionado se implementa una técnica basada en el método estático, considerando encontrar cuales son las condiciones más adecuadas de operación, precisión y de reproducción en las determinaciones del parámetro de interés y finalmente se analizan las posibilidades y limitaciones del experimento.

Entre los aspectos más notables cubiertos en la parte experimental de este trabajo, sin omitir la importancia de la determinación experimental de la presión de vapor; están la importancia de la purificación de las muestras en estudio, porque el efecto de impurezas puede ser de un orden grande en la alteración de cualquier resultado, la calibración del sensor de resistencia de platino, así como del manómetro MENSOR; todos éstos realizados para mejorar la exactitud de los datos obtenidos.

1.1 EL ESTADO DE UN SISTEMA

Un sistema simple es una región del universo, delimitada arbitrariamente para su estudio. Se pueden entonces investigar los efectos de temperatura, presión y propiedades de los constituyentes sobre el efecto físico de las materias presentes. Son las anteriores las únicas variables que se consideran, por lo que se ignorarán los efectos de campos magnéticos o gravitatorios, así como de fuerzas eléctricas y superficiales⁽⁸⁾.

El sistema compuesto está constituido por dos o más subsistemas simples. No existiendo restricciones sobre los límites de separación de cada subsistema. Las restricciones se definen como barreras o impedimentos dentro de un sistema para prevenir cambios que puedan alterar al sistema.

Una fase es definida como la región en el sistema en la cual todas las propiedades son uniformes. Un sistema de una fase es el más sencillo de los sistemas. Un sistema multifásico es también un sistema simple, cuando se establece que una fase no actúa como condición límite sobre otra fase⁽⁹⁾.

Ahora que se pretende conducir un experimento sobre un sistema, se deberá contar de alguna manera formal con la caracterización del mismo, para que otros autores puedan reproducir el experimento. Para este propósito, se identificarán las condiciones o estado del sistema con el valor de aquellas propiedades que se requieren para reproducir el sistema, aunque esta definición es funcional, no es muy práctica, porque no siempre se conoce el número de propiedades que se requieren, para especificar el estado del sistema. Sin embargo, existen tipos particulares de condiciones llamadas "condiciones del equilibrio estable" y pueden ser especificadas por delimitación sólo de cierto número de propiedades.

1.2 CONDICIONES DEL EQUILIBRIO ESTABLE

Para un sistema cerrado con restricciones internas dadas, existe el estado de equilibrio estable el cual puede estar caracterizado completamente por dos variables independientes con adición de la cantidad de masa de las especies químicas inicialmente alimentadas.

Se considera a un recipiente cerrado, el cual contiene un sistema simple de un líquido puro en condiciones de equilibrio estable. Especificando la cantidad del material alimentado, la temperatura termométrica y el volumen total del recipiente, el sistema puede ser reproducido, ya que el volumen y la temperatura son variables independientes y completamente específicas del sistema. Sin embargo, si se especificó la presión de vapor del líquido en lugar del volumen total, el sistema no podrá ser reproducido, porque, la presión y la temperatura no son variables independientes para este caso, como se mostrará después.

Ahora bien se tiene un conflicto, no se sabe cual de las propiedades se debe seleccionar para especificar las condiciones del sistema, porque todavía no se conoce cual de ellas es variable independiente. Para un sistema con restricciones, se cuenta con las leyes de la termodinámica, las cuales se han desarrollado en los postulados, resultando relaciones entre variables certeras. Las relaciones y las variables incluyen su dependencia sobre el sistema y sus restricciones, sólo con estas relaciones se estará en condiciones de determinar por eliminación, cual de esas propiedades no son variables independientes. Por ejemplo, para el sistema de un líquido con su vapor en estado de equilibrio estable, se puede mostrar que como resultado del requerimiento del equilibrio de fases, la presión de vapor es una función única de la temperatura (Regla de las Fases de Gibbs), así la presión y la temperatura no pueden ser variables independientes entre ellas mismas.

En procesos para los cuales no existe un efecto neto sobre el ambiente, todo sistema (simple ó compuesto), con restricciones internas establecidas, cambiará de tal manera que origine uno y sólo un estado de equilibrio estable, para cada subsistema simple. Bajo las condiciones límite, el sistema total estará en equilibrio.

Ya que el estado de equilibrio estable está definido como una condición límite hacia la cual un sistema simple tiende a cambiar, se manifiesta que ninguna de las propiedades del estado variará con el tiempo.

En conclusión el estado de un sistema aislado tiene una y sólo una condición de equilibrio estable, al cual todos los subsistemas tienden, para una serie de restricciones internas dadas. Aunque cada estado es único, las propiedades de cada subsistema serán diferentes. Así que antes de que el estado de equilibrio esté completamente definido, las restricciones internas deberán estar especificadas, entonces, la especificación de dichas restricciones son claramente una parte importante en la definición del sistema.

1.3 EQUILIBRIO DE FASES

Se puede considerar un sistema como homogéneo cuando es uniforme en todo su volumen, de forma que sus propiedades sean las mismas en todas partes o, al menos, varíen de forma continua de un punto a otro. Esto no implica necesariamente que se trate de una especie molecular sencilla; una disolución de cloruro de sodio es homogénea si la concentración es la misma en toda ella. Cualquier equilibrio que se dé en un sistema homogéneo recibe el nombre de *equilibrio homogéneo*⁽⁸⁾.

Un sistema heterogéneo es el que consta de dos o más regiones homogéneas. Hielo/agua y agua/tetracloruro de carbono son ambos sistemas heterogéneos. Las regiones homogéneas o fases se encuentran separadas unas de otras por superficies interfaciales o interfases en las cuales se producen cambios súbitos de las propiedades físicas e incluso químicas.

Cualquier equilibrio existente entre varias regiones físicamente diferenciadas o fases reciben el nombre de *equilibrio heterogéneo*^(B). El intercambio actual de materia entre fases resulta esencial, por lo que las fases no pueden encontrarse separadas por membranas impermeables o semipermeables. Si se tiene agua en equilibrio con su vapor se da un constante entrar y salir de moléculas en la fase líquida, por lo que el sistema se encuentra en *equilibrio dinámico*^(B).

Un sistema en equilibrio heterogéneo debe encontrarse en equilibrio térmico, mecánico y químico.

Equilibrio térmico^(B) se da cuando no hay flujo de calor desde una a otra parte del sistema. A partir de la teoría y/o la práctica se sabe que ambas partes del sistema se encuentran a la misma temperatura. Esto no se puede probar, pero es un hecho natural de tal importancia para la Termodinámica que se conoce como su *principio cero*. Para dos fases α y β se requiere que:

$$T_{\alpha} = T_{\beta}$$

Equilibrio mecánico^(B) existe cuando la presión es constante en todas las partes del sistema. Para las fases α y β deberá cumplirse entonces:

$$P_{\alpha} = P_{\beta}$$

La ecuación $P_{\alpha} = P_{\beta}$ se establece, a partir de la Termodinámica,

como criterio de equilibrio en sistemas cerrados a temperatura y composición constantes.

Equilibrio químico⁽⁸⁾ es el que se da en un sistema cuando la velocidad de cada reacción es igual a la velocidad de su reacción opuesta. Esto supone un intercambio dinámico y reversible de materia entre las distintas partes del sistema. El potencial químico de una especie en particular deberá ser el mismo en todos los lugares del sistema. En términos de energía libre de Gibbs, G , la condición de equilibrio viene dada por $(dG)_{T,P} = 0$. Supuesto que dos partes de un sistema contienen una sustancia que posee un potencial químico μ_α en una de las partes y μ_β en la otra, si en el equilibrio dn moles de dicha sustancia pasan de α a β , se debe cumplir que:

$$(dG)_{T,P} = -\mu_\alpha dn + \mu_\beta dn = 0$$

de la cual se deduce que:

$$\mu_\alpha = \mu_\beta$$

Entonces un estado de *equilibrio* existe cuando un sistema se encuentra en equilibrio térmico, mecánico y químico⁽⁸⁾. Tal estado de equilibrio se alcanza sin que importe el camino seguido por la transformación. Si se modifican las condiciones externas y posteriormente se les retorna a sus valores originales, se vuelve a dar el mismo estado de equilibrio inicial.

Se da un estado de *equilibrio metaestable*⁽⁸⁾ cuando el sistema se encuentra en equilibrio térmico, mecánico y químico, pero no en el estado más estable que pueda alcanzar. En este caso también el equilibrio puede alcanzarse por cualquier camino y un pequeño cambio en las condiciones externas lo modifica débilmente.

El agua líquida y su vapor se encuentran a -1°C en equilibrio metaestable, en condiciones denominadas de sobreenfriamiento. Si se reduce la presión, se evapora algo de líquido, y si se aumenta, condensa algo de vapor. El sistema permanece indefinidamente estable, siempre que no sea sometido a golpes o remoción. Se encuentra en un estado de equilibrio pero no en el más estable, ya que, si se añade un pequeño cristal de hielo, el agua solidificará y la temperatura pasará a los 0°C .

Un estado de *equilibrio aparente*⁽⁸⁾ es fácil de definir, pero resulta difícil de reconocer en la práctica. Se da cuando la aproximación a la posición de equilibrio es tan lenta que resulta indetectable. Así, una mezcla de oxígeno, hidrógeno y agua en un recipiente cerrado puede considerarse en equilibrio cuando los gases libres y disueltos se encuentren en equilibrio y el agua ejerza su presión de vapor correspondiente a la saturación (P_v). No obstante, como se sabe, existe tendencia del oxígeno y el hidrógeno a reaccionar y, en presencia de una chispa, dicha reacción se realiza con mucha rapidez. Sin embargo, y dentro de límites muy amplios, se pueden variar la presión y la temperatura del sistema y luego volverlas a sus valores iniciales sin que pueda detectarse cambio alguno en las proporciones de las sustancias presentes.

Sólo se puede discernir el tipo de equilibrio mediante el uso de datos experimentales.

En secciones posteriores los diferentes tipos de equilibrios serán representados esquemáticamente en diagramas termodinámicos, y se hará énfasis en el equilibrio líquido-vapor para una sustancia pura.

PRESION DE VAPOR Y EL FENOMENO CRITICO

2

CAPITULO

RESUMEN

En un sistema simple que contiene una sustancia pura, en estado sólido o líquido, las moléculas de dicha sustancia salen de su superficie espontáneamente a condición de que el sistema esté a temperatura constante. A nivel macroscópico se establece un equilibrio estático, es decir, tanto la fase condensada como la fase vapor permanecen sin movimiento; pero en realidad para que se dé el equilibrio, debe suceder que exista la transición de moléculas de una fase a otra. A la fuerza ejercida por los choques de las moléculas por unidad de área, contra la superficie del sistema se le denomina presión de vapor.

En un sistema establecido como el anteriormente descrito, en el que coexisten en equilibrio dos fases de una sustancia pura, queda especificado termodinámicamente, al fijar una *variable intensiva* de acuerdo con la regla de las fases ($L = C - F + 2$), es decir, posee un grado de libertad y por lo tanto a una temperatura dada le corresponde un valor único de presión de vapor, ó viceversa.

La curva de presión de vapor del líquido culmina en el punto denominado "*punto crítico*" (P.C.). El concepto de un estado crítico en el equilibrio líquido vapor data desde 1783, cuando James Watt especuló que las densidades del agua líquida y su vapor llegarían a ser iguales a una temperatura muy alta, así del resultado de una serie de estudios y conceptos, el punto crítico queda definido como aquel punto único donde el menisco que divide a las fases líquido-vapor desaparece, dando lugar a una sola fase *homogénea*.

Para la correlación de la presión de vapor se emplea una ecuación propuesta por Wagner (1973) versión 2.5,5; seleccionada de una serie de ecuaciones para dicho propósito, por su alcance y alta exactitud en la representación de datos de presión de vapor.

2.1 PRESION DE VAPOR

La regla de las fases fué deducida por primera vez en 1876, por J.W. Gibbs⁽⁶⁾. Se suele escribir como una ecuación sencilla:

$$F + L = C + 2 \quad (2.1.1)$$

donde F es el número de fases, L el número de grados de libertad, también denominados "libertades" y C el número de componentes; todo ésto aplica para un sistema que se encuentra en un estado de equilibrio.

Es claro que para un sistema de un componente la presión y la temperatura son las únicas *variables intensivas*⁽⁶⁾. Para un sistema en el que una fase contiene dos componentes hay una variable más, que es la razón entre las cantidades de los dos componentes en dicha fase. Si una fase contiene tres componentes, deberán conocerse las razones de dos de ellos antes de poder fijar la cantidad del tercero. En general, si hay C componentes en una fase, habrá $(C-1)$ variables de composición. Si el sistema consta de F fases, habrá en total $F(C-1)$ de dichas variables. La presión y la temperatura deberán ser las mismas en todo el sistema, por lo que el número total de variables será:

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

Cuando se consideran las condiciones termodinámicas de equilibrio es posible escribir ecuaciones que se puedan aplicar a las variables y según las que unas de éstas, dependen de las otras. Ya se ha establecido que cuando existe el equilibrio, el potencial químico de un componente debe ser el mismo el cualquier parte del sistema. Para un componente que se encuentre en dos

fases α y β se deberá cumplir que $\mu_\alpha = \mu_\beta$ y si se encuentra en tres fases α , β y γ por las condiciones de equilibrio establecidas se darán dos ecuaciones $\mu_\alpha = \mu_\beta$ y $\mu_\alpha = \mu_\gamma$. En general, para F fases y un componente, se podrán escribir $(F-1)$ ecuaciones. Para C componentes el número de ecuaciones será:

$$C(F-1)$$

Y en general:

$$(\text{núm. total variables}) - (\text{núm. ecuaciones}) = (\text{núm. variables independientes})$$

Con las tres ecuaciones descritas arriba y definiendo a L como grados de libertad se obtiene:

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

que ordenada queda como la ecuación que determina grados de libertad (2.1.1)⁽⁸⁾.

Como ejemplo, la obtención de $L = 0$ resulta ahora más evidente. En este caso existen ecuaciones suficientes para resolver satisfactoriamente todas las variables que son independientes, siendo el sistema completamente definido y, por tanto, invariante.

La regla de las fases sólo atañe a las variables intensivas⁽⁸⁾ de un sistema, las cuales son independientes de la masa o el tamaño del sistema. Ejemplos de algunas variables de este tipo: refracción, entropía molar, etc.

Así la presión de vapor de un líquido puro es una función sólo de la temperatura, porque para un sistema de un componente y dos fases se tiene sólo un grado de libertad.

Si el vapor es comprimido isotérmicamente a una temperatura dada, por debajo de la crítica, la presión se incrementará hasta que la primer gota de líquido se haya formado, esta presión y el volumen de las fases definen el punto de rocío para tal temperatura (cfr. Figura 2.1), la presión permanece constante (P_T) hasta que la última porción de vapor desaparece, es decir, se ha alcanzado el punto de burbuja y es entonces cuando la presión se incrementa rápidamente sólo en la fase líquida. El volumen del vapor y el líquido entre los puntos de burbuja y rocío (zona de equilibrio líquido-vapor) son volúmenes ortobáricos. La ausencia de un cambio de presión entre estos puntos es una prueba sensitiva de pureza y es usada para demostrar que no existe aire disuelto en el líquido o cualquier otra impureza.

El proceso de condensación descrito arriba es para un fluido el cual siempre está en equilibrio. A veces es posible comprimir un vapor a presiones más grandes que la correspondiente a la presión de equilibrio (P_T) en condiciones de saturación, sin producir inmediatamente condensación, esto se debe a que la fase líquida se forma fácilmente sólo en presencia de choques nucleares por medio de los cuales, las gotas de líquido pueden formarse y crecer. Tal nuclearidad se asemeja como la presencia de partículas extrañas parecidas a polvo, así que la claridad del vapor se hace más fácil en condiciones de no equilibrio nombrándose *equilibrio aparente*, estas condiciones usualmente se describen como subenfriadas si son producidas por enfriamiento a presión constante del vapor el cual está cerca de su curva de saturación. Es similarmente posible, pero aún menos práctico, que el líquido se sobreexpanda por sobrecalentamiento. Esto resulta posible al confinar el líquido en un capilar, generando con esto la expansión dentro de la región de la presión negativa sin evaporización del líquido.

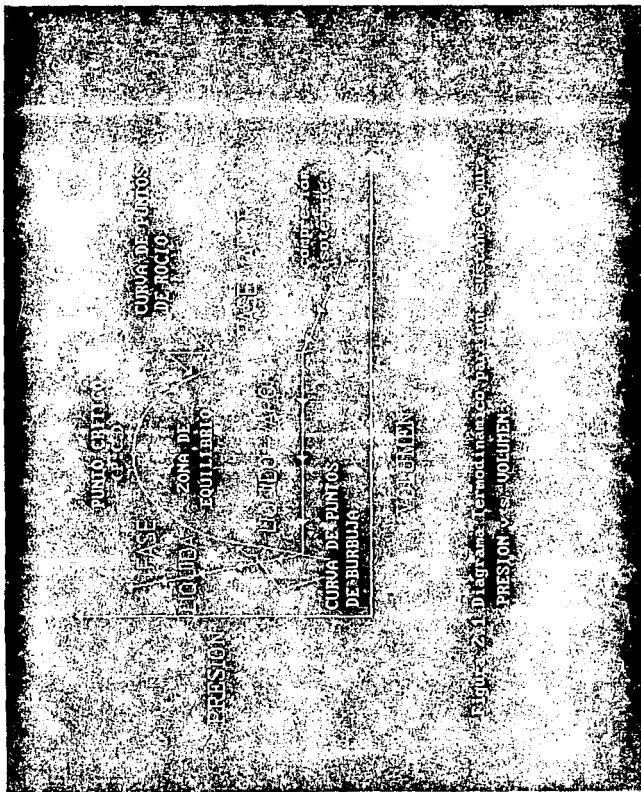
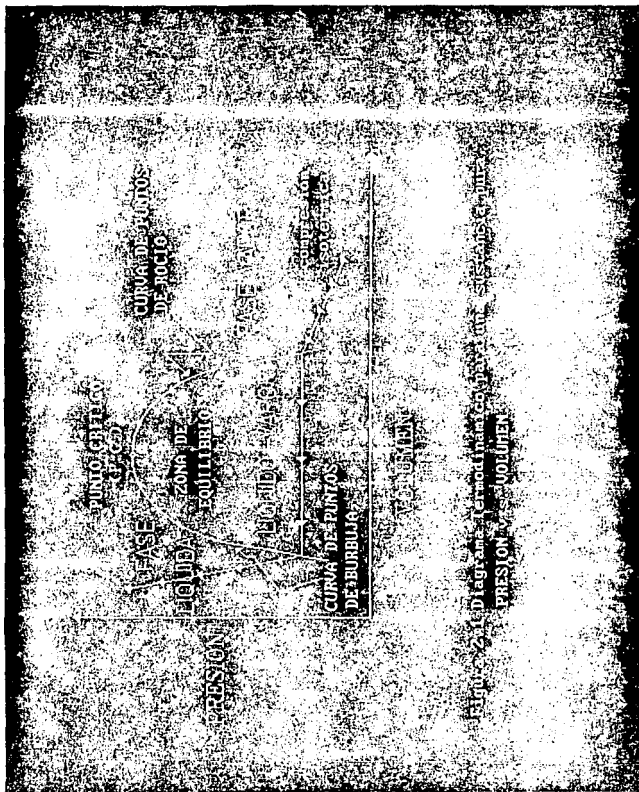


Figura 2.1 Diagrama Termodinámico de Presión vs. Volumen



Esto se explica mejor por la aplicación de tensión sobre el líquido, es decir, por el espin del capilar en una centrifuga. De esta manera las presiones negativas de -270 bar se han alcanzado en agua y -310 bar en cloroformo⁽¹¹⁾. De otros métodos para la sobreexpansión de líquidos las presiones negativas resultan pequeñas y de poca reproducibilidad.

Todo esto se ha mencionado con la finalidad de dar a entender con ejemplos específicos que el establecimiento de cualquier tipo de equilibrio resulta a veces difícil y equivoco.

En la práctica lo que se suele hacer para definir condiciones de equilibrio, es alterar las condiciones de estabilidad alcanzadas y después de cierto tiempo intentar regresar a las mismas, se establece que una vez que esto siempre sucede, el régimen alcanzado estará en condiciones de equilibrio estable.

La variación con la temperatura de la presión de vapor generalmente se representa como el logaritmo de la presión contra el recíproco de la temperatura absoluta y puede ser representada por la ecuación:

$$\log_{10}(P_v) = a - b/T \quad (2.1.2)$$

Es bien sabido que cuando se grafica el \log_{10} contra $1/T$ una línea recta se obtiene, y una interpolación lineal es la manera más simple sobre el ajuste de valores de presión de vapor.

Como ejemplo se utilizan los datos experimentales del Benceno⁽¹²⁾ para la representación gráfica mostrada en la Figura (2.2).

La ecuación (2.1.2) es muy utilizada, pero ésta no puede reproducir medidas de alta exactitud, y sólo sobre pequeños

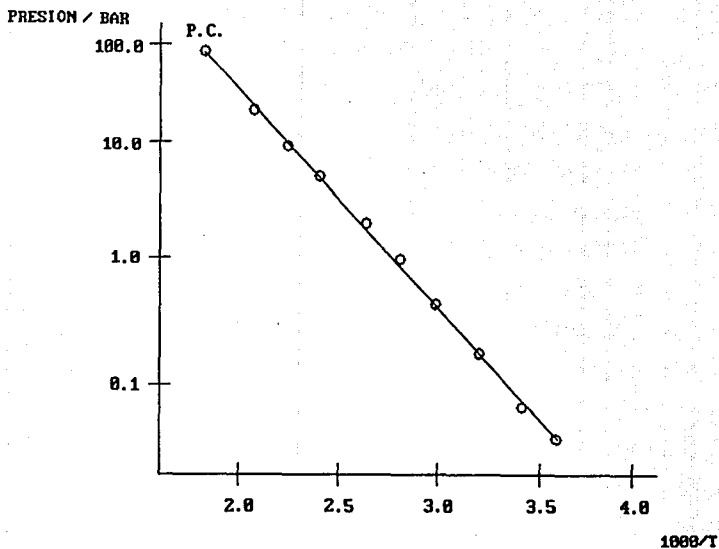


Figura 2.2 El logaritmo de la presión de vapor del BENCENO contra el recíproco de la temperatura absoluta. El punto P.C. es el punto crítico. La línea tiene la ecuación de ajuste: $\log_{10}(P/\text{bar}) = 4.6757 - 1668/T$.

Intervalos de temperatura funciona. La exactitud puede mejorar por la adición de parámetros en la ecuación (2.1.2) como por ejemplo en la ecuación de Antoine⁽¹³⁾:

$$\log_{10} P_{\tau} = a - b/(T+c) \quad (2.1.3)$$

en donde c es un término que está expresado en unidades de temperatura.

Forzlati, Norris y Rossini⁽¹⁴⁾ han usado la ecuación (2.1.3) para representar la exactitud de sus medidas de presiones de vapor de hidrocarburos. Muchas otras variaciones sobre la ecuación (2.1.1) se han propuesto, por ejemplo, la adición de términos tales como $(1/T^2)$ y/o $\ln(T/K)$, ésto es el resultado de un amplio estudio realizado por Ambrose⁽¹⁵⁾.

Todavía aún más complicada la ecuación (2.1.2) se puede derivar a una ecuación en la que el primer término quede como $(d^2(P_{\tau})/dT^2)$, la cual es más confiable y adecuada en los puntos críticos, en ésta (P_{τ}) no puede ser sólo una función analítica de T.

Sobre la pendiente de la curva de presión de vapor es importante el coeficiente térmico de presión (γ_{τ}) , el cual es proporcional a la entalpía de vaporización. Esto se determina fácilmente si una ecuación de la forma como la (2.1.3) o una de sus más modernas variaciones, se construye por puntos experimentales y se suplementa con una gráfica de desviación. La relación de esta pendiente con la entalpía puede ser derivada por el siguiente argumento: La presión y temperatura de un sistema de dos fases cambian de P y T a $P+\delta P$ y $T+\delta T$ ya sea que la fase líquida o vapor desaparezca. Las condiciones para la preservación del equilibrio son:

$$\mu^l(P, T) = \mu^v(P, T) \quad (2.1.4)$$

$$\mu^l(P+\delta P, T+\delta T) = \mu^v(P+\delta P, T+\delta T) \quad (2.1.5)$$

El potencial químico es igual a la energía libre molar de Gibbs para un sistema de un componente, y así, para las ecuaciones:

$$(\delta H/\delta T)_S = (\delta G/\delta P)_T = -V \quad (2.1.6)$$

$$(\delta A/\delta T)_V = (\delta G/\delta T)_P = -S \quad (2.1.7)$$

se tiene:

$$(\delta P/\delta T)_T = \tau_T = \frac{S^v - S^l}{V^v - V^l} \quad (2.1.8)$$

La diferencia ($S^v - S^l$), se denota como ΔS y es igual a $\Delta H/T$, para dar así la ecuación de Clapeyron:

$$(\delta P/\delta T)_T = \Delta S/\Delta V = \Delta H/T\Delta V \quad (2.1.9)$$

Esta ecuación es confiable y se aplica a líquidos, vapores y sólidos y además para fases sólido-sólido. Sin embargo para el equilibrio líquido-vapor, la diferencial de volumen toma una forma particular a bajas presiones, a condiciones límite V^v difiere en su valor para un gas perfecto por una cantidad relativamente pequeña y V^l se aproxima a un valor constante y despreciable. De esta forma y utilizando la ecuación del gas perfecto se tiene:

$$(\delta P/\delta T)_T = (P \Delta H)/(RT^2) \quad (2.1.10)$$

ó

$$(\delta \ln P/\delta (1/T))_T = \Delta H/R \quad (2.1.11)$$

Esta aproximación que se denomina ecuación de Clausius Clapeyron ha sido usada para calcular calores latentes, para las curvas de presión de vapor, pero su uso es riesgoso sin las consideraciones, precauciones y validez de las suposiciones necesarias para la deducción de la ecuación exacta (2.1.9).

Considérese por ejemplo, la curva de presión de vapor del benceno, en el punto normal de ebullición, la pendiente se calcula y es igual a 23.41 mmHg/K, las unidades de presión de vapor mmHg, se pueden redefinir como 133.322 N/m^2 , entonces:

$$(\delta P/\delta T)_T = 1.01026 \text{ J/cm}^3 = \Delta H/T \Delta V$$

Se considerará a R (constante de los gases) de 8.34 J/(mol K) y el término anterior se substituyen en la ecuación (2.1.11), obteniéndose:

$$\Delta H = 31,960 \text{ J/mol}$$

Sin embargo, una mejor estimación de ΔH puede obtenerse por la corrección del volumen del vapor por la ecuación de estado virial de segundo orden, la cual se define como:

$$V^V = (RT/P) + B \quad (2.1.12)$$

El segundo coeficiente virial del benceno⁽¹⁶⁾ a 80°C es aproximadamente $-960 \text{ cm}^3/\text{mol}$ y el volumen molar del líquido² es $96 \text{ cm}^3/\text{mol}$.

La diferencia del volumen corregido del vapor menos el del líquido y utilizando (2.1.12) para tal corrección, da:

$$\Delta H = 30,800 \text{ J/mol}$$

La diferencia entre las dos entalpías calculadas se debe enteramente, a la consideración de que el vapor se comporta como un gas ideal, en la derivación de la ecuación (2.1.10). La medida de la entalpía⁽¹⁷⁾ es:

$$\Delta H = 30,780 \text{ J/mol}$$

Con lo cual se concuerda que la diferencia obtenida de ΔH por la ecuación (2.1.9), se debe a los errores experimentales considerados ahora en $(\delta P/\delta T)_\tau$ y B. La desviación de un vapor saturado de las leyes del gas ideal aumenta, con el incremento de la temperatura y presión de vapor.

La ecuación (2.1.11) se puede integrar para dar la ecuación empírica de presión de vapor (2.1.2), si se asume que la entalpía de vaporización es independiente de la temperatura, lo cual nunca es exactamente correcto, por lo que también la ecuación (2.1.2) no es válida a altas presiones de vapor. De hecho esta simple ecuación se aplica muy bien sobre todo el intervalo de la fase líquida, lo que significa que tanto ΔH como ΔV cambian con la temperatura, de tal manera que fortuitamente la pendiente $(\delta \ln P / \delta (1/T))_\tau$, permanece constante.

Tanto ΔH como ΔV desaparecen en el punto crítico pero su relación se mantiene finita. El cambio de ΔH con respecto a la temperatura se da por:

$$\begin{aligned} (\delta(\Delta H) / \delta T)_\tau &= (\delta(T\Delta S) / \delta T)_\tau = \gamma_\tau (\Delta V + T(\delta\Delta V/\delta T)_\tau) + \\ &+ \Delta V(\delta^2 P/\delta T^2) \end{aligned} \quad (2.1.13)$$

$$= \Delta C_{\tau} + \Delta S = \Delta C_{\tau} + \gamma_{\tau} \Delta V \quad (2.1.14)$$

$$= \Delta C_p + \gamma_{\tau} \Delta((\delta H/\delta P)_{\tau}) = \Delta C_p + \gamma_{\tau} \Delta(V-P(\delta V/\delta T)_p) \quad (2.1.15)$$

El primer par de ecuaciones (2.1.14) son poco utilizadas porque el C_{τ} del vapor no es experimentalmente accesible; pero el segundo par (2.1.15) se reduce a una ecuación muy simple:

$$(\delta(\Delta H)/\delta T)_{\tau} = \Delta C_p \quad (2.1.16)$$

utilizada a bajas temperaturas donde γ_{τ} es despreciable.

El coeficiente γ_{τ} en estas ecuaciones es la diferencia entre los coeficientes isotérmicos de Joule Thomson $(\delta H/\delta P)_{\tau}$, para las fases líquida y vapor. Este coeficiente no es cero y es negativo en un gas real, es decir, en el límite en el cual la densidad es cero, y no es cero y positivo en un líquido a bajas temperaturas. Es cero para el líquido a la temperatura, en la cual la inversión de la curva isotérmica corta la curva de presión de vapor. Esta temperatura, para la cual el coeficiente térmico (α_p) es igual a $(1/t)$, está cerca de la crítica.

El punto normal de ebullición de un líquido es la temperatura a la cual la presión de vapor es una atmósfera. Esto no difiere de como se mida la temperatura a la cual el líquido ebulle libremente hacia el aire seco, a una presión de una atmósfera. El proceso de ebullición expulsa al disolvente hacia el aire del sistema, así que el equilibrio se presenta entre el líquido puro y el vapor. Al respecto el punto de ebullición difiere del punto de fusión, ya que este último se ve afectado por la presencia de aire disuelto en la fase líquida.

La entropía molar de vaporización de un líquido en el punto normal de ebullición, usualmente está entre $9R$ y $14R$, en donde R es la constante universal de los gases, esto es válido sólo en un pequeño intervalo. El intervalo de entropías, es aún menor para fluidos orgánicos, en los cuales su punto de ebullición está entre 30 y 150°C . Esta consistencia se involucra en la *regla de Trouton*⁽¹⁸⁾, la cual no es más que el estado de la entropía molar de vaporización de un líquido en su punto normal de ebullición; ésto se conoce mejor como la constante de Trouton y que está alrededor de $10-11R$.

La Tabla 2.1 muestra las constantes de *Trouton* de algunos líquidos⁽¹²⁾. El Hidrógeno y el Helio han sido excluidos de esta Tabla debido a las muchas correcciones que se tienen que hacer en su química cuántica, así como también se excluyeron de ésta Tabla compuestos que se dimerizan (por ejemplo el óxido nítrico), la generalización más usual que se puede hacer de la Tabla 2.1 es que las constantes de *Trouton* incrementan su valor al aumentar las fuerzas intermoleculares, esto se aplica a las observaciones hechas por Barclay y Butler⁽¹⁸⁾ sobre las constantes de *Trouton* de sustancias químicas similares, tales constantes aumentan para dichas sustancias al incrementar la temperatura normal de ebullición. La generalización se aplica para un amplio intervalo de sustancias, como por ejemplo las citadas en la Tabla 2.1 son líquidos polares y no-polares, para los compuestos no-polares se observa que la distribución está comprendida en el intervalo de 8.5 a $11R$ y para los compuestos polares es de 10 a $11R$, este último intervalo comprueba lo que ya se había dicho en el párrafo anterior.

Tabla 2.1 Entropías de vaporización a temperatura normal de ebullición, dividida por R.

Ar	9.0	c-C6H12	10.2
Kr	9.1	C6H6	10.5
Xe	9.2	HCl	10.3
Rn	9.0	HBr	10.3
N2	8.7	H2S	10.6
O2	9.1	SO2	11.4
Cl2	10.3	CH3Cl	10.4
CO	8.9	CHCl3	10.6
N2O	10.8	(CH3)2(O)	10.4
CH4	8.8	NH3	11.7
C2H6	9.6	H2O	13.1
n-C4H10	9.9	CH3(OH)	12.6
i-C4H10	9.8	C2H5(OH)	13.2
n-C7H16	10.3		

(constantes de TROUTON)

2.2. ESTADO CRITICO DE UNA SUSTANCIA PURA

Generalmente el comportamiento presión-volumen-temperatura para las fases líquida y vapor de un sistema de un componente se representa sobre un diagrama tridimensional como el de la Figura 2.3. Esta Figura muestra esquemáticamente las superficies presión-temperatura, P-T; presión-volumen, P-V; y temperatura-volumen, T-V; que representan estados de equilibrio de vapor y líquido saturado para una sustancia pura.

La curva ADCEB en la Figura 2.3 es llamada la curva de coexistencia del sistema, ya que la región limitada por ésta, define las condiciones bajo las cuales las fases líquida y vapor coexisten en equilibrio. El punto C sobre las curvas en las diversas proyecciones mostradas, representa el punto crítico del sistema.

Por cuestiones prácticas es común que el comportamiento PVT de sustancias puras se represente por separado sobre los planos bidimensionales generales P-T, P-V o T-V.

Si la proyección P-T de la Figura 2.3 se representa sobre un plano bidimensional y se complementa, se obtendrá una proyección similar a la mostrada en la Figura 2.4A. Esta Figura muestra esquemáticamente el equilibrio de fases para una sustancia pura. Las fases sólida [S] (no mostrada en el diagrama de la Figura 2.3), líquida [L], y gaseosa [G] son estables en cada una de las regiones indicadas. Las curvas continuas sobre el diagrama, representan fronteras de fase, a lo largo de las curvas se dan los equilibrios S-L, L-G, Y S-G. Las fases S, L y G coexisten en equilibrio en el punto triple T del sistema.

La curva de presión de vapor (L-G) termina en el punto crítico gas-líquido (indicado por las coordenadas P_c y T_c). Más allá de este punto; i.e., a $P > P_c$ y $T > T_c$, no hay equilibrio entre

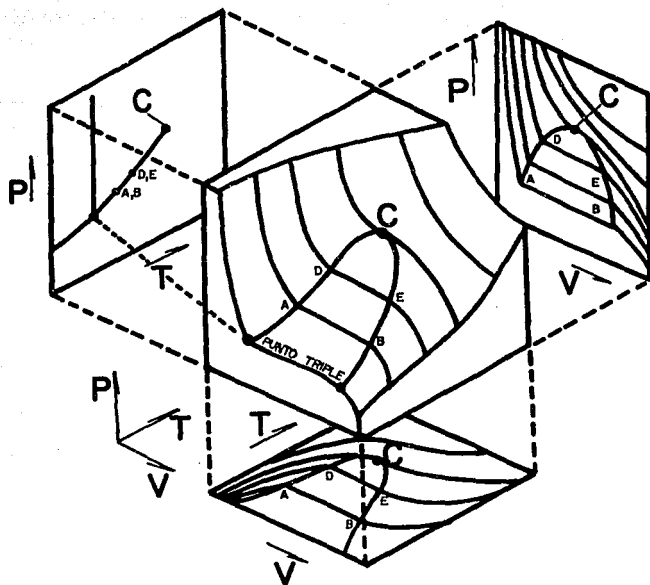


FIGURA 2.3

REPRESENTACION ESQUEMATICA DEL COMPORTAMIENTO PVT DE LAS FASES LIQUIDA Y VAPOR DE UNA SUSTANCIA PURA. C REPRESENTA EL PUNTO CRITICO

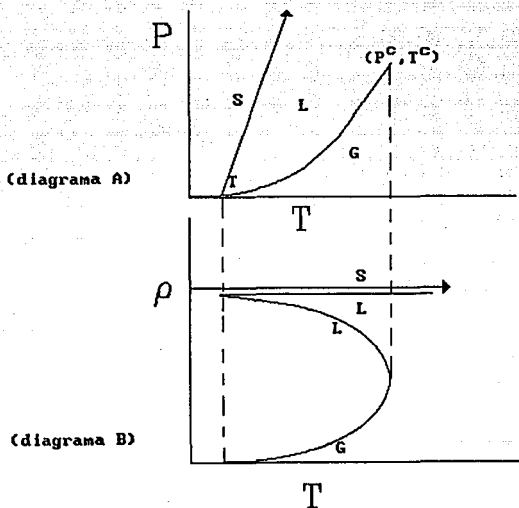


Figura 2.4 Diagrama que muestra el comportamiento de fase: (A) P - T y (B) ρ - T de una sustancia pura.

el gas y el líquido, y se dice que la fase homogénea que persiste en esta región, pertenece a la *Región Supercrítica*⁽¹⁹⁾. La temperatura y la presión crítica son así, la temperatura y la presión más altas a las cuales las fases líquida y vapor pueden coexistir en equilibrio.

Las densidades ($\rho=1/V$) de las fases S, L y G, se muestran graficadas como función de la temperatura en la Figura 2.4B. Se aprecia que la densidad de la fase gaseosa aumenta (por lo que su volumen molar debe disminuir) a medida que la temperatura crece; hasta que en el punto crítico gas-líquido, las densidades de las dos fases que coexisten (L y G) se hacen idénticas. No obstante, las fases líquida y sólida nunca alcanzan una densidad común, aún a temperaturas y presiones elevadas; debido a que el equilibrio S-L no tiene un punto crítico.

