

00571

1
20



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS
BINARIOS AZEOTROPICOS:
ALCANONITRILLO + ALCANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(FISICOQUIMICA)

P R E S E N T A ;
BLANCA ESTELA GARCIA FLORES



MEXICO, D. F.

1994

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

DIRECTOR DE TESIS



Dr. ARTURO TREJO RODRIGUEZ

SUSTENTANTE



BLANCA ESTELA GARCIA FLORES

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Termodinámica de la Subdirección de Investigación Científica Aplicada, Gerencia de Ciencias Básicas del Instituto Mexicano del Petróleo.

JURADO:

PRESIDENTE:	Dr. ENRIQUE BAZUA RUEDA.
1er. VOCAL:	Dr. LUIS PONCE RAMIREZ.
SECRETARIO:	Dra. Ma. EUGENIA COSTAS BASIN.
1er. SUPLENTE	Dr. JESUS GRACIA FADRIQUE.
2do. SUPLENTE	Dr. AUSTER VALDERRAMA CANO.

Agradecimientos:

Al Dr. Arturo Trejo por la dirección de este trabajo y por el impulso que me brindo para que este objetivo se lograra, así mismo, por su gran disposición mostrada en todo momento.

A la Subdirección General de Investigación y Desarrollo Tecnológico y Transformación Industrial del Instituto Mexicano del Petróleo, por darme la oportunidad de realizar este trabajo en sus instalaciones.

A la Ing. Gabriela Salazar por la valiosa ayuda que me proporcionó, así como también a los compañeros que integran el grupo de Termodinámica por su valiosa cooperación.

A las personas que integran el jurado: Dra. Ma. Eugenia Costas, Dr. Enrique Bazúa, Dr. Luis Ponce, Dr. Jesús Gracia y Dr. Auster Valderrama, por el tiempo dedicado a la revisión de esta tesis y por sus valiosos comentarios a la misma.

INDICE

LISTA DE FIGURAS	
LISTA DE TABLAS	
NOMENCLATURA	
RESUMEN	
INTRODUCCION	

CAPITULO 1

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

1.1	EQUILIBRIO DE FASES	1
1.2	REGLA DE LAS FASES	2
1.3	PROPIEDADES TERMODINAMICAS	6
1.4	ECUACION DE GIBBS-DUHEM	8
1.5	FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD	10
1.6	ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD	13
1.7	PROPIEDADES DE EXCESO	15
1.8	EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	18
1.9	ECUACION DE COEXISTENCIA	24
1.10	DIAGRAMAS DE FASES FLUIDAS	31

CAPITULO 2

METODO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

2.1	CLASIFICACION DE METODOS	57
2.2	DESCRIPCION DEL EBULLIOMETRO Y EQUIPO AUXILIAR	58
2.3	OPERACION DE LOS EBULLIOMETROS	59
2.4	MEDICION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	61
2.5	PUREZA DE LAS SUBSTANCIAS	66

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO LIQUIDO -VAPOR

3.1	CARACTERISTICAS DEL SISTEMA	78
3.2	METODO DE ANALISIS DE LAS FASES	80
3.3	DATOS EXPERIMENTALES	81
3.4	PRUEBAS DE CONSISTENCIA	84
3.5	DATOS OBTENIDOS CON EL METODO DE BARKER	86
3.6	RESUMEN DE DATOS IMPORTANTES	88

CAPITULO 4

CALCULO DE PUNTOS AZEOTROPICOS Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DEL ELV

4.1	CALCULO DE PUNTOS AZEOTROPICOS	101	
4.2	EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA	103	
4.3	CALCULO DE LA ENTALPIA DE EXCESO [H^E]	105	
4.4	CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO [C^E] P	107	
4.5	CALCULO DE LA ENTROPIA DE EXCESO [S^E]	108	
4.6	CREACION DE ORDEN	108	
CONCLUSIONES		119	
BIBLIOGRAFIA		123	
APENDICE	I	TEOREMA D EULER EN FUNCIONES HOMOGENEAS	131
APENDICE	II	METODO DE TSONOPOULOS PARA LA ESTIMACION DEL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL	133
APENDICE	III	MEDICION DE LA PRESION	135
APENDICE	IV	TEMPERATURA CRITICA DE SOLUCION SUPERIOR (TCSS) Y PRESION DE VAPOR	139
APENDICE	V	CURVAS DE CALIBRACION	141
APENDICE	VI	DATOS DEL ELV DE LOS SISTEMAS ALCANONITRILLO - ALCANO	156
APENDICE	VII	VALORES DE DIFERENTES PROPIEDADES QUE SE UTILIZAN EN EL METODO DE BARKER	178
APENDICE	VIII	DATOS DE PUNTOS AZEOTROPICOS, ENERGIA MAXIMA DE EXCESO DE GIBBS, RESULTADOS DE LA PRUEBA DE AREAS Y DESVIACION ESTANDAR DE PRESION Y DE LA FASE VAPOR	179

APENDICE	IX	VALORES DE LOS PARAMETROS DE REDLICH-KISTER OBTENIDOS CON EL METODO DE BARKER	180
APENDICE	X	DATOS DE PUNTOS AZEOTROPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA	181
APENDICE	XI	PROPIEDADES DE EXCESO	182

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	DESCRIPCION
1.1	SUPERFICIE PVT PARA UNA SUBSTANCIA PURA
1.2	DIAGRAMA P_x QUE MUESTRA DESVIACIONES POSITIVAS Y NEGATIVAS DE LA LEY DE RAOULT
1.3	DIAGRAMAS QUE MUESTRAN AZEOTROPOS POSITIVOS Y NEGATIVOS
1.4	DIAGRAMA T_x QUE MUESTRA COMO SE ALCANZA EL PUNTO AZEOTROPICO EN EL ELV
1.5	PRUEBA DIFERENCIAL PARA DATOS DEL ELV
1.6	PRUEBA DE AREAS PARA DATOS DEL ELV
1.7	CLASIFICACION DE DIAGRAMAS DE FASES EN LAS PROYECCIONES P_T DE ACUERDO CON SCOTT Y VAN KONYNENBURG
1.8	DIAGRAMAS DE CLASE II
1.9	COMPORTAMIENTOS DE LAS CURVAS LIQUIDO-GAS DE SISTEMAS BINARIOS DEL TIPO II
1.10	DIAGRAMAS P_{T_x} QUE ILUSTRA LA RELACION ENTRE LAS SECCIONES P_x A T CONSTANTE Y T_x A PRESION CONSTANTE
1.11	CLASIFICACION DE DIFERENTES TIPOS DE CURVAS AZEOTROPICAS EN PROYECCIONES P_T DE ACUERDO CON WICHTERLE
1.12	ELV PARA EL SISTEMA $(1-X)$ c - C_6H_{12} + (X) C_6F_6 QUE MUESTRA AZEOTROPIA ABSOLUTA DE EBULLICION MINIMA
1.13	DIAGRAMA ESQUEMATICO T_{xy} QUE MUESTRA AZEOTROPIA LIMITADA
1.14	DIAGRAMA DEL ELV PARA EL SISTEMA $(1-X)$ C_6H_6 + (X) C_6F_6 QUE PRESENTA DOBLE AZEOTROPIA
1.15	DIAGRAMA T_x PARA UN SISTEMA BINARIO DE LIQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES A PRESION CONSTANTE Y DIAGRAMA T_x EN VARIAS PRESIONES Y MUESTRA HETEROAZEOTROPIA

- 1.16 DIAGRAMA QUE MUESTRA CUATRO TIPOS DE CURVAS P_x CON MISCIBILIDAD PARCIAL
- 1.17 EQUILIBRIO DE FASES FLUIDAS PARA EL SISTEMA $H_2 + N_2$ QUE PRESENTA UN DIAGRAMA DEL TIPO II CON AZEOTROPIA
- 2.1 PRINCIPIO DEL METODO DE CIRCULACION
- 2.2 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL EBULLIOMETRO FISHER
- 2.3 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL EBULLIOMETRO IMP
- 2.4 DIAGRAMA GENERAL DEL EQUIPO PARA LA MEDICION DEL ELV
- 2.5 TEMPERATURA DE EBULLICION COMO FUNCION DEL NUMERO DE GOTAS PARA UNA SUBSTANCIA PURA Y PARA UNA MEZCLA BINARIA
- 2.6 CURVA DE PRESION DE VAPOR DE UNA SUBSTANCIA PURA
- 2.7 DIAGRAMA DEL ELV DE UNA MEZCLA BINARIA
- 2.8 CROMATOGRAMAS DE LAS SUBSTANCIAS UTILIZADAS
- 3.1 CURVAS DE PRESION DE VAPOR EN LA ESCALA DE COX PARA BUTANONITRILO, HEXANO, HEPTANO Y OCTANO
- 3.2 CURVAS DE PRESION DE VAPOR EN LA ESCALA DE COX PARA PROPANONITRILO, HEXANO, HEPTANO Y OCTANO
- 3.3 DIAGRAMA DEL ELV DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEXANO A 333.15 K
- 3.4 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEXANO A 333.15 K
- 3.5 GRAFICA DE $\ln \gamma$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEXANO A 333.15 K
- 3.6 ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO+ $(1-X_1)$ HEXANO A 333.15 K
- 3.7 DIAGRAMA DEL ELV DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.8 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.9 GRAFICA DE $\ln \gamma$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K

- 3.10 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO A 353.15 K
- 3.11 DIAGRAMA DEL ELV DEL SISTEMA (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.12 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.13 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO A 333.15 K
- 3.14 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO A 353.15 K
- 3.15 DIAGRAMA DEL ELV DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEXANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.16 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEXANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.17 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEXANO A 333.15 K
- 3.18 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEXANO A 353.15 K
- 3.19 DIAGRAMA DEL ELV DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.20 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.21 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO A 333.15 K
- 3.22 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO A 353.15 K
- 3.23 DIAGRAMA DEL ELV DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) OCTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.24 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) OCTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 3.25 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) OCTANO A 333.15 K

- 3.26 GRAFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + ($1-X_1$) OCTANO A 353.15 K
- 3.27 DIAGRAMAS Δy vs X_1 PARA LOS SISTEMAS (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) ALCANOS
- 3.28 DIAGRAMAS Δy vs X_1 PARA LOS SISTEMAS (X_1) PROPANONITRILO + ($1-X_1$) ALCANOS
- 3.29 GRAFICA DE G^E/RTX_1X_2 vs X_1 PARA LOS SISTEMAS (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) ALCANOS
- 3.30 GRAFICA DE G^E/RTX_1X_2 vs X_1 PARA LOS SISTEMAS (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) ALCANOS
- 4.1 DIAGRAMA X_1-Y_1 DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) HEXANO A 333.15 K
- 4.2 DIAGRAMA X_1-Y_1 DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) HEPTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 4.3 DIAGRAMA X_1-Y_1 DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) OCTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 4.4 DIAGRAMA X_1-Y_1 DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + ($1-X_1$) HEXANO A 333.15 Y 353.15 K
- 4.5 DIAGRAMA X_1-Y_1 DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + ($1-X_1$) HEPTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 4.6 DIAGRAMA X_1-Y_1 DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + ($1-X_1$) OCTANO A 333.15 Y 353.15 K
- 4.7 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) HEXANO EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA
- 4.8 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) HEPTANO EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA
- 4.9 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) OCTANO EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA
- 4.10 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + ($1-X_1$) HEXANO EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA

- 4.11 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA
- 4.12 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ OCTANO EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA
- 4.13 ENTALPIA DE EXCESO DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K
- 4.14 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K
- 4.15 ENTROPIA DE EXCESO DEL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K
- 4.16 GRAFICA DE TS^E DEL SISTEMA PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K

LISTA DE TABLAS

TABLA	DESCRIPCION
IV.1	VALORES DE TCSS
IV.2	PRESION DE VAPOR DE SUBSTANCIAS PURAS
V.1	CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA (X ₁) PROPANONITRILO + (1-X ₁) OCTANO A 308.15 K.
V.2	CONSTANTES DEL AJUSTE DE LA CURVA DE CALIBRACION DEL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) HEXANO.
V.3	CONSTANTES DEL AJUSTE DE LA CURVA DE CALIBRACION DEL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) OCTANO.
V.4	CONSTANTES DEL AJUSTE DE LA CURVA DE CALIBRACION DEL SISTEMA (X ₁) PROPANONITRILO + (1-X ₁) HEXANO.
V.5	CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) HEPTANO
V.6	CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA (X ₁) PROPANONITRILO + (1-X ₁) HEPTANO
VI.1	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) HEXANO A 353.15 K
VI.2	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) HEPTANO A 333.15 K
VI.3	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) HEPTANO A 353.15 K
VI.4	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) OCTANO A 333.15 K
VI.5	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X ₁) BUTANONITRILO + (1-X ₁) OCTANO A 353.15 K
VI.6	DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X ₁) PROPANONITRILO + (1-X ₁) HEXANO A 333.15

- VI.7 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEXANO A 353.15 K
- VI.8 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K
- VI.9 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 353.15 K
- VI.10 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ OCTANO A 333.15 K
- VI.11 DATOS DEL ELV PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ OCTANO A 353.15 K
- VI.12 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEXANO A 353.15 K
- VI.13 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K
- VI.14 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 353.15 K
- VI.15 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ OCTANO A 333.15 K
- VI.16 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ OCTANO A 353.15 K
- VI.17 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEXANO A 333.15 K
- VI.18 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEXANO A 353.15 K
- VI.19 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ HEPTANO A 333.15 K

- VI.20 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO A 353.15 K
- VI.21 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO A 333.15 K
- VI.22 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y DE LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS PARA EL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO A 353.15 K
- VII.1 PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES PUROS
- VII.2 VALORES DE VOLUMENES MOLARES Y COEFICIENTES VIRIALES
- VIII.1 DATOS DE LA ENERGIA DE EXCESO MAXIMA EXPERIMENTAL, PORCIENTO DE AREAS, DESVIACION ESTANDAR DE LA PRESION Y DE LA COMPOSICION DE LA FASE VAPOR
- IX.1 PARAMETROS DE REDDLICH-KISTER
- X.1 PUNTOS AZEOTROPICOS CALCULADOS
- XI.1 VALORES DE LOS PARAMETROS a₁, b₁ y c₁
- XI.2 VALORES DE H^E, C_p^E, S^E Y TS^E PARA EL SISTEMA (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO A 333.15 K
- XI.3 VALORES DE LAS PROPIEDADES DE EXCESO EN FRACCION EQUIMOLAR PARA TODOS LOS SISTEMAS

RESUMEN

En el presente trabajo se llevó a cabo el estudio teórico - experimental del equilibrio líquido-vapor a baja presión de sistemas binarios formados por un alcanonitrilo y un alcano, bajo condiciones isotérmicas. Los sistemas estudiados son butanonitrilo + hexano, + heptano, + octano y propanonitrilo + hexano, + heptano, + octano, en todo el intervalo de composición, a las temperaturas de 333.15 y 353.15 K.

El estudio del equilibrio líquido-vapor se realizó en ebuliómetros construidos en su totalidad en vidrio, uno de ellos es un ebuliómetro comercial Fisher y el otro es uno construido en el IMP.

Todos los sistemas estudiados presentan azeotropía, la composición del punto azeotrópico varía con el cambio del alcano, de la región rica del alcano hacia la región rica del nitrilo. También se observa que la composición del azeótropo no varía con el cambio de temperatura.

A partir de los datos experimentales del equilibrio líquido-vapor PT_{xy} , se obtienen valores de los coeficientes de actividad y a partir de estos la energía libre de exceso de Gibbs, en fracción equimolar los valores de la energía son mayores de 1000 J/mol, lo cual muestra que los sistemas presentan grandes desviaciones de la idealidad.

Una vez que se obtienen los datos PT_{xy} del equilibrio líquido-vapor, se determinó su consistencia termodiámica con la comparación de las fase vapor experimental con la calculada con el

método de Barker, con lo cual se obtienen valores de desviación estandar para todos los sistemas menores de 0.01 que es un indicativo de que si estos sistemas son menores de ese valor propuesto por Fredeslund para sistemas moderadamente no ideales, los sistemas son consistentes termodinámicamente

Por otra parte, también se realizó la prueba de áreas propuesta por Herington, en donde se obtuvo un porcentaje de áreas para la mayoría de los sistemas menor del 2 %, que es el valor propuesto para que los datos sean consistentes para sistemas moderadamente no ideales, en este caso los sistemas estudiados son no ideales por lo que también con esta prueba se muestra que los datos son consistentes y confiables, además de la que ya se mostró con la comparación de la fase vapor.

Por medio de la técnica gráfica y por la ley de Gibbs-Konowalow se calculó la composición del punto azeotrópico para cada uno de los sistemas estudiados en el presente trabajo a las temperaturas de este estudio.

A partir de la expresión de la energía de exceso de Gibbs con la expansión de Redlich-Kister, se derivaron otras propiedades de exceso como son H^E , C_p^E , y S^E para los diferentes sistemas estudiados en el presente trabajo y para los mismos sistemas reportados en la literatura, pero a otras temperaturas, y al comparar con valores de las propiedades de exceso disponibles en la literatura, estos comparan muy bien a excepción del sistema butanonitrilo + octano, debido a que no se cuenta con suficiente información de datos del equilibrio líquido-vapor para este sistema.

INTRODUCCION

La determinación de diagramas de fases líquido-vapor de sistemas binarios es de gran importancia tanto para la investigación como para la industria. En el primer caso los datos experimentales son utilizados para desarrollar o probar modelos de solución y para obtener información a nivel molecular. En el segundo caso los datos son de gran importancia en el diseño de equipos de separación.

El estudio del equilibrio líquido-vapor de los sistemas formados por un alcanonitrilo y un alcano es de interés debido a que presentan características especiales en su comportamiento termodinámico, tales como, miscibilidad parcial líquido-líquido con un punto crítico terminal superior, azeotropía, heteroazeotropía y curva crítica líquido-gas continua.

De los estudios que se han realizado para este tipo de sistemas como son butanonitrilo, + hexano, + heptano, + octano y propanonitrilo, + hexano, + heptano, + octano, se cuenta con información del equilibrio líquido-líquido, y de las curvas críticas líquido-gas, por lo cual, es de interés medir el equilibrio líquido-vapor para estos sistemas porque presentan la característica particular de azeotropía, y de las curvas críticas líquido-gas se tiene un mínimo en temperatura, lo que indica que estos sistemas presentan azeotropía en esta región por lo que también es importante determinar la línea azeotrópica desde la región de baja presión, hasta la región crítica, mediante una extrapolación, y por medio de esto la azeotropía absoluta de estos sistemas.

El obtener datos del equilibrio líquido-vapor experimentales es muy importante porque muchas veces no se cuenta con información reportada en la literatura para ciertos sistemas con características específicas y además se puede obtener información de otras propiedades a partir de estos sistemas como son, valores de la entalpía de exceso, de la capacidad calorífica de exceso y de la entropía de exceso.

De los valores de las propiedades de exceso, energía de exceso de Gibbs y entalpía de exceso en fracción equimolar en particular si son mayores de 1000 y 800 J/mol, respectivamente, se puede determinar si el sistema bajo estudio tendrá forma W aparte de otras características.

CAPITULO 1

TERMODINAMICA DEL EQUILIBRIO DE FASES

1.1 EQUILIBRIO DE FASES

El equilibrio termodinámico entre dos o más fases, es aquel en el que no se producen cambios macroscópicos con respecto al tiempo en sus propiedades intensivas, tales como presión (P), temperatura (T) y potencial químico (μ). O sea el equilibrio requiere de un balance de esas propiedades.

El equilibrio entre las fases líquida y vapor, se define en términos de las propiedades intensivas T, P, μ_i , que ayudan a definir el equilibrio térmico, mecánico y el difusivo respectivamente, en ambas fases, esto es,

$$T^{(l)} = T^{(v)} \quad (1.1)$$

$$P^{(l)} = P^{(v)} \quad (1.2)$$

$$\mu_i^{(l)} = \mu_i^{(v)} \quad (1.3)$$

donde i representa a cada componente, l a la fase líquida y v al vapor, (Prauznitz, 1986).

La ecuación (1.3) es un criterio general para el equilibrio de fases. El equilibrio requiere que el potencial químico para cada componente (i), a la misma T y P , sea el mismo para cada fase (Smith and Van Ness, 1983).

El potencial químico no tiene un equivalente inmediato en el

diversas fases presentes (Smith and Van Ness, 1983).

El estado intensivo de un sistema que contiene N especies químicas y Π fases en equilibrio está descrito completamente por valores de temperatura, presión y las $N-1$ fracciones molares para cada una de las Π fases. Estas son las coordenadas termodinámicas intensivas del estado de equilibrio y su número es,

$$2 + \Pi (N-1)$$

La ecuación de equilibrio para el sistema mencionado está dada por,

$$\hat{f}_1^\alpha = \hat{f}_1^\beta = \dots = \hat{f}_1^\pi \quad (\pi=1,2,\dots,N) \quad (1.5)$$

que es la igualdad de fugacidades [forma general de la ecuación (1.4)]; en este caso, el número de ecuaciones independientes para el equilibrio de fases es $N(\Pi-1)$.

Debido a que cada fugacidad es función de la temperatura, presión y la composición de una fase, estas ecuaciones implícitamente relacionan las coordenadas termodinámicas intensivas del estado de equilibrio; de esta manera el número de esas coordenadas que se pueden especificar para hacer a este conjunto de ecuaciones definitivo es la diferencia,

$$F = 2 + \Pi(N-1) - N(\Pi-1)$$

o

$$F = 2 - \Pi + N \quad (1.6)$$

donde F es conocido como el número de grados de libertad del sistema. La ecuación (1.6) es la regla de las fases aplicable cuando no hay restricciones en el comportamiento del sistema (Van

mundo físico y por lo tanto éste se expresa en términos de algunas funciones auxiliares que se pueden identificar más fácilmente con la realidad física. Una función auxiliar es la fugacidad f , la cual es conveniente pensarla como una presión termodinámica, como se definirá en la sección 1.6, por lo que la ecuación (1.3) se pueden escribir como:

$$\hat{f}_i^{(1)} = \hat{f}_i^{(v)} \quad (1.4)$$

esto indica que un sistema, a T y P constantes, se encuentra en equilibrio si la fugacidad de cada componente es la misma en cada fase (Prauznitz, 1986).

1.2 REGLA DE LAS FASES

Muchas de las propiedades que se miden cuantitativamente se pueden dividir en dos clases, las extensivas y las intensivas; las extensivas son aquellas propiedades de un sistema en un estado determinado que son proporcionales a la masa del sistema, por ejemplo, el volumen y la energía interna. Las propiedades intensivas son independientes de la masa, por ejemplo, la temperatura, la presión y la densidad. Estas propiedades intensivas describen las características específicas de las sustancias en un estado dado.

La regla de las fases relaciona el estado intensivo de un sistema. Un estado de esta índole se determina cuando las propiedades intensivas de las fases individuales son fijas. Tales propiedades son independientes de la cantidad o extensión del sistema y de las fases individuales, por lo que la regla de las fases proporciona la misma información para un sistema grande que para uno pequeño, sin importar las cantidades relativas de las

Ness and Abbott, 1982).

Si el sistema está sujeto a restricciones especiales, como en el caso de un azeótropo cuando la composición de la fase líquida x es igual a la composición de la fase vapor ($x=y$), o de un punto crítico, se pueden aplicar ecuaciones adicionales. Si se tienen s ecuaciones especiales de restricción y se relacionan con las coordenadas termodinámicas intensivas, en la ecuación (1.6) F puede reducirse por este número, y la regla de las fases para sistemas no reaccionantes conduce a la siguiente expresión.

$$F = 2 - \pi + N - s \quad (1.7)$$

Si se requiere el estado del equilibrio líquido-vapor (ELV) en un azeótropo (un azeótropo es aquel en el que coexisten las fases líquida y vapor y tienen composición idéntica pero volúmenes distintos), se imponen ecuaciones especiales de restricción que relacionan las $N-1$ fracciones molares independientes de la fase vapor y_i a las $N-1$ fracciones molares independientes de las fases líquidas x_i , (Van Ness and Abbott, 1982).

Por ejemplo si $y_i = x_i \quad (i = 1, 2, \dots, N-1)$

se tiene que $s = N-1,$

y por lo tanto de la ecuación 1.7 se obtiene

$$F = 1 \quad \text{para } \pi = 2.$$

Este resultado muestra que el estado azeotrópico tiene un grado de libertad, y para tal estado se puede especificar una coordenada intensiva (Paulaitis, M.E., 1983).

La representación geométrica del equilibrio entre un número

diversas fases presentes (Smith and Van Ness, 1983).