Si se considera el comportamiento de una sustancia pura en términos de las isotermas de un plano P-V como el mostrado en la Figura 2.5, se observa que, a temperaturas suficientemente altas (por ejemplo, a T_1), cada isoterma representa una curva continua. No obstante, a temperaturas más bajas (por ejemplo a T_2 y a T_3), las isotermas constan de tres secciones, la primera sección de la curva (en el extremo izquierdo del diagrama) a altas presiones, corresponde a un estado líquido; en tanto que en la región de presiones bajas (la parte derecha del diagrama), la porción de la isoterma representa un estado gaseoso. Estas dos curvas se unen por una línea horizontal, que indica la presencia simultánea de las fases líquida y vapor.

La isoterma crítica T_c representa la transición entre los dos tipos de isotermas. En la isoterma T_c , el segmento horizontal se reduce a un punto de inflexión C. Este, es el punto crítico del sistema. Así, el punto crítico de un sistema de un componente, representa un punto de inflexión con una tangente horizontal a la isoterma crítica, y puede representarse⁽²⁰⁾ por:

$$\left(\frac{\delta P}{\delta V} \right)_{T_c} = 0 \quad (2.2.1)$$

$$\left(\frac{\delta^2 P}{\delta V^2} \right)_{T_c} = 0 \quad (2.2.2)$$

$$\left(\frac{\delta^3 P}{\delta V^3} \right)_{T_c} < 0 \quad (2.2.3)$$

donde T_c indica la temperatura crítica. La tercera condición (desigualdad (2.2.3)), indica que el punto crítico representa un estado mecánicamente estable⁽²¹⁾.

En el esquema de la Figura 2.5, la curva LL'C indica los volúmenes molares de la fase líquida, en equilibrio con el vapor a diversas temperaturas, como una función de la presión. De manera similar, la curva VV'C muestra los volúmenes molares de la fase gaseosa, en equilibrio con el líquido a diversas temperaturas, como una función de la presión. La curva LL'CV'V es la curva de saturación igual a la curva ADCEB de la Figura 2.3.

La existencia de un punto crítico permite pasar de un estado de agregación a otro, sin que se aprecie la aparición de una nueva fase. Por ejemplo, considérese el diagrama mostrado en la Figura 2.6. Cuando un gas en el punto A se calienta a volumen constante hasta una temperatura T_1 (mayor que la temperatura crítica), por ejemplo, hasta alcanzar el punto B, y entonces el sistema se comprime a la temperatura constante T_1 hasta alcanzar las condiciones que definen al punto B'; y finalmente la temperatura se reduce a volumen constante hasta alcanzar el punto D, el resultado final del proceso será el paso de una forma continua del estado gaseoso (punto A) a una forma continua del estado líquido (punto D) sin observar la aparición o desaparición de alguna nueva fase. Esta continuidad de estados indica la existencia de un

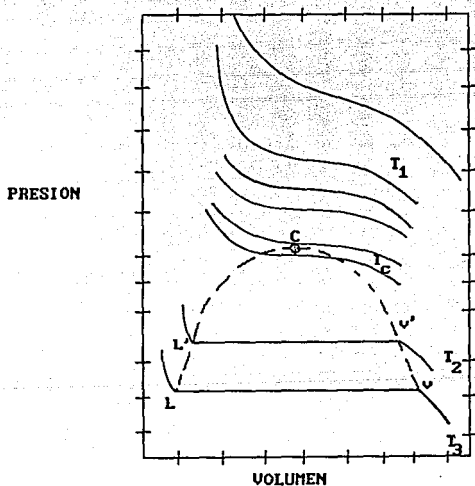


Figura 2.5 Diagrama isotérmico presión-volumen para una sustancia pura. $T_1 > T_2 > T_3$.

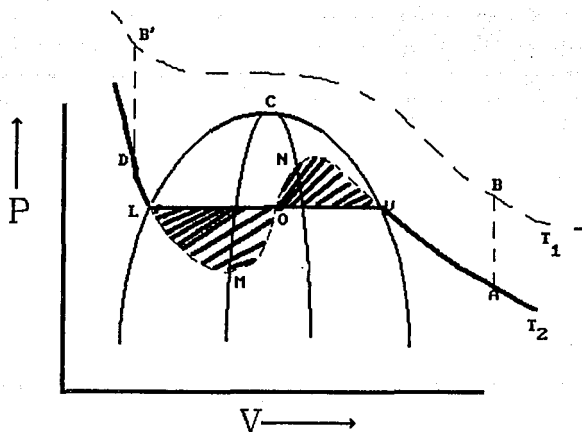


Figura 2.6 Diagrama P-V que muestra la continuidad de estados, como consecuencia de la existencia de un punto crítico en una sustancia líquida pura. $T_1 > T_2$

estado critico, el cual fué observado originalmente por James Thomson, quien sugirió que los segmentos LM y NV de la isoterma a T_2 , correspondían realmente a dos partes de una sola curva continua, similar a la curva LMONV.

Una ecuación de estado como la de van der Waals, describe este tipo de comportamiento para las isothermas en la región de dos fases.

Las condiciones de equilibrio descritas por el diagrama de la Figura 2.3, no son siempre alcanzadas experimentalmente; por ejemplo, cuando un vapor se comprime, puede ocurrir un estado de supersaturación, en el cual una fase vapor homogénea se mantiene, aún y cuando el diagrama indique que una parte de la fase debe estar condensada (de tal manera que una fase líquida y vapor coexisten en equilibrio). Esta supersaturación representa un estado metaestable del sistema del que ya se ha hablado con anterioridad, el cual puede mantenerse por un periodo de tiempo considerable.

Otro tipo de estado metaestable, se puede generar debido a una sobreexpansión del líquido; por ejemplo, supóngase que un líquido homogéneo está contenido en un cilindro a alta presión; si la presión disminuye de tal manera que el líquido pueda expandirse, se espera que una fase vapor se forme cuando la presión sea menor que la de saturación. No obstante, la fase líquida puede mantenerse sin que la fase vapor aparezca, aún cuando se cumpla esta condición.

Los estados metaestable antes mencionados, pueden estar descritos considerando las isothermas de un plano P-V como el de la Figura 2.6. A la temperatura T_2 , el segmento LV de la isoterma representa el comportamiento P-V real, del equilibrio líquido-vapor de la sustancia. Para una ecuación de estado como la de van der Waals, el comportamiento líquido-vapor de las

isotermas, a temperaturas menores que la critica, no se caracteriza por una línea horizontal como LV; si no que está representado por una curva similar a LMNV. Es posible interpretar las porciones LM y NV de esta curva, en términos de las condiciones de estabilidad experimentalmente observadas. Así el segmento NV de la isoterma (a T_2), representa un vapor saturado, el cual puede existir, pero es metaestable y desaparece espontáneamente si se induce la condensación dentro del sistema. El segmento LM por otra parte, corresponde a un líquido sobreexpandido, el cual es también metaestable. Los estados comprendidos entre M y N representan estados inestables, y por lo tanto no se observan en la práctica. De esta forma, los puntos M y N representan puntos límite entre los estados metaestables e inestables del sistema. Por tanto, si se trazan las curvas para una serie de puntos similares a M y N, para un conjunto de isotermas dadas (a temperaturas menores que la critica), se obtendrán curvas similares a las curvas aC y bC de la Figura 2.7. Estas curvas, junto con la curva de saturación LCV delimitan las áreas correspondientes a los estados estables, metaestables e inestables del sistema.

Una interpretación más completa de los diversos segmentos de la curva LMNV de las Figuras 2.6 y 2.7, se pueden obtener, a partir de los argumentos termodinámicos siguientes:

Considérese la variación isotérmica de la energía de Helmholtz ($A = U - TS$) con el volumen, para un sistema hipotético como el mostrado en la Figura 2.8, ésto es una consecuencia directa de la segunda ley de la termodinámica, que un estado estable, sea aquel que tiene un valor mínimo de A , con respecto a las variaciones a temperatura y volumen constantes. Considérese una cantidad de sustancia en el estado representado por el punto a, es posible alterar el estado del sistema comprimiendo una

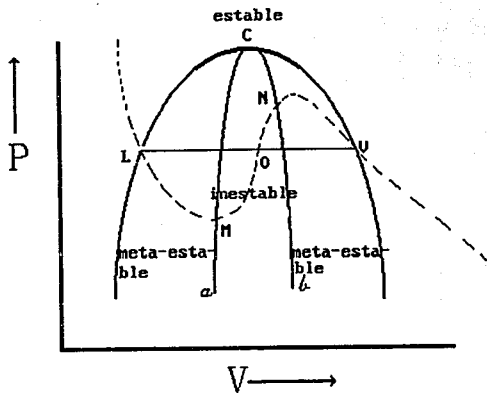


Figura 2.7 Estados estables, metaestables e inestables en la vaporización de una sustancia pura.

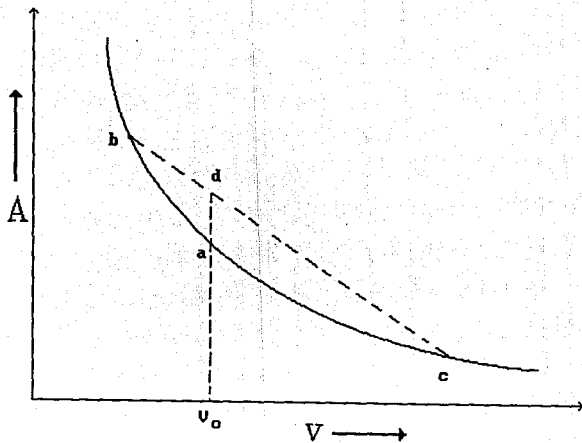


Figura 2.8 Variación isotérmica de la Energía Libre de Helmholtz con el volumen para un sistema hipotéticamente estable.

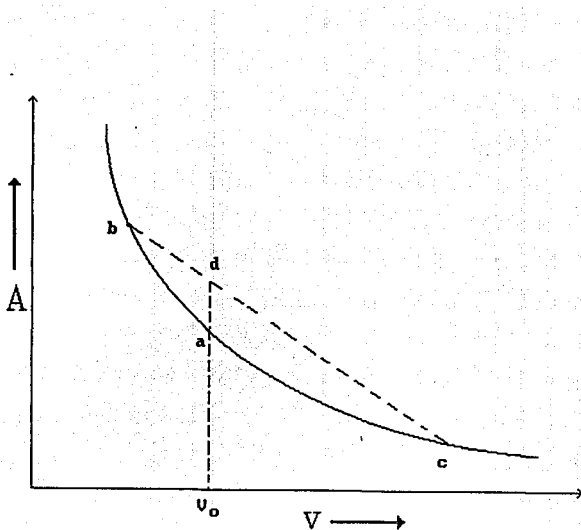


Figura 2.8 Variación isotérmica de la Energía Libre de Helmholtz con el volumen para un sistema hipotéticamente estable.

porción de éste al estado b y expandiendo el resto al estado c; realizando este proceso de una forma tal que el volumen total permanezca constante. Después de completar el proceso, el valor de A correspondiente al nuevo estado del sistema estará representado por el punto d. Por consiguiente, si la curva es cóncava hacia arriba, el nuevo estado del sistema tendrá una energía libre más grande, y será inestable. Por el contrario si la curva es cóncava hacia abajo, el nuevo estado del sistema tendrá una energía libre menor, y será más estable que el estado original. En este último caso, el sistema sufrirá variaciones, de manera tal que la energía libre de Helmholtz será tan baja como sea posible.

Puesto que la curva en la Figura 2.8 es cóncava hacia arriba, ésta representa una serie de estados estables; entonces, se cumple la siguiente condición⁽²²⁾ :

$$\left(\delta^2 A / \delta v^2 \right)_T \geq 0 \quad (2.2.4)$$

la cual representa una serie de estados estables.

Debido a la relación entre la energía libre de Helmholtz y la presión:

$$\left(\delta A / \delta v \right)_T = -P \quad (2.2.5)$$

se deduce que una serie de estados estables podrán existir sólo si:

$$\left(\delta P / \delta v \right)_T \leq 0 \quad (2.2.6)$$

Esta es la condición de estabilidad mecánica. A menos que esta condición se satisfaga, el sistema será inestable con respecto a fluctuaciones infinitesimales de densidad.

La ecuación de la curva es $y = x^2 + 2x + 1$.
La ecuación de la línea es $y = 2x + 1$.
El punto de intersección es $(-1, -1)$.

El punto de intersección es $(-1, -1)$.

El punto de intersección es $(-1, -1)$.

Se demuestra que la línea es tangente a la curva en el punto $(-1, -1)$.
La tangente a la curva en el punto $(-1, -1)$ es la línea $y = 2x + 1$.
Las curvas se tocan en el punto $(-1, -1)$ y no se cruzan.
El punto de tangencia es $(-1, -1)$.

Considera ahora independientemente la curva (XXX) de la Figura 10 y los puntos L, M, O, N y P de esta curva, correspondientes a los puntos L, M, O, N y P de la curva continua de la Figura 10A. Las porciones LM y MN, las cuales tienen una pendiente negativa, satisfacen la ecuación (1), y por lo tanto representan miembros del sistema que son estables con respecto a pequeñas fluctuaciones de densidad. No obstante, estas porciones de la curva se localizan dentro de la curva de coexistencia, y por lo tanto representan un cambio de fase, el cual involucra fluctuaciones (fluctuaciones

La variación de la energía libre de Helmholtz a lo largo de la curva LMONV (de la Figura 2.7), se ilustra en la Figura 2.9. De acuerdo con la ecuación (2.2.5), el valor negativo de la pendiente de la curva, en cualquier punto, es la presión correspondiente a este punto. Ya que:

$$G = A + PV \quad (2.2.7)$$

entonces, a partir de la ecuación (2.2.5), se deduce que:

$$G = A - V(\delta A / \delta V)_T \quad (2.2.8)$$

Se desprende de aquí, que la intersección con el eje vertical, de la tangente a la curva continua de la Figura 2.9, en cualquier punto, es la energía libre de Gibbs del punto correspondiente. Puesto que las fases líquida y vapor en equilibrio están a la misma presión y tienen el mismo valor de G , se deduce que, las tangentes a la curva, en los puntos que representan a las fases líquida y vapor en equilibrio son paralelas y tienen una intersección común. Esto se ilustra en la Figura 2.9, mediante la línea punteada que pasa a través de los puntos L y V.

Considérese ahora nuevamente la curva LMONV, de la Figura 2.6 (los puntos L, M, O, N y V de esta curva, corresponden a los puntos L, M, O, N y V de la curva continua de la Figura 2.9). Las porciones LM y NV, las cuales tienen una pendiente negativa, satisfacen la ecuación (2.2.6), y por lo tanto representan estados del sistema que son estables con respecto a pequeñas fluctuaciones de densidad. No obstante, estas porciones de la curva se localizan dentro de la curva de coexistencia, y por tanto representan un cambio de fase, el cual involucra fluctuaciones finitas de

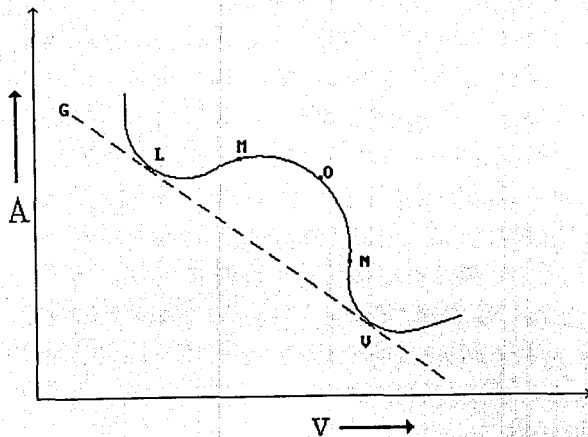


Figura 2.9 Variación isotérmica de la Energía Libre de Helmholtz como función del volumen a temperatura constante.

densidad. Así, los puntos comprendidos entre LM y NV, representan los estados metaestables de sobreexpansión y supersaturación respectivamente. El segmento MON de la isoterma, no cumple los requerimientos de la ecuación (2.2.6), y por lo tanto, los estados descritos por esta porción de la curva corresponden a los estados inestables del sistema.

2.3. CORRELACION Y ESTIMACION DE LA PRESION DE VAPOR (ECUACION DE AJUSTE)

En 1973 Wagner publicó un método para ajustar ecuaciones que relacionan a la presión de vapor con la temperatura, en las cuales los términos de las ecuaciones así como los coeficientes son variables, es decir, una gran cantidad de los términos está disponible en un programa de computadora y los más significativos son seleccionados de acuerdo con criterios estadísticos. Debido a una adecuada selección del conjunto inicial de términos y de la forma de la variable que representa a la temperatura Wagner propuso unas ecuaciones, las cuales se encuentran entre las mejores para representar presiones de vapor en un intervalo muy amplio con una mayor confiabilidad que muchas otras ecuaciones reportadas en la bibliografía con el mismo número de coeficientes. Wagner desarrolló su método con valores de alta precisión y exactitud, por lo que lo aplicó a: nitrógeno, oxígeno, argón y agua.

Como resultado de sus estudios en el desarrollo del método, Wagner eligió el empleo de una escala inversa de temperatura y como variable independiente a la cantidad $\tau = (1-T_r)$ donde $T_r = T/T_c$, siendo T_c la temperatura crítica, de modo que para $T=0$, $\tau=1$ y para $T=T_c$, $\tau=0$.

Cuando el método se aplicó para nitrógeno y argón los valores para estas sustancias se ajustaron con la ecuación:

$$\ln (P/P_c) = \{ n_1 \tau + n_2 \tau^{1.5} + n_3 \tau^c + n_4 \tau^d \} \quad (2.3.1)$$

donde P es la presión de vapor, P_c es la presión crítica y c y d son 2.5 y 5 ó 3 y 6 respectivamente.

Las otras dos sustancias para las cuales los valores son de alta calidad: agua y oxígeno, requieren un término adicional; las potencias de τ en la ecuación recomendada para el agua son 1, 1.5, 2.5, 6.5, 7.5 y para el oxígeno son 1, 1.5, 3, 7, 9.

El método de Wagner hace un mayor uso de la teoría estadística que una simple minimización de la suma de los cuadrados de la desviación de la presión de vapor. La persona que correlaciona presiones de vapor necesita ejercitar su juicio al aplicar este método al igual que en cualquier otro método, debido a que el resultado es fuertemente dependiente de la calidad de los datos ajustados, y puede también ser sensible a la computadora y al programa, cuando lo que se está buscando es algo que sea característico de la sustancia e independiente, tanto como sea posible de los errores de las mediciones.

2.4 CARACTERISTICAS Y FORMA DE LAS CURVAS DE PRESION DE VAPOR

Como ya se ha hecho referencia la expresión más simple para ajustar datos de presión de vapor tiene la forma de una ecuación que representa a una recta:

$$\ln P = a + b/T \quad (2.4.1)$$

Esta ecuación es una variante de la ecuación (2.1.2), y en ambas $b = -\Delta H/R$.

Sin embargo, el comportamiento de una curva de presión de vapor en el gráfico de las variables de temperatura reducida (T/T_c) y $\log_{10}(P/P_c)$, en vecindades muy próximas a las condiciones críticas tiene forma de S; tal como se muestra en la Figura 2.10. Esta Figura muestra tres hechos característicos de muchas curvas de presión de vapor, la parte AB es cóncava con respecto a los ejes de la gráfica; la parte BO es convexa con respecto a los ejes y la inflexión entre ellas corresponde al punto B.

Como se puede observar en la Figura 2.10 existe una inversión de la curvatura a medida que se acerca a la temperatura crítica, esta inversión de la misma curva se observa más claramente si la variable a graficar no es $\ln(P_r)$ sino $\ln(P/P')$, en donde P' corresponde a la presión calculada con (2.4.1), para esta misma ecuación los coeficientes a y b se obtienen con el ajuste para los valores de la presión de vapor obtenida a $T_r = 0.7$ y $T_r = 1.0$. La presión de vapor para las dos temperaturas reducidas especificadas son obtenidas para este trabajo con los parámetros de ajuste de la ecuación Wagner 2.5.5, para cada N-Alcanonitrilo estudiado. La Figura 2.11 muestra el comportamiento de ejemplos típicos al graficar T_r v.s. $\ln(P/P')$, existe una convención adoptada, que es el ajuste para los coeficientes a y b en la ecuación (2.4.1), para

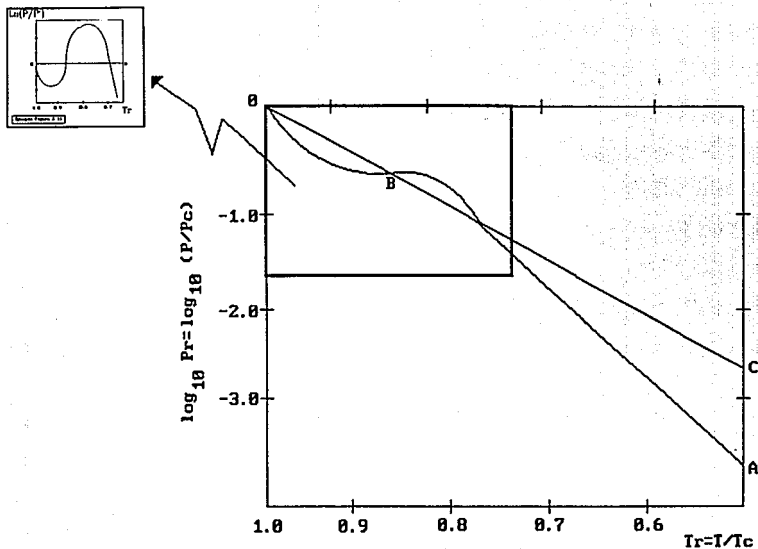


Figura 2.10 Curva típica de presión de vapor en términos de variables reducidas Tr , Pr . La parte AB es cóncava con respecto a los ejes de la gráfica; la parte BO es convexa con respecto a los ejes y la inflexión entre ellas corresponde al punto B.

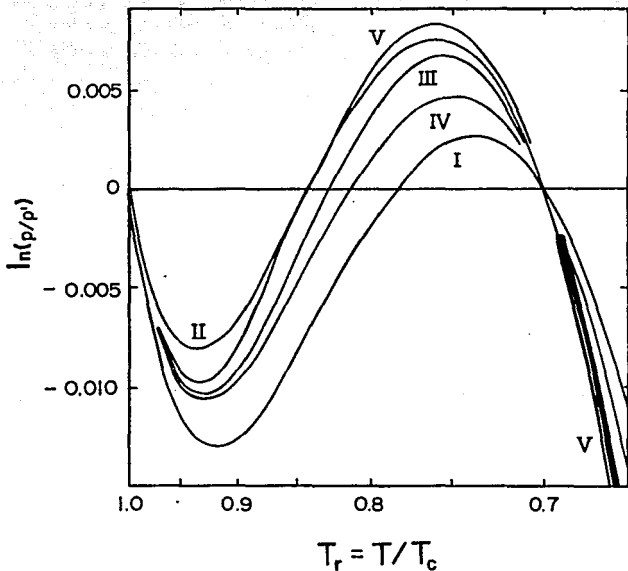


FIGURA 2.11 CURVAS QUE MUESTRAN LA DESVIACION DE LA PRESION DE VAPOR DE LA ECUACION (2.4.1) PARA I, AGUA; II, 2,2,4-TRIMETILPENTANO; III, P-XILENO; IV, BENCENO; V, DIETILETER.

que los valores de la presión de vapor (P) en $\ln(P/P')$ a las temperaturas reducidas de $Tr=0.7$ y 1.0 crucen con el eje cero en $\ln(P/P')$, el valor de P se obtiene con los coeficientes de la ecuación de ajuste para los datos experimentales, a la temperatura correspondiente. La Figura 2.11 no incluye ninguna curva para ejemplos de alcoholes los cuales siguen diferente curso en la gráfica, para éstos la desviación comienza positiva, nunca negativa y su prolongación se hace más ancha en el intervalo de $0.7 < Tr < 1.0$.

Una gráfica de las mismas características que la Figura 2.11 es obtenida para las sustancias en estudio, la cual se mostrará en el capítulo 4, sección 4.1.

Waring⁽²³⁾ señala que los valores observados de $\Delta H/\Delta Z$ para agua pasan através de un mínimo a $Tr=0.85$ donde ΔH es la entalpia de vaporización y ΔZ es el cambio del factor de compresibilidad en la vaporización; $\Delta Z = Z_v - Z_l = (V_v - V_l)\rho / RT$, V_v y V_l son al inicio los volúmenes molares del vapor y el líquido respectivamente, ΔH se relaciona con la presión de vapor por la ecuación:

$$\Delta H/\Delta Z = RT^2 \frac{d \ln p}{dT} \quad (2.4.2)$$

la cual se deriva de la ecuación de Clapeyron (ver sección 4.3). La diferenciación de la ecuación de la presión de vapor se obtiene para muchas sustancias, por ejemplo para hidrocarburos aromáticos fluorados⁽²⁴⁾: tienen curvas de $\Delta H/\Delta Z$ de pendiente similar a la del agua (cfr. Figura 2.12), y sólo la única variación encontrada está para sustancias de muy bajo punto de ebullición, el cual ocurre a bajos valores de Tr y para los alcoholes el mínimo está cerca de $Tr=0.95$.

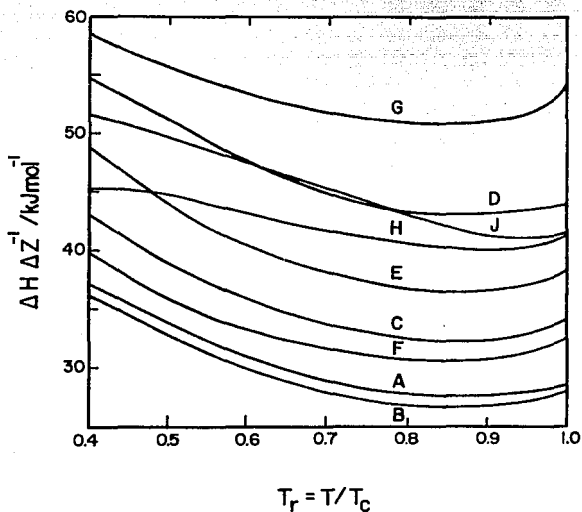


FIGURA 2J2

 $\Delta H/\Delta Z$ CONTRA LA TEMPERATURA REDUCIDA.

A) 1,2,3,4- TETRAFLUOROBENCENO.

B) 1,2,3,5- TETRAFLUOROBENCENO.

C) 1,2,4,5- TETRAFLUOROBENCENO.

D) 1,3,5- TRICLOROTRIFLUOROBENCENO.

E) HEXAFLUOROBENCENO.

F) FLUOROBENCENO.

G) AGUA.

H) METANOL

J) ETANOL.

A temperaturas abajo del punto normal de ebullición el vapor se comporta idealmente $\Delta Z \rightarrow 1$ y $\Delta H/\Delta Z \rightarrow \Delta H$. Como la curva de presión de vapor se extiende hacia valores bajos de T_r , entonces la ecuación (2.4.2) es ΔH , y los valores obtenidos estarán de acuerdo al conocimiento del comportamiento de las curvas de presión de vapor, los cuales están muy bien expresadas por la ecuación;

$$\Delta H = g(1-T_r)^e$$

donde g es constante para una sustancia dada y los valores de e caen dentro del intervalo de 0.333 a 0.4. El valor seleccionado en este trabajo fue de 0.375 el cual es recomendado por Ambrose ⁽⁶⁾.

2.4.1 LAS RESTRICCIONES

El principio de las características y forma de las curvas de presión de vapor, sugiere que puede ser aplicado con cualquier ecuación utilizada. La seleccionada aquí para su demostración fue propuesta por Wagner ⁽²⁵⁾. Esta ecuación es la versión :

$$\ln P = \ln P_c + (T_c/T)(n_1\tau + n_2\tau^{1.5} + n_3\tau^{2.5} + n_4\tau^{5.0}) \quad (2.4.3)$$

donde $\tau = 1-T/T_c$ se satisface para representar los datos de muchos compuestos y también para interpolación entre 100 y 200 kPa y la presión crítica ⁽²⁶⁾. En el procedimiento sugerido los coeficientes de la ecuación (2.4.3) se obtienen con tres restricciones basadas en la discusión de la sección previa y se aplican como sigue:

(1) El coeficiente g de la ecuación (2.4.2) con $e = 0.37$ está evaluado a varias temperaturas reducidas entre 0.5 y 0.6, en el

cual se espera que será aproximadamente constante. La primera restricción se cumple si se satisface que la desviación estándar del promedio de g , (g'), en el intervalo es menor que 0.05 de g' .

(2) La relación $\ln(P/P')$ está calculada a $Tr=0.95$ en donde p es el valor dado por la ecuación (2.4.3) y p' es el valor dado por la ecuación (2.1.1), la construcción para las constantes a y b serán en los valores de p' a $Tr=0.7$ y 1.0 . La segunda restricción se satisface si $-0.010 < \ln(P/P') < -0.002$, y la curva muestre la característica de un mínimo a $0.8 < Tr < 1$ de la Figura 2.11.

(3) Las pendientes de $d(\Delta H/\Delta Z)/dT$ a $Tr=0.8$ y 0.9 se calculan. La tercera condición se satisface si el primer valor es negativo y el segundo es positiva, indicando con ello que algún punto del gráfico 2.11, en la región del intervalo establecido arriba para $\Delta H/\Delta Z$, pasará através de un mínimo.

El número específico de restricciones será variado y no son apropiadas para alcoholes, y sustancias no asociadas que normalmente son líquidos.

La experiencia también demuestra que todas las restricciones son efectivas, es decir, en la búsqueda de una solución todas ellas son involucradas en el proceso de iteración usado, obteniéndose muy buenos resultados.

La ventaja de la aplicación simultánea de las restricciones (2) y (3) fue la razón del porque el procedimiento se desarrolló, ya que si las ecuaciones satisfacen la restricción (3) no es necesario satisfacer la restricción (2). La restricción (1) se introdujo para improvisar la confiabilidad de la extrapolación de la ecuación construida desde la región de Tr bajas hacia la región donde rara vez existen observaciones confiables.

RESUMEN

El equipo y procedimiento usados en esta investigación fueron básicamente similares a los desarrollados por Kay et al. (1972)⁽²⁷⁾.

El método utilizado es el estático, y consiste en confinar una masa conocida de una muestra de n-alcanonitrilo sobre mercurio en una celda capilar de vidrio. La muestra confinada en la celda se calienta hasta alcanzar una temperatura constante y se mide la presión de vapor generada bajo estas condiciones, es decir, la presión de vapor se mide hasta que las fases (vapor y líquido) han alcanzado el equilibrio termodinámico. La interfase líquido-vapor a cada temperatura es observada directamente através de las paredes de la celda. La curva de saturación obtenida experimentalmente cubre desde la temperatura más baja que se haya podido alcanzar hasta culminar en la temperatura crítica.

3.1 METODOS DE MEDICION DE PRESION DE VAPOR

Los métodos de mediciones de presión de vapor se clasifican en dos grandes ramas: Dinámicos y Estáticos⁽²⁸⁾. Los primeros se caracterizan por el establecimiento de un estado estacionario ó por la transferencia de masa a través de la fase vapor de una parte a otra del sistema de medición. En los métodos dinámicos las condiciones para el establecimiento del estado estacionario, se deben aproximar tanto como sea posible al equilibrio estático (el cual a nivel molecular es por sí sólo un proceso dinámico). Los métodos estáticos consisten en confinar a una sustancia sólida o líquida en un recipiente cerrado y unido a un manómetro, para

medir la presión ejercida por el vapor cuando se mantiene fija la temperatura y ambas fases, condensado y vapor, están en equilibrio termodinámico; y como ya se indicó poseen características dinámicas que se pueden reducir a un mínimo, dependiendo del equipo experimental empleado en la medición.

Los detalles para la clasificación adoptada de los métodos, están acorde con el tipo de equipo experimental utilizado y el intervalo de operación del mismo.

3.1.1 METODOS ESTATICOS

Los sistemas experimentales para medir presión de vapor por el método estático⁽²⁸⁾ y el equipo simple utilizado en la actualidad, se basan en el principio de un aparato como el que se ilustra en la Figura 3.1, el cual consta de tres partes importantes: una celda de equilibrio A, un manómetro nulo B, y un manómetro de medición C; cada una de estas partes se mantienen interconectadas y a una temperatura T_A , T_B y T_C respectivamente. Cuando al aparato se le coloca la muestra en A, y todo el sistema se remueve de aire através de la llave de paso D, el manómetro nulo balancea y transmite la presión generada al manómetro de medición, por medio de un gas inerte, el cual se introduce por la válvula F.

La fuerza del gas usada como transmisor de presión puede ser ejercida sobre un pistón de área conocida, la cual se balancea adicionando pesos al mismo (balanza de pesos muertos)⁽²⁹⁾. Sin embargo, este instrumento no puede medir directamente presiones menores de 1.5 kPa y para mediciones abajo de la presión atmosférica, los pesos deben ser colocados en una cámara evacuada⁽³⁰⁾, siendo su exactitud mayor a la de cualquier manómetro de mercurio o elástico.

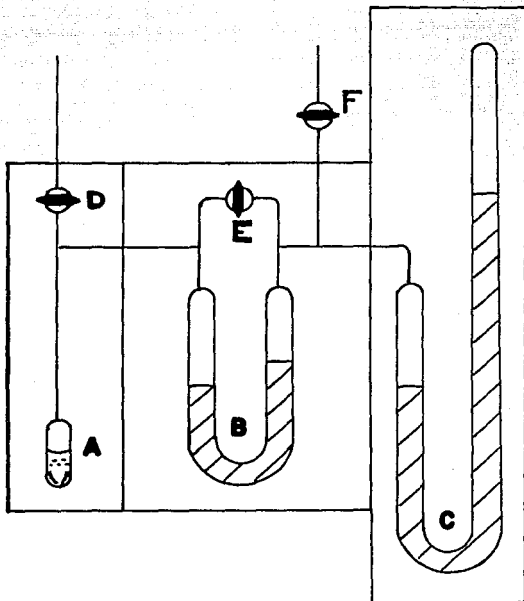


Figura 3.1 Diagrama esquemático de los componentes de un aparato estático :
A - CELDA DE EQUILIBRIO
B - MANOMETRO NULO
C - MANOMETRO DE MERCURIO
D, E, F - VALVULAS DE PASE

Es posible prescindir del manómetro nulo, lo que significa que la temperatura T_c tiene que ser menor o igual a la temperatura T_A , con el inconveniente de construir un termostato con capacidad para contener a la celda y al manómetro de medición.

Por ejemplo, el instrumento construido por Mc Glashan y Williamson⁽³¹⁾ es muy sencillo, el manómetro nulo no se usa como tal, sino que la presión entre el manómetro de medición C, y el manómetro nulo B, Figura 3.1, se ajusta a un valor fijo ya sea realizando vacío o introduciendo nitrógeno gaseoso, para medir presiones de vapor de mezclas de sustancias orgánicas; en este sistema se elimina el tedioso proceso de ajustar el nivel de mercurio en un punto fijo del brazo B, así como el ajuste continuo por el cambio en la temperatura ambiente.

Otro ejemplo se tiene cuando se utiliza un manómetro comparativo y pequeño; un aparato simple de este tipo se adapta para presiones entre 0.1 y 3 kPa, el cual se muestra en la Figura 3.2⁽²⁸⁾, aquí el manómetro se usará como un instrumento nulo, si la reducción E ó F es sellada, una vez que la muestra en estudio fué transferida a la celda B.

Pueden usarse como manómetro nulo un manómetro de mercurio o un manómetro elástico; en ambos casos un cambio de temperatura tiene como consecuencia un cambio en la posición del cero del menisco o un cambio en el cero del manómetro elástico; en este caso el cambio en la posición del cero puede ser determinado por medio de la válvula E, Figura 3.1, la cual permite la verificación bajo vacío y a bajas temperaturas para que la muestra se vaporice en cantidades mínimas, siendo este proceso difícil de realizar si se están efectuando mediciones de presión a diferentes temperaturas. Por lo tanto, será importante mantener el manómetro nulo a una temperatura constante mayor que cualquiera de medición.

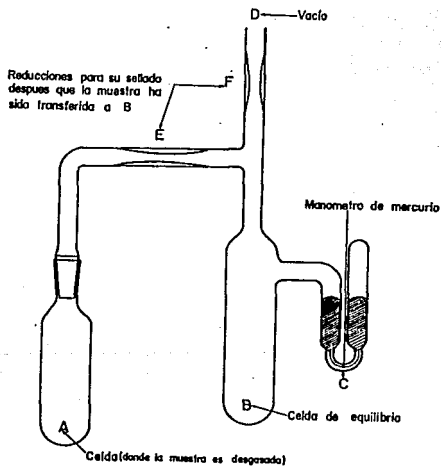


Figura. 3.2 Celda para determinación de presión de vapor intervalo 0.1 a 3 KPa.

El funcionamiento de los manómetros elásticos se basa en la deformación elástica de un diafragma, de un tubo curvado o de un fuelle metálico; y pueden sustituir a un tubo en U lleno con mercurio, como el manómetro nulo; cubren un intervalo de presión de 10^{-3} Pa a más de 10 MPa. Además algunos se encuentran disponibles comercialmente y poseen una exactitud mayor que la de cualquier manómetro construido en el laboratorio.

Estos instrumentos son muy sensitivos, por lo que todos ellos necesitan de una constante calibración, y la variación de su exactitud dependerá de la ausencia de efectos debidos a la histéresis.

Un ejemplo de equipos que utilizan este tipo de manómetros es el isotenisoscopio construido por Spedding⁽³²⁾, el cual utiliza, como elemento sensible a la presión, un diafragma hecho de vidrio con un espesor de 0.2mm. Otro instrumento que incorpora un diafragma es un micromanómetro hecho por Beynon⁽³³⁾, el cual es una película delgada aluminizada que llega a detectar diferencias de presión de 20 μ torr, y su eficiencia es comparable con manómetros de alta precisión que operan en su intervalo.

En el caso de instrumentos que incluyen como elemento sensible a la presión a un tubo curvado, está el manómetro diferencial para gases corrosivos descrito por Blend⁽³⁴⁾, así como el manómetro en forma de cuchara de Machin⁽³⁵⁾.

En cuanto a los manómetros que incorporan un fuelle se encuentra el construido por Hackman⁽³⁶⁾, que consta de un fuelle de cobre que mueve un plato de un capacitor y cuyo intervalo de operación es de 1 kPa a 13 kPa.