El estado intensivo de un sistema que contiene N especies químicas y Π fases en equilibrio está descrito completamente por valores de temperatura, presión y las N-1 fracciones molares para cada una de las Π fases. Estas son las coordenadas termodinámicas intensivas del estado de equilibrio y su número es,

$$2 + \Pi (N-1)$$

La ecuación de equilibrio para el sistema mencionado está dada por,

$$\hat{f}_1^\alpha = \hat{f}_1^\beta = \dots = \hat{f}_1^\pi \quad \pi_{(1=1,2,\dots,N)} \quad (1.5)$$

que es la igualdad de fugacidades [forma general de la ecuación (1.4)]; en este caso, el número de ecuaciones independientes para el equilibrio de fases es $N(\Pi-1)$.

Debido a que cada fugacidad es función de la temperatura, presión y la composición de una fase, estas ecuaciones implícitamente relacionan las coordenadas termodinámicas intensivas del estado de equilibrio; de esta manera el número de esas coordenadas que se pueden especificar para hacer a este conjunto de ecuaciones definitivo es la diferencia,

$$F = 2 + \Pi(N-1) - N(\Pi-1)$$

o

$$F = 2 - \Pi + N \quad (1.6)$$

donde F es conocido como el número de grados de libertad del sistema. La ecuación (1.6) es la regla de las fases aplicable cuando no hay restricciones en el comportamiento del sistema (Van

fijo de fases, en un sistema de uno y dos componentes se resume en la siguiente tabla:

Un componente	Dos componentes	Grados de libertad	Representación geométrica
<u>Número de Fases en Equilibrio</u>	<u>Número de Fases en Equilibrio</u>		
3	4	0	puntos
2	3	1	líneas
1	2	2	superficies
-	1	3	volúmenes

La geometría de los puntos, líneas y superficies en el diagrama PVT de un sistema de un componente, que presenta fases sólida, líquida y gas, se muestra esquemáticamente en la figura 1.1. El punto crítico líquido-gas está definido como el punto en el cual las propiedades de las fases líquida y gas son iguales. La igualdad de propiedades reduce el número de grados de libertad a cero y por lo tanto el punto crítico es único en el espacio PVT. Los pares de líneas que representan dos fases que coexisten son: (1) A'D' y A"D", fases sólida y líquida; (2) A"C y A''C, fases líquida y gas; y (3) A'B' y A''B'', fases sólida y gas. Como P y T son variables intensivas entonces cada par de líneas está en una superficie perpendicular al plano PT y tiene una proyección común sobre el plano PT como se muestra al lado derecho de la figura 1.1. Las tres proyecciones AC, AD y AB son las curvas de presión de vapor, fusión y sublimación, respectivamente. Los tres puntos que representan tres fases que coexisten, A', A'' y A''', proyectadas como un sólo punto A en el plano PT. La proyección de las líneas de dos fases sobre el plano PV también se muestra en el lado izquierdo de esta figura. Las tres curvas que se extienden a través de la superficie PT en la figura del centro son cortadas por planos de temperatura constante $T_1 \dots T_6$ (op cit).

1.3 PROPIEDADES TERMODINAMICAS

La regla de las fases establece que la especificación de cierto número de propiedades intensivas de un sistema en equilibrio también fija los valores de todas las otras propiedades intensivas; sin embargo, esta regla no proporciona información acerca de como pueden calcularse estos valores, por lo que a partir de la primera y segunda leyes de la Termodinámica se desarrollan las ecuaciones fundamentales aplicadas a un sistema cerrado compuesto de varias fases que sufre un proceso reversible, esto es,

$$dU = dQ_{rev} + dW_{rev} \quad (1.8)$$

$$dW_{rev} = -PdV \quad (1.9)$$

$$dQ_{rev} = TdS \quad (1.10)$$

por lo tanto

$$dU = TdS - PdV \quad (1.11)$$

Esta última expresión es una ecuación diferencial que relaciona las propiedades termodinámicas de energía interna U , la entropía S y el volumen V , y se aplica a cualquier proceso de masa constante que cause un cambio diferencial de un estado de equilibrio a otro (Smith and Van Ness, 1983).

Otras propiedades termodinámicas fundamentales son: la entalpía, la energía de Helmholtz y la energía de Gibbs.

$$H = U + PV \quad (1.12a)$$

$$A = U - TS \quad (1.12b)$$

$$G = H - TS \quad (1.12c)$$

Diferenciando las ecuaciones (1.12a - 1.12c) y substituyendo dU [ecuación (1.11)] se tiene que:

$$dH = TdS - VdP \quad (1.13a)$$

$$dA = -PdV - SdT \quad (1.13b)$$

$$dG = VdP - SdT \quad (1.13c)$$

Estas relaciones fundamentales entre propiedades termodinámicas son ecuaciones generales para fluidos homogéneos de composición constante (op cit); sin embargo, su aplicación no se limita a sistemas cerrados, si se considera un sistema abierto, la energía interna también es función del número de moles n_1, n_2, \dots, n_m , de las sustancias presentes, entonces de acuerdo con la ecuación (1.11), U es función de

$$U = U(S, V, n_1, n_2, \dots, n_m) \quad (1.14)$$

donde m es el número de componentes. La diferencial total es,

$$dU = \left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} dS + \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} dV + \sum_j \left(\frac{\partial U}{\partial n_j} \right)_{S, V, n_i} dn_j \quad (1.15)$$

las derivadas en el primer y segundo términos en esta ecuación son para un sistema cerrado y se definen como:

$$\left(\frac{\partial U}{\partial S} \right)_{V, n_i} = T \quad ; \quad \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_{S, n_i} = -P$$

y el último término de la ecuación (1.15) se define como el potencial químico μ_1 ,

$$\mu_i = \left(\frac{\partial U}{\partial n_i} \right)_{S, V, n_j} \quad (1.16)$$

donde n_j , significa que todos los números de moles, excepto el

de esa derivada (n_1), permanecen constantes en la diferenciación.

Entonces la ecuación (1.15) se puede escribir como,

$$dU = TdS - PdV + \sum_1 \mu_1 dn_1 \quad (1.17)$$

y es una ecuación fundamental, para un sistema cerrado o abierto. debido a que si el sistema no sufre ningún cambio en su composición, entonces dn_1 en la ecuación (1.17) es igual a cero y se reduce a la ecuación (1.11).

Utilizando el mismo criterio que para U, en las ecuaciones (1.13), se obtienen tres ecuaciones fundamentales para un sistema abierto

$$dH = TdS + PdV + \sum_1 \mu_1 dn_1 \quad (1.18a)$$

$$dA = -SdT - PdV + \sum_1 \mu_1 dn_1 \quad (1.18b)$$

$$dG = -SdT + PdV + \sum_1 \mu_1 dn_1 \quad (1.18c)$$

por lo tanto, el potencial químico [ecuación (1.16)] también se puede escribir como (Prauznitz, 1986):

$$\mu_1 = \left(\frac{\partial H}{\partial n_1} \right)_{S,P,n_j} = \left(\frac{\partial A}{\partial n_1} \right)_{T,V,n_j} = \left(\frac{\partial G}{\partial n_1} \right)_{T,P,n_j} \quad (1.19)$$

1.4 ECUACION DE GIBBS-DUHEM

Se puede caracterizar el estado intensivo de cada fase presente en un sistema heterogéneo, en equilibrio interno, por su temperatura, presión y el potencial químico de cada componente

presente -un total de N+2 variables independientes, y se puede derivar una relación importante, conocida como la ecuación de Gibbs-Duhem.

La ecuación (1.19) es una derivada parcial de la forma $[\partial(nM)/\partial n_i]_{T,P,n_j}$, para sistemas de composición variable. A estas propiedades se les llama propiedades parciales molares del componente i en disolución y se les asigna el símbolo \bar{M}_i por definición,

$$\bar{M}_i = \left[\frac{\partial(nM)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (1.20)$$

donde M representa una propiedad termodinámica molar de una solución en la cual i es un componente. Las propiedades para las cuales la ecuación (1.20) es aplicable, son de naturaleza extensiva, esto es, si se tiene una propiedad inicial total nM, donde $n = \sum n_i$, aumentando después cada n_i por el factor α , a T y P constantes, se produce una solución con una propiedad total $\alpha(nM)$. Matemáticamente nM son funciones homogéneas de primer grado y se puede aplicar el teorema de Euler (Apéndice I) que para tales funciones proporciona la relación general:

$$nM = \sum_i (n_i \bar{M}_i) \quad (1.21)$$

como $n_i = x_i n$ se tiene

$$nM = \sum (x_i n \bar{M}_i)$$

y dividiendo entre n,

$$M = \sum (x_i \bar{M}_i) \quad (1.22)$$

Derivando la ecuación (1.21) se obtiene,

$$d(nM) = \sum_i (n_i d\bar{M}_i) + \sum (\bar{M}_i dn_i) \quad (1.23)$$

donde $d\bar{M}_i$ incluye cambios en T y P, por lo que

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

$$d(nM) = n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP + \sum (\bar{M}_i dn_i) \quad (1.24)$$

Comparando las ecuaciones (1.23) y (1.24) se muestra que ambas son generalmente válidas sólo si,

$$n \left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + n \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum (n_i d\bar{M}_i) = 0$$

y dividiendo entre n , se tiene la ecuación de Gibbs-Duhem en su forma general, válida para cualquier propiedad termodinámica molar M en el equilibrio de fases, para cualquier sistema, cerrado o abierto, atribuyendo variaciones a la función nM ,

$$\left(\frac{\partial M}{\partial T} \right)_{P,x} dT + \left(\frac{\partial M}{\partial P} \right)_{T,x} dP - \sum (x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (1.25)$$

Si en la ecuación (1.23) T y P son constantes, está ecuación se reduce a;

$$\sum (x_i d\bar{M}_i) = 0 \quad (1.26)$$

que es la forma de la ecuación de Gibbs-Duhem más común que se aplica al equilibrio de fases (sección 1.9). Las variaciones en las \bar{M}_i son el resultado de los cambios en composición (Smith and Van Ness, 1983).

1.5 FUGACIDAD Y COEFICIENTE DE FUGACIDAD

El concepto de fugacidad surge de la necesidad de expresar el

potencial químico en términos de algunas funciones auxiliares que se puedan identificar con la realidad física. Lewis (1965) mostró que esa función es la fugacidad y que es conveniente pensarla como una presión termodinámica.

La ecuación de la energía de Gibbs (1.13c) es,

$$dG = VdP - SdT \quad (1.13c)$$

y la ecuación del gas ideal es $V = RT/P$ que substituyéndola en la ecuación (1.13c), a T constante, se obtiene,

$$dG = Vdp = RT \frac{dP}{P} = RT \ln P \quad (1.27)$$

y para un componente i de una mezcla ideal en el que la presión parcial es $p_i = x_i P$ conduce a,

$$d\bar{G}_i = RT d \ln P_i = RT d \ln P x_i = \bar{V}_i dP \quad (1.28)$$

La forma simple de estas relaciones se puede conservar para sustancias puras y mezclas definiendo el término fugacidad (\hat{f}) y fugacidad parcial (\hat{f}_i), respectivamente, en una temperatura fija como,

$$dG = RT d \ln \hat{f} = VdP, \quad T = \text{cte.} \quad (1.29)$$

$$d\bar{G}_i = RT d \ln \hat{f}_i = \bar{V}_i dP, \quad T = \text{cte.} \quad (1.30)$$

y de estas ecuaciones se puede ver que la fugacidad y la fugacidad parcial se reducen a la presión y presión parcial a valores bajos de P, o sea, $f \rightarrow P$ conforme $P \rightarrow 0$, como se verá a continuación.

De las ecuaciones (1.27), (1.28), (1.29) y (1.30) se tiene

que:

$$RT \, d \ln f = RT \, d \ln P \quad (1.31)$$

$$RT \, d \ln \hat{f}_1 = RT \, d \ln x_1 P \quad (1.32)$$

para el caso de un gas ideal, se obtiene integrando estas ecuaciones que

$$f = cP \quad (1.33)$$

$$\hat{f}_1 = x_1 P \quad (1.34)$$

En la ecuación (1.33) c es una constante, y si $c=1$, quiere decir que la fugacidad de un gas ideal se define igual a la presión. Como el único estado de un gas real que representa un estado de gas ideal es aquel en que la presión es cero, se tiene que:

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{f}{P} \right) = 1 \quad (1.35)$$

De la misma forma para la fugacidad de un componente en una mezcla de gases reales \hat{f}_1 ,

$$\lim_{P \rightarrow 0} \left(\frac{\hat{f}_1}{x_1 P} \right) = 1 \quad (1.36)$$

debido a que una mezcla de gases ideales se comporta como una mezcla de gases reales cuando $P \rightarrow 0$. Las fugacidades son función de presión, temperatura y composición.