La medición directa de presión de vapor abajo de 100 Pa por medio de un manómetro de mercurio es difícil. Sin embargo, se han construido manómetros que incluyen un diafragma metálico, para mediciones de bajas presiones, o un tubo helicoidal de cuarzo

cuyas propiedades elásticas son muy buenas y pueden ser usados en lugar de los manómetros B y C de la Figura 3.1.

A continuación se dará una descripción particular de métodos estáticos.

El isoteniscope es un instrumento donde el líquido manométrico es la propia sustancia en estudio y puede ser construido de diferentes formas, pero el diseño original⁽³⁷⁾, Figura 3.3, es el más simple. La muestra se introduce en el isoteniscope y se une a un sistema con un recipiente que contiene gas inerte cuya presión puede ser regulada y mantenida constante.

El isoteniscope se coloca en un termostato y la presión y temperatura se mantienen constantes de manera que se origine la ebullición; se desaloja el aire gradualmente, del lado cerrado del isoteniscope por medio del vapor. En este momento la presión de vapor en la rama cerrada es igual a la presión aplicada en el sistema más alguna columna hidrostática debido a la diferencia en los niveles del líquido; se repite este proceso hasta obtener un resultado constante. Este método proporciona buenos resultados pero es laborioso si se desea alcanzar una precisión comparable a la obtenida con facilidad por los métodos ebuliométricos.

En el caso de medición de presión de vapor a presión atmosférica de muestras pequeñas, existe un método a escala micro y consiste en invertir un tubo capilar sellado (en un extremo) en una pequeña cantidad de líquido en un tubo de ensayo, para crear un núcleo de formación de burbujas. Se calienta el tubo en un baño con agitación a la temperatura de ebullición de la muestra, y después de un período de tiempo durante el cual se desplaza el aire atrapado en el tubo capilar por el vapor, es decir, en el momento en que cesa la ebullición, se mide la temperatura.

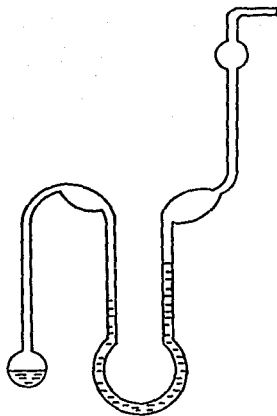


FIGURA 3.3

ISOTENISCOPIO SIMPLE

3.1.1A MEDICIONES ESTATICAS A TEMPERATURAS Y PRESION ELEVADAS.

El diseño de los primeros aparatos usados para realizar mediciones estáticas a temperatura y presión elevadas no es muy diferente de los usados en los 60's por Kay, Connolly y Kandalic⁽³⁸⁾, cfr Figura 3.4. Las mediciones estáticas se basan en lo siguiente: la muestra se confina sobre mercurio en una celda de vidrio de pared gruesa, sellado en el extremo superior; la celda de vidrio se une a un tubo en U de acero inoxidable, el cual contiene mercurio y la presión se transmite a través de éste, al manómetro de presión (balanza de pesos muertos) y el cambio de nivel de mercurio se logra con un pistón de tornillo. Se determina la variación de presión con el volumen a varias temperaturas fijas. La celda experimental se calienta en una chaqueta de vapor.

Estos principios fueron tomados para el diseño del equipo experimental, utilizado para obtener los resultados reportados en esta tesis. Mayores detalles del dispositivo en cuestión se darán en secciones posteriores.

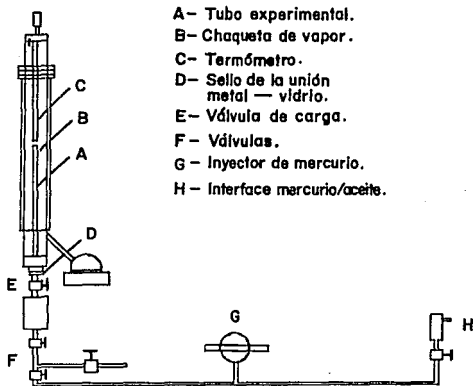


FIGURA 34 EQUIPO EXPERIMENTAL PARA MEDICIONES ESTATICAS A TEMPERATURAS Y PRESION ELEVADAS.

3.2 GENERALIDADES DE NITRILOS

Los nitrilos fueron descubiertos en 1834 por Pelouze⁽³⁹⁾, quien obtuvo propionitrilo o propanonitrilo, destilando etilsulfato bórico con cianuro potásico. Todos los nitrilos contienen el grupo ciano (-CN) y pueden considerarse como hidrocarburos con un átomo de hidrógeno substituido por el grupo CN; o como ácidos en donde el grupo COOH ha sido convertido en el grupo CN; por ejemplo, el CH_3CN se denomina indistintamente cianuro de metilo o acetonitrilo o etanonitrilo.

3.2.1 OBTENCION DE NITRILOS

Los nitrilos en estado natural se encuentra en un gran número de vegetales, los cuales contienen pequeñas cantidades de éstos, principalmente como glucósidos del mandelonitrilo, tales como la amigdalina. La ricina (1-metil-3-ciano-4-metoxi-2-(1H)-piridona), alcaloide de la semilla del ricino, es otro nitrilo natural⁽³⁹⁾. El fenilacetónitrilo y el β -fenilpropionitrilo que han sido aislados de ciertos aceites esenciales, y algunos nitrilos alifáticos superiores se han encontrado en el aceite de huesos (aceite animal de Dippel), obtenido por destilación seca de los huesos. El acetonitrilo ha sido aislado del alquitrán de hulla y del alquitrán del gas natural, se obtiene también por deshidratación de la acetamida. Otra síntesis del compuesto es la reacción del diazometano, CH_2N_2 con ácido cianhídrico.

Muchos propanonitrilos sustituidos se han preparado también por la acción de diversos reactivos que saturan el doble enlace del acrilonitrilo.

Los nitrilos empleados en esta tesis se adquirieron comercialmente, así para la muestra de *etanonitrilo*, se obtuvo de

Sigma, grado HPLC, con una pureza mínima establecida del 99.9% mol. El *propanonitrilo* se obtuvo de Aldrich Chemical Company, Inc. con una pureza reportada de 99% mol. Para el *n-butanonitrilo* se tomó una muestra del utilizado en Gas-Liquid Pressure-Temperature -Composition...⁽⁴⁰⁾. Y por último la muestra de *n-pentanonitrilo* se adquirió de Aldrich Chemical Company, Inc., con una pureza reportada del 99.5%. Todos los N-alcanonitrilos aquí utilizados se destilaron para obtener una mayor pureza; verificando ésta con análisis cromatográficos e infrarrojos, para cada sustancia.

3.2.2. PROPIEDADES FÍSICAS DE NITRILLOS

Los nitrilos alifáticos saturados pueden ser destilados a presión reducida sin descomposición; los miembros inferiores pueden ser destilados a la presión atmosférica. El lauronitrilo, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CN}$, y sus homólogos superiores sufren alguna descomposición cuando son destilados a la presión atmosférica.

Los nitrilos exhiben tendencia al enlace de hidrógeno, lo que influye en la solubilidad; y sus momentos de dipolo son relativamente elevados.

El propanonitrilo es soluble en agua y es miscible con la mayor parte de los disolventes orgánicos.

La Tabla (3.1) expone algunas propiedades físicas importantes en el estudio de los nitrilos⁽⁴¹⁾.

La mayoría de los nitrilos son incoloros y hierven sin descomposición a temperatura inferior a la del ácido correspondiente.

Los nitrilos alifáticos saturados de bajo peso molecular tienen muy baja temperatura de fusión; los valores del punto de fusión aumentan al principio rápidamente y después de modo paulatino a medida que se asciende en la serie (cfr. Tabla 3.1).

TABLA 3:1 Propiedades físicas de los nitrilos estudiados.

Nombre "Chem. Abs."	Sinónimo	Fórmula	Masa Molecular	T. f. °C	T. eb. normal °C	d_4^{20} g/cm ³	η_D^{20}
Acetonitrilo	Etanonitrilo, Cianuro de amilo	CH_3CN	41.054	-43.835	81.60	0.7822	1.3441
Propionitrilo	Propanonitrilo, Cianuro de n-etilo	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CN}$	55.081	-92.78	97.35	0.7818	1.3658
Butironitrilo	Butanonitrilo, Cianuro de n-propilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CN}$	69.108	-112.6	118	0.796	1.3816
Valeronitrilo	Pentanonitrilo, Cianuro de n-butilo	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CN}$	83.135	-96.0	141	0.8014	1.3909

Referencia 41.

Aunque se han citado temperaturas de fusión dobles para varios nitrilos superiores, Ralston⁽⁴²⁾ dice que esta observación no ha sido comprobada y que puede haber sido ocasionada por la presencia de impurezas.

3.2.3 TOXICIDAD DE NITRILOS

Algunos nitrilos, como los derivados de los ácidos grasos saturados superiores no sustituidos, son relativamente no tóxicos, pero muchos nitrilos tienen elevada toxicidad. Las α -cianhidrínas y los α -aminonitrilos se aproximan en toxicidad al ácido cianhídrico; los nitrilos halogenados son tóxicos y frecuentemente lacrimógenos. Ciertos nitrilos no saturados, como el acrilonitrilo, el propionitrilo saturado y el fumaronitrilo son tóxicos, en contacto con la piel causan extensas y dolorosas dermatitis. El benzonitrilo es uno de los más tóxicos. Los nitrilos preparados por reacción de los haluros alquílicos con cianuro metálico, contienen apreciables cantidades de isocianuros, los cuales son muy tóxicos.

Dado que la toxicidad de muchos nitrilos no ha sido estudiada a fondo, y como los informes en la literatura son contradictorios en algunos casos, es aconsejable que se hagan ensayos para cada nitrilo. Al manejar cualquier nitrilo, debe evitarse la inhalación de sus vapores, la ingestión y el contacto con la piel.

Con los nitrilos tóxicos, lo mismo que con el ácido cianhídrico, la muerte por asfixia puede ocurrir en un tiempo relativamente corto. Las exposiciones subletales repetidas pueden causar lesiones del sistema nervioso central con trastornos del habla, parálisis, anemia, vértigo y perturbaciones cardíacas.

3.2.4 USOS DE NITRILLOS

Los nitrilos son materias primas y sustancias intermedias en innumerables síntesis orgánicas, como las de varios ácidos grasos y sus derivados, productos farmacéuticos, vitaminas, resinas sintéticas, plásticos y colorantes. Como la reacción de los cianuros metálicos con los haluros alquílicos produce nitrilos que contienen un carbono de más que el compuesto alquílico, este método es bueno para la síntesis de los ácidos alifáticos de número impar de carbonos y sus derivados. En el comercio hay nitrilos de ácidos grasos de elevada masa molecular, útiles para la síntesis de una gran variedad de compuestos alifáticos, puesto que pueden ser rotos para producir mezclas de nitrilos saturados y no saturados e hidrocarburos⁽⁴²⁾. En la serie heterocíclica, los derivados ciano de la piridina son útiles como intermediarios en la preparación del ácido nicotínico, nicotinamida, tiosemicarbazida del nicotinaldehído, de interés como posible agente antituberculoso, la piridoxina y compuestos afines.

Los nitrilos alifáticos que contienen de 10 a 14 átomos de carbono se han propuesto como repelentes de los insectos, en la agricultura. Comunican "oleosidad" a los lubricantes derivados del petróleo. Mezclas de nitrilos alifáticos y aceite mineral funcionan como aceites penetrantes; se ha aconsejado el empleo de estos nitrilos, en los combustibles para motores. Algunos derivados de los nitrilos alifáticos se han propuesto como lubricantes para "presiones extremas". Nitrilos de baja masa molecular y dinitrilos son agentes de flotación eficaces para ciertos minerales metálicos. Se ha investigado el uso de nitrilos como plastificantes para elastómeros sintéticos y materiales plásticos.

En particular el etanonitrilo es la materia inicial para cierto número de importantes productos industriales como la

acetofenona, el ácido 1-naftalenoacético y la vitamina B₁ (tiamina). Es un buen disolvente de sustancias orgánicas y es útil en la extracción de fracciones crudas de ácidos grasos. Para cada ácido hay una temperatura sobre la cual el etanonitrilo es infinitamente soluble. Disolviendo una mezcla de ácidos grasos en el nitrilo a alta temperatura y enfriando lentamente la solución, diferentes fracciones son precipitadas a distintas temperaturas. La mutua solubilidad impide el fraccionamiento completo. Esta propiedad permite el empleo del etanonitrilo para separar ácidos grasos de los aceites animal y vegetal, los cuales son relativamente insolubles, incluso a elevadas temperaturas. Este tratamiento produce un aceite más pálido, más limpio, de olor mejorado. Una aplicación excelente es el empleo del etanonitrilo en la desacidificación de los aceites de hígado de pescado, que contienen ácidos grasos libres, el contenido en vitaminas del aceite no se ve afectado. El etanonitrilo sirve para separar alquitrantes, fenoles y materias colorantes de los hidrocarburos del petróleo, los cuales son característicamente insolubles en el nitrilo. Algunas de sus propiedades hacen interesante al etanonitrilo como medio para promover reacciones que entrañan la ionización. Es un disolvente polar que tiene una constante dieléctrica algo elevada. Forma complejos con ciertos materiales catalíticos y es en sí mismo catalizador en muchas reacciones⁽⁴³⁾.

Además de los métodos generales de síntesis, el propanonitrilo se puede aplicar a la preparación de otros nitrilos con excelente rendimiento, la hidrogenación del acrilonitrilo, el cobre, el rodio y el níquel se emplean como catalizadores, en las reacciones correspondientes a la obtención de los nitrilos. El propanonitrilo, varios de sus derivados, y bispropanonitrilos sustituidos son útiles como disolventes selectivos para la separación de hidrocarburos y en la refinación fraccionada del petróleo⁽⁴⁴⁾.

3.3. APARATO EXPERIMENTAL

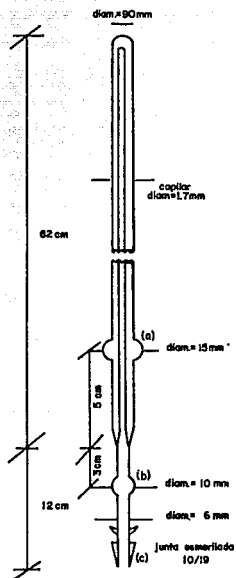
3.3.1 CELDA EXPERIMENTAL Y BLOQUE COMPRESOR

La parte esencial del aparato experimental utilizado, es precisamente la celda experimental, en la cual se confina a la muestra en estudio. La celda usada es capilar de vidrio Pyrex, en la forma y las dimensiones que se muestran en la Figura 3.5. El tubo fue construido con un cuello grueso (a), para que sea apto en el montado y ensamble al bloque compresor; y también una junta esmerilada (c) para la unión perfecta con el equipo de desgasado. Es capaz de resistir 70 atmósferas de presión y hasta 400 K en temperatura⁽⁴⁵⁾.

El bloque compresor (Figura 3.6), es otra parte importante del equipo experimental, consta de dos brazos cilíndricos de acero inoxidable, uno de ellos (A) adaptado con dos paletillas internas (x,y), las cuales reciben y soportan a la celda experimental en el montaje y ensamblaje. Para mantener una presión absoluta de sellado justo entre la celda y el bloque de metal, una serie de sellos de neopreno y rondanas de metal se utilizaron (S), (N), (O,W), y (D). El ensamble tiene la finalidad de mantener firme al tubo en el bloque compresor y evitar fugas de mercurio.

La disposición del conjunto de sellos y rondanas permite formar el sellado justo del mercurio, además de que también facilita el juego de la celda experimental (con la arandela de fierro (D) y el resorte, principalmente), para que se rompa en la marca de corte (C), y el mercurio entre en el tubo capilar; confinando así la muestra en cuestión.

Cuando se aplica presión a la celda, una vez que el equipo está completamente montado, el cuello (A) limita el movimiento ascendente de ésta, por medio de los anillos de metal (O y W) y el sello de neopreno (N).

**FIGURA 3.5 CELDA EXPERIMENTAL**

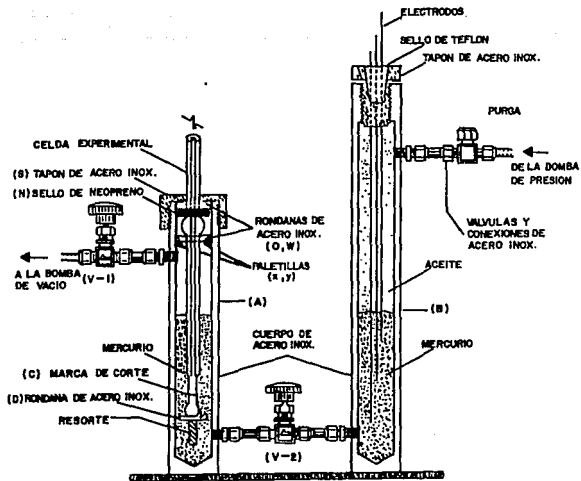


Figura 3.6 Diagrama esquemático del bloque compresor de presión.

El ensamble total simplifica propiedades de alineamiento y elimina el esfuerzo causado por el cizallamiento del metal con la celda experimental, al no existir rigidez entre el contacto del metal con el vidrio.

3.3.2 EL APARATO COMPLETO

La Figura 3.7 es un esquema del diagrama del aparato experimental ensamblado para usarse.

La presión que se ejerció por la muestra fue registrada hidráulicamente por medio del mercurio y aceite y regulada por bombas hidráulicas de aceite. Estas (2 y 2') se usaron para regular la cantidad propia de los fluidos hidráulicos, este ajuste se hace durante la inserción de la celda experimental dentro del bloque compresor (Figura 3.6) y (3) en la Figura 3.7; el nivel de la interfase aceite-mercurio del brazo B (cfr. Figura 3.6) se determina midiendo resistencia eléctrica con un multímetro, en los electrodos de referencia sumergidos a diferentes niveles en el brazo del bloque compresor.

La presión en el sistema se indica en el manómetro de presión tipo Bourdon (MENSOR) (1) en la Figura 3.7, el cual cubre un intervalo de 0-1000 psig. El manómetro fue calibrado (Apéndice A) cada año y se encontró que tiene una exactitud de $\pm 0.05\%$ en todas las lecturas obtenidas; aunque la más pequeña división de la escala es de 1 psig, puntos repetidos durante la calibración y el experimento entero mostraron que una última exactitud de ± 0.5 psig se puede observar realmente.

En la Figura 3.7, se está mostrando que la celda experimental (4), está rodeada por un equilibrio líquido-vapor de una sustancia de control de temperatura, la cual está registrada en (7) y regulada por el calentamiento establecido por un controlador proporcional (8). El control de la presión interna en la columna enchaquetada (5), en donde se lleva acabo el control de temperatura, fué hecho por el manostato (15), el cual permite la

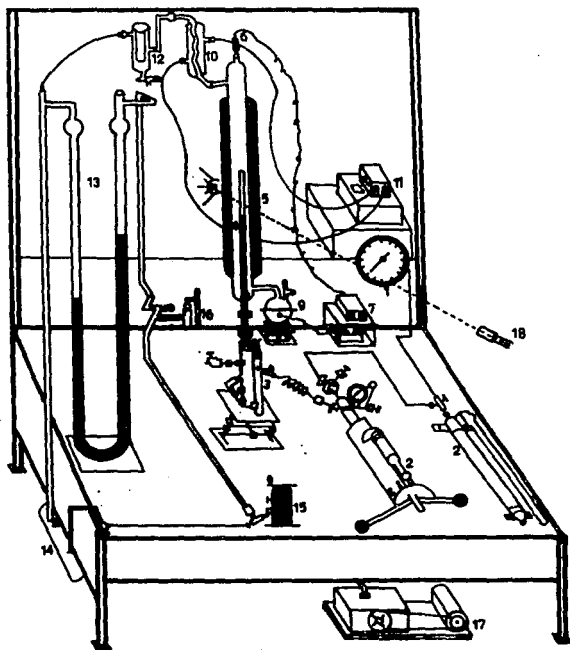


Figura 3.7 EQUIPO EXPERIMENTAL COMPLETO.

entrada de aire o evacuación del mismo en el sistema. Durante el curso del experimento se encontró que era necesario el uso de dos diferentes fluidos de ebullición para el control de temperatura, tales son: naftaleno para cubrir el intervalo de 373.15 K a 499.15 K y benzofenona en el intervalo de 471.15 K a 586.15 K.

La temperatura fue medida por un sensor de platino (6) con un intervalo de trabajo de -220°C a $+400^{\circ}\text{C}$, y registrada en un termómetro SYSTEMTEKNIK AB (7), modelo S1220 (intervalo de trabajo -220°C a $+400^{\circ}\text{C}$); la temperatura controlada tuvo una variación de ± 0.01 K.

Como un aditamento para observar el cambio de fases y el equilibrio líquido-vapor, una lámpara de luz blanca (19) se montó detrás de la columna enchaquetada y un catetómetro enfrente (18). Cabe mencionar que la columna enchaquetada plateada a vacío, cuenta con una ventana que permite ver al tubo experimental con la muestra en cuestión, la Figura 3.8 muestra la columna enchaquetada, con las dimensiones reales de diseño.

Cabe mencionar aquí, que en un principio se contó con una columna enchaquetada, la cual fué óptima para trabajar con agua como fluido de control de calentamiento, pero posteriormente surgió la necesidad de diseñar otra columna que resistiera mayores temperaturas, así que se tomó como base la primera y se realizó otra con grosor de pared mayor, con menos longitud para que la sustancia de control de temperatura no tardara mucho tiempo en llegar hasta el refrigerante (cfr. (12) de la Figura 3.7), la columna resultante se empleó para trabajar con la sustancia BENZOFENONA, la cual cubre el intervalo en temperatura de 200 a 300°C aproximadamente, la columna enchaquetada se muestra aquí en (5) de la Figura 3.7 y particularmente en la Figura 3.8.

Detalles de la construcción, de componentes individuales del aparato ó en el caso del equipo disponible comercialmente, se pueden encontrar en el Apéndice C.

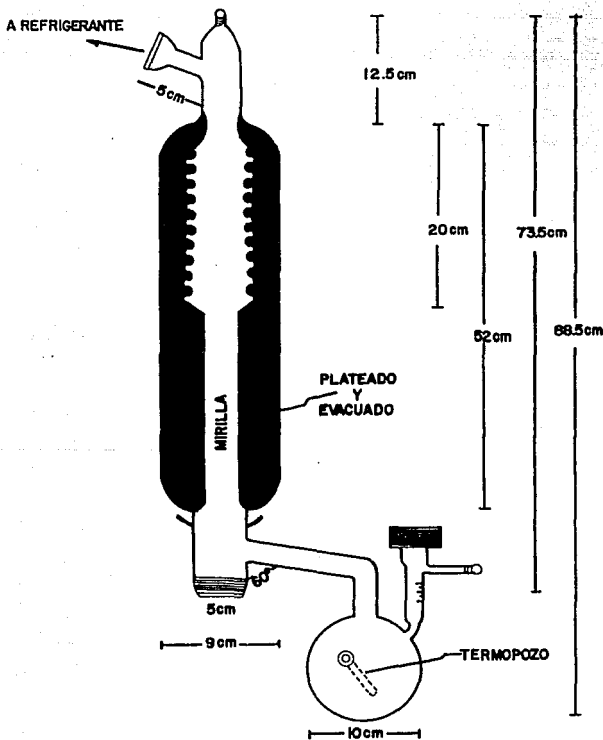


FIGURA 3.8

COLUMNA ENCHAQUETADA .

3.4 PREPARACION DE MUESTRAS

Para la determinación de la presión de vapor, así como de la presión crítica se empleó la celda descrita en la sección 3.3.1.

Antes de preparar cada muestra, fue necesario asegurar la limpieza absoluta de la celda empleada. Con este fin el interior de la celda se llenó con mezcla crómica, y se mantuvo así durante 24 horas, esto se hizo para oxidar todas las impurezas orgánicas presentes en la celda; después la mezcla crómica se extrajo, y la celda se enjuagó con 10 ml de agua bidestilada hasta que quedara limpia de partículas remanentes de mezcla crómica, así como de materia orgánica oxidada. Estas operaciones se efectuaron con una jeringa hipodérmica y tubo de teflón de 80 cm de longitud por 1 mm de diámetro externo. Finalmente la celda se secó por un periodo de una hora a una temperatura de 323.15 K.

La presencia de aire disuelto en la muestra, puede originar errores en las determinaciones experimentales de presión y temperatura^(46,47). Por una parte el aire disuelto puede reaccionar químicamente con la muestra, de tal manera que los valores de las presiones de vapor no correspondan a los valores reales de este parámetro. Por otra parte, aún cuando no exista una reacción química, la presencia de aire puede provocar que los valores de la presión determinados experimentalmente, correspondan en realidad a las propiedades de una mezcla multicomponente de composición desconocida.

En sus estudios acerca del efecto del aire disuelto, sobre las temperaturas y presiones críticas, y presiones de vapor de ciertos hidrocarburos aromáticos y alifáticos, Pak y Kay⁽⁴⁶⁾, encontraron diferencias promedio de 0.6 K y 1.25 kPa entre las temperaturas y presiones de muestras saturadas con aire y muestras desgasadas. No obstante, la magnitud de estas

variaciones depende mucho del tipo de sustancia pura ó mezcla que se estudia.

Con el fin de eliminar los errores provocados por el aire disuelto, cada una de las muestras a estudiar se desgasó cuidadosamente. La Figura 3.9 muestra un diagrama del sistema de vacío utilizado en el desgasado de las muestras. Este sistema consta esencialmente de: una bomba mecánica para vacío (marca Edwards, modelo E2M2), una bomba de vacío por difusión con aceite de silicón (marca Edwards, modelo E203D), tres trampas de condensación, un indicador de vacío Pirani (marca Edwards, modelo 14) y dos cabezales de conductividad térmica (marca Edwards, modelo PR25). Todas las válvulas del sistema son de teflón con el fin de evitar el uso de grasa, disminuyendo de esta forma la posibilidad de contaminación de la muestra en proceso de desgasado. El sistema de desgasado tiene la característica adicional de poder almacenar gases, esto con el fin de preparar mezclas de composición conocida, en las que al menos uno de los componentes se encuentra en estado gaseoso a la temperatura del laboratorio. El manómetro de mercurio, así como la bureta de volumen calibrado mostrados en la Figura 3.9 se emplean para la preparación de mezclas de este tipo. En este trabajo no se dispuso de este subsistema; ni de la bomba de difusión que anteriormente se especificó.

La carga de la muestra en el tubo experimental se hace con una microjeringa de precisión de 100 μ l, se inyectan aproximadamente 40 μ l de muestra.

El tubo experimental que contiene a la muestra confinada se monta en el aparato de desgasado en la manera como se indica; el sistema completo se evacuó por medio de la bomba mecánica para hacer vacío y se midió con el indicador de vacío Pirani que llegó a medir hasta $1 \cdot 10^{-2}$ mbar.

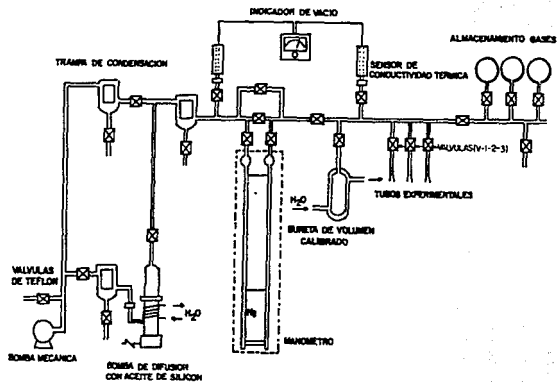


FIGURA 3.9

SISTEMA DE DESGASADO

Una vez establecido lo anterior, se dispone a abrir las válvulas (V-1-2-3), para evacuar al tubo experimental y liberar de gases a la muestra. La operación se lleva a cabo mediante ciclos de congelación con nitrógeno líquido-evacuación-fusión, hasta que no se observó desprendimiento de gas en el seno de la muestra líquida, y el indicador de vacío registró una lectura de $1 \cdot 10^{-2}$ mbar aproximadamente. Una vez terminado el proceso de degasado, el tubo con la muestra se selló con un soplete, quedando así la muestra en el tubo sellado a vacío.

3.5 PROCEDIMIENTO DE MEDICION

Para la determinación de la presión de vapor, la celda capilar con la muestra ya degasada y sellada, se coloca en el bloque compresor de acero inoxidable, ya mencionado; se utiliza mercurio para confinar la muestra y aceite como fluido hidráulico en el resto del sistema.

Cuando la celda se ha adaptado adecuadamente en el bloque compresor Figura 3.6, el aire en el brazo izquierdo (A) de éste se evacúa con la ayuda de una bomba mecánica para vacío, utilizando la válvula (V-1) para dicho fin, la cual es mostrada en la Figura 3.6. Una vez terminado el proceso de evacuación, la presión en el sistema se incrementa con las bombas hidráulicas (cfr. (2 y 2') Figura 3.7), arriba de 100 psig, y es entonces cuando la celda se manipula de tal forma que en algún momento se rompa en la marca de corte c (cfr. Figura 3.6), la cual ha sido realizada con anterioridad con un cortador de vidrio, entonces, el mercurio bajo presión entra en la celda y la muestra es confinada por el mismo en la parte superior de la celda.

Una vez realizado lo anterior, la celda se introduce en la columna enchaquetada (5) Figura 3.7 y se une a ella con una junta roscada, tratando de hacer un sellado perfecto en esta unión.

Se recircula etilen-glicol a 323.15 K aproximadamente, en (12) Figura 3.6, esto para que cuando los vapores de la sustancia de control de temperatura lleguen hasta ahí, condensen y regresen de donde provinieron, alcanzando con esto un equilibrio líquido-vapor de la sustancia de control.

Entonces, se procede a la ebullición de la sustancia de control de temperatura, es importante mencionar que se hizo uso de la relación entre la presión de vapor de una sustancia químicamente pura y temperatura, ya que se mantuvo constante una

presión sobre la columna enchaquetada, y se estableció una y sólo una temperatura de ebullición de la sustancia de control; se manejaron varias presiones por abajo y por arriba de la presión atmosférica.

Para obtener presiones por debajo de la presión local, se hizo vacío dentro de la columna enchaquetada, una vez que la presión en el sistema se ha establecido, se procede al calentamiento de la sustancia de control de temperatura, la cual está suministrada en el matraz balón (9) Figura 3.7, a un costado de la columna, el calentamiento se controla mediante un controlador-selector tipo proporcional (8) Figura 3.7.

Cuando la sustancia de control alcanzó su temperatura de ebullición, a la presión en la que se mantiene al sistema, los vapores de la misma comienzan a ascender por las paredes internas de la columna enchaquetada, hasta llegar al refrigerante localizado en la parte alta de la columna, en donde son condensados y regresan por gravedad al matraz balón, permitiendo con ello calentar a la misma temperatura la celda experimental y por lo tanto a la muestra en estudio confinada en la celda.

Cabe señalar que el tiempo que se tarda en alcanzar las condiciones descritas arriba, es de 30 a 40 minutos aproximadamente.

Una vez alcanzado el equilibrio del fluido control de temperatura, la interfase líquido-vapor de la muestra en estudio se observa por la mirilla que tiene la columna, a lo largo de la misma, mediante un catetómetro (cfr. 18 Figura 3.7), estableciendo una altura en la cual se asegure que ambas fases (vapor y condensada), tengan un volumen equimolar, la altura se fija incrementando o decrementando la presión en la celda, por medio de la bomba hidráulica de ajustes finos (2) Figura 3.7; ahora se establecerá si se ha alcanzado el equilibrio de la

muestra confinada en la celda experimental, tomando la presión generada por el equilibrio de la sustancia en estudio, bajo estas condiciones, la cual es leída directamente del manómetro de tubo Bourdon MENSOR (1) Figura 3.7; si la aguja permanece constante sobre un sólo valor, se dirá que no existe variación en la temperatura bajo control, o que la variación no es significativa, también se darán algunos golpecitos sobre la aguja, ya que al estar incrementando o decrementando la presión en la celda experimental, la aguja pudo haberse quedado pegada en algún valor, el cual no correspondería al de la presión de vapor de la muestra en estudio, se anota el valor registrado finalmente y se decrementa la presión en la celda, después de transcurrir 10 minutos más, se regresa a la altura fijada anteriormente y se vuelve a golpear la aguja del manómetro, se observa la presión registrada, si ésta es igual a la que se anotó antes, se registra y se vuelve a decrementar la presión en la celda, para que transcurridos otros 10 minutos más, se vuelva a tomar la presión de vapor de la sustancia en estudio regresando a la altura fija otra vez, si después de cierto tiempo se observa que la presión no cambia, se establece que el equilibrio termodinámico de la muestra en cuestión se ha alcanzado; si por el contrario al transcurrir algún tiempo se observa que la presión de vapor no se reproduce, se continúa con la misma operación hasta que lo haga.

La temperatura establecida no debe variar en más de ± 0.01 K, la cual corresponde al control de la presión en la columna enchaquetada, la estabilidad de esta presión se observa en el manómetro de tubo en U (13) Figura 3.7, en el cual la diferencia de alturas de las ramas no debe variar.

Para determinar otra presión de vapor de la misma sustancia confinada en la celda experimental, se disminuye el vacío en la columna enchaquetada con el manostato (15) Figura 3.7, el cual

funciona como válvula reguladora, y una vez que el sistema se ha establecido en cuestión de temperatura, se estabilizará el equilibrio líquido-vapor de la muestra en estudio, hasta que se determine la presión de vapor de la misma, bajo estas nuevas condiciones.

Lo anteriormente descrito se sigue haciendo hasta que se determine la presión de vapor de la muestra en estudio, a la temperatura correspondiente a la ebullición del fluido de control a la presión atmosférica.

Para presiones por arriba de la atmosférica, se sobrepresiona el interior de la columna enchaquetada con un gas inerte (nitrógeno), el cual se introduce a la columna, adaptando una micro-válvula en el manostato (15) Figura 3.7. Sólo se puede sobrepresionar hasta 1.3 atmósferas, ya que el vidrio con que fué construida la columna enchaquetada resiste una presión de 1.5 atmósferas⁽⁴⁵⁾. Para establecer tanto el control de temperatura como el de la presión de vapor de la sustancia en estudio, se realiza exactamente lo mismo que cuando se mantenía al sistema bajo vacío.

Se utilizan, como ya se ha mencionado, dos sustancias con un alto grado de pureza para el control de temperatura, primero se puede emplear Naftaleno, el cual cubre el intervalo inferior en temperatura y después Benzofenona, para cubrir el intervalo superior, o es indistinto utilizarlas al inverso, con ambas se miden presiones de control sobre la columna enchaquetada por arriba y por abajo de la atmosférica, pero sólo en el intervalo cubierto por la Benzofenona se alcanzaron los puntos críticos de todas las sustancias aquí estudiadas.

El punto crítico se determina cuando la interfase líquido-vapor desaparece, ya que por más que se comprima el sistema o se expanda, nunca reaparecerá, entonces se anota tanto

la presión de vapor generada (presión crítica) a la temperatura controlada. Antes de alcanzar estas condiciones es necesario que muy próximo a esta temperatura de control (temperatura crítica), alrededor de 5 K, se vaya aproximando a ella lentamente, para observar los fenómenos que caracterizan al estado crítico, los cuales son la presencia de opalescencia, y desaparición de la interfase líquido-vapor (porque la densidad de la fase líquida y la de la fase vapor se igualan bajo estas condiciones), ya que en ellas todas las propiedades termodinámicas de ambas fases son iguales.

Un diagrama de bloques que muestra de manera general, los pasos a seguir para la determinación experimental de la presión de vapor y constantes críticas, de las sustancias con una alta pureza en estudio, se muestra en la Figura 3.10.

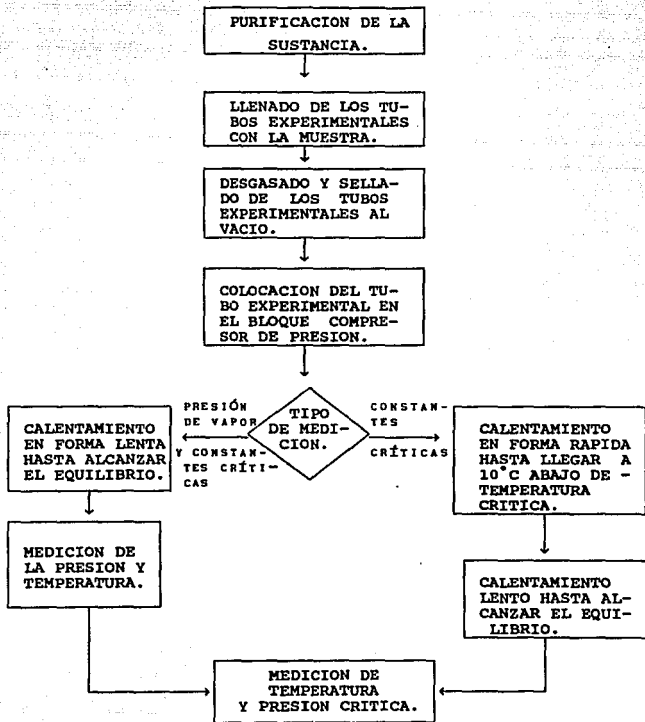


Figura 3.10 Diagrama de bloques que muestra los pasos a seguir para la determinación experimental de las constantes críticas (presión y temperatura) y/o la medición de presión de vapor y constantes críticas de sustancias puras.

RESUMEN

La presión de vapor de cuatro sustancias de alta pureza, pertenecientes a los primeros miembros de la familia de los N-Alcanonitrilos, se determinó, en el intervalo que va de una temperatura reducida ($T_r = T/T_c$) aproximadamente igual a 0.7 hasta 1.0, en donde el punto terminal de la curva de presión de vapor se hace presente.

Para ser más específico se presenta la siguiente información:

SUSTANCIA:	Intervalo de:	Intervalo de:
	Temperatura/ K	Presión/ kPa
ETANONITRILO	378.50-545.44	196.0-4867.7
PROPANONITRILO	375.35-564.19	104.5-4360.4
N-BUTANONITRILO	382.37-585.40	93.7-4057
N-PENTANONITRILO	451.96-573.29	259.1-2076.3

Para cada intervalo de temperatura la presión de vapor fue medida a incrementos de 1 K, aproximadamente.