De las ecuaciones (1.35) y (1.36) se define el coeficiente de fugacidad y el coeficiente de fugacidad parcial como una relación de la fugacidad a su presión como:

$$\phi = f/P \quad (1.37)$$

$$\hat{\phi}_1 = \hat{f}_1 / x_1 P \quad (1.38)$$

Debido a que la fugacidad tiene unidades de presión los coeficientes de fugacidad son adimensionales. Los valores de ϕ y $\hat{\phi}_1$ son función de la temperatura, la presión y la composición y se calculan de los datos PVT (Walas, 1985; Smith and Van Ness, 1983). Estas ecuaciones son útiles en el equilibrio de fases como se verá más adelante en la sección 1.8 ya que es necesario que $\hat{\phi}_1$, por medio de una ecuación de estado, represente con exactitud las propiedades volumétricas de ambas fases, líquida y vapor, para intervalos de temperatura, presión y composiciones de interés, para así obtener la desviación de la idealidad de un sistema dado con respecto a un sistema ideal.

1.6 ACTIVIDAD Y COEFICIENTE DE ACTIVIDAD

Ciertos estados estandar son convenientes, y en el caso de la fugacidad son especialmente importantes por su relación con la energía de Gibbs.

Para el caso de una sustancia pura, integrando la ecuación (1.29) desde un estado estandar G° hasta un estado final G , a la misma temperatura y presión, se obtiene:

$$G = G^\circ + RT \ln(f/f^\circ) \quad (1.39)$$

y para el componente i en una mezcla la energía libre de Gibbs se obtiene de la integración de la ecuación (1.30), desde un estado estandar G_1° hasta un estado en la solución \bar{G}_1 , a la misma temperatura y presión:

$$\bar{G}_1 = G_1^\circ + RT \ln(\hat{f}_1/f_1^\circ) = G_1^\circ + RT \ln \hat{a}_1 \quad (1.40)$$

Al aplicar la ecuación (1.22) a la energía libre de Gibbs de una mezcla se tiene:

$$G = \sum x_i \bar{G}_i \quad (1.41)$$

donde \bar{G}_i es la energía libre de Gibbs para el componente i en la mezcla, o la energía libre de Gibbs parcial molar del componente i , la cual está dada por la ecuación (1.40).

Al substituir la ecuación (1.40) en la ecuación (1.41) se obtiene el bien conocido resultado para la energía libre de Gibbs de una mezcla:

$$G = \sum x_i G_i^\circ + RT \sum x_i \ln (\hat{f}_i/f_i^\circ) = \sum x_i G_i^\circ + RT \sum x_i \ln \hat{a}_i \quad (1.42)$$

donde

$$\hat{a}_i = \hat{f}_i/f_i^\circ \quad (1.43)$$

la cual es llamada fugacidad relativa o actividad, que también es función de la presión, la temperatura y de la composición de la mezcla.

Se puede definir otra cantidad llamada el coeficiente de actividad

$$\gamma_i = \hat{a}_i/x_i \quad (1.44)$$

$$\gamma_i = \hat{f}_i/x_i f_i^\circ \quad (1.45)$$

y es análogo al coeficiente de fugacidad,

$$\hat{\phi}_i = \hat{f}_i/x_i P \quad (1.34)$$

despejando \hat{f}_i de la ecuación (1.45) se tiene,

$$\hat{f}_i = \gamma_i x_i f_i^\circ \quad (1.46)$$

La definición tiene cierta familiaridad en condiciones ideales cuando $\gamma_1 = 1$,

$$\hat{f}_1 = x_1 f_1^0 \quad (1.47)$$

que es de la misma forma a la Ley de Raoult,

$$P_1 = x_1 P_1^0$$

en la vecindad de concentración cero o dilución infinita, $\hat{f}_1 \rightarrow x_1 k_1$, por lo tanto:

$$\hat{f}_1 = \gamma_1^\alpha x_1 f_1^0 = k_H x_1 \quad (1.48)$$

la cual es análoga a la Ley de Henry (op. cit.). El coeficiente de actividad también da una medida de desviación con respecto a la idealidad.

1.7 PROPIEDADES DE EXCESO

Es muy frecuente representar los cambios en las propiedades termodinámicas de mezclas reales como desviaciones del comportamiento ideal. Una propiedad de exceso se define como la diferencia entre una propiedad real y el valor de la propiedad calculado para las mismas condiciones de T,P y x por las ecuaciones de las soluciones ideales. Por definición,

$$M^E = M - M^{id} \quad (1.49)$$

y

$$\Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{id} \quad (1.50)$$

donde M^E se conoce como el exceso de la propiedad en la solución y

ΔM^E es el cambio de la propiedad en exceso en la mezcla.

Debido a que:

$$\Delta M = M - \sum x_i M_{i, \text{puro}}$$

y

$$\Delta M^{\text{Id}} = M^{\text{Id}} - \sum x_i M_{i, \text{puro}}$$

entonces substituyendo estos valores en la ecuación (1.50) se obtiene: $\Delta M = M - M^{\text{Id}}$, por lo tanto M^E y ΔM^E son iguales, entonces se puede escribir,

$$M^E = \Delta M^E = \Delta M - \Delta M^{\text{Id}} \quad (1.51)$$

Para todas las propiedades el cambio de mezclado en una solución ideal es cero, excepto para la entropía, las propiedades en exceso representan cantidades útiles, la más importante de éstas es la energía libre de Gibbs de exceso que está dada por.

$$G^E = \Delta G - RT \sum (x_i \ln x_i) \quad (1.52)$$

Si se divide la ecuación (1.52) por RT se hace adimensional, por lo que se tiene,

$$G^E/RT = \Delta G/RT - \sum (x_i \ln x_i) \quad (1.53)$$

y substituyendo $\Delta G/RT$ de la ecuación (1.41) se tiene,

$$G^E/RT = \sum (x_i \ln \hat{a}_i) - \sum (x_i \ln x_i) \quad \text{o} \quad G^E/RT = \sum (x_i \ln(\hat{a}_i/x_i))$$

y por las ecuaciones (1.42) y (1.44), se puede escribir como

$$G^E/RT = \Sigma(x_i \ln \gamma_i) \quad (1.54)$$

Esta ecuación permite calcular los valores de G^E a partir de los coeficientes de actividad determinados experimentalmente.

En forma logarítmica, la ecuación (1.44) se puede escribir,

$$\ln \gamma_i = \ln (\hat{f}_i/f_i^\circ) - \ln x_i \quad (1.55)$$

por la ecuación (1.41) se tiene que

$$\ln (\hat{f}_i/f_i^\circ) = (\bar{G}_i - G_i^\circ)/RT$$

y para una solución ideal, esta última ecuación, con $\hat{f}_i^{id} = x_i f_i^\circ$, se transforma en,

$$\ln x_i = (\bar{G}_i^{id} - G_i^\circ)/RT$$

entonces la ecuación (1.55) se puede escribir como,

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i - G_i^\circ}{RT} - \frac{\bar{G}_i^{id} - G_i^\circ}{RT} = \frac{\bar{G}_i - \bar{G}_i^{id}}{RT}$$

y por la ecuación (1.49) que también se aplica a las propiedades parciales molares se tiene que,

$$\ln \gamma_i = \frac{\bar{G}_i^E}{RT} \quad (1.56)$$

que está relacionada con G^E/RT (o $\Delta G^E/RT$) como una propiedad molar parcial. Como resultado de la definición de una propiedad

molar parcial dada por la ecuación (1.20), se puede escribir :

$$\ln \gamma_i = \left[\frac{\partial (nG^E/RT)}{\partial n_i} \right]_{T,P,n_j} \quad (1.57)$$

Esta ecuación permite calcular los coeficientes de actividad una vez que G^E ha sido expresada como una función de la temperatura y la composición por medio de algún modelo empírico, semiempírico o teórico.

Para el equilibrio a bajas presiones γ es sólo función de T y x, por lo que para su cálculo se requiere de datos experimentales. El coeficiente de actividad da una medida de la desviación de la idealidad con respecto a la Ley de Raoult (Smith and Van Ness, 1983).

1.8 EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

El criterio que debe satisfacerse para alcanzar el equilibrio entre un líquido y un vapor, a la misma T y P, lo proporciona la ecuación (1.4).

De la ecuación (1.38) se tiene el coeficiente de fugacidad para la fase líquida y de forma similar para la fase vapor (y_i) como:

$$\hat{\phi}_i = \hat{f}_i / y_i P \Rightarrow \hat{f}_i^v = y_i P \hat{\phi}_i^v$$

y de la ecuación (1.44) $\hat{f}_i^l = \gamma_i x_i f_i^o$, substituyendo estas dos ecuaciones en (1.4) se obtiene:

$$y_i \hat{\phi}_i^v P = x_i \gamma_i f_i^o \quad (1.58)$$

Si la fugacidad en el estado estandar está dada por:

$$f_1^o = P_1^{\text{sat}} \phi_1^{\text{sat}} \exp [v_1(P - P^{\text{sat}})/RT]$$

y substituyéndola en la ecuación se obtiene que:

$$y_1 \hat{\phi}_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \phi_1^{\text{sat}} \exp [v_1(P - P^{\text{sat}})/RT] \quad (1.59)$$

Para soluciones ideales $\hat{\phi}_1$ y γ_1 valen 1 y por lo tanto la ecuación (1.59) se reduce a la expresión

$$y_1 P = x_1 P_1^{\text{sat}}$$

donde P_1^{sat} es la presión de saturación del componente puro a la temperatura del sistema. A esta relación se le conoce como la ley de Raoult, la cual expresa la relación del ELV cuando la fase vapor es un gas ideal, la fase líquida una solución ideal y las fugacidades de la fase líquida son independientes de la presión.

En muchos casos, datos experimentales del ELV muestran una marcada desviación de la ley de Raoult. Para datos a bajas presiones, el resultado de las desviaciones es la no idealidad de la fase líquida, lo que hace que los coeficientes de actividad sean mayores o menores que la unidad como sería en el caso de la ley de Raoult, para la cual el coeficiente de actividad es igual a 1. Para una solución binaria, de acuerdo a la ecuación (1.59) para $i=1$ y $i=2$, se tiene

$$y_1 P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} \quad \text{y} \quad y_2 P = x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}}$$

las cantidades del lado izquierdo son las presiones parciales de

las especies 1 y 2 en la fase vapor. La suma de estas dos expresiones da como resultado la presión total.

$$P = x_1 \gamma_1 P_1^{\text{sat}} + x_2 \gamma_2 P_2^{\text{sat}} \quad (1.60)$$

Cuando γ_1 y γ_2 son unitarias, se recupera la ecuación lineal que caracteriza la ley de Raoult. El tratamiento del ELV sería simple si todos los sistemas siguieran la ley de Raoult, ya que no se necesitaría información acerca de las mezclas que forman las fases, el hecho de que la ley de Raoult no pueda aplicarse se debe fundamentalmente a las diferencias en el tamaño de las moléculas y de los campos de fuerza molecular de los componentes, estas diferencias desaparecen sólo cuando los componentes llegan a ser idénticos. Estas consideraciones no son muy importantes respecto a la fase vapor a baja presión donde frecuentemente el comportamiento es casi al de un gas ideal. Sin embargo, en la fase líquida, las distancias intermoleculares son pequeñas y las interacciones moleculares determinan el alejamiento de la fase respecto al comportamiento de la solución ideal. Estas no idealidades de la fase líquida son de importancia primaria y deben tomarse comúnmente en cuenta.

Cuando los coeficientes de actividad son mayores a la unidad representan desviaciones positivas de la idealidad y resultan presiones más grandes que las predichas por la ley de Raoult. Curvas típicas P_x a temperatura constante se muestran en la figura 1.2a, donde se comparan las relaciones basadas en la ley de Raoult. Cuando las desviaciones positivas son suficientemente grandes, la curva P_x exhibe un máximo, como se muestra en la figura 1.2b; a este máximo en presión se le llama azeótropo positivo.

Soluciones líquidas con coeficientes de actividad menores que la unidad muestran desviaciones negativas de la ley de Raoult,

como se ilustra en la figura 1.2c. Las desviaciones suficientemente grandes dan como resultado un mínimo en la curva P_x ; a este mínimo en presión se le llama azeótropo negativo (figura 1.2d).

Es claro que en las desviaciones de la ley de Raoult se forman azeótropos, sin embargo, la magnitud de la desviación depende de los sistemas considerados. (Van Ness and Abbott, 1982).

Los diferentes tipos de comportamiento de fases que ocurren en sistemas líquido-vapor binarios se pueden describir más fácilmente con la cantidad conocida como volatilidad relativa. La volatilidad relativa se define en términos de la constante de equilibrio $K \equiv y_1/x_1$.