El sensor de platino utilizado para medir la temperatura experimental, se calibró contra el punto de fusión del agua, para saber su desviación con respecto a este punto de referencia.

La presión se corrigió por cabezas hidrostáticas y presión de vapor de mercurio, para obtener la presión de vapor absoluta:

$$P_{\text{absoluta}} = P_{\text{manométrica}} + P_{\text{atmosférica}} + P_{\Delta h \text{ aceite}} - P_{\Delta h \text{ Hg}} - P_{\text{vapor Hg}}^{\circ}$$

Esto se puede observar mejor con el análisis de la disposición del dispositivo que forma parte del equipo experimental, el cual se utiliza para determinar la presión de vapor de la sustancia de interés.

Los datos se correlacionaron con la ecuación de ajuste Wagner versión 2.5,5; la cual es adecuada en el intervalo de trabajo.

Se obtiene la entalpía de vaporización para cada sustancia en estudio y ésta cubre todo el intervalo reportado para cada n-alcanonitrilo.

4.1 CORRECCION DE LAS LECTURAS DE TEMPERATURA Y PRESION.

4.1.1 TEMPERATURA

Para garantizar que la temperatura experimental leída del termómetro, fuera la real, el sensor de platino se calibró contra el punto de fusión del agua, esta calibración fué recomendada por el fabricante y además sugiere que sólo debe ser un punto de calibración.

El sensor de platino se colocó en un recipiente con agua sólida bidestilada, se fueron tomando lecturas de temperatura contra tiempo, cuando el equilibrio liquido-sólido se presentó, la variación de la temperatura cesó y ésta permaneció constante. En este caso el resultado final de la calibración del sensor fué de una temperatura de 0°C.

Con lo descrito anteriormente, se establece que las lecturas registradas en el termómetro SYSTEMTEKNIK y sensadas por la resistencia de platino, no se encuentran desviadas con respecto al punto estándar de calibración (punto de fusión del agua).

Otra manera de realizar la calibración del sensor, y con ello saber la temperatura de control a la cual está en ebullición la sustancia de control (Naftaleno o Benzofenona), es por medio de la ecuación de ajuste para tales sustancias, es decir, se encontró en la literatura las ecuaciones de Antoine para naftaleno y benzofenona⁽⁴⁸⁾, las cuales son:

$$\ln P = 6.76801 - 1549.582/(T + 180.661)$$

Intervalo:

temperatura/K	399.47-491.79
presión/kPa	7.00-102.90

y

$$\ln P = 7.23748 - 2116.372/(T + 179.72)$$

Intervalo:

temperatura/K 473.65-579.29

presión/kPa 6.30-101.30

respectivamente para cada sustancia de control de temperatura.

Con ellas se despeja a la temperatura y se obtiene una y sólo una, como resultado de mantener la presión, sobre el interior de la columna encaquetada, constante.

La presión que se substituye en las ecuaciones de arriba, se mide con la diferencia de alturas de las columnas del tubo en U del equipo experimental (cfr. 13 de la Figura 3.7), con un catetómetro.

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

$$P = \rho(t) \cdot g \cdot h(t) \quad (4.1.1)$$

donde P es la presión, $\rho(t)$ y $h(t)$ son la densidad del líquido y la altura de la columna respectivamente y están a la temperatura "t" en °C a la cual la observación fue hecha, "g" es el valor local de la aceleración de la caída libre. Si la altura de la columna ha sido medida por medio de una escala graduada para ser corregida a 20°C, la altura observada $h'(t')$ es relacionada con la altura verdadera, por la ecuación :

$$h(t) = h'(t') [1 + (\alpha)/(t'-20)] \quad (4.1.2)$$

donde t' es la temperatura en °C y α es el coeficiente de expansión de la escala del catetómetro, la cual es de acero inoxidable.

Una expresión de la variación de la densidad del mercurio con la temperatura y presión está dada en la Escala Práctica Internacional de Temperatura de 1968 (IPTS-68), y esto es apropiado para una barometría de mayor exactitud. A presiones hasta de cerca de 100 kPa la densidad del mercurio varía aproximadamente de manera lineal con la presión, pero el efecto de compresión es despreciable (el coeficiente se acerca a $4 \times 10^{-1} \text{ Pa}^{-1}$). En relación a la medición de presiones hasta y un poco por encima de la presión atmosférica, una relación lineal entre la densidad y la temperatura, independiente de la presión es bastante buena. Entonces :

$$\rho(t) = \rho(20^{\circ}\text{C}) \cdot (1 + \beta / (t-20))^{-1} \quad (4.1.3)$$

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

$$P = \frac{\rho(20^{\circ}\text{C}) \cdot g \cdot h'(t') \cdot [1 + \alpha (t' - 20)]}{[1 + \beta (t - 20)]} \quad (4.1.4)$$

El efecto de expansión de la escala del catetómetro es pequeño en comparación con el que sufre el mercurio, y normalmente se desprecia, si la temperatura de la escala se considera igual a la que se encuentra el mercurio, entonces, $t'=t$.

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

$$\alpha_{(\text{acero})} = 1.100 \times 10^{-5} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

$$\beta_{(\text{acero})} = 1.818 \times 10^{-4} \text{ } ^{\circ}\text{C}^{-1}$$

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

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

Las presiones son frecuentemente expresadas en términos de milímetros de mercurio, mmHg, que se define como la presión ejercida bajo condiciones de aceleración de caída libre por una columna de 1mm de altura de mercurio a 0°C, donde "mercurio a 0°C" significa un fluido hipotético teniendo una densidad invariable de exactamente $13.54587 \times 10^3 \text{ Kg m}^{-3}$. Cuando la altura observada del mercurio ha sido medida por medio de una escala ajustada para ser corregida a 20°C, la presión puede ser obtenida de la siguiente expresión :

$$P = \frac{\rho(20^{\circ}\text{C}) \cdot g \cdot (h') \cdot [1 + \alpha (t' - 20)]}{\rho(20^{\circ}\text{C}) \cdot g_n \cdot [1 + \beta (t - 20)]} \quad (4.1.5)$$

donde g_n es el valor estándar de la aceleración de caída libre.

$$g_n = 9.80665 \text{ ms}^{-2} \quad \text{valor estándar}$$

$$g = 9.7795101 \text{ ms}^{-2} \quad \text{valor local (a nivel de piso)}$$

Si se toma en cuenta que en el brazo de referencia del manómetro de mercurio que está conectado a la bomba de vacío no se obtiene un vacío total, sino que existe una presión residual (P_0), se hace necesario sumarla a la presión dada por la ecuación (4.1.5).

Finalmente sustituyendo todos los valores, se obtiene la ecuación utilizada para determinar la presión total del sistema de control de temperatura :

$$P = 0.99362136 \cdot h' \cdot \frac{[0.99978 + 1.10 \times 10^{-5} t']}{[0.99636 + 1.818 \times 10^{-4} t]} + P_0$$

... (4.1.6)

De la ecuación 4.1.6 se conoce h' , t' , y t que son la diferencias de alturas de las columnas del tubo en U del manómetro de mercurio, la temperatura a la cual se encuentra la escala del catetómetro y la temperatura ambiente, respectivamente. Lo que se desconoce es P_0 (presión residual), que en un principio se pensó que era despreciable, así que se hizo el siguiente análisis para BENZOFENONA: se calculó la presión de control con la ecuación 4.1.6 y sustituyendo ésta en la ecuación de Antoine para dicha sustancia de control de temperatura, se calcula la temperatura correspondiente, la cual se compara con la registrada en el termómetro, analizando que si la presión de control fué bien determinada, ambas temperaturas serán iguales y por tanto su diferencia igual con cero; pero si se observa la Figura 4.1, la cual muestra el gráfico de la temperatura registrada contra la diferencia (DT), que es la temperatura del termómetro menos la obtenida por la ecuación de Antoine para Benzofenona, se analiza que si la presión de control sobre el sistema (columna enchaquetada) fuera la misma que la que se obtendría con la ecuación de Antoine, las variaciones fluctuarían sobre la línea de valor cero o su incremento no sería considerable. En la Figura 4.1 se observa lo contrario, existen desviaciones de la línea del cero muy significativas y todas ellas positivas; concluyéndose para

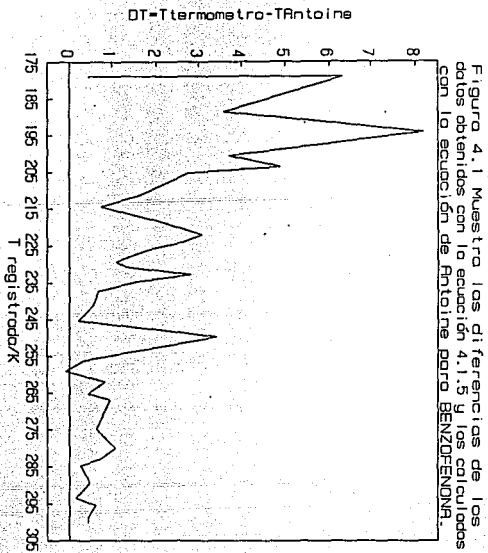
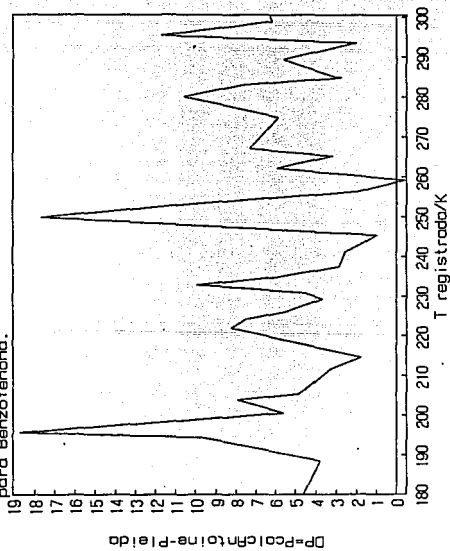


Figura 4.1A Diferencia de las presiones de control y las obtenidas por la ecuación de Antoine para Benzofenano.



esta observación que P_0 no es cero como se supuso en un principio, y que tiene un valor que se debe considerar en la determinación de la presión de control con la ecuación 4.1.6.

También se puede hacer otro análisis con presiones como se muestra en la Figura 4.1A, pero con cualquiera de las dos variables la conclusión es la misma.

Dado que el equipo experimental, no cuenta con un dispositivo, el cual mida presiones residuales (P_0), se optó por utilizar la calibración del sensor de temperatura, para con ello garantizar las lecturas reales de temperatura experimental.

4.1.2 PRESION

La TABLA 4.1 muestra los datos obtenidos experimentalmente de temperatura y presión de vapor para las sustancias puras en estudio, así como también las diferentes correcciones hechas a la presión de vapor experimental, estas se detallaran con más detenimiento a lo largo de esta sección.

La primer columna muestra la temperatura experimental en grados celsius.

La segunda columna da los resultados obtenidos experimentalmente para la presión de vapor de la sustancia en estudio correspondiente, y está en libra/pulgada² manométrica (PSIG).

La tercer columna muestra la presión de vapor corregida por la desviación del manómetro MENSOR, éste último se calibró contra una Balanza de pesos muertos, el ajuste se describirá con más detalles en el Apéndice A. Por la precisión obtenida se establece que la presión de vapor corregida se reportará en décimas.

La columna cuatro es la presión de vapor corregida, pero en unidades internacionales.

TABLA 4.1A ETANONITRILLO

NO.	T/°C	PMAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/KPa	PVliq/KPa	Clig/KPa	CAC/KPa	T/K	Pabs/KPa
1	105.35	20.8	20.9	144.2	0.1	30.5	4.6	378.50	196.0
2	108.04	22.9	23.0	158.8	0.1	30.5	4.6	381.19	210.6
3	109.82	24.5	24.6	169.9	0.1	30.5	4.6	382.97	221.7
4	111.95	26.2	26.4	181.7	0.1	30.5	4.6	385.10	233.4
5	119.74	34.2	34.4	236.8	0.1	30.5	4.6	392.89	288.6
6	122.70	37.0	37.2	256.1	0.1	28.3	4.6	395.85	309.5
7	124.25	38.8	38.9	268.4	0.1	28.3	4.6	397.40	322.3
8	126.36	41.5	41.6	287.0	0.1	28.3	4.6	399.51	340.8
9	126.46	42.0	42.1	290.4	0.1	28.3	4.6	399.61	344.2
10	126.83	42.5	42.6	293.8	0.1	30.5	4.6	399.98	345.5
11	127.28	42.5	42.6	293.8	0.2	28.3	4.6	400.43	347.7
12	128.38	43.5	43.6	300.7	0.2	28.4	4.6	401.53	354.4
13	128.54	44.0	44.1	304.1	0.2	28.3	4.6	401.69	357.9
14	129.95	46.5	46.6	321.2	0.2	30.5	4.6	403.10	372.9
15	130.95	47.8	47.9	330.1	0.2	28.3	4.6	404.10	383.9
16	132.49	49.0	49.1	338.3	0.2	28.4	4.6	405.64	392.0
17	132.49	49.5	49.6	341.8	0.2	28.3	4.6	405.64	395.5
18	132.49	50.0	50.1	345.2	0.2	30.5	4.6	405.64	396.8
19	134.72	52.8	52.9	364.3	0.2	28.3	4.6	407.87	418.1
20	135.00	53.5	53.5	369.1	0.2	30.5	4.6	408.15	420.8
21	135.58	54.8	54.8	378.0	0.2	28.3	4.6	408.73	431.7
22	137.41	56.5	56.5	389.6	0.2	28.3	4.6	410.56	443.3
23	137.58	57.0	57.0	393.0	0.2	28.3	4.6	410.73	446.7
24	140.38	61.0	61.0	420.3	0.3	28.3	4.6	413.53	474.0
25	141.28	63.8	63.7	439.4	0.3	28.3	4.6	414.43	493.1
26	142.31	64.5	64.4	444.1	0.3	28.3	4.6	415.46	497.8
27	144.18	67.8	67.7	466.6	0.3	28.3	4.6	417.33	520.3
28	144.32	68.0	67.9	468.0	0.3	28.3	4.6	417.48	521.7
29	144.91	69.0	68.9	474.8	0.3	28.3	4.6	418.06	528.5
30	146.41	71.7	71.6	493.2	0.3	28.3	4.6	419.56	546.8
31	147.30	73.1	72.9	502.7	0.3	28.3	4.6	420.45	556.4
32	147.64	73.8	73.6	507.5	0.4	28.4	4.6	420.79	561.0
33	147.71	74.8	74.6	514.3	0.4	28.3	4.6	420.86	567.9
34	147.82	75.0	74.8	515.7	0.4	28.3	4.6	420.97	569.3
35	148.02	74.8	74.6	514.3	0.4	28.3	4.6	421.17	567.9
36	148.11	75.2	75.0	517.0	0.4	30.5	4.6	421.26	568.5
37	149.26	76.5	76.3	525.9	0.4	28.4	4.6	422.41	579.4
38	150.39	78.5	78.3	539.5	0.4	28.4	4.6	423.44	593.0
39	152.33	82.2	81.9	564.7	0.4	28.4	4.6	425.48	618.2
40	154.73	87.0	86.7	597.4	0.5	28.4	4.6	427.88	650.8
41	155.07	88.0	87.7	604.2	0.5	28.4	4.6	428.22	657.6
42	156.35	90.5	90.1	621.2	0.5	28.4	4.6	429.50	674.6
43	158.07	94.1	93.7	645.8	0.5	28.4	4.6	431.22	699.1
44	160.39	99.2	98.7	680.5	0.6	28.4	4.6	433.54	737.9
45	162.08	103.1	102.6	707.1	0.6	28.4	4.6	435.23	760.4

TABLA 4.1A		continuación		ETANOTRILEO						
NO.	T/°C	PMH/PSIG	PCOH/PSIG	PCUH/PSa	PVHg/PSa	Clq/KPa	Cac/KPa	T/K	Fabn/KPa	
46	164.20	108.1	107.5	741.2	0.7	28.4	4.6	437.35	794.5	
47	184.22	131.2	112.4	774.7	0.7	28.4	4.6	439.38	827.9	
48	168.33	118.2	117.6	810.3	0.8	28.4	4.6	441.48	861.4	
49	170.11	123.0	122.3	843.1	0.8	28.4	4.6	443.26	896.2	
50	172.27	128.8	128.1	882.9	0.9	28.4	4.6	445.38	935.9	
51	173.65	125.0	134.3	925.4	0.9	32.0	4.6	446.80	974.6	
52	174.22	134.0	133.3	938.5	0.9	28.4	4.6	447.37	971.9	
53	176.22	139.7	138.9	957.7	1.0	28.4	4.6	449.37	1010.6	
54	178.08	145.0	144.2	994.1	1.1	28.4	4.6	451.23	1046.9	
55	180.26	151.3	150.7	1036.9	1.2	28.4	4.6	453.41	1091.6	
56	182.26	157.8	157.0	1082.3	1.2	28.4	4.6	455.41	1139.0	
57	184.18	163.9	163.1	1124.4	1.3	28.4	4.6	457.33	1177.0	
58	186.07	170.0	169.2	1166.6	1.4	28.4	4.6	459.22	1219.1	
59	188.02	176.8	176.1	1212.7	1.5	28.4	4.6	461.17	1266.1	
60	190.04	183.5	182.8	1260.1	1.6	28.4	4.6	463.19	1312.4	
61	192.26	191.2	190.6	1313.6	1.7	28.4	4.6	465.41	1365.7	
62	194.02	197.8	197.2	1359.4	1.8	28.4	4.6	467.17	1411.5	
63	195.28	204.5	204.0	1406.0	1.9	32.0	4.6	468.43	1454.3	
64	196.06	204.1	203.6	1403.3	2.0	28.4	4.6	469.21	1455.2	
65	198.98	216.2	215.8	1487.5	2.1	28.4	4.6	472.12	1539.3	
66	199.65	220.1	219.8	1534.7	2.2	32.0	4.6	472.80	1562.7	
67	200.11	220.7	220.4	1518.9	2.2	28.4	4.6	473.28	1570.6	
68	202.11	229.5	229.3	1580.3	2.4	28.4	4.6	475.26	1611.8	
69	204.06	236.2	236.1	1627.1	2.5	28.4	4.6	477.21	1678.5	
70	204.36	240.2	240.1	1655.0	2.5	32.0	4.6	477.51	1702.6	
71	206.84	249.7	249.7	1721.4	2.7	28.3	4.6	479.99	1772.6	
72	206.85	249.8	249.8	1722.1	2.7	28.4	4.6	480.00	1773.2	
73	206.88	249.9	249.9	1722.8	2.7	28.3	4.6	480.01	1774.0	
74	208.48	257.7	257.8	1777.3	2.9	32.0	4.6	481.63	1824.5	
75	208.86	256.8	256.9	1771.0	2.9	28.3	4.4	482.01	1822.1	
76	210.31	262.8	263.0	1822.9	3.0	28.3	4.6	483.46	1863.9	
77	211.86	271.2	271.5	1871.6	3.1	32.0	4.4	483.50	1918.6	
78	212.20	271.9	272.2	1876.5	3.2	28.3	4.6	485.35	1927.3	
79	214.06	280.5	281.0	1936.6	3.4	28.3	4.6	487.21	1987.2	
80	214.65	284.8	285.3	1966.6	3.5	32.0	4.4	487.80	2017.3	
81	216.19	291.6	291.6	2009.9	3.6	28.3	4.6	489.34	2060.1	
82	218.96	304.0	304.8	2109.6	3.9	28.3	4.6	492.11	2150.7	
83	220.31	311.5	312.3	2152.9	4.1	28.3	4.6	493.46	2202.8	
84	222.24	321.5	322.5	2222.6	4.3	28.3	4.6	495.39	2272.1	
85	225.31	338.0	339.1	2337.4	4.7	28.1	4.6	498.46	2386.7	
86	225.76	345.0	344.5	2351.3	4.7	32.0	4.4	498.51	2396.7	
87	227.24	350.0	351.2	2420.8	5.0	32.0	4.4	500.39	2466.0	
88	228.32	359.2	360.5	2484.6	5.1	43.8	4.4	501.47	2517.8	
89	229.31	361.9	363.2	2503.4	5.2	32.0	4.4	502.46	2548.2	
90	231.37	369.8	371.1	2558.1	5.6	32.0	4.4	504.52	2602.7	

TABLA 4.1A continuación ETANONITRILLO

NO.	T/°C	PMAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PVilg/kPa	Cilg/kPa	CAC/kPa	T/K	Pabs/kPa
91	231.45	373.7	375.0	2585.1	5.6	32.0	4.4	504.60	2629.7
92	233.65	387.1	388.5	2677.8	5.9	34.0	4.4	506.80	2720.1
93	233.68	388.8	390.2	2689.6	5.9	36.6	4.4	506.83	2729.2
94	233.72	381.5	382.9	2639.1	5.9	32.0	4.4	506.87	2683.3
95	234.70	397.2	398.6	2747.6	6.1	43.8	4.4	507.85	2779.9
96	235.37	398.0	399.4	2753.2	6.2	34.0	4.4	508.52	2795.1
97	237.55	413.8	415.2	2862.2	6.6	38.0	4.4	510.70	2899.8
98	239.95	431.2	431.2	2971.8	7.0	38.0	4.4	513.10	3008.9
99	241.95	442.8	444.2	3062.1	7.4	38.0	4.4	515.10	3098.8
100	243.88	454.2	455.6	3140.5	7.8	38.0	4.4	517.03	3176.9
101	243.88	457.0	458.4	3159.8	7.8	40.6	4.4	517.03	3193.5
102	246.58	478.5	479.9	3307.7	8.4	43.8	4.4	519.73	3337.7
103	246.79	477.9	479.3	3303.6	8.4	40.6	4.4	519.94	3336.7
104	248.46	490.0	491.4	3386.9	8.7	40.6	4.4	521.61	3419.6
105	250.43	506.8	508.1	3502.5	9.2	43.9	4.4	523.58	3531.5
106	250.62	506.8	508.1	3502.5	9.2	43.8	4.4	523.77	3531.5
107	252.32	521.0	522.3	3600.3	9.7	43.9	4.4	525.47	3628.8
108	252.43	520.5	521.8	3596.8	9.7	43.8	4.4	525.58	3625.5
109	254.07	533.9	535.2	3689.2	10.1	43.8	4.4	527.22	3717.4
110	259.48	581.5	582.9	4017.8	11.5	46.5	4.4	532.63	4041.9
111	263.36	616.0	617.5	4256.7	12.7	46.5	4.4	536.51	4279.6
112	267.93	656.2	658.0	4535.6	14.2	49.1	4.4	541.08	4554.5
113	271.25	690.5	692.6	4773.9	15.3	51.1	4.4	544.40	4789.6
114	272.29	701.8	704.0	4852.4	15.7	51.1	4.4	545.44	4867.7

TABLA 4.1B PROPANONITRILLO

No.	T/°C	PMH/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PVIG/kPa	Clq/kPa	CAC/kPa	T/K	Paso/Pa
1	102.20	7.3	7.3	50.0	0.0	27.70	4.5	375.25	104.5
2	103.58	8.1	8.1	55.6	0.1	27.70	4.5	376.72	110.1
3	105.02	9.0	9.0	61.9	0.1	27.70	4.5	378.77	116.4
4	107.52	10.3	10.3	71.1	0.1	27.70	4.5	381.07	125.5
5	116.07	15.5	15.6	107.4	0.1	27.70	4.5	389.22	161.8
6	116.19	15.7	15.8	108.8	0.1	27.70	4.5	389.34	163.2
7	118.61	17.3	17.4	119.9	0.1	27.70	4.5	391.76	174.3
8	122.90	20.8	20.9	144.2	0.1	27.70	4.5	396.05	198.7
9	126.36	23.5	23.6	163.0	0.1	27.70	4.5	399.51	217.4
10	129.81	26.5	26.7	183.7	0.2	27.70	4.5	402.96	238.1
11	131.55	28.1	28.3	194.8	0.2	27.70	4.5	404.70	249.1
12	132.88	29.2	29.4	202.4	0.2	27.70	4.5	406.03	256.7
13	135.16	31.7	31.9	219.6	0.2	27.70	4.5	410.42	288.4
14	137.27	33.8	34.0	234.1	0.2	27.70	4.5	408.31	273.9
15	139.35	36.0	36.2	249.2	0.3	27.70	4.5	412.50	303.5
16	142.17	39.0	39.1	269.8	0.3	27.70	4.5	415.32	324.1
17	144.18	41.2	41.3	284.9	0.3	27.70	4.5	417.33	339.1
18	146.13	43.8	43.9	302.7	0.3	27.70	4.5	419.28	356.9
19	148.14	46.2	46.3	319.2	0.4	27.70	4.5	421.29	373.3
20	150.18	49.0	49.1	338.3	0.4	27.70	4.5	423.33	392.5
21	152.13	51.7	51.8	356.8	0.4	27.70	4.5	425.26	410.9
22	152.15	51.8	51.9	357.5	0.4	27.70	4.5	425.30	411.6
23	154.44	54.2	54.2	373.9	0.5	27.70	4.5	427.59	427.9
24	156.70	58.2	58.2	401.2	0.5	27.70	4.5	429.85	455.2
25	158.46	61.2	61.2	421.6	0.5	27.70	4.5	431.61	475.6
26	160.40	64.0	63.9	440.7	0.6	27.70	4.5	435.25	513.7
27	162.10	66.8	66.7	459.8	0.6	27.70	4.5	433.55	494.7
28	164.18	70.1	70.0	482.3	0.7	27.70	4.5	437.33	536.2
29	166.35	73.9	73.7	508.2	0.7	27.70	4.5	439.50	562.0
30	166.51	74.1	73.9	509.5	0.7	27.70	4.5	439.66	562.4
31	168.05	76.8	76.6	527.9	0.8	27.70	4.5	441.20	581.7
32	170.30	81.0	80.7	556.5	0.8	27.70	4.5	443.45	610.2
33	173.15	88.0	87.7	604.2	0.9	27.70	4.5	446.30	657.8
34	177.81	98.2	97.7	673.7	1.1	35.90	4.2	450.96	718.7
35	178.77	98.9	98.4	678.5	1.1	27.70	4.5	451.92	731.9
36	179.54	102.0	101.5	699.6	1.1	35.90	4.2	452.69	744.6
37	181.49	102.8	102.3	705.1	1.2	27.70	4.5	454.64	758.4
38	185.56	112.2	111.6	769.3	1.4	27.70	4.5	458.71	822.4
39	189.10	121.0	120.3	829.4	1.6	27.70	4.5	465.28	930.9
40	192.13	128.1	127.4	878.1	1.7	27.70	4.2	462.75	937.8
41	194.60	136.2	135.4	923.6	1.9	35.90	4.5	468.25	983.5
42	195.10	135.8	135.1	920.9	1.9	27.70	4.5	468.40	984.9
43	195.25	136.0	135.3	923.2	1.9	27.70	4.5	469.68	1010.2
44	196.53	139.7	138.9	957.7	2.0	27.70	4.2	469.68	1017.6
45	196.73	142.0	141.2	973.5	2.0	35.90	4.2	469.68	1017.6

TABLA 4.1B continuación PROPANONITRILLO

No.	T/°C	PMAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/KPa	PVig/kPa	Cig/KPa	CAC/KPa	T/K	Paba/KPa
46	197.66	144.8	144.0	992.7	2.1	35.90	4.2	470.81	1036.7
47	198.09	143.9	143.1	986.6	2.1	27.70	4.5	471.24	1039.0
48	200.07	149.2	148.4	1023.0	2.2	27.70	4.5	473.22	1075.3
49	202.29	155.8	155.0	1068.5	2.4	27.70	4.5	475.44	1120.7
50	204.13	162.8	162.0	1116.8	2.5	35.90	4.2	477.38	1160.4
51	204.16	161.2	160.4	1105.8	2.5	27.70	4.5	477.31	1157.8
52	206.81	169.7	168.9	1164.5	2.7	27.70	4.5	479.96	1216.3
53	208.66	175.5	174.8	1204.7	2.9	27.70	4.5	481.81	1256.3
54	210.30	180.8	180.1	1241.4	3.0	27.70	4.5	483.45	1292.9
55	211.41	185.7	185.0	1275.4	3.1	35.90	4.2	484.56	1318.3
56	211.42	183.0	182.2	1256.7	3.1	35.90	4.2	484.57	1299.6
57	212.44	187.7	187.0	1295.3	3.2	27.70	4.5	485.59	1340.5
58	213.68	193.1	192.5	1326.8	3.4	35.90	4.2	486.83	1369.5
59	214.90	195.8	195.2	1345.5	3.5	27.70	4.5	488.05	1396.6
60	216.26	200.8	200.3	1380.3	3.6	27.70	4.5	489.41	1431.2
61	217.44	206.1	205.6	1417.2	3.7	35.90	4.2	490.59	1459.5
62	218.31	207.5	207.0	1426.9	3.8	27.70	4.5	491.46	1477.6
63	218.38	207.2	206.7	1424.8	3.8	27.70	4.5	491.53	1475.5
64	218.68	209.2	208.7	1438.8	3.9	27.70	4.5	491.83	1489.7
65	219.57	213.6	213.2	1469.4	4.0	35.90	4.2	492.72	1511.5
66	220.20	213.2	212.8	1466.6	4.1	27.70	4.5	493.25	1517.1
67	220.25	215.2	214.8	1480.6	4.1	27.70	4.5	493.40	1531.0
68	220.33	214.8	214.4	1477.8	4.1	27.70	4.5	493.48	1528.3
69	220.34	214.3	213.9	1474.3	4.1	27.70	4.5	493.49	1524.8
70	222.46	225.0	224.7	1548.9	4.3	35.90	4.2	495.61	1590.7
71	224.66	233.5	233.3	1608.2	4.6	35.90	4.2	497.81	1649.7
72	227.10	243.0	242.9	1674.6	4.9	35.90	4.2	500.25	1715.7
73	228.78	249.9	249.9	1722.8	5.2	35.90	4.2	501.93	1763.7
74	231.05	259.2	259.4	1787.8	5.5	35.90	4.2	504.21	1828.3
75	233.02	265.5	265.8	1831.8	5.8	35.90	4.2	506.17	1872.0
76	235.25	275.5	275.9	1901.7	6.2	35.90	4.2	508.40	1941.6
77	237.50	285.8	286.3	1973.6	6.6	35.90	4.2	510.65	2013.1
78	239.40	294.2	294.8	2032.3	6.9	35.90	4.2	512.55	2071.4
79	241.18	302.8	303.5	2093.1	7.2	35.90	4.2	514.33	2123.1
80	243.15	312.2	313.1	2157.8	7.6	35.90	4.2	516.30	2186.3
81	245.35	322.9	323.9	2232.4	8.1	35.90	4.2	518.50	2270.4
82	245.36	323.1	324.1	2231.8	8.1	35.90	4.2	518.51	2271.7
83	247.50	334.2	335.3	2311.0	8.5	35.90	4.2	520.65	2348.5
84	249.54	344.8	346.0	2384.7	9.0	35.90	4.2	522.69	2421.8
85	251.07	352.5	353.7	2438.2	9.4	35.90	4.2	524.22	2474.9
86	253.02	365.0	366.3	2524.9	9.8	35.90	4.2	526.17	2561.1
87	253.05	363.4	364.7	2513.8	9.8	35.90	4.2	526.20	2550.0
88	255.20	373.2	374.6	2609.4	10.4	35.90	4.2	528.35	2645.0
89	255.25	375.2	376.6	2695.5	10.4	35.90	4.2	528.40	2631.2
90	255.27	375.8	377.2	2699.7	10.4	35.90	4.2	528.42	2635.3

TABLA 4.1B continuación PROPANONITRILLO

No.	T/°C	PMAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/KPa	PVHg/KPa	Clg/KPa	Clc/KPa	T/K	Pabs/KPa
91	258.68	295.7	397.1	2737.3	11.3	35.90	4.2	531.83	2772.0
92	260.82	408.0	409.4	2822.2	11.9	35.98	4.2	533.97	2856.3
93	260.89	408.2	409.6	2823.6	12.0	35.90	4.2	534.04	2857.7
94	264.60	431.2	432.6	2982.2	13.1	35.90	4.2	537.75	3035.1
95	266.30	441.8	443.2	3055.2	13.6	35.90	4.2	539.45	3087.6
96	268.17	451.5	454.9	3135.7	14.3	35.90	4.2	541.32	3167.5
97	271.21	476.0	477.4	3290.5	15.3	39.90	4.2	544.36	3317.3
98	273.59	492.1	493.5	3401.3	16.2	39.90	4.2	546.74	3427.2
99	276.46	512.2	513.5	3539.7	17.3	39.90	4.2	549.61	3564.4
100	279.26	533.8	535.1	3688.5	18.5	41.20	4.2	552.41	3710.7
101	279.26	533.8	535.1	3688.5	18.5	39.90	4.2	552.41	3712.1
102	280.24	544.0	545.3	3758.8	18.9	45.80	4.2	553.39	3776.0
103	280.50	545.0	546.3	3765.7	19.0	45.80	4.2	553.65	3782.8
104	282.16	558.8	560.1	3880.9	19.7	45.80	4.2	555.31	3877.3
105	285.20	583.1	584.5	4028.9	21.2	45.80	4.2	558.45	4043.8
106	288.09	608.8	610.3	4206.8	22.6	47.80	4.2	561.24	4218.4
107	290.66	625.8	627.4	4324.6	23.9	47.80	4.2	563.81	4314.9
108	290.89	628.8	630.4	4345.4	24.0	47.80	4.2	564.04	4355.6
109	290.95	628.8	630.4	4345.4	24.0	47.80	4.2	564.10	4355.5
110	291.04	629.5	631.1	4350.3	24.1	47.80	4.2	564.19	4360.4

TABLA 4.1C N-DUTANONITRILLO

No.	T/°C	PMAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PVlig/kPa	Clig/kPa	CAC/kPa	T/K	Pabs/kPa
1	109.22	8.0	8.0	54.9	0.1	43.3	4.5	382.37	93.7
2	112.60	9.5	9.5	65.4	0.1	43.3	4.5	385.75	104.2
3	113.20	9.8	9.8	68.3	0.1	46.0	4.5	386.35	104.4
4	113.44	10.0	10.0	69.0	0.1	46.0	4.5	386.59	105.1
5	113.70	10.0	10.0	69.0	0.1	43.3	4.5	386.85	107.7
6	116.55	11.1	11.1	76.7	0.1	43.3	4.5	389.70	115.4
7	118.25	12.1	12.1	83.6	0.1	43.3	4.5	391.40	122.4
8	121.65	14.0	14.1	96.9	0.1	43.3	4.5	394.80	125.7
9	122.55	14.2	14.3	98.3	0.1	43.3	4.5	395.70	137.1
10	125.11	16.5	16.6	114.4	0.1	46.0	4.5	398.26	150.4
11	125.68	17.9	18.0	124.1	0.2	43.3	4.5	401.83	162.8
12	125.13	18.1	18.2	125.5	0.2	43.3	4.5	402.28	164.2
13	130.75	19.0	19.1	131.7	0.2	43.3	4.5	403.90	170.4
14	132.70	20.0	20.1	138.7	0.2	43.3	4.5	405.85	177.4
15	134.55	21.5	21.6	149.1	0.2	43.3	4.5	407.70	187.8
16	136.20	23.1	23.2	160.2	0.2	43.3	4.5	409.35	198.9
17	136.78	23.5	23.6	163.0	0.2	43.3	4.5	409.93	201.6
18	137.25	24.5	24.6	169.9	0.2	46.0	4.5	410.50	205.9
19	137.40	22.8	22.9	158.2	0.2	40.7	4.5	410.55	199.4
20	139.30	24.8	25.0	172.7	0.3	43.3	4.5	412.45	211.3
21	139.64	24.5	24.6	169.9	0.3	40.7	4.5	412.79	211.2
22	139.95	25.7	25.9	178.2	0.3	40.7	4.5	413.10	219.5
23	141.80	27.0	27.2	187.2	0.3	43.3	4.5	414.95	225.8
24	141.90	25.9	26.1	179.6	0.3	40.7	4.5	415.05	220.8
25	143.45	27.5	27.7	192.6	0.3	40.7	4.5	416.60	231.9
26	144.40	29.0	29.2	201.0	0.3	43.3	4.5	417.55	239.6
27	145.18	28.7	28.9	198.9	0.3	40.7	4.5	418.33	240.1
28	145.20	29.5	29.8	199.6	0.3	40.7	4.5	418.65	240.8
29	145.80	28.9	29.1	190.3	0.3	40.7	4.5	418.95	241.5
30	146.08	31.0	31.2	214.8	0.3	43.3	4.5	419.23	253.3
31	146.76	29.9	30.1	207.2	0.3	40.7	4.5	419.91	248.4
32	147.05	30.0	30.2	207.9	0.3	40.7	4.5	420.20	249.1
33	147.44	30.1	30.3	208.6	0.3	40.7	4.5	420.59	249.8
34	149.50	34.0	34.2	235.5	0.4	43.3	4.5	422.65	274.0
35	149.65	32.0	32.2	221.7	0.4	40.7	4.5	422.80	262.8
36	151.62	33.9	34.1	234.8	0.4	40.7	4.5	424.77	275.9
37	152.62	35.1	35.3	243.0	0.4	43.3	4.5	425.77	281.5
38	153.18	35.1	35.3	243.0	0.4	40.7	4.5	426.33	284.1
39	153.41	35.6	35.8	246.5	0.4	40.7	4.5	426.56	287.5
40	154.70	37.0	37.2	256.1	0.5	43.3	4.5	427.85	294.5
41	155.82	37.5	37.7	259.5	0.5	40.7	4.5	428.97	300.6
42	156.94	40.0	40.1	276.7	0.5	43.3	4.5	430.09	315.1
43	157.66	39.0	39.1	269.8	0.5	40.7	4.5	430.81	310.8
44	158.26	41.5	41.6	287.0	0.5	43.3	4.5	431.41	325.3
45	159.49	41.3	41.4	285.6	0.6	40.7	4.5	432.64	326.6

TABLA 4.1C continuación H-BUTANONITRILLO

No.	T/°C	PMAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PVilg/kPa	Clq/kPa	CAC/kPa	T/K	Pabs/kPa
46	160.22	43.5	43.6	300.7	0.6	43.3	4.5	431.37	339.0
47	161.20	43.0	43.1	297.3	0.6	40.7	4.5	434.35	338.2
48	163.33	47.1	47.2	325.3	0.6	43.3	4.5	436.48	363.6
49	163.83	46.0	46.1	317.8	0.7	40.7	4.5	436.98	358.7
50	164.72	46.9	46.9	337.7	0.7	43.3	4.5	437.87	375.9
51	166.27	48.9	49.0	337.7	0.7	40.7	4.5	439.43	378.5
52	167.35	49.9	50.0	344.5	0.7	40.7	4.5	440.50	385.3
53	167.64	52.0	52.1	358.8	0.7	43.3	4.5	440.79	397.0
54	169.10	51.9	52.0	358.2	0.8	40.7	4.5	442.25	398.9
55	169.46	54.3	54.3	374.6	0.8	43.3	4.5	442.61	412.6
56	170.78	53.9	53.9	373.8	0.8	40.7	4.5	443.93	412.5
57	172.18	58.1	58.1	400.5	0.9	43.3	4.5	445.33	438.5
58	172.74	56.0	56.0	386.2	0.9	40.7	4.5	445.89	438.8
59	173.43	57.0	57.0	392.0	0.9	40.7	4.5	446.58	433.6
60	175.16	62.0	62.0	427.1	1.0	43.3	4.5	448.31	465.0
61	175.19	62.1	62.1	427.8	1.0	43.3	4.5	448.34	465.7
62	175.55	59.9	59.9	412.8	1.0	40.7	4.5	448.70	453.3
63	176.46	63.9	63.8	440.0	1.0	43.3	4.5	449.61	477.9
64	177.27	62.1	62.1	427.8	1.0	40.7	4.5	450.42	468.3
65	177.85	65.7	65.6	452.3	1.1	43.3	4.5	451.00	490.1
66	179.34	64.9	64.8	446.9	1.1	40.7	4.5	452.49	487.3
67	180.53	69.5	69.4	478.2	1.2	43.3	4.5	453.68	515.9
68	180.95	66.8	66.8	460.5	1.2	40.7	4.5	454.10	500.8
69	180.95	67.1	67.0	461.9	1.2	40.7	4.5	454.10	502.2
70	181.20	69.0	64.9	447.5	1.2	40.7	4.5	454.35	487.9
71	181.20	66.2	66.1	455.7	1.2	40.7	4.5	454.35	496.1
72	181.33	68.0	67.9	468.0	1.2	40.7	4.5	454.48	508.3
73	181.40	66.5	66.4	457.8	1.2	40.7	4.5	454.55	498.1
74	182.94	70.2	70.1	483.0	1.3	40.7	4.5	456.09	523.2
75	182.94	70.5	70.4	485.0	1.3	40.7	4.5	456.09	525.3
76	183.48	71.0	70.9	488.4	1.3	40.7	4.5	456.63	528.7
77	184.65	73.5	73.3	505.5	1.3	40.7	4.5	457.80	545.6
78	185.44	73.8	73.6	507.5	1.4	40.7	4.5	458.59	547.6
79	185.85	75.4	75.2	518.4	1.4	40.7	4.5	459.00	558.5
80	186.48	76.2	76.0	523.8	1.4	40.7	4.5	459.63	563.9
81	187.63	77.5	77.3	532.7	1.5	40.7	4.5	460.78	572.7
82	188.20	78.9	78.7	542.2	1.5	40.7	4.5	461.35	582.2
83	189.02	79.3	79.1	545.0	1.6	40.7	4.5	462.17	584.9
84	190.28	80.4	80.2	552.4	1.6	40.7	4.5	463.43	592.4
85	190.29	80.8	80.5	556.2	1.6	40.7	4.5	463.44	595.1
86	190.29	81.5	81.2	559.9	1.6	40.7	4.5	463.44	599.8
87	190.44	82.8	82.5	568.8	1.6	40.7	4.5	463.59	608.7
88	192.19	83.5	83.2	573.6	1.7	40.7	4.5	465.34	613.4
89	192.20	84.0	83.7	577.0	1.7	40.7	4.5	465.35	616.8
90	192.21	84.6	84.3	581.0	1.7	40.7	4.5	465.36	620.8

TABLA 4.1C continuación H-BUTANONITRILLO

No.	T/°C	PNM/PSIC	PCORR/PSIC	PCORR/kPa	PVHg/kPa	Cilg/kPa	Cac/kPa	T/K	Pabs/kPa
91	193.29	85.8	85.5	589.2	1.8	40.7	4.5	466.44	629.0
92	193.29	86.2	85.9	591.9	1.8	40.7	4.5	466.44	631.7
93	193.31	86.2	85.9	591.9	1.8	40.7	4.5	466.46	631.7
94	194.13	87.8	87.5	602.8	1.8	40.7	4.5	467.28	642.5
95	194.14	87.8	87.5	602.8	1.8	40.7	4.5	467.29	642.5
96	195.38	89.9	89.5	617.1	1.9	40.7	4.5	468.53	656.8
97	195.38	90.1	89.7	618.5	1.9	40.7	4.5	468.53	656.1
98	197.27	93.8	93.4	643.7	2.0	40.7	4.5	470.42	683.2
99	197.29	93.5	93.1	641.7	2.0	40.7	4.5	470.44	681.2
100	198.32	95.8	95.4	657.4	2.1	40.7	4.5	471.47	696.8
101	198.36	95.5	95.1	655.1	2.1	40.7	4.5	471.51	694.7
102	199.14	96.9	96.5	664.9	2.2	40.7	4.5	472.29	704.2
103	199.15	97.0	96.6	665.5	2.2	40.7	4.5	472.30	704.9
104	200.33	99.5	99.0	682.6	2.2	40.7	4.5	473.48	721.9
105	200.36	99.2	98.7	680.5	2.2	40.7	4.5	473.51	719.8
106	202.28	102.9	102.4	705.8	2.4	40.7	4.5	475.43	744.0
107	202.42	103.5	103.0	709.9	2.4	40.7	4.5	475.57	749.0
108	203.62	106.0	105.5	726.9	2.5	40.7	4.5	476.77	766.0
109	204.21	106.9	106.4	733.1	2.5	40.7	4.5	477.36	772.1
110	205.20	108.8	108.2	746.0	2.6	40.7	4.5	478.35	785.0
111	205.47	109.6	109.0	751.5	2.6	40.7	4.5	478.62	790.4
112	206.13	110.9	110.3	760.4	2.7	40.7	4.5	479.28	799.2
113	206.26	111.0	110.4	761.1	2.7	40.7	4.5	479.41	799.9
114	207.18	113.0	112.4	774.7	2.8	40.7	4.5	480.33	815.5
115	207.31	113.2	112.6	776.1	2.8	40.7	4.5	480.46	814.9
116	208.09	116.7	116.1	800.0	2.9	40.7	4.5	482.04	838.6
117	211.72	128.8	128.1	843.8	3.2	40.7	4.5	486.87	880.1
118	213.48	126.1	125.4	864.4	3.3	40.7	4.5	486.52	902.6
119	215.23	130.1	129.4	891.8	3.5	40.7	4.5	488.38	929.8
120	215.28	128.0	127.3	877.4	3.5	41.9	4.5	488.43	914.2
121	217.19	134.2	133.5	919.9	3.7	40.7	4.5	490.34	957.7
122	219.60	140.5	139.7	963.3	4.0	40.7	4.5	492.55	1000.7
123	221.59	146.0	145.2	1001.0	4.2	40.7	4.5	494.74	1038.1
124	223.36	150.0	149.2	1028.5	4.4	40.7	4.5	496.51	1065.6
125	224.29	150.0	149.2	1028.5	4.6	41.9	4.5	497.44	1064.3
126	225.07	154.5	153.7	1087.1	4.7	43.3	4.5	498.22	1121.4
127	225.37	155.0	154.2	1083.0	4.7	40.7	4.5	498.52	1099.8
128	225.65	154.1	153.3	1056.8	4.7	41.9	4.5	498.80	1092.4
129	226.98	159.8	159.0	1096.1	4.9	40.7	4.5	500.13	1132.2
130	227.30	163.5	162.7	1121.7	5.0	42.6	4.5	500.45	1155.6
131	227.37	157.9	157.1	1083.0	5.0	42.6	4.5	500.52	1117.7
132	229.15	167.5	166.7	1149.3	5.2	43.3	4.5	502.30	1183.0
133	229.40	169.2	168.4	1161.1	5.3	43.3	4.5	502.55	1194.7
134	229.46	162.8	162.0	1116.8	5.3	42.6	4.5	502.61	1151.2
135	229.48	168.5	168.7	1163.1	5.3	43.3	4.5	502.63	1196.7

TABLA 4.1C		continuación		N-BUTANONITRILLO						
No.	T/°C	PNM/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PVHg/kPa	Clg/kPa	CAC/kPa	T/K	Pata/kPa	
136	232.12	170.1	169.3	1167.3	5.7	42.6	4.5	505.27	1201.3	
137	234.45	177.2	176.5	1216.4	6.0	42.6	4.5	507.60	1250.1	
138	236.15	183.9	183.2	1262.9	6.3	43.3	4.5	509.30	1295.6	
139	238.03	190.1	189.5	1305.9	6.7	43.9	4.5	511.18	1337.6	
140	240.36	197.5	196.9	1357.3	7.1	43.9	4.5	513.51	1380.6	
141	240.75	200.0	199.4	1374.7	7.2	44.6	4.5	511.90	1405.3	
142	240.88	201.0	200.5	1381.7	7.2	45.2	4.5	514.03	1411.5	
143	242.26	206.9	206.4	1422.8	7.4	45.2	4.5	515.41	1452.3	
144	242.50	208.9	208.4	1436.7	7.5	45.9	4.5	515.65	1465.6	
145	244.28	213.1	212.7	1465.9	7.8	45.9	4.5	517.43	1494.5	
146	246.06	220.0	219.7	1514.0	8.2	45.9	4.5	519.21	1542.2	
147	246.17	221.8	221.5	1528.6	8.2	46.6	4.5	519.32	1554.0	
148	247.95	227.0	226.7	1562.9	8.6	47.2	4.5	521.10	1589.3	
149	247.97	225.9	225.6	1555.2	8.6	46.6	4.5	521.32	1582.3	
150	249.96	233.8	233.6	1610.3	9.1	47.2	4.5	523.11	1636.3	
151	249.97	234.0	233.8	1611.7	9.1	47.9	4.5	523.32	1637.0	
152	249.98	234.5	234.3	1615.2	9.1	47.9	4.5	523.33	1640.0	
153	251.96	243.0	242.9	1674.6	9.6	48.6	4.5	525.11	1690.7	
154	251.97	241.9	241.8	1666.9	9.6	47.9	4.5	525.12	1691.7	
155	254.41	250.5	250.5	1727.0	10.2	48.6	4.5	527.56	1750.5	
156	256.10	257.1	257.2	1773.1	10.6	48.6	4.5	529.33	1796.2	
157	258.14	265.5	265.8	1831.8	11.2	49.9	4.5	531.29	1853.0	
158	258.15	264.5	264.7	1824.8	11.2	49.2	4.5	531.30	1846.7	
159	260.30	274.2	274.6	1892.6	11.8	49.9	4.5	533.45	1913.2	
160	262.49	284.2	284.7	1962.4	12.4	50.5	4.5	535.64	1981.7	
161	262.50	282.9	283.4	1953.4	12.4	49.9	4.5	535.65	1973.3	
162	264.48	292.4	293.0	2019.7	13.0	50.5	4.5	537.81	2038.4	
163	266.09	298.8	299.5	2084.4	13.6	50.5	4.5	539.24	2082.5	
164	266.09	300.5	301.2	2076.2	13.6	51.2	4.5	539.24	2093.7	
165	268.12	309.1	309.9	2136.2	14.2	51.2	4.5	541.27	2153.0	
166	270.33	319.0	319.9	2205.2	15.0	51.2	4.5	543.48	2221.3	
167	270.33	318.8	319.7	2203.8	15.0	51.2	4.5	543.52	2219.8	
168	270.38	320.8	321.7	2217.7	15.0	51.9	4.5	543.52	2233.1	
169	272.21	327.0	328.0	2260.9	15.7	51.2	4.5	545.36	2276.3	
170	272.21	328.0	329.0	2267.9	15.7	51.2	4.5	545.36	2283.2	
171	274.33	339.9	341.0	2350.6	16.5	51.9	4.5	547.48	2364.5	
172	276.40	349.2	350.4	2415.2	17.3	51.9	4.5	549.55	2428.3	
173	276.41	351.1	352.3	2428.4	17.3	52.5	4.5	549.56	2440.9	
174	278.08	359.0	360.3	2483.3	18.0	52.5	4.5	551.23	2495.0	
175	278.08	360.5	361.8	2493.7	18.0	53.2	4.5	551.23	2504.7	
176	282.13	381.5	382.9	2639.1	19.7	53.2	4.5	555.28	2648.5	
177	282.15	383.2	384.6	2650.9	19.7	53.9	4.5	555.30	2659.5	
178	284.21	394.0	395.4	2725.5	20.7	53.9	4.5	557.36	2733.3	
179	286.46	405.8	407.2	2807.0	21.8	53.9	4.5	559.61	2811.9	
180	289.43	424.9	426.3	2938.8	23.2	54.5	4.5	562.56	2943.3	

TABLA 4.1C continuación N-BUTANONITRILLO

No.	T/°C	PMAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PVHg/kPa	Clg/kPa	Clc/kPa	T/K	Pobs/kPa
181	289.42	421.9	423.3	2918.1	23.2	53.9	4.5	562.57	2923.3
182	291.59	437.2	438.6	3023.5	24.4	54.5	4.5	564.74	3026.9
183	293.51	450.9	452.3	3117.8	25.4	55.2	4.5	566.66	3119.5
184	293.53	448.5	449.9	3101.3	25.4	54.5	4.5	566.68	3103.6
185	295.25	461.0	462.4	3187.3	26.4	55.2	4.5	568.40	3118.0
186	297.19	473.0	474.4	3269.9	27.5	55.2	4.5	570.34	3269.5
187	297.22	476.5	477.9	3294.0	27.5	55.8	4.5	570.37	3292.9
188	297.22	476.8	478.2	3296.0	27.5	55.8	4.5	570.37	3294.9
189	299.16	489.0	490.4	3380.0	28.7	55.8	4.5	572.31	3377.7
190	301.17	502.0	503.3	3469.4	30.0	55.8	4.5	574.32	3465.9
191	303.17	514.9	516.2	3558.2	31.3	55.8	4.5	576.32	3553.4
192	305.11	527.8	529.1	3647.1	32.6	55.8	4.5	578.26	3641.0
193	305.17	528.5	529.8	3651.9	32.6	56.1	4.5	578.32	3645.5
194	307.01	545.0	546.3	3765.7	33.9	56.5	4.5	580.16	3757.6
195	307.18	545.9	547.2	3771.9	34.0	56.5	4.5	580.33	3763.7
196	309.20	554.8	556.1	3833.3	35.4	56.5	4.5	582.35	3823.6
197	309.21	555.9	557.2	3840.9	35.5	56.5	4.5	582.36	3831.2
198	311.06	560.0	561.4	4007.4	36.8	57.2	4.5	584.21	3995.7
199	312.25	589.0	590.4	4069.7	37.7	57.2	4.5	585.40	4057.0

TABLA 4.1D N-PENTANONITRILLO

No.	T/°C	PNAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PVig/kPa	CHg/kPa	Cac/kPa	T/K	Pabs/kPa
1	178.81	30.8	31.0	213.4	1.11	35.1	4.2	451.96	259.1
2	178.90	30.8	31.0	213.4	1.11	35.1	4.2	452.05	259.1
3	179.06	30.9	31.1	214.1	1.12	35.1	4.2	452.21	259.8
4	179.27	31.1	31.3	215.5	1.12	35.1	4.2	452.42	261.2
5	181.67	33.2	33.4	229.9	1.22	35.1	4.2	454.82	275.6
6	188.59	39.1	39.2	270.5	1.54	35.1	4.2	461.74	315.8
7	191.82	42.8	42.9	295.9	1.71	35.1	4.2	464.97	341.0
8	194.44	45.5	45.6	314.4	1.86	35.1	4.2	467.59	349.4
9	195.60	46.8	46.9	323.3	1.93	35.1	4.2	468.75	368.2
10	195.64	46.8	46.9	323.3	1.93	35.1	4.2	468.79	368.2
11	196.15	46.8	46.9	323.3	1.96	35.1	4.2	469.30	368.2
12	196.20	47.2	47.3	326.0	1.96	35.1	4.2	469.35	370.9
13	197.43	48.9	49.0	337.7	2.04	35.1	4.2	470.58	382.5
14	198.42	50.0	50.1	345.2	2.11	35.1	4.2	471.57	389.9
15	200.11	52.0	52.1	358.8	2.22	35.1	4.2	473.26	403.5
16	200.40	52.8	52.9	364.3	2.24	35.1	4.2	473.55	408.9
17	201.60	54.0	54.0	372.5	2.33	35.1	4.2	474.75	417.0
18	202.20	54.8	54.8	378.0	2.37	35.1	4.2	475.35	422.4
19	203.80	59.2	59.2	408.0	2.49	35.1	4.2	476.95	452.4
20	205.34	58.8	58.8	405.3	2.61	35.1	4.2	478.49	449.5
21	208.50	63.2	63.1	435.3	2.87	35.1	4.2	481.65	479.2
22	211.44	67.2	67.1	462.5	3.14	35.1	4.2	484.59	506.2
23	214.50	71.2	71.1	489.8	3.44	35.1	4.2	487.65	533.2
24	217.99	76.8	76.6	527.9	3.81	35.1	4.2	491.14	571.0
25	218.18	76.9	76.7	528.6	3.83	35.1	4.2	491.33	571.6
26	221.99	82.8	82.5	568.8	4.27	35.1	4.2	495.14	611.4
27	222.04	82.8	82.5	568.8	4.28	35.1	4.2	495.19	611.4
28	224.17	86.2	85.9	591.9	4.54	35.1	4.2	497.32	634.2
29	226.14	89.7	89.3	615.8	4.80	35.1	4.2	499.29	657.8
30	229.32	95.5	95.1	655.1	5.25	35.1	4.2	502.47	696.9
31	230.82	98.1	97.6	673.0	5.47	35.1	4.2	503.97	714.4
32	232.95	102.1	101.6	700.3	5.80	35.1	4.2	506.10	741.4
33	234.76	105.0	105.3	725.6	6.09	35.1	4.2	507.91	766.3
34	235.37	107.5	106.9	737.2	6.19	35.1	4.2	508.52	777.8
35	237.37	110.8	110.2	759.7	6.54	35.1	4.2	510.52	800.0
36	241.21	118.9	118.2	815.1	7.24	35.1	4.2	514.36	854.7
37	245.31	127.7	127.0	875.3	8.06	35.1	4.2	518.46	914.1
38	247.85	133.5	132.8	915.1	8.61	35.1	4.2	521.00	953.3
39	249.58	137.5	136.7	942.6	9.00	35.1	4.2	522.73	980.4
40	253.22	146.0	145.2	1001.0	9.88	35.1	4.2	526.37	1038.0
41	256.32	153.9	153.1	1055.4	10.67	35.1	4.2	529.47	1091.6
42	259.35	161.8	161.0	1109.9	11.45	35.1	4.2	532.30	1145.3
43	262.09	169.8	169.0	1165.2	12.31	35.1	4.2	535.24	1199.8
44	262.10	169.9	169.1	1165.9	12.31	35.1	4.2	535.25	1200.4
45	265.39	178.2	177.5	1223.4	13.27	35.1	4.2	538.34	1256.9

TABLA 4.10 continuación N-PENTANOHTRILIO

No.	T/°C	PHAN/PSIG	PCORR/PSIG	PCORR/kPa	PHg/kPa	CHg/kPa	CAC/kPa	T/K	Paba/kPa
46	266.98	182.5	182.8	1260.1	13.86	35.1	4.2	540.13	1293.1
47	271.73	197.2	196.6	1395.3	15.51	35.1	4.2	544.88	1386.6
48	275.44	207.8	207.5	1439.0	16.92	35.1	4.2	548.59	1458.9
49	275.58	207.9	207.4	1429.7	16.98	35.1	4.2	548.73	1459.6
50	280.01	222.2	222.9	1536.4	18.80	35.1	4.2	553.16	1564.4
51	282.95	232.0	231.8	1597.8	20.10	35.1	4.2	556.10	1624.5
52	282.97	232.8	232.6	1605.4	20.11	35.1	4.2	556.12	1620.1
53	284.91	239.8	239.7	1652.2	21.01	35.1	4.2	558.06	1678.1
54	284.92	239.9	239.8	1652.9	21.01	35.1	4.2	558.07	1678.8
55	289.30	254.8	254.9	1757.0	23.17	35.1	4.2	562.45	1780.7
56	293.44	269.5	269.8	1859.7	25.38	35.1	4.2	566.59	1881.2
57	295.29	277.0	277.4	1912.1	26.37	35.1	4.2	568.35	1932.6
58	298.70	291.5	292.1	2013.4	28.43	35.1	4.2	571.85	2031.8
59	300.14	298.0	298.7	2058.8	29.32	35.1	4.2	573.29	2076.3

La Figura 4.2 que se muestra en seguida, contiene el sentido y dirección de los vectores fuerza, resultado de la disposición del dispositivo de medición de la presión de vapor, interpretando así la adición o sustracción de la presión generada por las diferentes cabezas hidrostáticas.

De la interpretación se obtiene que la presión de vapor de la sustancia bajo estudio resulta como:

$$P_{\text{absoluta}} = P_{\text{manométrica}} + P_{\text{atmosférica}} + P_{\Delta h \text{ aceite}} - P_{\Delta h \text{ Hg}} - P_{\text{vapor Hg}}$$

\downarrow \downarrow \downarrow
 manómetro "BOURDON" medida en el laboratorio de Termodinámica. Figura 4.2

La presión atmosférica fué medida en el Laboratorio de Termodinámica, con un manómetro de cuarzo marca MENSOR, el cual trabaja en un intervalo de operación de 0-3000 torr, y a una presión de referencia de 0.1 mtorr. Obteniendo una presión atmosférica local de 583 torr, o bien, 77.7 kPa, los cuales se sumarán a la presión manométrica experimental.

La quinta columna muestra la presión de vapor del mercurio, el cual está confinando a la muestra en estudio en la celda experimental, y que por tanto se encuentra a la temperatura de control y se genera una presión de vapor por parte del mercurio, ésta se calcula con una ecuación de Antoine que obtuvieron Pak y Kay⁽⁴⁹⁾:

$$\log_{10} P/\text{kPa} = 6.76862 - 3039.3/T/K$$

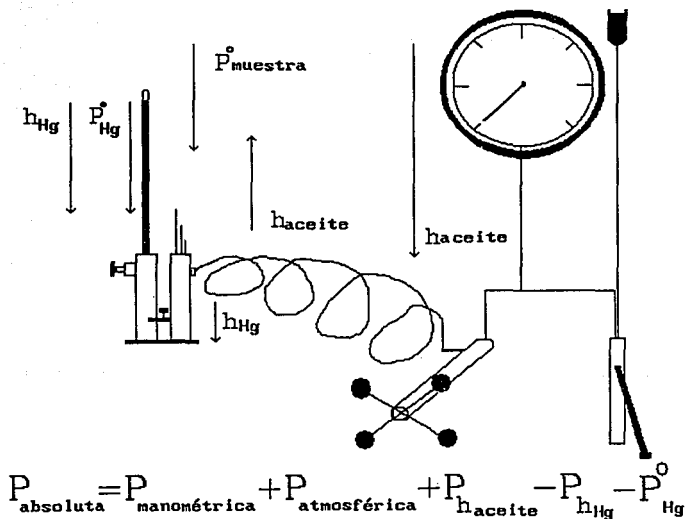


Figura 4.2 Esquema que muestra el balance de fuerzas en el sistema para determinar presión absoluta.

la cual se utilizó en todo el intervalo de trabajo, observándose que a medida que la temperatura se acerca a la temperatura crítica de la sustancia en estudio, la presión de vapor generada por el mercurio da un valor significativo, éste se debe restar al obtenido de sumar la presión de vapor manométrica y la presión atmosférica.

La sexta columna de la TABLA 4.1 muestra los valores numéricos obtenidos de la presión ejercida de la diferencia de alturas de las columnas de mercurio en el bloque compresor y celda experimental (cfr. Figura 4.2). Esta se debe restar en la ecuación generada para obtener la presión de vapor absoluta.

La séptima columna muestra el valor de la presión ejercida por la diferencia de alturas en las columnas de aceite (fluido hidráulico), este valor también se tiene que restar de la ecuación obtenida para determinar Presión de Vapor Absoluta, mostrada en la Figura 4.2.

Así es como se obtiene la presión de vapor absoluta para la sustancia en estudio. Las columnas octava y novena de la TABLA 4.1, muestran los valores experimentales en unidades internacionales de Temperatura y Presión de Vapor, respectivamente para la sustancia en cuestión.

Ahora se puede mostrar la Figura 4.3, en la cual se grafican la presión de vapor para cada N-Alcanonitrilo, en función de temperatura, observándose claramente que cada curva es monotónica y que existe una regularidad en la familia. Al aumentar la masa molecular de las sustancias en estudio, se observa que aumenta la temperatura crítica y por el contrario la presión crítica disminuye.

A manera de describir la forma de la curva de presión de vapor de las sustancias en estudio, se presentan las gráficas 4.4, 4.5, 4.6. y 4.7, en las cuales se puede observar el resultado de

Figura 4.3 Curvas de presión de vapor para los N-Alcanonitrilos estudiados.

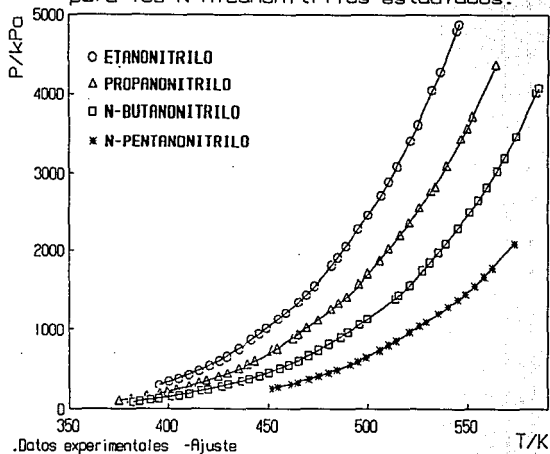


Figura 4.4 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para ETANONITRILO.

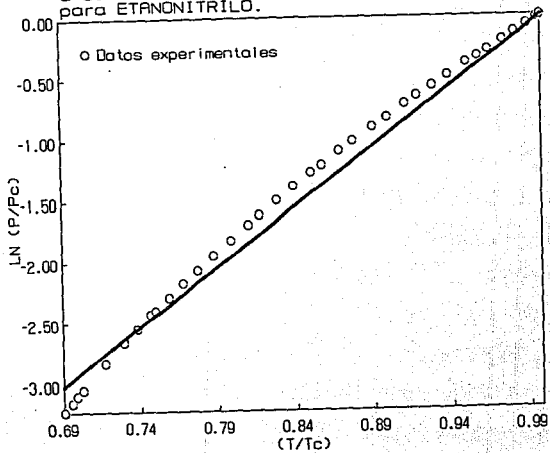


Figura 4.5 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para PROPANONITRILO.

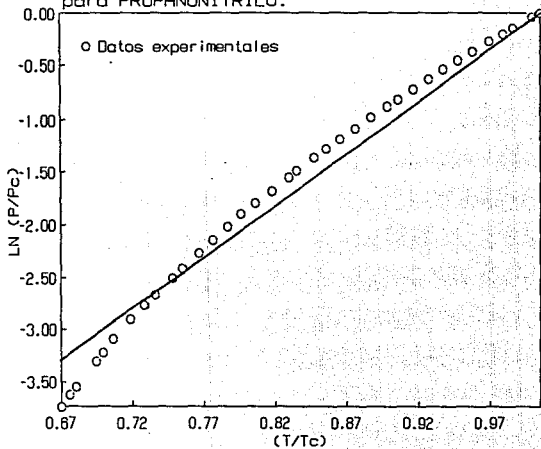


Figura 4.6 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para N-BUTANONITRILLO.

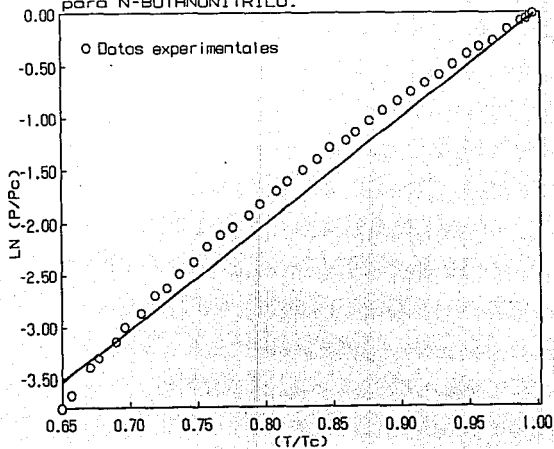
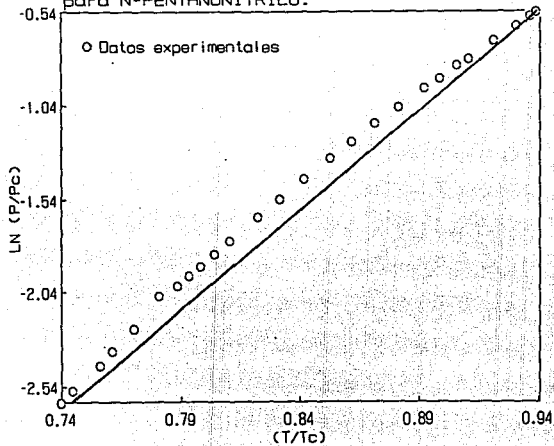


Figura 4.7 Forma de la curva de saturación a condiciones cercanas a las críticas para N-PENTANONITRILO.



graficar Temperatura Reducida (T/T_c) contra el Ln de la Presión Reducida ($\ln(P/P_c)$), la forma esperada por el intervalo de trabajo, que es la semejante a la Figura 2.10 y 2.11.

Una curva en forma de S, era la esperada, pero esta forma no es tan marcada para este tipo de sustancias polares, como se puede observar en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6, la curva con su punto de inflexión y cambio de pendiente es muy tenue y no se asemeja a una forma de S bien delineada, la forma obtenida se atribuye al comportamiento característico para este grupo de la familia de los n-alcanonitrilos. El punto de inflexión para el Etanonitrilo aparece a una $Tr=0.75$, para el Propanonitrilo a una $Tr=0.75$ también, para el N-Butanonitrilo aparece en $Tr=0.7$, y para el N-Pentanonitrilo no aparece en el intervalo correspondiente a la temperatura reducida de la Figura 4.7, este se denota que se localiza por debajo de una $Tr=0.7$.

4.2 PRESIONES DE VAPOR DE CUATRO N-ALCANONITRILOS:
ETANONITRILO, PROPANONITRILO, N-BUTANONITRILO Y
N-PENTANONITRILO.

Una vez que se ha obtenido la presión de vapor absoluta, como se explicó en la sección anterior para cada N-Alcanonitrilo en estudio, los datos resultantes se ajustaron a la forma del polinomio de Wagner 2.5,5, utilizando la técnica de mínimos cuadrados para encontrar los coeficientes del polinomio.

Se utilizó un programa por computadora, el cual se describe con más detalle en el apéndice B, este programa además tiene involucradas las restricciones que se estudiaron en el capítulo 2 y las cuales son evaluadas aquí una vez que el programa encontró la solución.

Los resultados obtenidos para los parámetros se muestran en la TABLA 4.6 y los resultados arrojados por el programa de ajuste en la computadora se muestran en las tablas 4.2, 4.3, 4.4 y 4.5 para cada n-alcanonitrilo correspondiente, en estas tablas se muestran tanto los datos de entrada al programa (columnas primera y segunda) como los derivados del ajuste (tercer columna); la cuarta columna de estas tablas es la diferencia obtenida de la presión de vapor experimental menos la presión calculada en el ajuste. Además también se presenta en cada tabla el análisis estadístico para los datos obtenidos del ajuste (la desviación estándar principalmente).

Las tablas 4.7A, 4.7B, 4.7C y 4.7D así como las Figuras 4.8 y 4.9, muestran los resultados de los valores obtenidos para las restricciones en el ajuste de los coeficientes del polinomio de Wagner 2.5,5, estas restricciones son un buen indicador en la validez del valor de los coeficientes obtenidos, ya que como se ha estudiado éstas deben de cumplirse en un determinado intervalo

TABLA 4.2 Listado del ajuste por computadora para ETANONITRILO.

NON-LINEAR REGRESSION CONTROL
 4 98 2 0 0 0 0 0 0 1

NUMBER OF PARAMETERS 4
 NUMBER OF DATA POINTS 98
 NUMBER OF VARIABLES 2
 LIMIT ON NUMBER/ITERATIONS 0

CHNROL(3) =0, SO NO INTERMEDIATE OUTPUT
 CHNROL(4) =0, SO MINIMIZE LEAST SQUARES
 CHNROL(10) (NONZERO) PARAMETERS CAN CHANGE BY AT MOST TEN PER CENT PER
 STARTING VALUES FOR THE PARAMETERS B(I)
 -0.8263090D+01 0.2684320D+01 0.2770910D+01 0.4224770D+01
 NON-LINEAR REGRESSION ARRAY DECLARATIONS ARE
 Z(4,200) AND B(10)

AFTER 1 ITERATIONS THE MINIMIZING VALUES OF THE PARAMETERS ARE /
 -0.8263090D+01 0.2684320D+01 0.2770910D+01 0.4224770D+01

NO.	T OBSERVED	P OBSERVED	P CALCUL	(OBS-CALC)/CALC
1	0.378300D+03	0.196000D+03	0.198977D+03	0.103139D+03
2	0.381190D+03	0.210600D+03	0.211106D+03	-0.503901D+02
3	0.382970D+03	0.221700D+03	0.221867D+03	0.329560D+01
4	0.385100D+03	0.233000D+03	0.234833D+03	-0.144234D+01
5	0.392850D+03	0.288600D+03	0.288311D+03	0.288300D+00
6	0.393850D+03	0.309900D+03	0.310939D+03	-0.105918D+01
7	0.397400D+03	0.322000D+03	0.323232D+03	-0.102540D+01
8	0.399710D+03	0.340800D+03	0.340788D+03	0.213221D+02
9	0.399610D+03	0.344200D+03	0.341641D+03	0.235627D+01
10	0.399983D+03	0.345900D+03	0.344788D+03	0.712412D+00
11	0.400430D+03	0.347900D+03	0.348641D+03	-0.941393D+00
12	0.401337D+03	0.354100D+03	0.358202D+03	-0.380219D+01
13	0.401690D+03	0.357900D+03	0.359610D+03	-0.170600D+01
14	0.403100D+03	0.372900D+03	0.372198D+03	0.701672D+02
15	0.404100D+03	0.383900D+03	0.381321D+03	0.236879D+01
16	0.403640D+03	0.392000D+03	0.395734D+03	-0.373379D+01
17	0.405640D+03	0.393500D+03	0.393748D+03	-0.203791D+02
18	0.405640D+03	0.394600D+03	0.397972D+03	-0.106821D+01
19	0.407870D+03	0.418100D+03	0.417331D+03	0.749326D+00
20	0.408150D+03	0.420600D+03	0.420103D+03	0.674582D+00
21	0.408720D+03	0.431900D+03	0.423898D+03	0.380158D+01
22	0.410540D+03	0.443900D+03	0.444389D+03	-0.128191D+01
23	0.410730D+03	0.446700D+03	0.443349D+03	0.331303D+00
24	0.413350D+03	0.474000D+03	0.476242D+03	-0.224245D+01
25	0.414230D+03	0.493100D+03	0.488172D+03	0.601280D+01
26	0.415460D+03	0.497800D+03	0.497720D+03	0.701155D+01
27	0.417330D+03	0.520300D+03	0.519234D+03	0.101934D+01
28	0.417480D+03	0.521700D+03	0.521012D+03	0.689420D+00
29	0.418040D+03	0.528900D+03	0.527849D+03	0.651164D+00
30	0.419560D+03	0.546800D+03	0.545852D+03	0.947813D+00
31	0.420450D+03	0.556400D+03	0.556735D+03	-0.355309D+02
32	0.420790D+03	0.561000D+03	0.560964D+03	0.350945D+01
33	0.420840D+03	0.567900D+03	0.561834D+03	0.606568D+01
34	0.420970D+03	0.569300D+03	0.563203D+03	0.609723D+01
35	0.421170D+03	0.567900D+03	0.563688D+03	0.220219D+01
36	0.421260D+03	0.568900D+03	0.568230D+03	0.167464D+01
37	0.422410D+03	0.579400D+03	0.581337D+03	-0.195744D+01
38	0.423440D+03	0.593000D+03	0.594617D+03	-0.161679D+01
39	0.423480D+03	0.618200D+03	0.621764D+03	-0.376366D+01
40	0.423780D+03	0.650800D+03	0.654577D+03	-0.363723D+01
41	0.428220D+03	0.657400D+03	0.659223D+03	-0.162328D+01
42	0.428960D+03	0.664600D+03	0.660964D+03	0.358480D+01
43	0.431220D+03	0.699100D+03	0.708442D+03	-0.331192D+01
44	0.433340D+03	0.733900D+03	0.737331D+03	-0.347130D+01
45	0.433230D+03	0.760500D+03	0.763730D+03	-0.371311D+01
46	0.437330D+03	0.794500D+03	0.797502D+03	-0.299789D+01
47	0.439380D+03	0.827900D+03	0.831060D+03	-0.315930D+01
48	0.441480D+03	0.863400D+03	0.866408D+03	-0.350846D+01
49	0.443260D+03	0.892100D+03	0.8942214D+03	-0.201449D+01
50	0.445360D+03	0.933900D+03	0.936626D+03	-0.723872D+00

31	0.447370D+03	0.971500D+02	0.973819D+03	-0.231897D+01
32	0.449370D+03	0.101660D+04	0.101233D+04	-0.173264D+01
33	0.451370D+03	0.104900D+04	0.104919D+04	-0.249240D+01
34	0.453410D+03	0.109160D+04	0.109370D+04	-0.209818D+01
35	0.455410D+03	0.113500D+04	0.113579D+04	-0.794790D+00
36	0.457370D+03	0.117700D+04	0.117727D+04	-0.371439D+00
37	0.459230D+03	0.121910D+04	0.121943D+04	-0.331907D+00
38	0.461170D+03	0.126610D+04	0.126404D+04	0.206077D+01
39	0.463170D+03	0.131240D+04	0.131156D+04	0.825914D+00
40	0.465110D+03	0.136370D+04	0.136337D+04	0.327314D+00
41	0.467170D+03	0.141150D+04	0.140923D+04	0.226637D+01
42	0.472130D+03	0.150930D+04	0.150874D+04	0.562027D+00
43	0.472800D+03	0.156270D+04	0.156272D+04	0.576363D+01
44	0.473280D+03	0.157060D+04	0.157004D+04	0.358301D+00
45	0.475260D+03	0.163180D+04	0.162510D+04	0.670247D+01
46	0.477210D+03	0.171250D+04	0.168078D+04	-0.227611D+01
47	0.479990D+03	0.172600D+04	0.176272D+04	0.498783D+01
48	0.480300D+03	0.177400D+04	0.176392D+04	0.100769D+02
49	0.483010D+03	0.182210D+04	0.182420D+04	-0.209898D+01
50	0.485910D+03	0.191860D+04	0.191859D+04	0.720748D+02
51	0.485350D+03	0.192730D+04	0.192933D+04	-0.222821D+01
52	0.487210D+03	0.198720D+04	0.199027D+04	-0.302411D+01
53	0.487800D+03	0.201330D+04	0.200979D+04	0.351167D+01
54	0.489340D+03	0.205730D+04	0.206137D+04	-0.127081D+01
55	0.492460D+03	0.220280D+04	0.220532D+04	-0.231803D+01
56	0.493390D+03	0.227230D+04	0.227574D+04	-0.304021D+01
57	0.498460D+03	0.238870D+04	0.239037D+04	0.367421D+01
58	0.498310D+03	0.239670D+04	0.239229D+04	0.441445D+01
59	0.500390D+03	0.246500D+04	0.246503D+04	0.905071D+00
60	0.502460D+03	0.254820D+04	0.254729D+04	0.902318D+00
61	0.504460D+03	0.262970D+04	0.262349D+04	-0.476326D+01
62	0.506800D+03	0.272010D+04	0.272672D+04	-0.366195D+01
63	0.506930D+03	0.272920D+04	0.272820D+04	0.120172D+01
64	0.508320D+03	0.279510D+04	0.280052D+04	-0.353552D+01
65	0.510700D+03	0.289930D+04	0.289762D+04	0.307948D+01
66	0.513100D+03	0.300870D+04	0.300562D+04	0.322349D+01
67	0.513100D+03	0.309880D+04	0.309675D+04	-0.166363D+00
68	0.517030D+03	0.319330D+04	0.319130D+04	0.193618D+01
69	0.519940D+03	0.333670D+04	0.333493D+04	0.175467D+01
70	0.521610D+03	0.341960D+04	0.341584D+04	-0.242970D+00
71	0.523770D+03	0.352130D+04	0.352241D+04	0.909169D+00
72	0.525580D+03	0.362330D+04	0.362920D+04	-0.370187D+01
73	0.527220D+03	0.371740D+04	0.371691D+04	-0.150929D+01
74	0.541080D+03	0.453450D+04	0.456267D+04	-0.898350D+01
75	0.544400D+03	0.478960D+04	0.479225D+04	0.293249D+01
76	0.545410D+03	0.486770D+04	0.486770D+04	0.000302D+00
77	0.482500D+03	0.177320D+04	0.176332D+04	-0.101783D+02
78	0.501470D+03	0.251780D+04	0.250763D+04	0.101509D+02

AVERAGE DEVIATION	0.23119D-01
AVERAGE REL DEV	-0.13857D-04
AVE ABS REL DEV	0.24859D-01
MAXIMUM DEVIATION	0.10178D+02
MAXIMUM REL DEV	0.14251D-01
ROOT MEAN SQUARE DEVIATION	0.31432D+01
FINAL SUM OF SQUARES	0.11618D+04
RELATIVE BURSQUAD	0.15324D-02
DESV CUADRATICA MEDIA	0.39343D-02
DESV ESTADIAN	0.33137D+01
TC/K=	345.440
PC/PPA=	486.700
TIME/K=	379.000
THA/K=	501.000
EL VALOR DE B ES:	-7.2024
EL VALOR DE P/K ₀ EN TH=0 ES:	14.7270
EL VALOR DEL COCIENTE ETA3/ETA2 ES:	1.03
EL VALOR DEL COCIENTE R/ETA1 ES:	0.881

TERMINATION DUE TO LIMIT ON NUMBER OF ITERATIONS

TABLA 4.3 Listado del ajuste por computadora para PROPANONITRILO.