La volatilidad relativa del componente 1 con respecto a 2 está definido como,

$$\alpha = K_1/K_2 = y_1x_2/x_1y_2 \quad (1.61)$$

donde $x_2 = 1-x_1$ y $y_2 = 1-y_1$. Si se toma al componente 1 como el más volátil ($P_1^0 > P_2^0$) y se omite el subíndice escribiendo $x=x_1$, $y=y_1$ y $\alpha=\alpha_{12}$. Entonces se puede escribir la volatilidad relativa como,

$$\alpha = y(1-x)/x(1-y) \quad (1.62)$$

y resolviendo para y , se tiene,

$$y = \alpha x/[1 + (\alpha-1)x]. \quad (1.63)$$

El tipo de comportamiento de un sistema binario puede ser determinado en gran parte por la forma en que α varíe con composición.

Para soluciones ideales, α tiene un valor constante en todo el intervalo de composición a temperatura constante y casi constante a P constante.

Para sistemas no ideales y no azeotrópicos usualmente los valores de α varían con la composición. Si α es mayor en valores bajos de x que en valores altos, la curva y_x tiende a una inflexión cerca de la fracción molar de 1. Si α es mayor en valores altos de x la tendencia de inflexión es cercana a la fracción molar de cero.

Para sistemas azeotrópicos de temperatura de ebullición mínima, α varia grandemente con la composición y puede tener valores mayores que 1 para algunas concentraciones y menores que 1 para otras. Entonces si α es continua en composición, ésta sería igual a 1 para algunas composiciones, y si esto ocurre, entonces de la ecuación (1.63) se tiene que $y=x$ y la composición a la cual esto ocurre se conoce como un azeótropo. Si $\alpha > 1$ a bajas concentraciones y $\alpha < 1$ a altas concentraciones, el azeótropo será de temperatura de ebullición mínima (o azeótropo positivo); las figuras (1.3a-1.3c), muestran diagramas de este tipo [lo contrario ocurre para azeótropos negativos figuras (1.3d-1.3f)]. En la figura 1.3c, la curva y_x cruza la línea $x=y$ en la composición azeotrópica. Estos sistemas frecuentemente ocurren cuando los dos componentes son funcionalmente disimilares en estructura molecular y propiedades, y los puntos de ebullición no son muy diferentes uno del otro. Una característica muy importante de este tipo de sistemas es que es imposible, por destilación sucesiva a una presión o temperatura dada, obtener de una mezcla ambos componentes como productos puros, ya que en algún punto en el procedimiento la composición azeotrópica se alcanza como se muestra en la figura (1.4) por las líneas discontinuas limitadas por el diagrama del ELV por ambos lados ya sea del componente 1 o 2 se llega a la composición azeotrópica (Null, 1970).

Cuando se trabaja a bajas presiones se considera, generalmente, que en la fase líquida γ_i y f_i^o son funciones independientes de la presión.

De la ecuación (1.59) se tiene que

$$y_i \hat{\phi}_i P = x_i \gamma_i P_i^{\text{sat}} \phi_i^{\text{sat}} \exp [v_i (P - P_i^{\text{sat}}) / RT] \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (1.59)$$

Si consideramos por separado cada función termodinámica en esta ecuación, el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor $\hat{\phi}_i$, es una función de T , P y de la composición del vapor y se puede calcular a partir de una ecuación de estado, una de las ecuaciones que resulta apropiada para muchas aplicaciones es la expansión del virial de dos términos en P de la siguiente forma (Smith and Van Ness, 1983).

$$\hat{\phi}_i = \exp \frac{P}{RT} \left\{ B_{ii} + \frac{1}{2} \sum_j \sum_k [y_j y_k (2\delta_{ji} - \delta_{jk})] \right\} \quad (1.64)$$

donde

$$\delta_{ji} = \delta_{ij} = 2B_{ji} - B_{jj} - B_{ii}$$

El coeficiente de fugacidad de i puro como vapor saturado, ϕ_i^{sat} , se calcula de la misma forma que la ecuación (1.64) solamente que aquí δ_{ji} y δ_{jk} son igual a cero, por lo tanto se tiene que,

$$\phi_i^{\text{sat}} = \exp \frac{B_{ii} P_i^{\text{sat}}}{RT} \quad (1.65)$$

y se debe hacer notar que ϕ_i^{sat} es función sólo de la temperatura.

En la ecuación (1.59) γ_i es independiente de la presión

debido a que se trabaja a bajas presiones y es función solamente de la temperatura y de la composición del líquido. Para su cálculo se requiere de datos experimentales y la relación entre el coeficiente de actividad y la energía libre de Gibbs de exceso (Sección 1.7). Esta relación se expresa por dos ecuaciones: la ecuación (1.54) y la ecuación (1.57).

Las dos ecuaciones dependen de que el $\ln \gamma_1$ esté relacionado con G^E/RT como una propiedad parcial molar. El problema restante consiste en encontrar una ecuación simple y de forma apropiada para representar G^E/RT con una función de la temperatura y la composición (Smith and Van Ness, 1983).

1.9 PRUEBAS DE CONSISTENCIA

METODO 1.

La ecuación de consistencia se basa en la ecuación de Gibbs-Duhem; en la sección 1.4 se tiene la forma general de esta ecuación [ecuación (1.25)], válida para cualquier propiedad molar termodinámica en el equilibrio de fases, si esta propiedad es la energía libre de Gibbs de exceso, G^E/RT , esta ecuación se puede escribir como:

$$\left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right]_{P, X} dT + \left[\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial P} \right]_{T, X} dP = \sum_1 x_1 d \frac{\bar{G}_1^E}{RT} \quad (1.66)$$

pero se sabe que

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

y por la ecuación (1.56), la ecuación (1.66) se puede escribir como:

$$-\frac{H^E}{RT^2} dT + \frac{V^E}{RT} dP = \sum_1 x_1 d \ln \gamma_1.$$

además de la ecuación (1.51) se tiene que:

$$V^E = \Delta V - \Delta V^{ld} \quad \text{y} \quad H^E = \Delta H - \Delta H^{ld}$$

y como

$$\Delta V^{ld} = \Delta H^{ld} = 0$$

entonces

$$V^E = \Delta V \quad \text{y} \quad H^E = \Delta H$$

por lo tanto:

$$-\frac{\Delta H}{RT^2} dT + \frac{\Delta V}{RT} dP = \sum_1 x_1 d \ln \gamma_1. \quad (1.67)$$

La aplicación de esta ecuación al equilibrio de fases proporciona varias relaciones útiles. Para un sistema binario en ELV, la regla de las fases (ecuación 1.6) especifica que sólo hay dos grados de libertad. Los datos para estos sistemas pueden medirse ya sea a temperatura o a presión constante, y debido a que sólo queda un grado de libertad, x_1 puede considerarse como la única variable independiente para cualquier caso. La ecuación (1.67) puede dividirse entre dx_1 y a temperatura constante el término $(-\Delta H/RT^2)dT$ es cero, por lo que la ecuación se puede escribir como:

$$\left(\frac{\Delta V}{RT}\right) \frac{dP}{dx_1} = x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} \quad (1.68)$$

El término cambio de volumen de la mezcla de la ecuación (1.68) puede ser muy pequeño por lo que ésta ecuación queda:

$$x_1 \frac{d \ln \gamma_1}{dx_1} + x_2 \frac{d \ln \gamma_2}{dx_1} = 0 \quad (1.69)$$

esta ecuación satisface la ecuación de Gibbs-Duhem que relaciona los coeficientes de actividad.

PRUEBA DIFERENCIAL

La ecuación (1.69) se puede utilizar como una prueba diferencial de los datos del ELV, preparando gráficas de $\ln \gamma_1$ vs x_1 y $\ln \gamma_2$ vs x_1 (figura 1.5), a partir de las cuales se generan las derivadas demandadas por esta ecuación; sin embargo, debido a la dificultad para obtener pendientes con buena precisión, esta prueba diferencial proporciona a lo más una aproximación gruesa para la determinación de la consistencia termodinámica. Esta aproximación se lleva a cabo a partir de las gráficas de $\ln \gamma_1$ vs x_1 ; en donde los círculos abiertos en las gráficas del capítulo 3, representan los valores experimentales del logaritmo natural de los coeficientes de actividad obtenidos a partir de la ecuación (1.59) y las líneas continuas representan el logaritmo de los coeficientes de actividad calculados con un valores de la composición de la fase vapor calculada, se observa si algún valor experimental se aleja mucho de los otros y también con respecto a los valores calculados, entonces se eliminan estos valores dejando solamente los que proporcionan una buena representación para que los datos sean consistentes.

PRUEBA INTEGRAL

También integrando la ecuación (1.69);

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (1.70)$$

proporciona el criterio para establecer la consistencia de los datos del ELV y es conocida como la prueba de áreas o integral (figura 1.6), sin embargo, la prueba de áreas es limitada por su naturaleza integral y hace que la exactitud de la prueba disminuya ya que no es una prueba punto a punto de los datos y es posible que se presente una cancelación de errores, pero proporciona el siguiente criterio de confiabilidad para sistemas moderadamente no ideales, que debe cumplir un conjunto consistente de datos:

$$0.02 > \left| \frac{\begin{array}{c} \text{área sobre} \\ \text{el eje x} \end{array} - \begin{array}{c} \text{área bajo} \\ \text{el eje x} \end{array}}{\begin{array}{c} \text{área sobre} \\ \text{el eje x} \end{array} + \begin{array}{c} \text{área bajo} \\ \text{el eje x} \end{array}} \right| \quad (1.71)$$

El valor del lado izquierdo de la desigualdad (1.71) puede ser mayor o menor dependiendo de las desviaciones de la idealidad que exhiban los sistemas. Para sistemas que exhiben desviaciones ligeras de la idealidad (por decir, $G^E_{\text{máx}} < 50$ cal/gmol), el valor arbitrario de 0.02 es probablemente demasiado bajo. Al aplicar la prueba de áreas o cualquier prueba de consistencia termodinámica, es importante que los coeficientes de actividad sean calculados tan rigurosamente como sea posible a partir de los datos del equilibrio, por lo que es importante considerar el efecto de las desviaciones de la idealidad de la fase vapor.

Para llevar a cabo la prueba de áreas se preparan gráficas de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ vs x_1 a partir de los datos experimentales calculados con la ecuación (1.59), a estos valores se les aplica un ajuste polinomial y con el método de Newton-Raphson se calcula el punto que pasa por cero, entonces se calcula el área superior A y el

área inferior B que se muestran en la figura 1.6, la prueba requiere que las dos áreas sean iguales o que al aplicar la ecuación (1.71) el porcentaje de áreas sea del orden del 2 %, dependiendo del tipo de sistemas como se mencionó anteriormente.

METODO 2.

COMPARACION DE LA COMPOSICION DE LA FASE VAPOR

Es preferible establecer la consistencia termodinámica de cada dato por separado y para esto, se han utilizado varias expresiones para conocer la composición de la fase vapor en equilibrio a partir de las propiedades de la fase líquida, y en general, la prueba de consistencia más confiable consiste en calcular "y" de datos P_x o T_x y comparar la fase vapor calculada con la experimental; para que sean consistentes termodinámicamente la diferencia entre los datos experimentales y los calculados debe de ser pequeña. El criterio de confiabilidad propuesto por Fredenslund (1977) considera los datos PT_{xy} consistentes si la desviación absoluta promedio de la composición de la fase vapor es menor que 0.01. Aunque Fredenslund propone éste criterio utilizando polinomios ortogonales para el cálculo solamente desde el punto de vista numérico, también se aplica para otro tipo de polinomios como es el caso de la expansión de Redlich-Kister. El valor propuesto por Fredenslund puede ser arbitrario dependiendo del sistema que se mide.

METODO DE BARKER

El método de Barker, es un método indirecto que emplea la ecuación de Gibbs-Duhem como auxiliar para obtener los coeficientes de actividad de la fase líquida y a partir de estos

calcular la composición de la fase vapor considerando que ésta fase no es ideal.

La presión total para un sistema binario está dada por la ecuación (1.60) donde P_1^s es la presión de vapor corregida del componente 1 considerando la no idealidad de la fase vapor.

$$P_1^s = P_1^s \exp \frac{(v_1^1 - B_{11})(P - P_1^s) - P\delta_{12} y_2^2}{RT} \quad (1.72)$$

$$P_2^s = P_2^s \exp \frac{(v_2^1 - B_{22})(P - P_2^s) - P\delta_{12} y_1^2}{RT} \quad (1.73)$$

donde $\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22}$ y las B son los coeficientes viriales calculados con el método de Tsonopoulos (Apéndice II) y v_1^1 es el volumen molar del componente i. A temperatura constante, los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 son función solamente de la composición.

Los estados estandar en la ecuación (1.60), son los componentes puros a la misma presión y temperatura como los de la mezcla.

$$\ln \gamma_1 = \ln \frac{y_1 P}{x_1 P_1^s} + \frac{(B_{11} - v_1^1)(P - P_1^s)}{RT} + \frac{P y_2^2 \delta_{12}}{RT} \quad (1.74)$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{y_2 P}{x_2 P_2^s} + \frac{(B_{22} - v_2^1)(P - P_2^s)}{RT} + \frac{P y_1^2 \delta_{12}}{RT} \quad (1.75)$$

El método de Barker proporciona la variación de la presión total con la composición del líquido a temperatura constante para lo cual es necesario adicionar una ecuación a las anteriores, que

relaciona los coeficientes de actividad con la fracción molar. Esta relación puede contener algún número deseado de coeficientes numéricos indeterminados, con la única condición de que satisfagan la ecuación de Gibb-Duhem como lo hace la expansión de Relich-Kister (ecuación 1.75).

$$G^E = x_1 x_2^2 [A + B(x_1 - x_2) + \dots] \quad (1.76)$$

y los coeficientes de actividad están representados por

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 &= (A + 3B)x_2^2 - 4Bx_2^3 + \dots \\ \ln \gamma_2 &= (A - 3B)x_1^2 - 4Bx_1^3 + \dots \end{aligned} \quad (1.77)$$

En las ecuaciones (1.60) y (1.72) a (1.76) los valores desconocidos son A, B, C, ... y la composición de la fase vapor (y), pero el valor de y solo se puede conocer una vez que A, B, C, ... se conocen. Los valores de las constantes serán las que representen mejor la curva de presión total experimental.

Los cálculos son iterativos, y para obtener una primera aproximación se considera que la solución se comporta como una solución regular, por lo que $B = C = \dots = 0$, entonces se obtiene un valor para A a partir de la presión equimolar

$$A = 4 \ln (2P^*/P_1^0 + P_2^0)$$

en esta ecuación P^* es la presión equimolar. Con el valor de A se obtiene un primer valor de y a partir del cual se calculan los valores de $P_1^{s'}$ y $P_2^{s'}$ para cada composición experimental del líquido; con las ecuaciones (1.74) y (1.75) se calculan γ_1 y γ_2 , y con la ecuación (1.60) el valor de P. Con el valor de la presión calculado y el valor de la presión experimental se obtiene una

presión residual $P_{exp} - P_{cal}$; el valor de la presión residual debe aproximarse a cero, entonces se estiman valores aproximados de las constantes, A,B,C,... hasta encontrar los valores finales que minimizen el valor de la presión residual, y finalmente con estos valores de las constantes se calcula el valor de la composición de la fase vapor (Barker 1953, Prauznitz, 1986).

1.10 DIAGRAMAS DE FASES FLUIDAS

Un diagrama de fases es una relación de los efectos de temperatura, presión y composición sobre las clases y números de fases que pueden existir en equilibrio con cada otra (Waldas, 1985). Los diagramas de fases exhiben separaciones de fases líquido-vapor, líquido-líquido, gas-gas, líquido-líquido-vapor, solido-líquido-vapor, etc. En muchos sistemas las líneas críticas cambian continuamente de un tipo de separación de fase a otra.

En la clasificación de diagramas de fases el trabajo más importante es el de Van Konynenburg y Scott (1968, 1980), [referenciado en el trabajo de Paulaitis et. al. (1983)] quienes demostraron que muchos de los diagramas de fases observados experimentalmente pueden describirse cualitativamente con la ecuación de estado de van der Waals. Usando como base las proyecciones PT, Scott y Van Konynenburg agruparon los diagramas de fases fluidas en V clases y reconocieron una VI clase que ocurre en algunos sistemas acuosos, pero no entre los predichos por la ecuación de van der Waals.

La clasificación de diagramas de fases se muestra en la figura 1.7, donde las líneas sólidas representan la curva de presión de vapor de los componentes puros, las líneas punteadas representan las líneas críticas y las líneas continuas con puntos representan las líneas de tres fases; los círculos abiertos

representan los puntos críticos gas-líquido de los componentes puros y los triángulos los puntos críticos terminales (op cit).

De las diferentes clases de diagramas, si se pone atención en los de la clase II (fig.1.8), estos son caracterizados por la presencia de inmiscibilidad líquido-líquido a baja temperatura con una sola línea crítica limitada a baja presión por un punto de temperatura crítica de solución superior (TCSS) donde ésta interseca la región de tres fases líquida-líquida-gas (LLG); además presenta una línea crítica continua líquido-gas que conecta los puntos críticos de los dos componentes puros. La forma de esta línea crítica líquido-gas puede tener cinco formas diferentes dependiendo de la presencia o ausencia de azeotropía como se muestra en la figura 1.9. Los diagramas de la clase II pueden ser complicados por la presencia de líneas azeotrópicas (Rowlinson, 1982).

A pesar de que el ELV en la región crítica es de importancia considerable, particularmente en la industria petrolera, la mayoría de los procesos químicos se lleva a cabo a presión más baja. En el estudio del comportamiento de las fases a baja presión se tiene la formación de azeótropos los cuales son de gran interés práctico en los procesos de destilación para efectuar separación de mezclas líquidas; además, desde el punto de vista teórico son importantes para desarrollar modelos y predecir el comportamiento de dichos sistemas con los cambios de presión (Licht and Denzler 1948).

De acuerdo con la regla de las fases, un punto azeotrópico de un sistema binario tiene un grado de libertad, como se muestra en la sección 1.2: en un diagrama tridimensional PTx se observa como un punto y una serie de estos puntos a diferente temperatura y presión forman una línea azeotrópica (Rowlinson, 1982). Las líneas azeotrópicas pueden formarse por azeótropos positivos, negativos o

ambos como se muestra en la figura 1.3. Los azeótropos de ebullición mínima (figura 1.3a) corresponden a un azeótropo de presión máxima (figura 1.3b) y es llamado azeótropo positivo; en la figura 1.3d se muestra un azeótropo de ebullición máxima y su correspondiente en la figura 1.3e es un azeótropo de presión mínima y son llamados azeótropos negativos, aunque estos no son muy comunes (Walas, 1985).

En la figura 1.10, se muestra un diagrama PTx el cual ilustra la relación entre las secciones P-x y T-x (parte sombreada) en un sistema azeotrópico; en éste se observa que a una presión máxima en la sección P-x corresponde a una temperatura mínima en la sección T-x (Rowlinson, 1982).

La azeotropía se puede clasificar, de acuerdo con Wichterle (1977), en cuatro tipos básicos que se pueden distinguir de acuerdo a:

1. Azeotropía absoluta (figura 1.11a). La línea azeotrópica representada por la línea punteada está situada a un lado de las curvas de presión de vapor representada por la línea continua; como puede observarse, la línea azeotrópica se presenta desde que inicia la coexistencia líquido-vapor y persiste hasta la región crítica líquido-gas en un punto E, por lo cual es llamada azeotropía absoluta. La línea azeotrópica al finalizar en la región crítica siempre es tangente a un punto de la línea crítica líquido-gas.

2. Azeotropía limitada por arriba (figura 1.11b). En este diagrama la línea azeotrópica inicia con la coexistencia líquido-vapor y finaliza al llegar al punto D localizado en la curva de presión de vapor de uno de los componentes sin llegar a la línea crítica líquido-gas. Para temperaturas mayores que la correspondiente al punto D el sistema continúa con la coexistencia líquido-vapor

hasta la línea crítica líquido-gas sin la formación de azeótropos, por eso se llama azeotropía limitada por arriba.

3. Azeotropía limitada por abajo (figura 1.11c). Como se muestra en esta figura el sistema inicia con la coexistencia líquido-vapor y al llegar al punto D localizado sobre la curva de presión de vapor, continúa con la coexistencia de las fases líquido-vapor con la formación de azeotropía y finaliza en el punto E en la región crítica. Debido a que la azeotropía inicia a presión mayor a la que inicia la coexistencia líquido-vapor es por eso que se llama azeotropía limitada por abajo.

4. Azeotropía limitada por abajo y por arriba (figura 1.11d). En esta figura se muestra como inicia la coexistencia líquido-vapor sin la formación de azeótropos, y al llegar al punto D, localizado en la curva de presión de vapor de uno de los componentes, inicia la azeotropía y ésta continúa hasta el punto E. Al llegar a un punto sobre la curva de presión de vapor del otro componente, a temperaturas mayores a la correspondiente al punto E continúa el equilibrio entre las fases líquido-vapor sin la presencia de azeotropía hasta la región crítica, es por ello que se llama azeotropía limitada por arriba y por abajo. Además, en esta figura se puede ver que las curvas de presión de vapor se cruzan en el punto F, a este cruce se le llama "punto de Bancroft". El punto de Bancroft solamente ocurre cuando las moléculas en los dos líquidos son diferentes en su naturaleza química o en su forma, pero cuando se tiene este punto la presencia de azeotropía es inevitable.

En la figura 1.12a se muestra un ejemplo de azeotropía absoluta (tipo 1), que persiste hasta la región crítica para el sistema $(1-x)c-C_6H_{12} + (x)C_6F_6$. La región alrededor del punto Z donde está la intersección de la línea azeotrópica A_z y la línea crítica c se muestra en escala más grande en la figura 1.12b (Hugill and McGlashan, 1981). En esta figura se puede ver que las

isotermas T_2 , T_3 , T_4 , cortan a la curva crítica líquido-gas en dos puntos lo cual indica que se tienen dos presiones críticas a la misma temperatura, además, en la temperatura T_3 la línea azeotrópica es tangente al punto z situado en la línea crítica líquido-gas (McGlashan, 1985).

En la figura 1.13 se tiene un diagrama esquemático Txy que muestra un diagrama con azeotropía limitada del tipo 2. En la clasificación de Wichterle (1977), diagramas del tipo 3 no se presentan debido a que son muy raros y no se ha encontrado un diagrama para esta representación.

Un sistema que presenta azeotropía del tipo 4 es el de metanol-acetona, que después de estudiarlo con detalle se predijo que la azeotropía puede desaparecer tanto a bajas como a altas presiones. El sistema es no azeotrópico abajo de 200 y arriba de 1500 mmHg en presión, (Nutting and Horsley, 1947). No se cuenta con un diagrama completo de éste sistema por lo que no se presenta.

En el estudio de azeotropía también existen sistemas como el de $(1-x)\text{C}_6\text{H}_6 + (x)\text{C}_6\text{F}_6$ (figura 1.14a) (Ewing, et. al., 1981), que presenta doble azeotropía a algunas temperaturas (figura 1.14b), el azeótropo positivo se encuentra en la región rica en benceno y el negativo en la región rica en hexafluorobenceno. En la figura 1.14b, se puede observar como el doble azeótropo desaparece en una fracción molar cerca de la mitad del intervalo en un punto de inflexión de $P(x)$, en esta gráfica es difícil observar el máximo y el mínimo del punto de inflexión pero en una escala más grande sería más claro. En la figura 1.14c se muestra como las curvas de presión de vapor se cruzan lo cual indica que se tiene un punto de Bancroft.

Los sistemas de la clase II presentan inmiscibilidad

líquido-líquido, particularmente con temperatura crítica de solución superior (TCSS) que son importantes industrialmente en operaciones como la extracción de disolventes. En el caso de un sistema binario, consistente de dos fases líquidas y una fase vapor en equilibrio, de acuerdo con la regla de las fases sólo tiene un grado de libertad. Así por ejemplo, para una presión dada, la temperatura y la composición de las tres fases quedan determinadas. En un diagrama Tx, los puntos que representan los estados de tres fases en equilibrio se encuentran sobre una línea horizontal en T. En la figura 1.15a, los puntos C y D representan las dos fases líquidas y el punto E la fase vapor.