NUMBER OF PARAMETERS 4
 NUMBER OF DATA POINTS 77
 NUMBER OF VARIABLES 2
 LIMIT ON NUMBER/ITERATIONS 2

CHNROL(1) =0.50 END INTERMEDIATE OUTPUT
 CHNROL(4) =0.50 MINIMIZE RELATIVE LEAST SQUARES
 CHNROL(10) =NONZERO PARAMETERS CAN CHANGE BY AT MOST TEN PER CENT PER
 STARTING GUESSES FOR THE PARAMETERS B(J)
 -0.8454999D+01 0.3765200D+01-0.3827300D+01-0.8494630D+01
 NONLINEAR REGRESSION ARRAY DECLARATIONS ARE
 I(2,200) AND B(10)

AFTER 3 ITERATIONS THE MINIMIZING VALUES OF THE PARAMETERS ARE /
 -0.8297500D+01 0.3317074D+01-0.4218771D+01-0.1651496D+02

NO.	T OBSERVED	P OBSERVED	P CALCUL	(OBS-CALC)/OBS
1	0.375350D+03	0.104500D+03	0.105212D+03	-0.712319D+03
2	0.376730D+03	0.110100D+03	0.110021D+03	0.786741D+01
3	0.378770D+03	0.116400D+03	0.117430D+03	-0.107341D+01
4	0.381070D+03	0.125500D+03	0.126370D+03	-0.726782D+00
5	0.383740D+03	0.163200D+03	0.162034D+03	0.114139D+01
6	0.389220D+03	0.161800D+03	0.161487D+03	0.313113D+03
7	0.391760D+03	0.174300D+03	0.173048D+03	0.451631D+03
8	0.394020D+03	0.190700D+03	0.192314D+03	0.228128D+01
9	0.399510D+03	0.217400D+03	0.215938D+03	0.143230D+01
10	0.402660D+03	0.238100D+03	0.236916D+03	0.113840D+01
11	0.404700D+03	0.249100D+03	0.249111D+03	0.965926D+03
12	0.406200D+03	0.256700D+03	0.256892D+03	-0.192488D+01
13	0.408310D+03	0.273900D+03	0.272479D+03	0.142132D+01
14	0.410420D+03	0.288400D+03	0.287515D+03	0.881668D+00
15	0.412500D+03	0.303300D+03	0.302829D+03	0.370646D+00
16	0.413220D+03	0.324100D+03	0.324790D+03	-0.490370D+00
17	0.417230D+03	0.339100D+03	0.341066E+03	-0.146384D+01
18	0.419280D+03	0.356900D+03	0.357422D+03	-0.521798D+00
19	0.421290D+03	0.373300D+03	0.374878E+03	-0.137760D+01
20	0.423300D+03	0.392300D+03	0.393227E+03	-0.727113D+00
21	0.423260D+03	0.419900D+03	0.411164D+03	0.286326D+00
22	0.423300D+03	0.411400D+03	0.411563E+03	-0.313202D+01
23	0.429800D+03	0.435200D+03	0.436311D+03	-0.111111D+01
24	0.431610D+03	0.475600D+03	0.474941D+03	0.105959D+01
25	0.432600D+03	0.494700D+03	0.493249D+03	0.349020D+01
26	0.433200D+03	0.513700D+03	0.513932E+03	-0.223165D+03
27	0.437300D+03	0.536200D+03	0.537491D+03	-0.129086D+01
28	0.439660D+03	0.563400D+03	0.561805E+03	0.140942D+01
29	0.439500D+03	0.563000D+03	0.562002E+03	0.900632D+03
30	0.441200D+03	0.581700D+03	0.583164E+03	-0.171644D+01
31	0.443450D+03	0.610200D+03	0.611405D+03	-0.120352D+01
32	0.430660D+03	0.718700D+03	0.711928D+03	0.471174D+01
33	0.431970D+03	0.731900D+03	0.725644D+03	0.623112D+01
34	0.432690D+03	0.744400D+03	0.736781D+03	0.781925D+01
35	0.436460D+03	0.738450D+03	0.743481D+03	-0.700269D+01
36	0.438710D+03	0.828400D+03	0.828029D+03	0.462597D+01
37	0.462450D+03	0.882400D+03	0.888749D+03	-0.437489D+01
38	0.463280D+03	0.930900D+03	0.936350D+03	-0.393319D+01
39	0.467730D+03	0.977800D+03	0.982356E+03	-0.233393D+01
40	0.468230D+03	0.983000D+03	0.987245D+03	-0.381490D+01
41	0.469880D+03	0.101760D+04	0.101907E+04	-0.147412D+01
42	0.470810D+03	0.103670D+04	0.103633E+04	0.369555D+03
43	0.471230D+03	0.104430D+04	0.104438D+04	0.328212D+01
44	0.473220D+03	0.107330D+04	0.109250D+04	-0.675920D+01
45	0.475400D+03	0.112070D+04	0.112550D+04	-0.479697D+01

46	0.477280D+03	0.116490D+04	0.116247D+04	-0.207429D+01
47	0.47976CD+03	0.121630D+04	0.121795D+04	-0.164890D+01
48	0.481810D+03	0.125630D+04	0.125738D+04	-0.105920D+01
49	0.483450D+03	0.129390D+04	0.129314D+04	-0.335215D+00
50	0.484830D+03	0.131830D+04	0.131776D+04	0.333928D+00
51	0.485990D+03	0.134060D+04	0.134093D+04	-0.302443D+00
52	0.486830D+03	0.136490D+04	0.136493D+04	0.269361D+00
53	0.488030D+03	0.139160D+04	0.139731D+04	-0.910184D+00
54	0.489410D+03	0.143120D+04	0.142955D+04	0.164579D+01
55	0.490390D+03	0.149950D+04	0.143761D+04	0.169453D+01
56	0.491460D+03	0.147760D+04	0.147870D+04	-0.132712D+01
57	0.491530D+03	0.147550D+04	0.148061D+04	-0.311241D+01
58	0.491830D+03	0.148940D+04	0.148793D+04	0.145203D+01
59	0.492720D+03	0.151150D+04	0.150987D+04	0.162691D+01
60	0.493460D+03	0.153100D+04	0.152679D+04	0.421030D+01
61	0.493460D+03	0.152830D+04	0.152679D+04	-0.469640D+00
62	0.493490D+03	0.152480D+04	0.152904D+04	-0.423978D+01
63	0.493610D+03	0.159070D+04	0.153277D+04	0.762982D+01
64	0.506170D+03	0.167200D+04	0.167240D+04	-0.399464D+00
65	0.508100D+03	0.194160D+04	0.190830D+04	0.310326D+01
66	0.510650D+03	0.203100D+04	0.200703D+04	0.607622D+01
67	0.512230D+03	0.207140D+04	0.206637D+04	0.502804D+01
68	0.514330D+03	0.213110D+04	0.212022D+04	0.787910D+01
69	0.516300D+03	0.219630D+04	0.216798D+04	0.871837D+01
70	0.518300D+03	0.227040D+04	0.225129D+04	0.910717D+01
71	0.518510D+03	0.227170D+04	0.226163D+04	0.100697E+02
72	0.524220D+03	0.247490D+04	0.246235D+04	0.125357E+02
73	0.528400D+03	0.263120D+04	0.261836D+04	0.168357E+02
74	0.535310D+03	0.433490D+04	0.433633D+04	-0.143157D+01
75	0.564040D+03	0.435660D+04	0.430895D+04	0.474870D+01
76	0.564100D+03	0.433930D+04	0.439466D+04	0.892915D+00
77	0.564190D+03	0.436510D+04	0.436040D+04	0.000000E+00

AVERAGE DEVIATION	0.58988D+00	
AVERAGE REL DEV	0.69783D-04	
AVERAGE REL DEV	0.28769D+01	
MAXIMUM DEVIATION	0.12836D+02	AT POINT 73
MAXIMUM REL DEV	0.11999D+01	AT POINT 8
ROOT MEAN SQUARE DEVIATION	0.42141D+01	
FINAL SUM OF SQUARES	0.12674E+04	
RELATIVE SQUARES	0.14118D-02	
DEVI QUADRATIC MEAN	0.42680D-02	
DEVI ESTIMADA	0.43280D+01	
TC/K=	354.193	PC/PA= 4260.400
THIN/K=	375.000	THAL/K= 564.000
EL VALOR DE S ES:	-7.3077	
EL VALOR DE P/KS EN TR=0.7 ES:	190.2687	
EL VALOR DEL COCIENTE ETA3/ETA2 ES:	-1.27	
EL VALOR DEL COCIENTE S/ETA1 ES:	0.891	

TERMINATION DUE TO LIMIT ON NUMBER OF ITERATIONS

TABLA 4.4 Listado del ajuste por computadora para N-BUTANONITRILLO:

***** BUTANONITRILLO 1 0-7-91. *****
 PREVAR CON APROXIMACIONES DE:
 -B.771431a 3.794478e -1.48997 0.3642337e

a11 = -0.244937138D+01
 a12 = -0.281256313D+01
 a13 = -0.2261375D+01
 a14 = -0.2261375D+01

nonlinear analysis of vapour pressure data

	T/K	PEXP/KPA	PCALC/KPA	PEXP-PCALC/KPA
1	382.370	82.700	82.208	-0.492
2	388.710	104.700	104.112	-0.588
3	398.700	107.700	107.102	-0.598
4	399.700	119.400	117.813	-1.587
5	391.400	122.400	123.245	0.845
6	394.800	125.700	123.472	-0.228
7	399.700	127.100	127.881	0.781
8	398.800	130.400	143.184	12.784
9	398.700	162.800	160.499	-2.301
10	401.800	184.700	182.810	-1.890
11	402.900	170.400	197.481	27.081
12	402.800	177.400	177.742	0.342
13	407.700	187.800	185.872	-1.928
14	409.350	198.900	193.401	-5.499
15	409.400	201.600	198.076	-3.524
16	410.350	199.400	209.009	9.609
17	412.700	211.200	209.613	-1.587
18	414.700	217.800	220.439	2.639
19	412.050	220.800	221.171	0.321
20	416.600	231.900	238.223	6.623
21	418.300	240.100	238.499	-1.801
22	418.600	240.800	238.402	-0.198
23	418.900	241.500	241.886	3.386
24	419.410	248.400	241.210	-7.190
25	420.200	249.100	248.836	-1.364
26	420.300	249.800	251.423	2.123
27	422.800	262.800	262.784	0.984
28	424.770	275.900	273.846	-2.054
29	425.770	281.300	281.701	0.431
30	426.300	282.100	283.182	1.082
31	426.380	287.300	296.622	9.242
32	427.300	287.900	294.800	-2.500
33	428.970	300.600	302.780	3.810
34	430.810	310.800	314.848	4.038
35	432.840	326.800	326.780	-0.020
36	434.300	334.700	334.774	0.474
37	434.980	338.700	337.473	-2.527
38	435.400	378.200	377.810	-0.390
39	440.300	382.300	384.648	2.348
40	442.300	392.700	392.700	0.000
41	443.940	412.500	412.719	0.219
42	444.400	412.500	412.719	0.219
43	446.380	427.400	420.819	-6.581
44	448.740	432.300	428.878	-13.822
45	449.400	468.700	488.855	39.455
46	450.400	468.700	488.855	39.455
47	451.100	500.800	504.276	3.176
48	453.180	502.200	504.276	1.096
49	454.000	502.200	502.078	-0.122
50	454.000	502.200	502.078	-0.122
51	456.400	549.700	549.325	-0.375
52	458.780	549.700	549.325	-0.375
53	461.700	592.200	592.200	0.000
54	462.170	598.800	591.324	-7.476
55	462.170	598.800	591.324	-7.476
56	464.840	620.800	621.719	0.879
57	466.340	631.700	631.719	0.379
58	466.340	631.700	631.719	0.379
59	469.280	671.700	673.378	4.178
60	470.280	671.700	673.378	4.178
61	470.530	673.200	680.420	7.220
62	470.530	673.200	680.420	7.220
63	470.420	683.200	683.200	0.000
64	470.420	683.200	683.200	0.000
65	470.440	681.200	683.629	2.429

64	471.470	696.800	476.417	0.869
65	471.310	694.700	676.917	-0.217
66	472.280	707.200	706.723	-2.343
67	472.500	704.900	706.650	-1.850
68	472.480	714.800	724.278	-0.502
69	473.310	714.900	724.278	-0.478
70	473.590	714.900	724.278	-0.478
71	473.590	746.000	746.190	-0.150
72	473.770	746.000	746.190	-0.150
73	477.160	746.100	773.153	-1.023
74	477.790	746.000	773.153	-1.023
75	478.820	746.400	796.375	-0.022
76	478.820	746.400	796.375	-0.022
77	479.410	746.400	796.375	-0.022
78	479.410	796.800	871.328	-1.128
79	480.380	796.800	871.328	-1.128
80	480.380	814.900	814.025	-1.192
81	480.440	814.900	814.025	-1.192
82	480.440	814.900	814.025	-1.192
83	484.070	860.100	880.428	-0.128
84	484.070	860.100	880.428	-0.128
85	486.580	824.800	834.448	-4.848
86	486.580	824.800	834.448	-4.848
87	482.790	1000.700	1000.391	-4.891
88	486.740	1026.300	1026.080	-4.280
89	486.740	1026.300	1026.080	-4.280
90	486.740	1026.300	1026.080	-4.280
91	500.130	1122.200	1124.442	-0.204
92	500.130	1122.200	1124.442	-0.204
93	514.030	1411.300	1413.314	-4.014
94	514.030	1411.300	1413.314	-4.014
95	517.430	1494.300	1492.186	0.244
96	521.110	1494.300	1570.797	10.507
97	521.110	1562.300	1570.280	0.020
98	527.360	1730.200	1741.342	8.236
99	527.360	1730.200	1741.342	8.236
100	534.430	1746.200	1788.342	7.432
101	531.290	1853.000	1841.827	11.143
102	534.430	1712.200	1702.842	14.108
103	537.630	2038.400	2032.842	14.231
104	542.140	2038.400	2032.842	14.231
105	543.480	2221.000	2205.805	13.993
106	545.730	2221.000	2205.805	13.993
107	549.930	2428.200	2406.346	18.354
108	545.970	2428.200	2406.346	18.354
109	546.680	3103.600	3084.784	18.816
110	570.240	3204.200	3184.784	19.456
111	574.320	3465.900	3444.240	21.480
112	580.160	3727.600	3720.525	0.225
113	580.350	3744.700	3744.700	0.000
114	584.210	3982.700	3982.700	0.000
115	588.400	4037.000	4037.000	0.000

STANDARD DEVIATION: $\text{rmsd} = 3.873$

PRECISION: $\text{rms} = 0.719340$

COEF. $R = 0.9774$

$R^2(1/12) = 0.7437$

$R^2(1/11) = 0.7123$

TABLA 4.5 Listado del ajuste por computadora para N-PENTANONITRILLO.

AFTER 2 ITERATIONS THE MINIMIZED VALUES OF THE PARAMETERS ARE /
 -0.7339190+01 0.4793421+01-0.3813147+01-0.2465673+02

NO	T OBSERVED	F OBSERVED	P CALC'EO	(OBS-CALC)/CALC
1	0.451940D+03	0.259100D+03	0.257749D+03	0.132359D+01
2	0.452050D+03	0.259100D+03	0.258202E+03	0.810520D+02
3	0.432210D+03	0.259200D+03	0.259216E+03	0.391219D+03
4	0.432420D+03	0.261200D+03	0.260433D+03	0.744643D+03
5	0.454820D+03	0.273600D+03	0.274674E+03	0.232528D+03
6	0.461740D+03	0.313800D+03	0.318948D+03	-3.316814D+01
7	0.464970D+03	0.341000D+03	0.343170D+03	-0.235622E+03
8	0.467390D+03	0.359400D+03	0.360363D+03	-0.262760D+03
9	0.468730D+03	0.368200D+03	0.369023D+03	-0.292726D+03
10	0.468770D+03	0.368200D+03	0.374542E+03	-0.112609D+01
11	0.467300D+03	0.368200D+03	0.373182E+03	-0.498243D+03
12	0.467300D+03	0.376900D+03	0.373512E+03	-0.265370D+03
13	0.470250D+03	0.382300D+03	0.385958D+03	-0.495374D+03
14	0.471370D+03	0.389900D+03	0.390712D+03	-0.821701D+03
15	0.473260D+03	0.403500D+03	0.404172D+03	-0.872488D+03
16	0.473250D+03	0.406900D+03	0.406313D+03	0.228706D+01
17	0.474750D+03	0.417000D+03	0.416314E+03	-0.684133D+03
18	0.475250D+03	0.422400D+03	0.421282D+03	0.111788D+01
19	0.478490D+03	0.449500D+03	0.449593E+03	-0.202240D+01
20	0.481630D+03	0.479200D+03	0.476148D+03	0.202240D+01
21	0.484590D+03	0.506300D+03	0.503512E+03	-0.268720D+01
22	0.487650D+03	0.533200D+03	0.533236E+03	-0.260204D+01
23	0.491140D+03	0.571000D+03	0.568737D+03	0.226327E+01
24	0.491320D+03	0.506300D+03	0.571620E+03	0.885412D+03
25	0.493140D+03	0.611400D+03	0.611602D+03	-0.201988D+03
26	0.493190D+03	0.611400D+03	0.612132D+03	-0.732920D+03
27	0.497320D+03	0.634200D+03	0.639977D+03	-0.177463D+03
28	0.499240D+03	0.657800D+03	0.658625E+03	-0.876118D+03
29	0.502470D+03	0.696400D+03	0.696313D+03	0.293117D+03
30	0.502970D+03	0.714400D+03	0.714945E+03	-0.232614D+03
31	0.506100D+03	0.741400D+03	0.741788E+03	-0.281597D+03
32	0.507910D+03	0.766300D+03	0.765186E+03	0.111418D+03
33	0.508320D+03	0.771800D+03	0.772021D+03	-0.497896D+01
34	0.510200D+03	0.800300D+03	0.799940D+03	0.803818D+01
35	0.514260D+03	0.834700D+03	0.832326E+03	0.145934D+03
36	0.518460D+03	0.914100D+03	0.913230D+03	0.789520D+03
37	0.521000D+03	0.953300D+03	0.952119D+03	0.118146E+01
38	0.522730D+03	0.980400D+03	0.979295E+03	0.110248D+03
39	0.526370D+03	0.103800D+04	0.103280E+04	-0.491378D+03
40	0.527470D+03	0.109160E+04	0.109113D+04	0.465785D+03
41	0.532300D+03	0.114300D+04	0.114105E+04	0.429179D+03
42	0.532540D+03	0.119980D+04	0.119481E+04	0.492100D+03
43	0.538240D+03	0.125490D+04	0.125237E+04	0.210395D+03
44	0.540130D+03	0.129310D+04	0.128832E+04	0.420304D+03
45	0.544880D+03	0.138600D+04	0.138501D+04	0.888973D+03
46	0.548390D+03	0.142890D+04	0.144653D+04	-0.712923D+03
47	0.553160D+03	0.156460D+04	0.156990D+04	-0.352940D+03
48	0.556120D+03	0.162010D+04	0.164048E+04	-0.102634D+03
49	0.558270D+03	0.167880D+04	0.165812D+04	-0.761709D+03
AVERAGE DEVIATION:				-0.13289D+03
AVERAGE REL DEV				0.53387D-04
AVE ABS REL DEV				0.20627D+01
MAXIMUM DEVIATION				-0.10263D+02
MAXIMUM REL. DEV...				-0.13331E-01
ROOT MEAN SQUARE DEVIATION				0.33874D+01
FINAL SUM OF SQUARES				0.43708D+02
RELATIVE SUM SQUARES				0.77631D-03
DESV CUADRATICA MEDIA				0.37809D+02
DESV ESTANDAR				0.32217D+01

TC/K= 610.303 FC/PA= 3580.033
 THH/K= 452.030 TMA/K= 598.000
 EL VALOR DE B ES: -7.5367
 EL VALOR DE P/PA ES: TH=0.3 ES: 141.6113
 EL VALOR DEL COEFICIENTE ETAS/ETA2 ES: -0.80
 EL VALOR DEL COEFICIENTE B/ETA ES: 0.037

TERMINATION DUE TO RELATIVE CHANGE OF LESS THAN
 1 DE-B IN AVERAGE SUM OF SQUARES THE SUM OF SQUARES
 HAS BEEN REDUCED.

**N-ALCANONITRILO: PARAMETROS OBTENIDOS DEL AJUSTE
DE LA ECUACION DE WAGNER 2.5,5**

	n1	n2	n3	n4
ETANONITRILO	-8.26309	2.68432	-2.77091	-04.22477
PROPANONITRILO	-8.29759	3.31709	-4.21877	-16.51496
N-BUTANONITRILO	-9.16440	4.99371	-3.81346	-02.88140
N-PENTANONITRILO	-9.33592	4.79342	-3.81317	-24.65673

TABLA 4.6 Valor de los parámetros obtenidos
con el ajuste del polinomio Wagner 2.5,5
para los cuatro n-alcanonitrilos estudiados.

ETANONITRILLO

prueba de las restricciones con los siguientes
parámetros:

n1 -8.26309

n2 2.68432

n3 -2.77709

n4 -4.22477

valor de $e=0.375$

tr=0.50 valor de $g=0.1180050E+05$

tr=0.52 valor de $g=0.1178177E+05$

tr=0.54 valor de $g=0.1177185E+05$

tr=0.56 valor de $g=0.1178018E+05$

tr=0.58 valor de $g=0.1180827E+05$

tr=0.60 valor de $g=0.1185773E+05$

valor de la desviación estándar de $g=31.56216$

valor de 0.05 del promedio de $g=590.07000$

valor del $\ln(p/p^*)$ en $tr=0.95$ es: -0.02131308

valor de $d(DH/DZ)/dt$ a $tr=0.80$ es: -1.321954

valor de $d(DH/DZ)/dt$ a $tr=0.90$ es: 5.345239

TABLA 4.7a Valor de las restricciones
para ETANONITRILLO.

PROPANONITRILLO

prueba de las restricciones con los siguientes
parámetros:

n1 - 8.29759

n2 3.31709

n3 - 4.21877

n4 -16.51496

valor de $e=0.375$

tr=0.50 valor de $g=0.1609893E+05$

tr=0.52 valor de $g=0.1564886E+05$

tr=0.54 valor de $g=0.1524053E+05$

tr=0.56 valor de $g=0.1487683E+05$

tr=0.58 valor de $g=0.1456644E+05$

tr=0.60 valor de $g=0.1428843E+05$

valor de la desviación estándar de $g=682.4278$

valor de 0.05 del promedio de $g=755.87180$

valor del $\ln(p/p^*)$ en $tr=0.95$ es: -0.01572958

valor de $d(DH/DZ)/dt$ a $tr=0.80$ es: -6.604748

valor de $d(DH/DZ)/dt$ a $tr=0.90$ es: 4.532053

**TABLA 4.7b Valor de las restricciones
para PROPANONITRILLO**

N-BUTANONITRILO

prueba de las restricciones con los siguientes
parámetros:

n1 - 9.16440

n2 - 4.99371

n3 - 3.81346

n4 -26.61400

valor de $e=0.375$

tr=0.50 valor de $g=0.1147913E+05$

tr=0.52 valor de $g=0.1148556E+05$

tr=0.54 valor de $g=0.1150756E+05$

tr=0.56 valor de $g=0.1154676E+05$

tr=0.58 valor de $g=0.1160497E+05$

tr=0.60 valor de $g=0.1168424E+05$

valor de la desviación estándar de $g=80.02283$
valor de 0.05 del promedio de $g=577.5685$

valor del $\ln(p/p^*)$ en tr=0.95 es: -0.05331936

valor de $d(DH/DZ)/dt$ a tr=0.80 es: 2.469717

valor de $d(DH/DZ)/dt$ a tr=0.90 es: 12.99901

TABLA 4.7c Valor de las restricciones
para **N-BUTANONITRILO**.

N-PENTANONITRILO

prueba de las restricciones con los siguientes
parámetros:

n1 - 9.33592

n2 4.79342

n3 - 3.81317

n4 -24.65673

valor de e=0.375

tr=0.50 valor de g=0.1900170E+05

tr=0.52 valor de g=0.1827034E+05

tr=0.54 valor de g=0.1760516E+05

tr=0.56 valor de g=0.1700859E+05

tr=0.58 valor de g=0.1648281E+05

tr=0.60 valor de g=0.1602979E+05

valor de la desviación estándar de g=1116.866

valor de 0.05 del promedio de g=869.9866

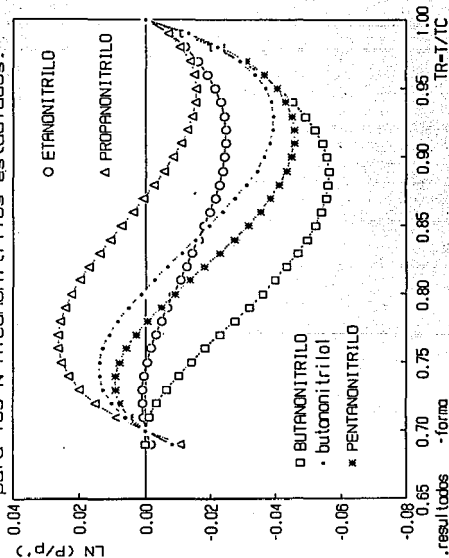
valor del $\ln(p/p^*)$ en tr=0.95 es: -0.04039395

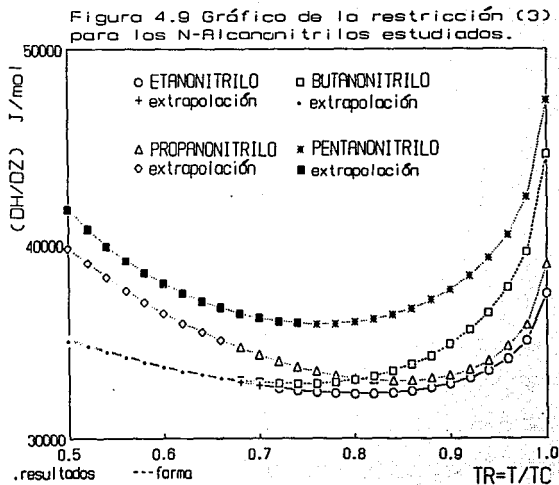
valor de $d(DH/DZ)/dt$ a tr=0.80 es: - 3.658272

valor de $d(DH/DZ)/dt$ a tr=0.90 es: 11.363280

**TABLA 4.7d Valor de las restricciones
para N-PENTANONITRILO.**

Figura 4.8 Gráfico de la restricción (2) para los N-Alcanonitrilos estudiados.





utilizando la ecuación de ajuste (Wagner 2.5,5), y si es así los coeficientes del polinomio son aceptados.

Se analiza para las restricciones ó tablas 4.7A-D, que para el Etanonitrilo, el valor numérico en las tres restricciones concuerda o cae dentro del valor establecido por Ambrose, como ya se ha discutido en la sección 2.4.1 del capítulo correspondiente, notándose que la segunda restricción es más grande en cuanto a valor que el esperado, pero se justifica por el hecho de que el estudio realizado aquí para los cuatro n-alcanonitrilos está cubriendo un intervalo alto en temperaturas reducidas, incluyendo la temperatura crítica, y como se sabe una ecuación tan simple como la 2.4.1 y que se utiliza en el cálculo de la restricción 2, ya no es tan válida bajo estas condiciones.

El gráfico de los valores obtenidos para las restricciones 2 y 3, en un amplio intervalo de temperaturas reducidas, se pueden observar en las Figuras 4.8 y 4.9, las cuales contienen todos los valores para las cuatro sustancias en estudio, para un mejor análisis, observándose en ellas que otra vez vuelve a existir un comportamiento regular en la familia y que siguen la forma que se describió en la sección 2.4.1, Figuras 2.10, 2.11 y 2.12.

En la Figura 4.8 se puede observar la regularidad en la forma que se obtiene para cada n-alcanonitrilo, a excepción del etanonitrilo, el cual cruza las curvas de los otros alcanonitrilos, y para el N-Butanonitrilo se tienen dos formas una la obtenida con los parámetros de la ecuación de Wagner y el punto crítico determinado experimentalmente, y la otra ya que el programa tiene la versatilidad de ajustar n-parámetros, también puede ajustar el punto crítico, además de los cuatro parámetros de la ecuación, entonces la curva correspondiente para el N-Butanonitrilo 1 de la Figura 4.8 es la forma obtenida con cinco parámetros de ajuste, los cuatro del polinomio de Wagner y el

punto crítico resultado del ajuste de los datos experimentales. Volviéndose al análisis del Etanonitrilo, la forma obtenida no puede decirse que está mal y que se debe calcular su punto crítico, ya que el obtenido experimentalmente no está bien determinado, existen datos reportados en la bibliografía para los puntos críticos del Etanonitrilo, los cuales no están muy alejados de los obtenidos experimentalmente:

Este trabajo	545.44/K y 4867.70 kPa
Trejo and McLure ⁽⁵⁰⁾	545.50/K y 4830.00 kPa
Referencia 41	547.86/K y 4833.20 kPa

entonces, su forma y su no regularidad con los demás n-alacanonitrilos se debe, a cuestiones de otro tipo, suponiendo aquí a interacciones moleculares, forma de la molécula, etc., pero no tanto a cuestiones experimentales.

En el estudio del propanonitrilo y el resultado obtenido en las restricciones, se observa que las tres tienen el valor aceptable con respecto al ya tan mencionado y estudiado en la sección 2.4.1.

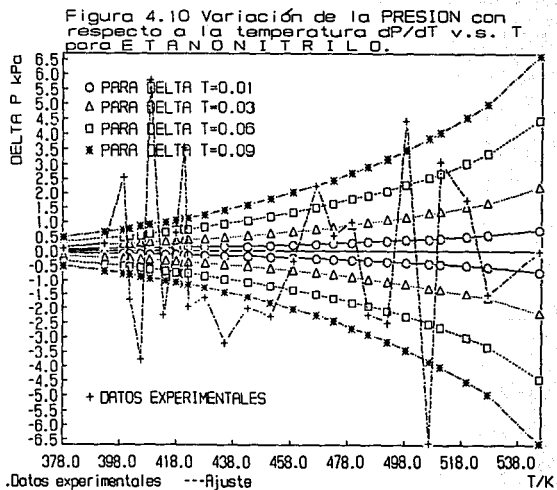
Para el N-Butanonitrilo, se observa que sólo la tercera restricción no se cumple, se justifica lo anterior ya que el punto crítico obtenido para esta sustancia resultó mucho mayor que el obtenido por otros experimentadores^(40,41,51), en esta tesis se evaluó la presión crítica del N-Butanonitrilo, la cual resultó de 4217.20 kPa con los datos experimentales y el programa de ajuste, y como ya se ha analizado se obtienen mejores resultados para la forma de las restricciones 2 y 3, y que se pueden observar graficadas en las Figuras 4.8 y 4.9 (N-Butanonitrilo 1).

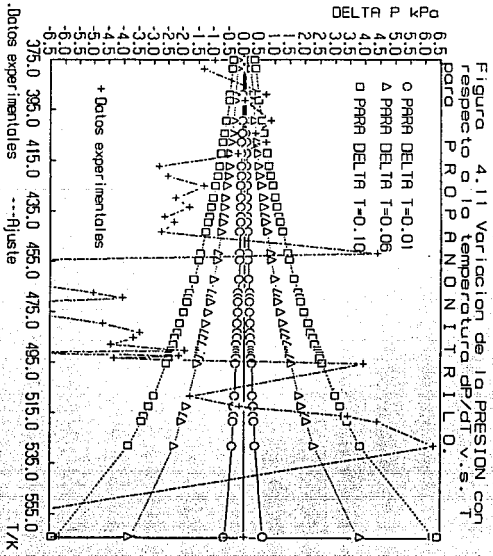
En el análisis para el N-Pentanonitrilo, la primera restricción no se cumple, pero se atribuye a que en esta

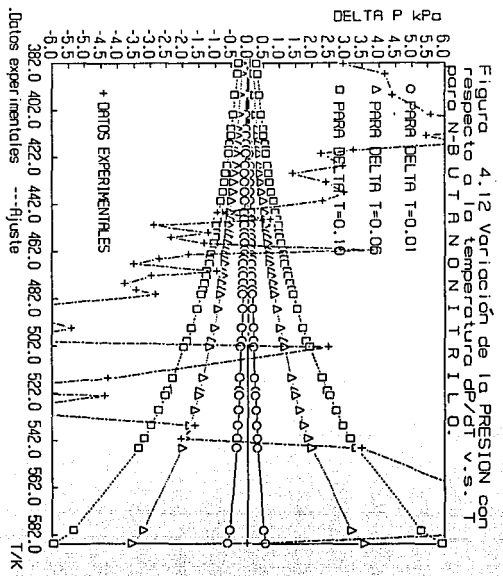
sustancia, por el intervalo de operación del equipo experimental, no fué posible la determinación de los puntos críticos, y estos fueron tomados de la bibliografía⁽⁵¹⁾ (correspondientes a 610.30/K y 3580.00 kPa), para el ajuste del intervalo medido experimentalmente, no obstante las otras dos restricciones si son válidas y aceptables.