A temperaturas por encima de T en la figura 1.15a, el sistema puede existir ya sea como dos fases líquidas y vapor o como una sola fase, dependiendo de la composición total. La región L₁V, un líquido y una fase vapor se encuentran en equilibrio. Los estados de las fases individuales se indican por puntos sobre las líneas AC y AE a la temperatura particular considerada. En la región L₂V, las fases líquida y vapor designadas por las líneas BD y BE existen en equilibrio. Finalmente, en la región del vapor, el sistema está constituido por una sola fase gaseosa. Por abajo de la temperatura de tres fases T el sistema es completamente líquido. Existe una sola fase líquida a la izquierda de la línea GC y a la derecha de DH. Las mezclas cuya composición global está en la región L₁ L₂ consisten de dos fases líquidas, cuyas composiciones están dadas por la intersección de la línea de unión horizontal con las líneas CG y DH. Debe notarse que en todas las secciones del diagrama, las líneas de unión que relacionan la composición de las fases en equilibrio son horizontales. Este diagrama mostrado es para una presión particular. Las composiciones de las fases en equilibrio, y por lo tanto la localización de las líneas, cambian con la presión, aunque la apariencia general del diagrama permanece igual para un intervalo de presiones.

Para la mayoría de los sistemas, los componentes llegan a ser más solubles uno con el otro a medida que la temperatura aumenta. Esto se indica por las líneas CG y DH, sin embargo, estas líneas terminan en la temperatura T de las tres fases en equilibrio. Si éste diagrama se traza para presiones sucesivamente más altas ($P_1 > P_2 > P_3 > P_4$) figura 1.15b, la temperatura de equilibrio correspondiente de tres fases aumentará y las líneas CG y DH se extenderán cada vez más hasta que se encuentren en el punto crítico líquido-líquido M, como se observa en la figura 1.15b. La temperatura a la cual esto se produce se conoce como temperatura crítica de solución superior y a esta temperatura, las dos fases líquidas resultan idénticas y se unen en una sola.

A medida que la presión aumenta, la línea CD se vuelve cada vez más corta como se indica en la figura 1.15b por C'D' y C"D" hasta que eventualmente se alcanza una presión para la cual es diferencial en longitud en el punto M. Para presiones más elevadas, por ejemplo P_4 la temperatura es siempre superior a la temperatura crítica de la solución y por lo tanto se tiene una sola fase líquida en equilibrio con su vapor.

Hay un intervalo intermedio de presión para el cual la fase vapor en equilibrio con las dos fases líquidas tiene una composición que no se encuentra entre las composiciones de ambos líquidos. Esto se ve en P_3 por las curvas que terminan en A" y B". El vapor en equilibrio con los dos líquidos a C" y D" se localiza en el punto F; además, el sistema muestra un azeótropo, como se indica por el punto J (Smith and Van Ness, 1983).

Los diagramas P_x a bajas y medianas presiones en la región de dos fases líquidas pueden ser de cuatro tipos diferentes, como se muestra en la figura 1.16. El primer tipo ocurre cuando la presión correspondiente a la línea de tres fases L_1L_2G (figura 1.16a), LLG, está entre la presión de vapor de los componentes puros

P_1^0, P_2^0 , y no se forma un azeótropo. En el segundo tipo (figura 1.16b), se forma un azeótropo positivo homogéneo fuera del intervalo de composición de inmiscibilidad y la presión correspondiente al azeótropo (P_{az}) es mayor que la presión de vapor P_1^0 . En el tercer tipo (figura 1.16c), se forma un azeótropo heterogéneo (o heteroazeótropo), el cual no es un azeótropo en el sentido estricto de la palabra: la composición del vapor en el punto G no está en equilibrio con una sola fase líquida de la misma composición, sino con dos fase líquidas L_1, L_2 , pero tiene presión constante, fenómeno característico de un azeótropo homogéneo. La presión de la línea L_1L_2G es la más alta a la cual el vapor puede existir a una temperatura particular. La composición del vapor está entre la inmiscibilidad de los líquidos y no fuera como en los dos casos anteriores. La figura 1.16d muestra la formación de un azeótropo negativo homogéneo en una composición diferente de la región de inmiscibilidad de los dos líquidos (L_1L_2G) a una presión correspondiente P_{az} menor que la presión de vapor de los componentes puros ($P_{az} < P_1^0$) y menor que la presión de inmiscibilidad L_1L_2G ($P_{az} < L_1L_2G$). Las proyecciones Tx correspondientes a los diagramas ilustrados en la figura 1.16 se muestran en la figura 1.16e-1.16h y se observa que todas las curvas L_1L_2 tienen una temperatura crítica de solución superior; la línea G representa las composiciones de la fase gaseosa en equilibrio con los líquidos inmiscibles, y la línea az es la composición azeotrópica (Rowlinson, 1982).

En la figura 1.17 se tiene un diagrama tridimensional PTx, que muestra la región de inmiscibilidad líquido-líquido, la región de equilibrio líquido-líquido-vapor mostrado por la zona rayada y es similar a la mostrada por la figura 1.16b debido a que se tiene la presencia de un azeótropo positivo, también se puede observar el punto crítico terminal superior en U, similar al punto representado por M en la figura 1.15b, la región de líquido-vapor a temperatura y presión mayor a la correspondiente al punto U,

así como la línea de puntos azeotrópicos, la línea de puntos críticos líquido-líquido, la línea crítica líquido-gas y también las proyecciones PT, Px y Tx de este diagrama en las figuras 1.17b y 1.17c.

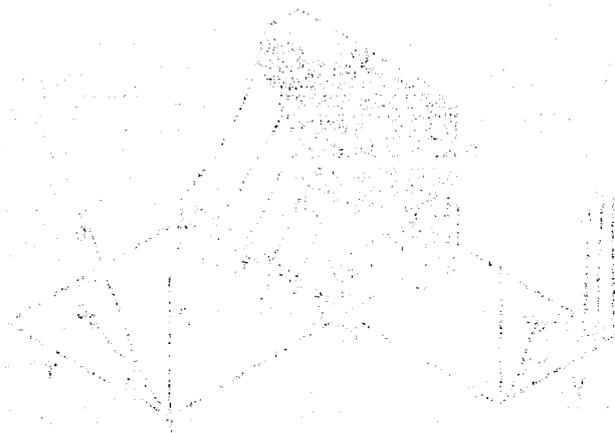


Diagrama de fase de un sistema ternario con un punto azeotrópico y un punto crítico líquido-líquido. El eje vertical representa la temperatura (T), el eje horizontal izquierdo representa la presión (P) y el eje horizontal derecho representa la composición (x). Se muestran las líneas de fase y las proyecciones PT, Px y Tx.

En un sistema de coordenadas cartesianas, se puede representar el estado de un sistema termodinámico en función de las variables de estado. Si se considera un sistema de un solo componente, se puede representar el estado de un sistema en función de la presión (P), el volumen (V) y la temperatura (T). La superficie P-V-T para una masa dada de una sustancia pura simple, se puede representar en un sistema de coordenadas cartesianas, como se muestra en la figura 1.1.

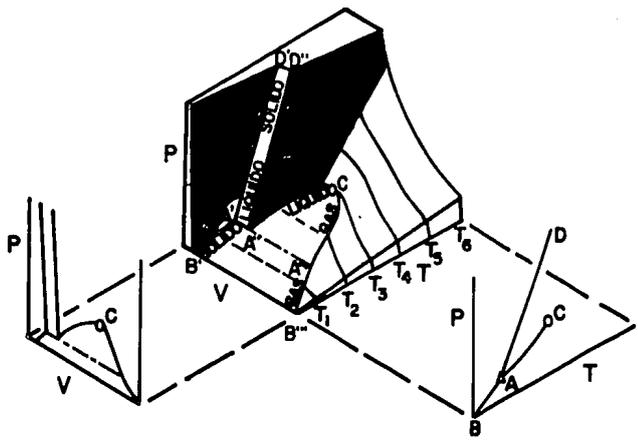


FIGURA 1.1 SUPERFICIE P-V-T PARA UNA MASA DADA DE UNA SUSTANCIA PURA SIMPLE. PROYECCIONES P-V Y P-T (PAULAITIS ,1983).

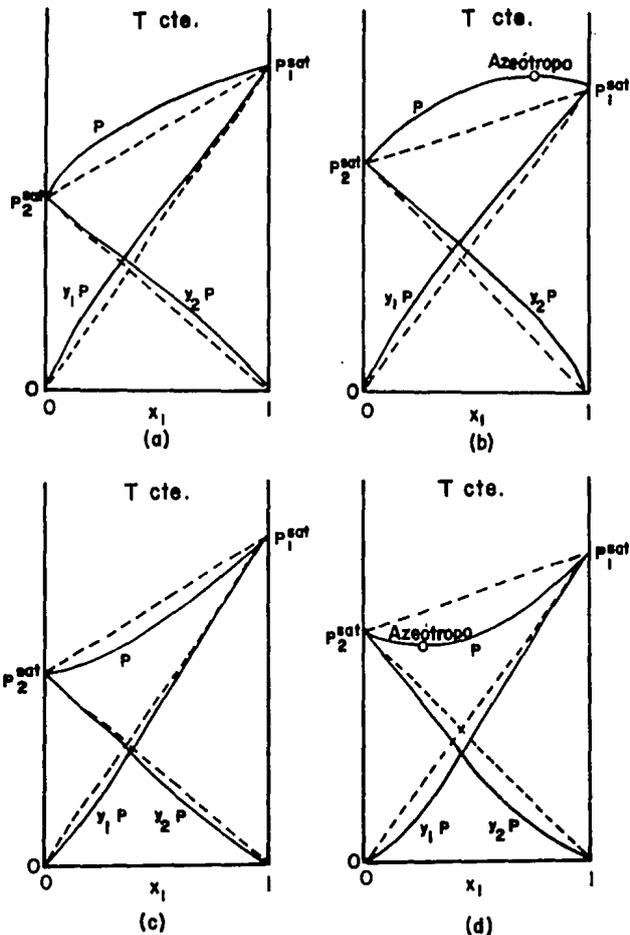
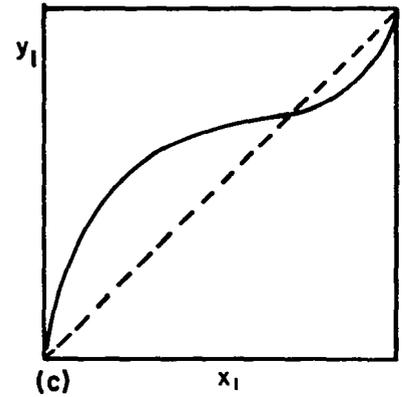
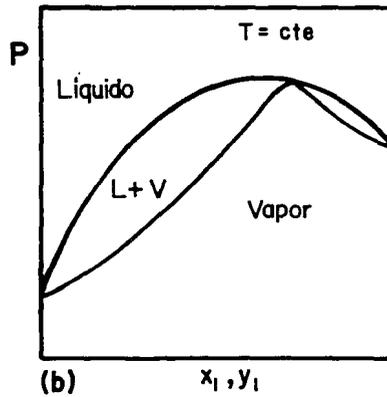
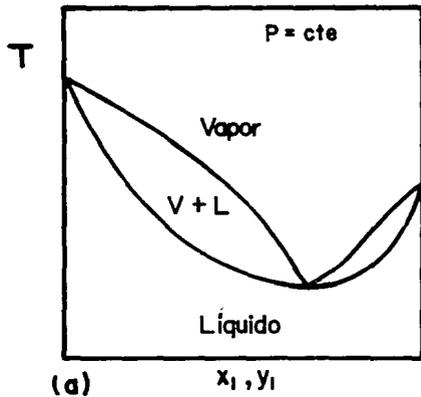


FIGURA
1.2

DIAGRAMAS P_x QUE MUESTRAN DESVIACIONES POSITIVAS DE LA LEY DE RAULT SE MUESTRAN EN LOS INCISOS (a) Y (b), REPRESENTADOS POR LAS LINEAS CONTINUAS. DESVIACIONES NEGATIVAS DE LA LEY DE RAULT SE MUESTRAN EN LOS INCISOS (c) Y (d). ADEMAS EN (b) Y (d) SE TIENE UN AZEOTROPO POSITIVO Y UN NEGATIVO RESPECTIVAMENTE (SMITH AND ABBOTT, 1982).