Las gráficas 4.10, 4.11, 4.12 y 4.13 describen la variación de la presión P con respecto a un cambio en la temperatura, es decir, dP/dT , lo que implica que se derivó la ecuación de Wagner 2.5,5 (sección 2.3.1) con respecto a la temperatura T, y se hicieron los cálculos correspondientes para incrementos de $T=0.01$ hasta $T=0.1$, los cuales se graficaron, resultando las gráficas 4.10-a-4.13, observándose en estas gráficas que para el Etanonitrilo la mayoría de los datos experimentales (denotados con +) caen entre las curvas para una variación de $\pm T=0.06/K$, lo mismo sucede para Propanonitrilo Figura 4.11, para N-Butanonitrilo, los datos caen sobre una variación de temperatura de $\pm T=0.1/K$, y por último para la Figura 4.13 correspondiente a N-Pentanitrilo los datos experimentales (+) salen fuera de la variabilidad calculada, atribuyéndose este hecho a la no disponibilidad en la determinación de los puntos críticos para dicha sustancia los cuales fueron tomados de la bibliografía⁽⁵¹⁾.

Entonces, por todo lo hasta ahora analizado y en base a un análisis de errores realizado en el equipo experimental previamente, se establece una precisión en los resultados experimentales correspondientes en valor a ± 0.06 K con respecto a temperatura y de ± 0.004 MPa en la presión de vapor.







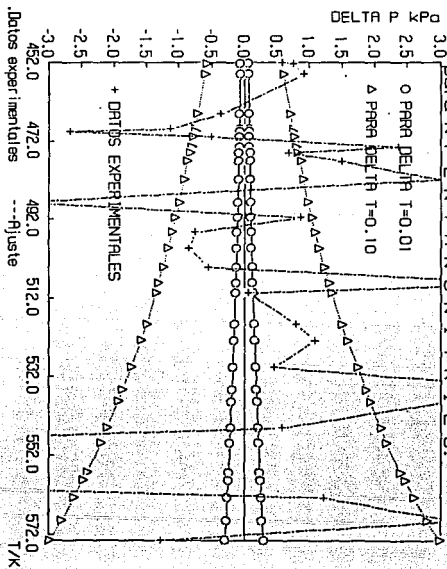


Figura 4.13 Variación de la PRESION con respecto a la temperatura: $\Delta P/dT$ v. s. T para N-P E N T R A N O N I T R I L O.

4.3 ENTALPIA DE VAPORIZACION (ΔH_{vap})

La ecuación:

$$(dP/dT)_{\text{equil}} = \Delta H / T \Delta V$$

es conocida como la ecuación de Clapeyron, es exacta y se aplica a todo tipo de transición entre fases, por ejemplo para un proceso conocido como vaporización.

Si se considera que V_g es mucho mayor que V_l , y además que el vapor se comporta idealmente, ΔV de la ecuación de Clapeyron puede reemplazarse por RT/P . Estas aproximaciones convierten a la ecuación de Clapeyron en:

$$d \ln P / dT = \Delta H_{\text{vap}}^{\circ} / RT^2$$

La cual es conocida como la ecuación de Clausius-Clapeyron.

En esta tesis el intervalo de trabajo cubre temperaturas reducidas muy cercanas a la temperatura crítica, y aún más, se obtuvieron las condiciones críticas para los tres primeros n-alcanonitrilos estudiados, razón por la cual, el comportamiento de la fase vapor no es ideal, entonces es necesario involucrar un factor de corrección para calcular entalpia de vaporización, en este caso se calculó ΔZ (diferencia entre el factor de compresibilidad de la fase vapor y el factor de compresibilidad de la fase líquida); de tal manera que la ecuación empleada en este trabajo para determinar ΔH_{vap} queda como:

$$\Delta H_{\text{vap}} = ((dP/dT) \cdot (RT^2/P)) \cdot \Delta Z$$

Esta ecuación se aplica a los datos experimentales y a la ecuación de ajuste empleada (Wagner 2.5,5), obteniéndose el cambio en la entalpia de vaporización para los datos medidos experimentalmente.

Las TABLAS 4.8, 4.9, 4.10 y 4.11 son el resultado derivado de un programa en computadora que elabora los cálculos. En ellas se puede encontrar que la primer columna corresponde al valor de los datos de entrada al programa, la segunda especifica el valor del cálculo de la derivada de la ecuación de ajuste, la tercer columna se refiere al valor resultante del cálculo para el factor de compresibilidad de la fase vapor menos el factor de compresibilidad de la fase líquida ($Z_{\text{vap}} - Z_{\text{liq}} = \Delta Z$), la cuarta columna corresponde a el valor del cálculo del factor acéntrico (ω)⁽⁵²⁾, el cual se evalua como :

$$(\omega = -\log P_{\text{vap}} \text{ (a una } T_r = 0.7) - 1.000)$$

Y finalmente la última columna (quinta) revela los datos de interés, el cambio en la entalpia de vaporización ΔH_{vap} , para cada sustancia en estudio.

Puede observarse también en las tablas siguientes que el ΔZ tiende a cero a medida que se está llegando a la temperatura crítica para cada n-alcanonitrilo estudiado, ya que las fases líquida-vapor bajo estas condiciones se igualan, éste es un hecho que computacionalmente es difícil de calcular, así que si en algunas sustancias no se cumple lo que se mencionó al principio del párrafo, es que la ecuación para calcular ΔZ no es tan válida en el intervalo cercano a las condiciones críticas.

TABLA 4.8 Resultados del cálculo de calores de vaporización para ETANONITRILLO.

PARA ETANONITRILLO	DF/DF	DELTAZ	ORCEA	DELTAH
1	378	491	0	21221
2	371	827	0	21483
3	364	1163	0	21745
4	357	1500	0	22007
5	350	1836	0	22269
6	343	2173	0	22531
7	336	2509	0	22793
8	329	2846	0	23055
9	322	3182	0	23317
10	315	3519	0	23579
11	308	3855	0	23841
12	301	4192	0	24103
13	294	4528	0	24365
14	287	4865	0	24627
15	280	5201	0	24889
16	273	5538	0	25151
17	266	5874	0	25413
18	259	6211	0	25675
19	252	6547	0	25937
20	245	6884	0	26199
21	238	7220	0	26461
22	231	7557	0	26723
23	224	7893	0	26985
24	217	8230	0	27247
25	210	8566	0	27509
26	203	8903	0	27771
27	196	9239	0	28033
28	189	9576	0	28295
29	182	9912	0	28557
30	175	10249	0	28819
31	168	10585	0	29081
32	161	10922	0	29343
33	154	11258	0	29605
34	147	11595	0	29867
35	140	11931	0	30129
36	133	12268	0	30391
37	126	12604	0	30653
38	119	12941	0	30915
39	112	13277	0	31177
40	105	13614	0	31439
41	98	13950	0	31701
42	91	14287	0	31963
43	84	14623	0	32225
44	77	14960	0	32487
45	70	15296	0	32749
46	63	15633	0	33011
47	56	15969	0	33273
48	49	16306	0	33535
49	42	16642	0	33797
50	35	16979	0	34059
51	28	17315	0	34321
52	21	17652	0	34583
53	14	17988	0	34845
54	7	18325	0	35107
55	0	18661	0	35369
56	0	19000	0	35631
57	0	19336	0	35893
58	0	19673	0	36155
59	0	20010	0	36417
60	0	20346	0	36679
61	0	20683	0	36941
62	0	21019	0	37203
63	0	21356	0	37465
64	0	21692	0	37727
65	0	22029	0	37989
66	0	22365	0	38251
67	0	22702	0	38513
68	0	23038	0	38775
69	0	23375	0	39037
70	0	23711	0	39299
71	0	24048	0	39561
72	0	24384	0	39823
73	0	24721	0	40085
74	0	25057	0	40347
75	0	25394	0	40609
76	0	25730	0	40871
77	0	26067	0	41133
78	0	26403	0	41395
79	0	26740	0	41657
80	0	27076	0	41919
81	0	27413	0	42181
82	0	27749	0	42443
83	0	28086	0	42705
84	0	28422	0	42967
85	0	28759	0	43229
86	0	29095	0	43491
87	0	29432	0	43753
88	0	29768	0	44015
89	0	30105	0	44277
90	0	30441	0	44539
91	0	30778	0	44801
92	0	31114	0	45063
93	0	31451	0	45325
94	0	31787	0	45587
95	0	32124	0	45849
96	0	32460	0	46111
97	0	32797	0	46373
98	0	33133	0	46635
99	0	33470	0	46897
100	0	33806	0	47159

TABLA 4.9

RESULTADOS DEL CALCULO DE CALDRES DE VAPORIZACION PARA: PROPANO/ETILENO		DP/DT	DELTA I	DELTA O	DELTA H
1	375.330	3.403	0.944	0.340	26549.884
2	376.730	3.344	0.944	0.340	26442.879
3	378.130	3.285	0.944	0.340	26335.874
4	379.530	3.226	0.940	0.340	26228.869
5	380.930	3.167	0.940	0.340	26121.864
6	382.330	3.108	0.940	0.340	26014.859
7	383.730	3.049	0.940	0.340	25907.854
8	385.130	2.990	0.940	0.340	25800.849
9	386.530	2.931	0.940	0.340	25693.844
10	387.930	2.872	0.940	0.340	25586.839
11	389.330	2.813	0.940	0.340	25479.834
12	390.730	2.754	0.940	0.340	25372.829
13	392.130	2.695	0.940	0.340	25265.824
14	393.530	2.636	0.940	0.340	25158.819
15	394.930	2.577	0.940	0.340	25051.814
16	396.330	2.518	0.940	0.340	24944.809
17	397.730	2.459	0.940	0.340	24837.804
18	399.130	2.400	0.940	0.340	24730.799
19	400.530	2.341	0.940	0.340	24623.794
20	401.930	2.282	0.940	0.340	24516.789
21	403.330	2.223	0.940	0.340	24409.784
22	404.730	2.164	0.940	0.340	24302.779
23	406.130	2.105	0.940	0.340	24195.774
24	407.530	2.046	0.940	0.340	24088.769
25	408.930	1.987	0.940	0.340	23981.764
26	410.330	1.928	0.940	0.340	23874.759
27	411.730	1.869	0.940	0.340	23767.754
28	413.130	1.810	0.940	0.340	23660.749
29	414.530	1.751	0.940	0.340	23553.744
30	415.930	1.692	0.940	0.340	23446.739
31	417.330	1.633	0.940	0.340	23339.734
32	418.730	1.574	0.940	0.340	23232.729
33	420.130	1.515	0.940	0.340	23125.724
34	421.530	1.456	0.940	0.340	23018.719
35	422.930	1.397	0.940	0.340	22911.714
36	424.330	1.338	0.940	0.340	22804.709
37	425.730	1.279	0.940	0.340	22697.704
38	427.130	1.220	0.940	0.340	22590.699
39	428.530	1.161	0.940	0.340	22483.694
40	429.930	1.102	0.940	0.340	22376.689
41	431.330	1.043	0.940	0.340	22269.684
42	432.730	0.984	0.940	0.340	22162.679
43	434.130	0.925	0.940	0.340	22055.674
44	435.530	0.866	0.940	0.340	21948.669
45	436.930	0.807	0.940	0.340	21841.664
46	438.330	0.748	0.940	0.340	21734.659
47	439.730	0.689	0.940	0.340	21627.654
48	441.130	0.630	0.940	0.340	21520.649
49	442.530	0.571	0.940	0.340	21413.644
50	443.930	0.512	0.940	0.340	21306.639
51	445.330	0.453	0.940	0.340	21199.634
52	446.730	0.394	0.940	0.340	21092.629
53	448.130	0.335	0.940	0.340	20985.624
54	449.530	0.276	0.940	0.340	20878.619
55	450.930	0.217	0.940	0.340	20771.614
56	452.330	0.158	0.940	0.340	20664.609
57	453.730	0.099	0.940	0.340	20557.604
58	455.130	0.040	0.940	0.340	20450.599
59	456.530	0.000	0.940	0.340	20343.594
60	457.930	0.000	0.940	0.340	20236.589
61	459.330	0.000	0.940	0.340	20129.584
62	460.730	0.000	0.940	0.340	20022.579
63	462.130	0.000	0.940	0.340	19915.574
64	463.530	0.000	0.940	0.340	19808.569
65	464.930	0.000	0.940	0.340	19701.564
66	466.330	0.000	0.940	0.340	19594.559
67	467.730	0.000	0.940	0.340	19487.554
68	469.130	0.000	0.940	0.340	19380.549
69	470.530	0.000	0.940	0.340	19273.544
70	471.930	0.000	0.940	0.340	19166.539
71	473.330	0.000	0.940	0.340	19059.534
72	474.730	0.000	0.940	0.340	18952.529
73	476.130	0.000	0.940	0.340	18845.524
74	477.530	0.000	0.940	0.340	18738.519
75	478.930	0.000	0.940	0.340	18631.514
76	480.330	0.000	0.940	0.340	18524.509
77	481.730	0.000	0.940	0.340	18417.504
78	483.130	0.000	0.940	0.340	18310.499
79	484.530	0.000	0.940	0.340	18203.494
80	485.930	0.000	0.940	0.340	18096.489
81	487.330	0.000	0.940	0.340	17989.484
82	488.730	0.000	0.940	0.340	17882.479
83	490.130	0.000	0.940	0.340	17775.474
84	491.530	0.000	0.940	0.340	17668.469
85	492.930	0.000	0.940	0.340	17561.464
86	494.330	0.000	0.940	0.340	17454.459
87	495.730	0.000	0.940	0.340	17347.454
88	497.130	0.000	0.940	0.340	17240.449
89	498.530	0.000	0.940	0.340	17133.444
90	499.930	0.000	0.940	0.340	17026.439
91	501.330	0.000	0.940	0.340	16919.434
92	502.730	0.000	0.940	0.340	16812.429
93	504.130	0.000	0.940	0.340	16705.424
94	505.530	0.000	0.940	0.340	16598.419
95	506.930	0.000	0.940	0.340	16491.414
96	508.330	0.000	0.940	0.340	16384.409
97	509.730	0.000	0.940	0.340	16277.404
98	511.130	0.000	0.940	0.340	16170.399
99	512.530	0.000	0.940	0.340	16063.394
100	513.930	0.000	0.940	0.340	15956.389
101	515.330	0.000	0.940	0.340	15849.384
102	516.730	0.000	0.940	0.340	15742.379
103	518.130	0.000	0.940	0.340	15635.374
104	519.530	0.000	0.940	0.340	15528.369
105	520.930	0.000	0.940	0.340	15421.364
106	522.330	0.000	0.940	0.340	15314.359
107	523.730	0.000	0.940	0.340	15207.354
108	525.130	0.000	0.940	0.340	15100.349
109	526.530	0.000	0.940	0.340	14993.344
110	527.930	0.000	0.940	0.340	14886.339
111	529.330	0.000	0.940	0.340	14779.334
112	530.730	0.000	0.940	0.340	14672.329
113	532.130	0.000	0.940	0.340	14565.324
114	533.530	0.000	0.940	0.340	14458.319
115	534.930	0.000	0.940	0.340	14351.314
116	536.330	0.000	0.940	0.340	14244.309
117	537.730	0.000	0.940	0.340	14137.304
118	539.130	0.000	0.940	0.340	14030.299
119	540.530	0.000	0.940	0.340	13923.294
120	541.930	0.000	0.940	0.340	13816.289
121	543.330	0.000	0.940	0.340	13709.284
122	544.730	0.000	0.940	0.340	13602.279
123	546.130	0.000	0.940	0.340	13495.274
124	547.530	0.000	0.940	0.340	13388.269
125	548.930	0.000	0.940	0.340	13281.264
126	550.330	0.000	0.940	0.340	13174.259
127	551.730	0.000	0.940	0.340	13067.254
128	553.130	0.000	0.940	0.340	12960.249
129	554.530	0.000	0.940	0.340	12853.244
130	555.930	0.000	0.940	0.340	12746.239
131	557.330	0.000	0.940	0.340	12639.234
132	558.730	0.000	0.940	0.340	12532.229
133	560.130	0.000	0.940	0.340	12425.224
134	561.530	0.000	0.940	0.340	12318.219
135	562.930	0.000	0.940	0.340	12211.214
136	564.330	0.000	0.940	0.340	12104.209
137	565.730	0.000	0.940	0.340	12000.204
138	567.130	0.000	0.940	0.340	11893.199
139	568.530	0.000	0.940	0.340	11786.194
140	569.930	0.000	0.940	0.340	11679.189
141	571.330	0.000	0.940	0.340	11572.184
142	572.730	0.000	0.940	0.340	11465.179
143	574.130	0.000	0.940	0.340	11358.174
144	575.530	0.000	0.940	0.340	11251.169
145	576.930	0.000	0.940	0.340	11144.164
146	578.330	0.000	0.940	0.340	11037.159
147	579.730	0.000	0.940	0.340	10930.154
148	581.130	0.000	0.940	0.340	10823.149
149	582.530	0.000	0.940	0.340	10716.144
150	583.930	0.000	0.940	0.340	10609.139
151	585.330	0.000	0.940	0.340	10502.134
152	586.730	0.000	0.940	0.340	10395.129
153	588.130	0.000	0.940	0.340	10288.124
154	589.530	0.000	0.940	0.340	10181.119
155	590.930	0.000	0.940	0.340	10074.114
156	592.330	0.000	0.940	0.340	9967.109
157	593.730	0.000	0.940	0.340	9860.104
158	595.130	0.000	0.940	0.340	9753.099
159	596.530	0.000	0.940	0.340	9646.094
160	597.930	0.000	0.940	0.340	9539.089
161	599.330	0.000	0.940	0.340	9432.084
162	600.730	0.000	0.940	0.340	9325.079
163	602.130	0.000	0.940	0.340	9218.074
164	603.530	0.000	0.940	0.340	9111.069
165	604.930	0.000	0.940	0.340	9004.064
166	606.330	0.000	0.940	0.340	8897.059
167	607.730	0.000	0.940	0.340	8790.054
168	609.130	0.000	0.940	0.340	8683.049
169	610.530	0.000	0.940	0.340	8576.044
170	611.930	0.000	0.940	0.340	8469.039
171	613.330	0.000	0.940	0.340	8362.034
172	614.730	0.000	0.940	0.340	8255.029
173	616.130	0.000	0.940	0.340	8148.024
174	617.530	0.000	0.940	0.340	8041.019
175	618.930	0.000	0.940	0.340	7934.014
176	620.330	0.000	0.940	0.340	7827.009
177	621.730	0.000	0.940	0.340	7720.004
178	623.130	0.000	0.94		

TABLA 4.10

RESULTADOS DEL CALCULO DE CALDERES DE VAMBRIZACION		DELTA Z		DELTA H		
PARA: NUTRIENTE	TRILLO	DP/DT	DELTA Z	ORICA	DELTA H	
1	382	370	0	944	33029	015
2	383	790	0	943	34859	108
3	384	101	0	942	36689	810
4	385	330	0	941	38519	327
5	386	550	0	940	40349	842
6	387	770	0	939	42179	1357
7	388	990	0	938	44009	1892
8	389	1210	0	937	45839	2427
9	390	1430	0	936	47669	2962
10	391	1650	0	935	49499	3497
11	392	1870	0	934	51329	4032
12	393	2090	0	933	53159	4567
13	394	2310	0	932	54989	5102
14	395	2530	0	931	56819	5637
15	396	2750	0	930	58649	6172
16	397	2970	0	929	60479	6707
17	398	3190	0	928	62309	7242
18	399	3410	0	927	64139	7777
19	400	3630	0	926	65969	8312
20	401	3850	0	925	67799	8847
21	402	4070	0	924	69629	9382
22	403	4290	0	923	71459	9917
23	404	4510	0	922	73289	10452
24	405	4730	0	921	75119	10987
25	406	4950	0	920	76949	11522
26	407	5170	0	919	78779	12057
27	408	5390	0	918	80609	12592
28	409	5610	0	917	82439	13127
29	410	5830	0	916	84269	13662
30	411	6050	0	915	86099	14197
31	412	6270	0	914	87929	14732
32	413	6490	0	913	89759	15267
33	414	6710	0	912	91589	15802
34	415	6930	0	911	93419	16337
35	416	7150	0	910	95249	16872
36	417	7370	0	909	97079	17407
37	418	7590	0	908	98909	17942
38	419	7810	0	907	100739	18477
39	420	8030	0	906	102569	19012
40	421	8250	0	905	104399	19547
41	422	8470	0	904	106229	20082
42	423	8690	0	903	108059	20617
43	424	8910	0	902	109889	21152
44	425	9130	0	901	111719	21687
45	426	9350	0	900	113549	22222
46	427	9570	0	899	115379	22757
47	428	9790	0	898	117209	23292
48	429	10010	0	897	119039	23827
49	430	10230	0	896	120869	24362
50	431	10450	0	895	122699	24897
51	432	10670	0	894	124529	25432
52	433	10890	0	893	126359	25967
53	434	11110	0	892	128189	26502
54	435	11330	0	891	130019	27037
55	436	11550	0	890	131849	27572
56	437	11770	0	889	133679	28107
57	438	11990	0	888	135509	28642
58	439	12210	0	887	137339	29177
59	440	12430	0	886	139169	29712
60	441	12650	0	885	140999	30247
61	442	12870	0	884	142829	30782
62	443	13090	0	883	144659	31317
63	444	13310	0	882	146489	31852
64	445	13530	0	881	148319	32387
65	446	13750	0	880	150149	32922
66	447	13970	0	879	151979	33457
67	448	14190	0	878	153809	33992
68	449	14410	0	877	155639	34527
69	450	14630	0	876	157469	35062
70	451	14850	0	875	159299	35597
71	452	15070	0	874	161129	36132
72	453	15290	0	873	162959	36667
73	454	15510	0	872	164789	37202
74	455	15730	0	871	166619	37737
75	456	15950	0	870	168449	38272
76	457	16170	0	869	170279	38807
77	458	16390	0	868	172109	39342
78	459	16610	0	867	173939	39877
79	460	16830	0	866	175769	40412
80	461	17050	0	865	177599	40947

TABLA 4.11

 RESULTADOS DEL CALCULO DE CALORES DE VAPORIZACION
 PARA PENTAGLITRILD

W	T/A	DP/DT	DELTAH	OMEGA	DELTAH
1	432 160	3 810	0 420	0 403	33074 807
2	433 420	3 809	0 420	0 403	33079 023
3	434 680	3 808	0 420	0 403	33083 238
4	435 940	3 807	0 420	0 403	33087 454
5	441 200	4 080	0 414	0 403	33129 674
6	441 460	4 711	0 407	0 403	33133 889
7	441 720	7 113	0 401	0 403	33138 101
8	442 980	7 397	0 407	0 403	33142 313
9	443 240	7 321	0 409	0 403	33146 525
10	448 500	7 321	0 409	0 403	33150 737
11	448 760	7 319	0 409	0 403	33154 949
12	449 020	7 317	0 409	0 403	33159 161
13	470 280	7 748	0 402	0 403	33163 373
14	470 540	7 822	0 401	0 403	33167 585
15	473 800	8 053	0 400	0 403	33171 797
16	473 060	8 321	0 400	0 403	33176 009
17	474 320	8 209	0 400	0 403	33180 221
18	475 580	8 730	0 398	0 403	33184 433
19	477 840	8 926	0 398	0 403	33188 645
20	478 100	8 750	0 398	0 403	33192 857
21	481 360	9 183	0 391	0 403	33197 069
22	481 620	9 271	0 391	0 403	33201 281
23	487 880	9 447	0 381	0 403	33205 493
24	488 140	9 481	0 381	0 403	33209 705
25	491 400	10 428	0 383	0 403	33213 917
26	491 660	10 488	0 383	0 403	33218 129
27	495 920	11 035	0 383	0 403	33222 341
28	496 180	11 017	0 383	0 403	33226 553
29	497 440	11 377	0 381	0 403	33230 765
30	499 700	11 672	0 384	0 403	33234 977
31	502 960	12 203	0 382	0 403	33239 189
32	504 220	12 437	0 385	0 403	33243 401
33	504 480	12 800	0 380	0 403	33247 613
34	508 740	13 134	0 383	0 403	33251 825
35	510 000	13 274	0 383	0 403	33256 037
36	514 260	14 324	0 399	0 403	33260 249
37	518 520	15 081	0 398	0 403	33264 461
38	521 780	15 272	0 398	0 403	33268 673
39	524 040	15 942	0 398	0 403	33272 885
40	524 300	16 622	0 396	0 403	33277 097
41	529 560	17 373	0 394	0 403	33281 309
42	529 820	18 053	0 394	0 403	33285 521
43	533 080	18 741	0 394	0 403	33289 733
44	533 340	19 421	0 394	0 403	33293 945
45	538 600	19 488	0 394	0 403	33298 157
46	540 860	19 918	0 394	0 403	33302 369
47	544 120	21 133	0 393	0 403	33306 581
48	544 380	21 048	0 391	0 403	33310 793
49	548 640	21 389	0 391	0 403	33315 005
50	548 900	21 304	0 391	0 403	33319 217
51	553 160	22 354	0 400	0 403	33323 429
52	553 420	23 111	0 400	0 403	33327 641
53	558 680	24 224	0 400	0 403	33331 853
54	558 940	24 804	0 401	0 403	33336 065
55	563 200	24 826	0 401	0 403	33340 277
56	563 460	25 406	0 401	0 403	33344 489
57	568 720	27 444	0 403	0 403	33348 701
58	568 980	28 422	0 403	0 403	33352 913
59	573 240	29 400	0 387	0 403	33357 125
60	573 500	29 488	0 378	0 403	33361 337

CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Este trabajo logra conjugar dos dispositivos importantes, uno para el control de temperatura y el otro para la determinación de la presión de vapor de sustancias puras; obteniéndose así, un equipo experimental, del cual se logran muy buenas mediciones de presiones de vapor, y además amplias perspectivas de uso en el estudio de sustancias puras o mezclas.

El principio en el que se basó para el uso de la técnica desarrollada fué el resultado directo de la experiencia adquirida durante años de estudio de la termodinámica, utilizando al método estático para la determinación de los datos experimentales.

En función de los datos obtenidos y del análisis de los mismos, el equipo experimental empleado en este trabajo cuenta con las características propias para determinar presiones de vapor en un intervalo amplio, con una precisión de ± 0.004 MPa. Así mismo pueden determinarse valores de las constantes críticas, presión y temperatura con precisión de ± 0.004 MPa y ± 0.06 K respectivamente.

Los resultados experimentales presión-temperatura, para las cuatro sustancias en cuestión, en una gráfica de Presión vs. Temperatura, siguen un comportamiento semejante al de cualquier curva de Presión de Vapor, es decir, los N-Alcanonitrilos estudiados forman curvas monotónicas, pero, con características propias para este tipo de sustancias.

Sin embargo se sabe que a condiciones cercanas a las críticas y en éstas mismas, el comportamiento de la curva de presión de vapor (si se observa con profundo análisis) deja de ser el que ya se ha descrito anteriormente, volviéndose de tal forma que la curva se invierte y forma un tipo de S_c , en función de esto, se han establecido en la bibliografía tres restricciones, las cuales se aplican al ajuste de datos experimentales de alta calidad, para una mejor descripción del comportamiento de la curva de presión de

vapor en intervalos de temperatura de 0.7 a 1.0. Estas restricciones están basadas en principios termodinámicos y han sido ampliamente estudiadas y aplicadas por investigadores de renombre, dedicados por muchos años al estudio de equilibrios líquido-vapor, entre ellos, el más sobresaliente AMBROSE.

Aquí las tres restricciones se aplican para las cuatro sustancias en estudio, se analizaron los resultados obtenidos y en función de éstos se establece que la ecuación de ajuste resultante que es la de Wagner en la versión 2.5.5, describe de manera correcta la curva de presión de vapor obtenida experimentalmente para cada una de las sustancias, resultando así una ecuación característica y funcional en el intervalo de estudio.

La determinación experimental de buenos datos de presión de vapor de las sustancias estudiadas, deja la inquietud de derivar de ellos otras propiedades termodinámicas, es así como de los datos experimentales del presente trabajo se derivó el cambio de la entalpía de vaporización, otra vez sobre el intervalo de trabajo de los mismos.

Una continuación de este estudio consistiría en medir presiones de vapor de mezclas, ya que en la naturaleza la mayor parte de las sustancias no se encuentran aisladas, se presentan regularmente formando mezclas binarias y/o multicomponentes y con esto se podría obtener y derivar mayor información.

Aún más se sugiere colocar un dispositivo de agitación en el tubo experimental en donde se localiza la muestra, para garantizar la homogeneidad en las condiciones de la sustancia pura ó mezcla en estudio y garantizar un verdadero equilibrio, con menos tiempo empleado para alcanzarlo.

También se puede utilizar al equipo experimental, para determinar puntos de burbuja y de rocío, ampliándose con esto aún más la versatilidad en la aplicación del dispositivo experimental.

Otra recomendación importante es la de adaptar un buen dispositivo en la parte del control de temperatura del equipo experimental, para determinar la presión residual (P_0) en la medición de la presión de control, ya que con ello se podría obtener la relación de temperatura-presión de vapor, para las sustancias de control de temperatura.

REFERENCIAS

1. DOUGLAS, J.A.; BALL, A.F.; GINNINGS, D.C., J. Res. Nat. Bur. Std., 46,334-348 (1951); BUSEY, R.H.; GIAUQUE, N., J. Am. Chem. Soc., 75,806-809 (1953).

2. ASTM Designation : D 1267-89
Standard Test Method for Vapor Pressure of Liquefied Petroleum (LP) Gases (LP-Gas Method).

3. ASTM Designation : D 2898-86
Standard Test Method for Calculation of True Vapor Pressure of Petroleum Distillate fuels.

4. ASTM Designation : E 1194-87
Standard Test Method for Vapor Pressure.

5. AMBROSE, D., The Evaluation of Vapour-Pressure Data, Department of Chemistry, University College London, London (1985).

6. AMBROSE, D.; COUNSELL, J.F., and C.P. HICKS, J. Chem. Thermodynamics, 10, 771-778, parte II (1978).

7. WEXLER, A.; GREENSPAN, L., J. Res. Nat. Bur. Std., 75,213-231 (1971). WEXLER, A., J. Res. Nat. Bur. Std., 81,5-20 (1977). van DIJK, H., Physica, 32,945-953 (1966).

8. FERGUSON, F.D.; and JONES T.K, La Regla de las Fases. Alhambra, Madrid España, 137p. (1968).

9. MODELL, MICHAEL; and REID, ROBERT C., Thermodynamics and its Applications, Prentice-Hall, INC., Englewood Cliffs, New Jersey, (1974).

10. NULL, H.R.; Phase Equilibria in Process Design, John Wiley & Sons, New York, N.Y., (1970).

11. BRIGGS, L.J., *appl. phys.*, 21,721 (1950); *J.Chem. Phys.*, 19,970 (1951). DONOGHUE, J.J.; VOLLRATH, R.E.; and GERJUOY, E.; *ibid.*55; TEMPERLEY, H.N.V.; and TREVENA, D.H., *Liquids and their Properties*, Chap. 10, Horwood, Chichester (1978).

12. ROWLINSON, J.S.; SWINTON F.L., *Liquids and Liquids Mixtures*, third edition, Butterworth Scientific, Great Britain, (1982).

13. ANTOINE, C., *C.r.hebd. Séanc. Acad. Sci., Paris*, 107, 681, 778, 836, 1143 (1888). GEORGE THOMSON, W.M., *Chem. Rev.*, 32,1 (1946).

14. FORZIATI, A.F.; NORRIS, W.R.; and ROSSINI, F.D., *J. Res. natn. Bur. Stand.*, 43,555 (1949). WILLINGHAM, C.B.; TAYLOR, W.J.; PIGNOCCO, J.M., and ROSSINI, F.D., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 35,219 (1945).

15. AMBROSE, D., *NPL Report, Chem 19* (1972), and *Chem 114* (1980), National Physical Laboratory, Teddington, United Kingdom.

16. LAMBERT, J.D.; ROBERT, G.A.H.; ROWLINSON, J.S.; and WILKINSON, V.J., *Proc. R. Soc.*, A196,113 (1949).

17. FIOCK, E.F.; GINNINGS, D.C.; and HOLTON, W.B., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, 6,881 (1931).

18. TROUTON, F., Phil. Mag., 18,54 (1884). BARCLAY, I.M.; and BUTLER, J.A.V., Trans. Faraday Soc., 34,1445 (1938).

19. ROWLINSON, J.S., Critical and Supercritical Fluids. Fluid Phase Equilibria, 10,135 (1983).

20. ROWLINSON, J.S., Liquids and Liquid Mixtures, second edition, Butterworths, London (1969).

21. PRIGOGINE, I.; and R. DEFAY., Chemical Thermodynamics, Longmans Green, London (1954).

22. HIRSCHFELDER, J.O.; C.F. CURTIS; and R.B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, John Wiley and Sons, New York (1954).

23. WARING, W., Ind. Eng. Chem., 46,762 (1954).

24. AMBROSE, D.; ELLENDER, J.H.; SPRAKE, C.H.S.; TOWNSEND, R., J. Chem. Soc., Faraday I, 71,35 (1975).

25. WAGNER, W., Cryogenics, 8,470 (1973).

26. AMBROSE, D., J. Chem. Thermodynamics, 10,765, parte I (1978).

27. KAY WEBSTER, B.; and MOUSA, A. H., J. Chem. Thermodynamics, 5,301 (1972).

28. AMBROSE, D., in Experimental Thermodynamics, Eds. Le Neindre, B., and Vodar, B., vol.II, chap. 13, Butterworths, London (1975).

29. KAY, W.B.; and RAMBOSEK, G.M., *Industr. Eng. Chem.*, **45**, 22 (1953).
30. NASIR, P.; HWANG, S.C.; and KOBAYASHI, R.J., *J. Chem. Eng. Data*, **25**, 298-301 (1980).
31. McGLASHAN, N.L.; and WILLIAMSON, A.G., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 581 (1961).
32. SPEDDING, H.F.; DYE, J.L., *J. Phys. Chem.*, **59**, 581 (1955).
33. BEYNON, J.D.E.; and CAIRNS, R.B., *J. Sci. Instrum.*, **41**, 111 (1964).
34. BLEND, *Rev. Sci. Instrum.*, **38**, 1527 (1967).
35. MACHIN, W.D., *Canadian Journal of Chemistry*, **45**, 1904 (1967).
36. HACKMAN, R.; AUSTIN, W.E.; and THOMAS, R.D., *J. Sci. Instrum.*, **42**, 242 (1955).
37. ROCK, H.E., *Phys. Chem.*, **4**, 242 (1955).
38. CONNOLLY, J.F.; and KANDALIC, G.A., *Physics of Fluids*, **3**, 463 (1960).
39. KIRK OTHMER, *Encyclopedia of Chemical Technology*, third edition, vol. 12. NITRILES, USA John Wiley and Sons, Inc., (1980).

40. ELIOSA, G.; MURRIETA-GUEVARA, F.; REZA, J.; and TREJO, A., *Fluid Phase Equilibria*, 61, 99-110 (1990).

41. RIDDICK, J.A.; and BUNGER, W.B., *Techniques of Chemistry*, third edition, John Wiley and Sons., New York (1970).

42. RALSTON, A.W., *Fatty Acids and their Derivatives*, Wiley, New York (1948).

43. *Synthetic Organic Chemicals*, 13^a edition, Niacet Chemical Division, U.S. Vanadium Corp., Niagara Falls, New York (1952).

44. U.S. Pat. 2, 441,827 (mayo 18, 1948), A. McKinnis (para Union Oil Co.).

45. Betriebsdrücke für runde Glas-Hohlzylinder; Implosionsfestigkeit von runden Glas-Hohlzylinder, Merk-und Arbeitsblätter, GERMANY, GIT 7 (1963) Heft 4 (April).

46. PAK, S.G.; and KAY, W.B., *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, 11, 255 (1972).

47. YOUNG, C.L., *Experimental Methods for Studying Phase Behavior of Mixtures at High Temperatures and Pressure*. In *chemical Thermodynamics, Specialist Periodical Reports*; vol. 2, McGlashan M.L. Ed. The Chemical Society, London (1978).

48. OHE, SHUZO., Computer Aided Data Book of Vapor Pressure, Data Book Publishing Company, Tokio, Japan (1976); OHE SHUZO., Vapor-Liquid Equilibrium Data, Physical Sciences Data 37,745 (1989).

49. KAY, W.B.; and PAK, S.G., J. Chem. Thermodynamics, 12,673, (1980).

50. TREJO A.; and IAN A. McLURE, J. Chem. Thermodynamics, 11,113-114 (1979).

51. CASTILLO N.L.; and TREJO A., J. Chem. Thermodynamics, 19,671-672 (1987).

52. REID, G.ROBERT; SHERWOOD & PRAUSNITZ, The Properties of Gases and Liquids, third edition, Mc Graw-Hill Book Company, New York, N.Y., 19 (1977).

APPENDICES

CALIBRACION DEL MANOMETRO DE PRESION

El manómetro de presión de tipo Bourdón (MENSOR) fue calibrado contra una balanza de pesos muertos marca RUSKA, MODELO 2400-700, la cual trabaja en un intervalo de 6-2400 libras/pulgada², y fue probado hasta 1000 psig, con incrementos y decrementos de 25 psig aproximadamente.

La exactitud de la balanza de pesos muertos reportada por el fabricante es de 0.01% en todas las lecturas, por lo que fue razón suficiente para tomarla como patrón estándar, en la calibración del manómetro MENSOR, el cual tiene una exactitud dada por el fabricante de 0.1% en las lecturas obtenidas.

Previamente del comienzo de cada serie de mediciones observadas en la balanza y en el manómetro, este último fue aislado del resto del sistema experimental y se le ajustó a cero como referencia, para después unirlo a la balanza de pesos muertos.

Las lecturas obtenidas de la balanza de pesos muertos se corrigieron por los siguientes factores: humedad relativa, temperatura de bulbo húmedo, temperatura de bulbo seco, temperatura de la balanza, temperatura ambiente y densidad del aire, el programa de cálculo que realiza estas correcciones se presenta a continuación. De esta manera se obtienen los datos contra los cuales se ajustaron las lecturas tomadas directamente del manómetro MENSOR durante la calibración. Entonces se realizó un ajuste polinomial de los datos obtenidos por la balanza de pesos muertos ya corregidos contra las lecturas tomadas del manómetro, se probó primero para un ajuste polinomial con dos coeficientes, después tres, y así sucesivamente hasta obtener un polinomio de noveno grado, el cual fue seleccionado porque la desviación estándar del ajuste resultó ser de ± 0.18 psig, el manómetro MENSOR

tiene una resolución de 1 psig, así que un polinomio de menor orden hubiera sido aceptable, pero se seleccionó el de noveno grado porque con éste se disminuye en cierto valor al error experimental, aumentando la exactitud en los datos experimentales.

El valor de los coeficientes obtenidos con este polinomio se muestran a continuación:

Coefficiente	0:	-2.1272165698E-01
Coefficiente	1:	1.0272832186E+02
Coefficiente	2:	-6.0683202424E+00
Coefficiente	3:	4.0552802857E+00
Coefficiente	4:	-1.0769588015E+00
Coefficiente	5:	8.5043317737E-02
Coefficiente	6:	1.4687031893E-02
Coefficiente	7:	-3.6638114993E-03
Coefficiente	8:	2.8815929504E-04
Coefficiente	9:	-8.0705672763E-06

Con estos coeficientes se corrigen como ya se ha dicho, las lecturas de la presión de vapor manométricas, leídas del manómetro de tipo Bourdon MENSOR.


```

DO I=1,NL
IF(VTT1(I),EQ,16) VTI=1 2214
IF(VTT1(I),EQ,17) VTI=1 2217
IF(VTT1(I),EQ,18) VTI=1 22130
IF(VTT1(I),EQ,19) VTI=1 22008
IF(VTT1(I),EQ,20) VTI=1 22047
IF(VTT1(I),EQ,21) VTI=1 22006
IF(VTT1(I),EQ,22) VTI=1 1965
IF(VTT1(I),EQ,23) VTI=1 1925
IF(VTT1(I),EQ,24) VTI=1 1889
IF(VTT1(I),EQ,25) VTI=1 1849
IF(VTT1(I),EQ,26) VTI=1 1805
IF(VTT1(I),EQ,27) VTI=1 1766
IF(VTT1(I),EQ,28) VTI=1 1727
IF(VTT1(I),EQ,29) VTI=1 1688
IF(VTT1(I),EQ,30) VTI=1 1649
IF(VTT1(I),NE,0) VTI=VTI
    
```

C

```

IF(VTT3(I),EQ,16) VTI=0 76316
IF(VTT3(I),EQ,17) VTI=0 76316
IF(VTT3(I),EQ,18) VTI=0 76181
IF(VTT3(I),EQ,19) VTI=0 76181
IF(VTT3(I),EQ,20) VTI=0 76181
IF(VTT3(I),EQ,21) VTI=0 76053
IF(VTT3(I),EQ,22) VTI=0 75921
IF(VTT3(I),EQ,23) VTI=0 75921
IF(VTT3(I),EQ,24) VTI=0 75921
IF(VTT3(I),EQ,25) VTI=0 75799
IF(VTT3(I),EQ,26) VTI=0 75698
IF(VTT3(I),EQ,27) VTI=0 75698
IF(VTT3(I),EQ,28) VTI=0 75526
IF(VTT3(I),EQ,29) VTI=0 75526
IF(VTT3(I),NE,0) VTI=VTI
    
```

12

```

DO 12 K=1,24
P(K)=0.0
DD J=1,NPL(1)
IF(NP(I,J),EQ,0) P(0)=0.0
IF(NP(I,J),EQ,1) P(1)=26.03378
IF(NP(I,J),EQ,2) P(2)=26.03703
IF(NP(I,J),EQ,3) P(3)=26.03714
IF(NP(I,J),EQ,4) P(4)=26.03637
IF(NP(I,J),EQ,5) P(5)=26.03899
IF(NP(I,J),EQ,6) P(6)=26.03849
IF(NP(I,J),EQ,7) P(7)=26.03626
IF(NP(I,J),EQ,8) P(8)=26.03594
IF(NP(I,J),EQ,9) P(9)=26.03585
IF(NP(I,J),EQ,10) P(10)=26.03702
IF(NP(I,J),EQ,11) P(11)=26.03422
IF(NP(I,J),EQ,12) P(12)=13.01757
IF(NP(I,J),EQ,13) P(13)=3.20744
IF(NP(I,J),EQ,14) P(14)=2.20742
IF(NP(I,J),EQ,15) P(15)=2.60370
IF(NP(I,J),EQ,16) P(16)=1.30181
IF(NP(I,J),EQ,17) P(17)=0.320723
IF(NP(I,J),EQ,18) P(18)=0.320525
IF(NP(I,J),EQ,19) P(19)=0.260373
IF(NP(I,J),EQ,20) P(20)=0.130174
IF(NP(I,J),EQ,21) P(21)=0.052076
IF(NP(I,J),EQ,22) P(22)=0.052031
IF(NP(I,J),EQ,23) P(23)=0.26052
IF(NP(I,J),EQ,24) P(24)=0.013054
PT=P(1)+P(2)+P(3)+P(4)+P(5)+P(6)+P(7)+P(8)+P(9)+P(10)+P(11)+
*P(12)+P(13)+P(14)+P(15)+P(16)+P(17)+P(18)+P(19)+P(20)+P(21)+
*P(22)+P(23)+P(24)=0.781484P(0)
    
```

```
DA=V1*V3/1000.0
CA=GL/OS*(1-DA/DR)
F=P1*CA
RIE=AG
DT=T(J)-21.5
P2=F/(A0*((1+B*P1)*(1+C*DT)))
PMAN=P2-DP
ENDDO
190 WRITE(6,150) PMAN,PHEISSE(1)
FORMAT(5X,FB.3,5X,FB.2,/)
ENDDO
STOP
END
```

 Polynomial Least Squares Fit

Coefficients in least squares approximation:

- Coefficient 0: -2.1272165698E-01
- Coefficient 1: 1.0272832106E-02
- Coefficient 2: -6.0603202424E-00
- Coefficient 3: 4.0552802857E-00
- Coefficient 4: -1.076908015E-00
- Coefficient 5: 0.5043117737E-02
- Coefficient 6: 1.4687031093E-02
- Coefficient 7: -3.6638114993E-03
- Coefficient 8: 2.8815929504E-04
- Coefficient 9: -8.0785672763E-06

X	Least Squares Fit	Residual
0.0990	9.901308048E-00	-4.3261195198E-02
0.1580	1.5802196372E-01	-4.3803627777E-02
0.4580	4.5907980415E-01	7.7980415314E-02
0.5600	5.6023448025E-01	2.2544002469E-02
0.8000	7.9752388076E-01	3.1388076139E-02
1.0600	1.0546078053E-02	-1.7721946712E-01
1.0600	1.0546078053E-02	-1.7021946714E-01
1.2020	1.1953931265E-02	-5.3687352804E-02
1.4600	1.4522209253E-02	-2.0010747442E-01
1.7630	1.757454504E-02	1.6854503775E-01
1.0620	1.8553290270E-02	1.5880275672E-01
2.0620	2.0570308233E-02	1.9608231445E-01
2.1980	2.1945133101E-02	1.8633100670E-01
2.2430	2.2906662047E-02	-1.6337952079E-01
2.5520	2.551076107E-02	1.6476186737E-01
3.7820	2.7862591153E-02	-4.4308847003E-01
3.0190	3.0465401405E-02	-3.2218594803E-01
3.1790	3.1881365140E-02	-1.2534860420E-01
3.2800	3.2901676075E-02	1.16766075170E-01
3.5380	3.5503048700E-02	2.1448699571E-01
3.7750	3.7886048131E-02	1.2248130701E-01
3.9320	3.9461272692E-02	-7.3273083195E-02
4.0320	4.0463314622E-02	-2.1853775717E-02
4.1720	4.1864683321E-02	4.0833215229E-02
4.1720	4.1864683321E-02	3.7833215203E-02
4.2720	4.2864738018E-02	7.0380185731E-02
4.5300	4.5442243749E-02	-6.9562512450E-02
4.7700	4.7838865337E-02	-3.3346625976E-02
5.0100	5.0433669957E-02	1.46095712697E-02
5.1690	5.1822087098E-02	-0.0129023137E-02
5.2700	5.2811480551E-02	7.0005508643E-02
5.5200	5.5412613092E-02	-3.2869075425E-02
5.7680	5.781720396E-02	9.9283957634E-02
6.0250	6.0397792381E-02	-2.4076191780E-02
6.1650	6.1805147905E-02	1.0547905145E-01
6.2620	6.2780929325E-02	-1.1470674630E-01
6.5200	6.5370515919E-02	-5.3848088719E-02
6.7580	6.777626970E-02	1.0266969824E-02
7.0150	7.0366848259E-02	1.4095800595E-03
7.1520	7.1747473973E-02	-1.4926027320E-01
7.2510	7.2744973259E-02	-1.3826740347E-01
7.6100	7.636053374E-02	1.3533374308E-01
7.7500	7.7769913103E-02	2.8113178209E-01
8.0080	8.0367174298E-02	3.3574297931E-01
8.1480	8.1676514204E-02	-3.2205715453E-01
8.2400	8.2764009502E-02	-2.1310497768E-01
8.5000	8.537016974E-02	9.9167940287E-02
8.7350	8.7703404909E-02	-5.095090965E-02
8.9920	9.0309512002E-02	9.8128022626E-02
9.1200	9.169185245E-02	-4.2147551663E-02
9.530	9.267164243E-02	-1.4135756623E-01
9.4820	9.5206806021E-02	4.1066207412E-02
9.7200	9.7686959136E-02	1.2259115954E-01
9.9000	1.0025975124E-03	5.1487594619E-02

Standard Deviation: 1.000745E-01

En este apéndice se presenta el programa utilizado para el ajuste de los datos de presión de vapor experimentales; éste se encuentra en sistema VAX-750 en una computadora del Laboratorio de Termodinámica del IMP, y fué realizado en lenguaje FORTRAN 77.

El programa utiliza al método de MINIMOS CUADRADOS, para la solución del ajuste sobre los datos experimentales de presión de vapor.

También tiene la versatilidad de modificar, tanto al número de iteraciones, como las primeras aproximaciones, todo ésto se puede hacer en un archivo de datos generado, empleado para poder correr el programa.

La cota de salida de la subrutina de iteración es de 1×10^{-6} .

A continuación se presenta un listado del programa:

```

C ULTIMA VERSIONI JULIO 11, 1971.
C PDA-ARJ
*****
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      INTEGER CONTROL(10), BDIM
      DIMENSION B(10,3), Z(2,200), A(10,10), PESP(200), sp(2)
      COMMON/ASC/ THIN, TRAX, TC, FC, PESP, BB, sp1, sp2, sp3, sp32, sp
      COMMON CONTROL, B, Z
      NDIM=2
      NDIM=200
      BDIM=10
1     CALL YINDAT(CONTROL, B, Z, NDIM, NDIM, BDIM)
      CALL YGAUSS (CONTROL, B, Z, NDIM, NDIM, BDIM, A)
      CALL YFINAL(CONTROL, B, Z, NDIM, NDIM, BDIM)
      IF (CONTROL(1), EQ. 0) WRITE(15, 3)
      IF (CONTROL(1), EQ. 1) WRITE(15, 2)
      IF (CONTROL(1), EQ. 2) WRITE(15, 3)
      IF (CONTROL(1), EQ. 3) WRITE(15, 4)
      IF (CONTROL(1), EQ. 4) WRITE(15, 3)
      IF (CONTROL(1), EQ. 5) WRITE(15, 4)
2     FORMAT ('O TERMINATION DUE TO RELATIVE CHANGE OF LESS THAN ', /,
1     ' 1.0E-8 IN AVERAGE SUM OF SQUARES. THE SUM OF SQUARES ', /,
2     ' HAS BEEN REDUCED. ')
3     FORMAT ('O TERMINATION DUE TO NEGLIGIBLE CHANGE IN SUM/SQUARES')
4     FORMAT ('O TERMINATION DUE TO LIMIT ON NUMBER OF ITERATIONS ')
5     FORMAT ('O TERMINATION DUE TO SINGULARITY OF NORMAL EQS ')
6     FORMAT ('O TERMINATION DUE TO NEGLIGIBLE CHANGE IN PARAMETERS. ')
      STOP
      END
      FUNCTION YCOMP(N, B, Z, NDIM, NDIM, BDIM)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      COMMON/ASC/ THIN, TRAX, TC, FC, PESP, BB, sp1, sp2, sp3, sp32, sp
      DIMENSION B(NDIM,3), Z(NDIM,NDIM), PESP(200)
      T=Z(N)
      TR=TC
      TAU=1.-TR
      YCOMP=(B(1)+TAU*B(2)+TAU*sp1)+B(3)+TAU*(2.5)+B(4)+TAU*sp3/TR
      RETURN
      END
      FUNCTION YDERIV(N, B, Z, NDIM, NDIM, BDIM)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      INTEGER BDIM
      DIMENSION B(1), Z(BDIM,1)
      COMPUTE FINITE DIFFERENCE APPROXIMATIONS TO PARTIAL DERIVATIVES III
      CASE THIS ROUTINE IS NOT SUPPLIED BY USER .....
      J=N
      N=0, 0001D2 =DABS(B(J))
      IF (H.L.T. 1.0D-3) M=1.0D-3
      B(J)=B(J)
      B(J)=B(J)+M
      Y2=YCOMP(N, B, Z, NDIM, NDIM, BDIM)
      B(J)=B(J)-M
      Y1=YCOMP(N, B, Z, NDIM, NDIM, BDIM)
      B(J)=B(J)
      YDERIV=(Y2-Y1)/(2.0D+M)
      RETURN
      END
      INTEGER FUNCTION FFORM(NDIM, N, NN, A, B, DT, Z)
      IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
      DIMENSION A(NDIM,N), B(NDIM,NN), X(N)
      DT=1.-M
      DO 40 J=1, NN
      JJ=J+1
      LMAX=J
      RMAX=DABS(A(J, JJ))
      DO 5 K=JJ, N
      RMAX=DABS(A(K, JJ))
      IF (RMAX.GE. RMAXT) GO TO 5
      LMAX=K
5     RMAX=RMAXT
      END

```

```

8 CONTINUE
  IF (LMAX.NE.J) GO TO 10
  IF (A(I,J)) 20,74,20
10 DO 12 L=J,N
  U=A(I,L)
  A(I,L)=A(L,MAR,L)
12 A(L,MAR,L)=U
  DO 14 L=1,MAR
  U=B(I,L)
  B(I,L)=B(L,MAR,L)
14 B(L,MAR,L)=U
  DT=DT
20 Z(I)=1.000/A(I,J)
  DO 20 R=J,N
  IF (A(R,J)) 22,20,22
22 U=Z(I)*A(R,J)
  DO 24 L=J,N
24 A(R,L)=A(I,L)+A(R,L)*U
  DO 24 L=1,MAR
24 B(R,L)=A(I,L)+B(R,L)*U
30 CONTINUE
40 CONTINUE
  IF (A(N,N)) 42,74,42
42 Z(N)=1.000/A(N,N)
  DO 50 L=1,N
30 B(N,L)=Z(N)*B(L,L)
  DO 50 R=1,N
  J=I+K
  JJ=J+1
  DO 56 L=1,N
  U=0.000
  DO 56 I=J,N
56 U=U+Z(I)*B(I,L)*U
56 B(I,L)=B(I,L)+Z(I)*U
60 CONTINUE
  IF (DT) 70,74,70
70 DO 72 J=1,N
72 DT=DT*A(I,J)
74 FORM=1
  RETURN
94 FORM=2
  DT=0.000
  RETURN
END
SUBROUTINE YDMMH(CNTR0L,N,H,A,C)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
  INTEGER CNTR0L(10)
  DIMENSION A(N,N),C(N)
  IF (CNTR0L(10).EQ.-1) RETURN
  JJ=ABS(CNTR0L(11))
  WRITE(15,1) CNTR0L(7)
1 FORMAT (15H0 AT ITERATION: 13,/,
  1 5PH, IN THE MATRIX EQUATION: A X = C, THE AC/S OF C AND A ARE //
  3 7PH J C(J) ----- A(I,J)
  4----- 1
  5 DO 6 J=1,JJ
  6 WRITE(12,7) J,C(J),A(I,J),N+1,JJ
  7 FORMAT (1X,12,4011.4/(D23.4,4D11.4))
10 RETURN
END
SUBROUTINE YDABS (CNTR0L,N,Z,NMIN,ND11,EDIM,A)
  IMPLICIT REAL*8 (A-H,Q-Z)
  INTEGER CNTR0L(10),ND11
  DIMENSION A(ND11,ND11),S(ND11,N),Z(ND11,N),GASP(200),BB(2)
  COMMON/ABC/ TRIN,TRAX,TC,FC,PESP,BS,SP1,SP2,SP31,SP32,SP
  EP=1.0D-6
  TWAT=1
  18=0
  DTRINT=0.00

```

```

CALL TO YCOMP HERE IS TO PERMIT ONE-TIME WRITING OF HOLLFRITH TITLE...
DUMMY=YCOMP(I, B, Z, MOIN, HDIN, BDIN)
JJ=IABS(CNTR0L(1))
IACRBER=CNTR0L(2)
LIMIT= IABS(CNTR0L(4))
L=CNTR0L(3)
LL=L*(L-1)*(L-3)
IF (LL.NE.0) WRITE(15,2)
CNTR0L(7)=04
CNTR0L(8)=0
BIORNI=0.000
DO 3 J=1, JJ
TEST=DABS(B(J, 1))
IF (TEST.GT. BIORNI) BIORNI=TEST
3 B(J, 2)=B(J, 1)
SCALE=0.0500 *BIORNI
SCALE=SCALEI
MARKID=CNTR0L(10)
10 CALL YSETUP(CNTR0L, B, Z, A, BUWES, MOIN, HDIN, BDIN)
WRITE(15, 13)
IF (MWAY.NE.2) GO TO 12
13 FORMAT (' THE FOLLOWING NORMAL EQUATIONS ARE SINGULAR ')
CALL YDUPH(CNTR0L, BDIN, A, B(1, 3))
CNTR0L(8)=4
GO TO 15
12 IF (CNTR0L(3).GE.4) CALL YDUPH(CNTR0L, BDIN, A, B(1, 3))
IF (CNTR0L(3).GE.4) WRITE(15, 2)
2 FORMAT(' OCTOBER SUIT OF SOB ----- PARAMETERS -----
1-----', /)
IF (NN.EQ.0) BIORNI=BIORNI
IF (NN.EQ.0) START=BIORNI
IF (SCALE.LT.SCALEI) NN=NN
WRITE(17, 14) NN, BIORNI, (B(J, 1), J=1, JJ)
NCH=IABS(B(I))
IC=NN+1
CNTR0L(7)=NN
*
*
*
RE VA A EVALUAR LAS RESTRICIONES
CALL CDSTRANS(B, Z, MOIN, HDIN, BDIN, CIG, TEST2, SHAT, SHAT1)
PRU1=(20.*CIG)/1000.
PRU2=(TEST2*0.01)-(TEST2-.02)/100.
PRU3=(SHAT+SHAT1)-(SHAT1-SHAT1)/1000.
IF (NN.LE. L.LIMIT) GO TO 20
15 DO 16 J=1, JJ
16 B(J, 1)=B(J, 2)
IF (NN.GT.LIMIT) CNTR0L(8)=3
RETURN
14 FORMAT (1X, 14, D15. 7, 4D13. 6 / (20X, 4D13. 6))
20 IF (NN.EQ. 1) GO TO 40
TEST=DABS(BUWES-SORNI)/SORNI
IF (BIORNI.LT. BIORNI) GO TO 34
TEST=TEST*PRU1*PRU2*PRU3
IF (TEST.GT. EPS) GO TO 30
27 IF (CNTR0L(8).LE.0) CNTR0L(8)=2
CNTR0L(8)=2 SIGNALS THAT SUIT OF BUWES CHANGES PERIODICALLY.....
GO TO 15
30 IF (BIORNI.LT. BIORNI) GO TO 34
CNTR0L(8)=1
CHOP CORRECTION SINCE IT APPEARS TOO LARGE .....
DO 31 J=1, JJ
31 B(J, 3)=SCALE*B(J, 3) /BIORNI
SCALE=0.200 *SCALE
GO TO 49
34 DO 35 J=1, JJ
35 B(J, 2)=B(J, 1)
EDIR=BIORNI
CNTR0L(8)=1
TEST=TEST*PRU1*PRU2*PRU3
IF (TEST.LT. EPS) GO TO 27
40 CONTINUE
SCALE=SCALEI

```

```

CALL YSETUP(CNTRL,B,Z,A,SU180,NDIM,NMIN,BDIM)
CALCULATE SOLUTIONS FOR NORMAL EQUATIONS
R=AY-FQEL1(BDIM,JJ,I,A-B(1,3),OTRMP,B(1,4))
IF (NWAY.EQ 2) GO TO 10
DEWIND=0.00
CORRECTIONS ARE STORED IN B(J,3) SINCE B(J,2) IS CHANGED BY SET-UP.....
DO 42 J=1,JJ
IF (TEST.GT.DENORM) DENORM=TEST
42 B(J,2)=B(J,3)
CHECK WHETHER NEW CORRECTIONS ARE NEGLECTABLE.....
ATEST=0
ATEST=PRU+PRV2+PRV3
DO 44 J=1,JJ
DENOR=ABS(B(J,2))
IF(DENCL.LT.1.0D-7) DENOR=1.000
TEST=DABS(B(J,3)) / DENOR
ATEST=ATEST+TEST
44 IF (ATEST.GT.1.0D-6) GO TO 43
CNTRL(B)=5
GO TO 13
43 IF (CNTRL(10).EQ 0) GO TO 49
IF (DENORM.LE.0.05D0+ENCRM) GO TO 49
DO 47 J=1,JJ
B(J,2)=B(J,3)+SCALE/DENORM
47 CONTINUE
CORRECT THE CURRENT VALUES OF THE PARAMETERS .....
49 DO 50 J=1,JJ
50 B(J,1)=B(J,2)+B(J,3)
GO TO 10
END
SUBROUTINE VINIT(CNTRL,B,Z,NDIM,NMIN,BDIM)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
II=ICER CNTRL(10),BDIM
CONCEN/ABC/ THIN/THAP/ TC/PC/PEXP/BB/TP1/TP2/TP31/TP32/PP
CONVKT/ITL0/ITL1/ITL20)
DIMENSION B(BDIM,3),E(MDIM,NMIN),PEP(20),BB(2)
1 READ 2, (CNTRL(I),I=1,10)
2 FORMAT (1X,10I4)
3 FORMAT (1X,30I4.7)
4 FORMAT (3IH) NDIM,INCR,REGRESSION CONTROLS /1X,10I6//
130H NUMBER OF PARAMETERS 112 /
230H NUMBER OF DATA POINTS 112 /
330H NUMBER OF VARIABLES 112 /
430H LIMIT ON NUMBER/ITERATIONS 112 / )
NB=ABS(CNTRL(1))
IF (NB.EQ 0) STOP
MFB=ABS(CNTRL(2))
NVAR=ABS(CNTRL(3))
LIMF=ABS(CNTRL(4))
WRITE(15,4) (CNTRL(I),I=1,10),NB,IMFB,NVAR,LIMF
IF (CNTRL(3).EQ 0) WRITE(15,11)
IF (CNTRL(3).GE 4) WRITE(15,10)
IF (MOD(CNTRL(5),2).NE 0) WRITE(15,9)
IF (CNTRL(6).EQ 0) WRITE(15,16)
IF (CNTRL(6).NE 0) WRITE(15,12)
IF (CNTRL(10).EQ 0) WRITE(15,13)
IF (CNTRL(10).NE 0) WRITE(15,14)
IF (CNTRL(11).GT 0) READ 5, (B(1,1),I=1,NB)
ACCEPT= TC/PC/BB(1),BB(2)
ACCEPT= TP1/TP2/TP31,TP32,PP
WRITE(15,7)
WRITE(15,3) (B(1,1),I=1,NB)
WRITE(15,8) NMIN,NDIM,BDIM
I=CNTRL(2)
L=MOD(CNTRL(5),2)
IF (L.NE 0 AND CNTRL(2).GT 0) WRITE(15,6)
DO 3 N=1,IMFB
ACCEPT=PEP(N),Z(2,N)
Z(1,N)=LOG(PEP(N)/PP)
5 IF (L.NE 0 AND CNTRL(2).GT 0) WRITE(15,13) II (Z(N,N),M=1,NVAR)
THIN=INT(Z(2,1)+0.5)
THAP=INT(Z(2,2)+0.5)
6 FORMAT (12H) INPUT DATA
7 FORMAT (42H) STARTING VALUES FOR THE PARAMETERS B(J)
8 FORMAT (48H) NONLINEAR REGRESSION ARRAY DECLARATIONS ARE
1 4H 24 12, 1H, 12, BH) AND BY 12, 1H) 1/NDIM)

```

```

23 FORMAT (BF10,4)
9 FORMAT (33M CHTROL(3) ,IE,0 (NO D), SO PRINT INPUT DATA. )
10 FORMAT (33M CHTROL(3) ,IE,4,SO PRINT HISTICES FOR NORMAL EGS )
11 FORMAT (' CHTROL(3) =0,SO NO IMMEDIATE OUTPUT ')
12 FORMAT (' CHTROL(3) ,IE,0, SO MINIMIZE RELATIVE LEAST SQUARES ')
13 FORMAT (1N 14, SDO, 7F15, SDO, 7)
14 FORMAT (32M CHTROL(10) NONZERO PARAMETERS CAN CHANGE BY AT
C 33M H0BT TEN PER CENT PER ITERATION )
15 FORMAT (' CHTROL(10)=0, SO UNCONSTRAINED PARAMETERS CHANGE ')
16 FORMAT (' CHTROL(6) =0, SO MINIMIZE LEAST SQUARES ')
RETURN
END
SUBROUTINE YSEFUP(CTRL,B,Z,A,BUSQ,NDIM,NDIN,SDIM)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,O-Z)
INTEGER CTRL(10),SDIM
DIMENSION A(SDIM,SDIM),B(SDIM,5),Z(NDIM,NDIM)
CALCULATE THE TERM IN THE MATRIX EQUATION A * Z = C
COMPUTE ONLY THE SUM OF SQUARES IF CHTROL(10) NEGATIVE, SINCE THE GAUSS
CYCLE DID NOT REDUCE THE SUM OF SQUARES.
JJ=IABS(CTRL(1))
IF (CTRL(1),EQ -1) GO TO 4
DO 3 J=1,JJ
B(J,3)=0.0DD
DO 3 K=1,JJ
3 A(J,K)=0.0DD
4 CONTINUE
NUMBER=IABS(CTRL(2))
BUSQ=0.0DD
DO 13 I=1,NUMBER
YC=CEFFIN(B,Z,NDIM,NDIN,SDIM)
IN=Z(I,1)
DELY=IN*YC
IF (CTRL(14),GT.0 AND IN,IE.0.0DD) DELY=DELY*YH
IF (CTRL(14),LT.0 AND YC,NE.0.0DD) DELY=DELY*YH
BUSQ=BUSQ+DELY**2
IF (CTRL(18),LE.-1) GO TO 15
DO 10 K=1,JJ
B(K,4)=YDERIV(N,B,Z,NDIM,NDIN,SDIM)
IF (CTRL(14),GT.0 AND IN,IE.0.0DD) B(K,4)=B(K,4)*IN
IF (CTRL(14),LT.0 AND YC,NE.0.0DD) B(K,4)=B(K,4)*YC
B(K,3)=B(K,3)+B(K,4)*DELY
10 CONTINUE
DO 14 J=1,JJ
DO 14 K=1,JJ
14 A(J,K)=A(J,K)+B(J,4)*B(K,4)
13 CONTINUE
IF (CTRL(18),LE.-1) RETURN
IF (JJ,EQ 1) GO TO 21
DO 20 K=2,JJ
L=K-1
DO 20 J=1,L
20 A(K,J)=A(J,K)
21 DO 23 I=1,JJ
DEDM=DABS(A(I,1))
IF (LJ,EQ 1) GO TO 24
DO 23 J=2,JJ
23 DEDM=DMAX(DEDM,DABS(A(I,J)))
24 IF (DEDM,LE.0.0DD) DEDM=1.0DD
DO 30 K=1,JJ
A(I,K)=A(I,K)/DEDM
25 B(I,3)=B(I,3)/DEDM
RETURN
END
SUBROUTINE VFINAL(CTRL,B,Z,NDIM,NDIN,SDIM)
IMPLICIT REAL*8 (A-H,D-Z)
REAL ID
INTEGER CTRL(10),SDIM
COMMON/ABC/ THIN,THAX,TC,PC,PEXP,EB,EP,1,EP2,EP3,EP32,EP33
DIMENSION I(NDIM,NDIN),B(SDIM,5),PEXP(20)
JJ=IABS(CTRL(1))
NUMBER=IABS(CTRL(2))
AV=0.0DD
AV1=0.0DD
AV2=0.0DD
DELHAX=0.0DD
RELHAX=0.0DD
RELAV=0.0DD

```

```

TMAX =0.000
ZMAX =0.000
ZIZMAX=0.000
SUNB=0.000
RELBS=0.000
I#1)
1 WRITE(13,1) CTRD(17), (R1,I,1),J=1, J2
1 FORMAT (B4) AFTER 13.5H ITERATIONS THE MINIMIZING VALUES OF THE
(PARAMETERS ARE //I,X,SD14.7)
C
20 WRITE(13,20) IITITUI(1),R=1,20)
FORMAT(A01,20))
M0=4H035
IF (CTRDL(16) NE .1)M0=4HCALC
WRITE(13,21) M0
2 FORMAT ('0-----')
2 AIN 10. I OBSERVED P OBSERVED P CALCIED (055-CAI C)/
3A47)
DO 10 I=1, M1NER
YC=YC0P*(M. 2, 2,NDIM,NDI1,BDI1)
YC=PC*(EXP(YC))
Z1=PEP(I)
DELY=Z1-YC
SUMSQ=SUMSQ+DELY**2
AV=AV+DELY
AV2=AV2+DABS(DELY)
CHECK=DABS(DELY)
IF (CHECK,GT,DABS(DELMAX)) MARK=1
IF (CHECK,GT,DABS(DELMAX)) DELMAR=DELY
ABSDEL=CHECK
ABSMA=-DABS(DELY)
SAVE=DELY
7 CONTINUE
IF (CTRDL(16) LE 0. AND, YC, NE, 0.000) DELV=DELY/YC
IF (CTRDL(16) ED 1. AND, Z1, NE, 0.000) DELV=DELY/Z1
RELBS=RELBS+DELY**2
RELAV=RELAV+DELY
CHECK=DABS(DELY)
IF (CHECK,GT,DABS(RELMAX)) MARK=1
IF (CHECK,GT,DABS(RELMAX)) RELMAX=DELY
ABSRA=DABS(DELY)
AVJ=AVJ+DELY
AVZ=AVZ+ABSRA
WRITE(13,5) I, Z(2,N), Z1, YC, SAVE
3 FORMAT (I, 13, I, 4D14, 6)
10 CONTINUE
D1=HNER
AV=AV/D
AV2=AV2/D
AVJ=AVJ/D
RTWSD=DSORT(SUMSQ/D)
D1=DSORT(RELBS/D)
DE=DSORT(SUMSQ/M1NER-JJ)
WRITE(13,11)AV, AVJ, AV2, DELMAR, MARK, RELMAX, MARK1, RTWSD, SUMSQ, RELBS
15.000, DE
WRITE(13,100) TC, PC
WRITE(13,101) TRIN, TMAX
12, 11=0 7ATE
YC=YC0P*(1, 2, 2,NDIM,NDI1,BDI1)
Z1=YC/I (-1, /0, 7)
PP=PC*(EXP(-Z1)) (-1 /0, 7))
PRUC2A=B(2, 1)/R(2, 1)
PRUCB1=Z1/R(1, 1)
WRITE(13, 999)Z1, PP, PRUC2A, PRUCB1
999 FORMAT(3E, 'EL VALOR DE Z ES: 'F8.4/, 3E,
&'EL VALOR DE P/Rgs EN TR=0 7 ES: 'F12.4/, 3E,
&'EL VALOR DEL COCIENTE STAD/ETAZ ES: 'F7.2/, 3E,
&'EL VALOR DEL COCIENTE B/ETA1 ES: 'F7.3)
100 FORMAT(3E, 'TC/R', /F, 3, 3E, 'PC/RP=', /F, 3)
101 FORMAT(3E, 'TRIN/R', /F, 3, 3E, 'TMAX/R', /F, 3)
11 FORMAT(10H AVERAGE DEVIATION)
1 1 30H AVERAGE REL DEV D14.5/
2 2 30H AVE ABS REL DEV D14.5/
3 30H MAXIMUM DEVIATION D14.5, 6X, 10H AT POINT 14/
4 30H MAXIMUM REL DEV D14.5, 6X, 10H AT POINT 14/

```



```

3      DOH  RCOT PEAN SQUMS CCMVIATION D14 3/
4      DOH  FINAL SUM OF SQUARES      D14 3/
5      DOH  RELATIVE SUM OF SQUARES    D14 3/
6      DOH  DESV CUADRATICA IN DIA      D14 3/
7      DOH  DESV ESTANDAR               D14 3/
      RETURN
END
SUBROUTINE CONSTRAINTS(I, J, MDIM, NDIM, BDIM, d, ig, rest2, dht, dhst)
IMPLICIT REAL*8 (A-H, O-Z)
INTEGER ENTROL(10), BDIM
dimension i(4), j(4), k(2), par(4), g(4), i(2, 200), par2(200), rest(2, 1)
COMMON/ASC/ TMIH, TMAI, YC, FC, PEP, BB, tr1, tr2, tr3, tr22, ee
data ee / 1E-6 /
*
*      PRIMERA RESTRICCION
*
write(7, 101) ee
101 format(3, 'valor de e en la primera restriccion =', f7.3)
do j=1, 4
par(1:ntj, 1)
enddo
deltat=0.02
t=tr1
sumg=0.0
do i=1, 6
t=tr+deltat
t=tr+c
taui=-tr
par(1:4) / 3 *(par(1)+taui, 3*par(2)+sqrt(tau)+2, 3*par(3)+taui, 3
g=3, 3*par(4)+taui+4)
par(1:4) / 2 *(par(1)+taui+par(2)+taui, 3*par(3)+taui+2, 3*par(4)
Z=taui+1)
d1ngt=par(2)-par(3)
deltah=retot+2*d1ngt
g(1)=deltah/taui+ee
write(7, 100) tr, g(1)
100 format(3, 'tr =', f7.3, 'valor de g =', e14.7)
print, 'tr =', g(1) ' g(1) =', g(1), ' ee =', ee
sumg=sumg+g(1)
enddo
p=par+sumg/6
deltag=0.0
do i=1, 6
deltag+deltag*(g(1)-p)/sumg+2
enddo
sd=sqrt(deltag)
refg=0.03*sumg
d1fg=d1-refg
write(7, 99) sd, refg
99 format(3, 'valor de d en la asociacion estandar de g =', e14.7,
63, 'valor de 0.05 en promedio de g =', e14.7)
print, 'desviacion estandar de g =', sd, ' ref =', refg
*
*      SEGUNDA RESTRICCION
*
tr=tr2
t=tr+c
zz(2, 1)=t
p=COM(1), B, zz, NDIM, NDIM, BDIM
p=log(1+p)
g=bb+1+zz(2, 1)
rest2=gg
write(7, 90) tr, rest2
90 format(3, 'valor de (ln(p/p)) en tr =', f5.3, ' ee =', e14.7)
print, 'restriccion 2 =', rest2
*
*      TERCERA RESTRICCION
*
tr=tr3
taui=-tr
dht1=retot+1, 75*par(2)+taui+(-, 3)+3, 75*par(3)+sqrt(tau)+
620, 3*par(4)+taui+2+2*(par(1)+3*par(2)+sqrt(tau)+2, 3*
3*par(3)+taui+1, 3+3, 3*par(4)+taui+6)
tr=tr32
taui=-tr
dht1=retot+1, 75*par(2)+taui+(-, 3)+3, 75*par(3)+sqrt(tau)+
620, 3*par(4)+taui+2+2*(par(1)+3*par(2)+sqrt(tau)+2, 3*
3*par(3)+taui+1, 3+3, 3*par(4)+taui+6)
write(7, 97) tr31, dht1, tr32, dhst1
97 format(3, 'valor de d =', e14.7, ' valor de g =', e14.7,
63, 'valor de (ln(p/D))/de a tr =', f5.3, ' ee =', e14.7)
print, 'restriccion 3 =', dht1, ' dht2 =', dhst1, ' dhst1 =', dhst1
return
end

```

Ya que en el capítulo 3 no se detalló el diseño del equipo experimental, en esta sección se clasifica tanto al dispositivo que se puede adquirir comercialmente como aquellos que fueron diseñados en talleres del Laboratorio de Termodinámica, todos ellos conforman parte importante del equipo experimental.

El siguiente equipo está estandarizado y comercialmente disponible:

Manómetro MENSOR : Su resolución es de 1 psig, y cubre el intervalo de 0-1000 psig. Mensor Bourdon Tube Laboratories, Newtown, Connecticut.

Bombas de desplazamiento positivo (aceite) : 10-ton ram, 1.6 pulgadas cúbicas stroke, Manual-power pump. Blackhawk Manufacturing Company, Milwaukee, Wisconsin.

Balanza de pesos muertos : Modificada por Star Brass Manufacturing Company, Boston, Massachusetts.

Baño de temperatura constante : Refrigerated Circulating Bath NESLAB Model RTE-4 intervalo de operación -30 a 100°C.

Bomba para vacío : Marca Edwards, modelo EDM 12, PH-1 Hz-60 RPM-1725, TYPE - SCS.

Manostato : Penwalt Wallace E Tiernn, model FA149200

Canastillas de calentamiento : Glas-Col Apparatus Company TERRE HAUTE IN 47802 350 watts y 650 watts, 115 Volts.

El siguiente equipo fué construido en talleres del laboratorio:

Chaqueta de calentamiento plateada a vacio : La chaqueta fué hecha completamente de vidrio Pyrex con una sección de trabajo circundada por un enchaquetamiento de plata y al vacio.

Celdas de vidrio Pyrex, así como el manómetro de tubo en U, fueron diseñados en el taller de soplado de vidrio.

Líneas de vacio, conexiones, accesorios que complementan a el equipo experimental : Todo fué realizado en el taller de soplado de vidrio del IMP.

El bloque compresor, diseñado en el taller de torno, también del IMP.