24

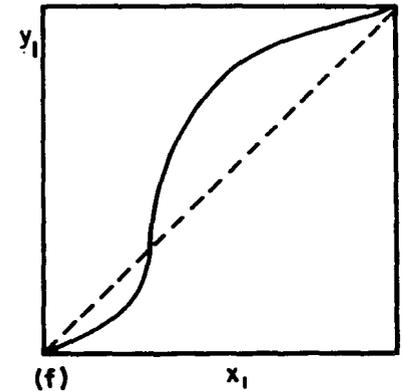
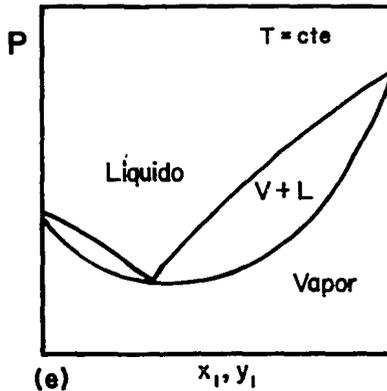
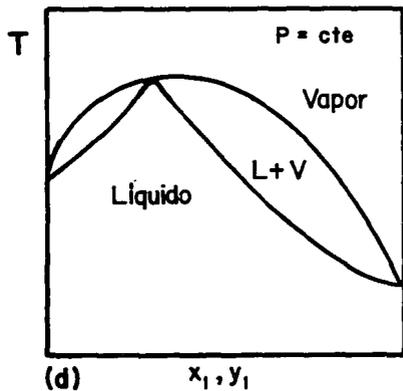


FIGURA 1.3

LAS FIGURAS CORRESPONDIENTES A LOS INCISOS (a),(b) Y (c) SON SISTEMAS QUE FORMAN AZEOTROPOS DE EBULLICION MINIMA (AZEOTROPOS POSITIVOS) Y (d),(e) Y (f) CORRESPONDEN A SISTEMAS QUE FORMAN AZEOTROPOS DE EBULLICION MAXIMA (AZEOTROPOS NEGATIVOS).

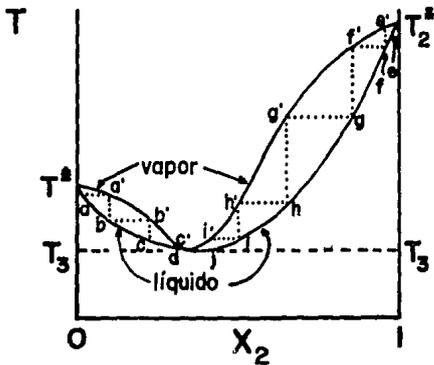
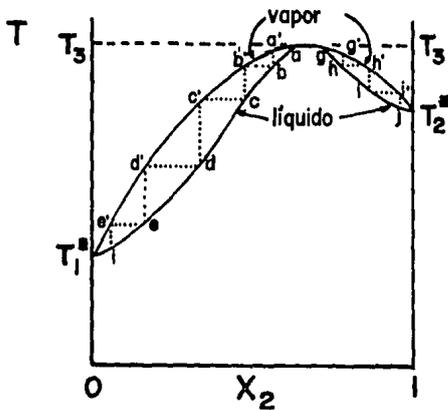


FIGURA
1.4

DIAGRAMAS T_x QUE MUESTRA COMO, SE ALCANZA EL PUNTO AZEOTROPICO YA SEA POR EL COMPONENTE 1o2 POR MEDIO DE LA RUTA MOSTRADA POR LA LINEA DISCONTINUA.

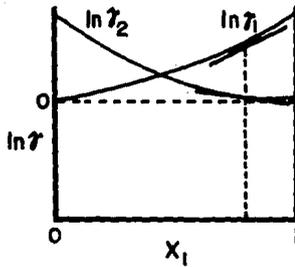


FIG. 1.5 LA PRUEBA DE CONSISTENCIA DIFERENCIAL PARA LOS DATOS DEL ELV.

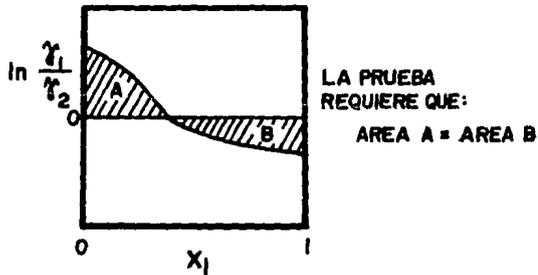


FIGURA 1.6 LA PRUEBA DE AREAS PARA DATOS DEL ELV.

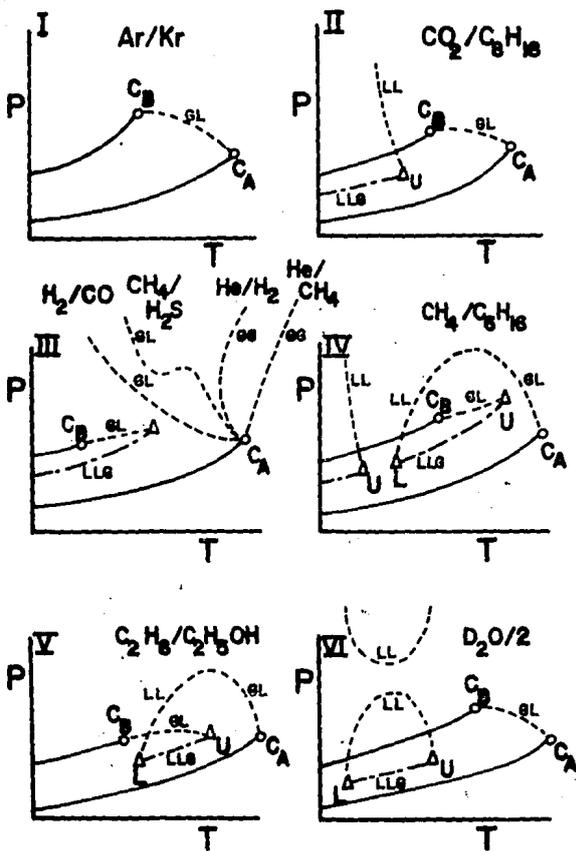


FIGURA 1.7 CLASIFICACION DE DIAGRAMAS DE FASES, EN PROYECCIONES PT, DE ACUERDO CON SCOTT Y VAN KONYNENBERG (1980).

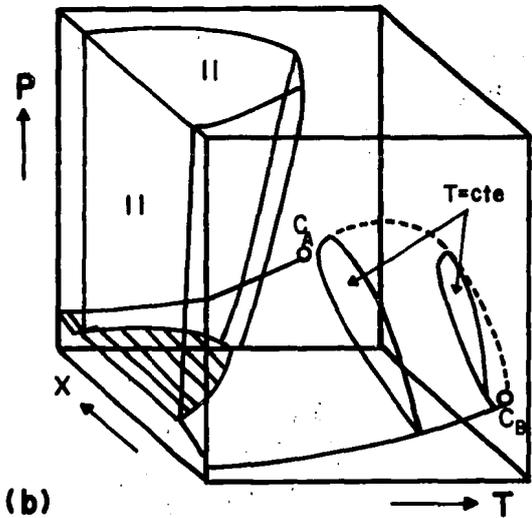
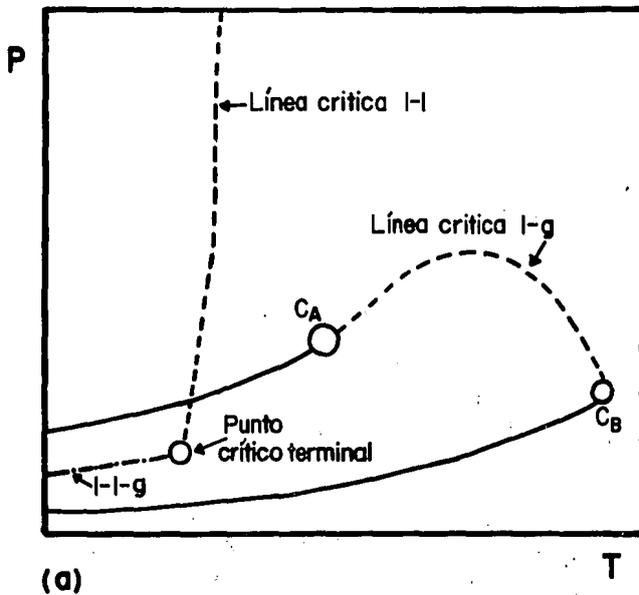
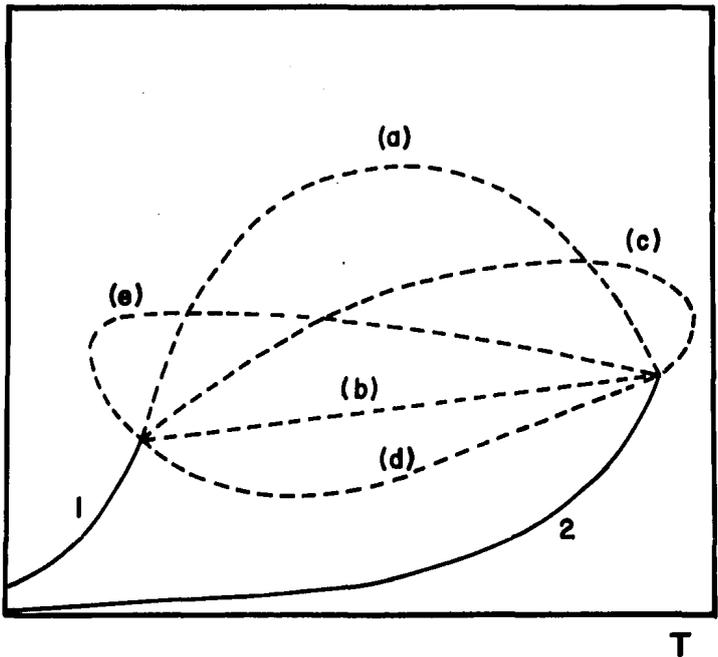


FIGURA 1.8

DIAGRAMAS DE CLASE II, (a) PROYECCION P-T, (b) PROYECCION P-T-X. (Schneider, 1970)

P



T

FIGURA
1.9

PATRONES DE COMPORTAMIENTO EXHIBIDOS POR LAS CURVAS CRITICAS GAS-LIQUIDO DE SISTEMAS BINARIOS.

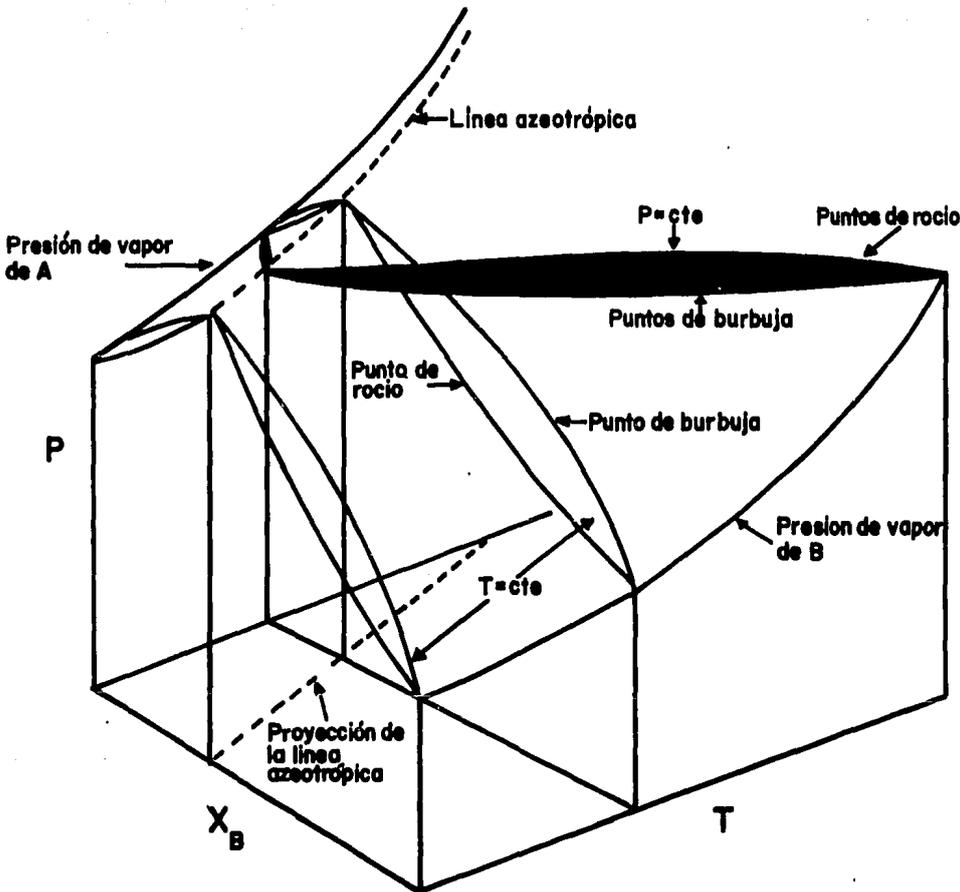


FIGURA
1.10

DIAGRAMA PT_x QUE ILUSTR LA RELACION ENTRE LAS SECCIONES P_x a $T=cte.$ y T_x a $P=cte.$ (SECCION SOMBRADA) EN UN SISTEMA AZEOTROPICO (ROWLINSON, 1982).

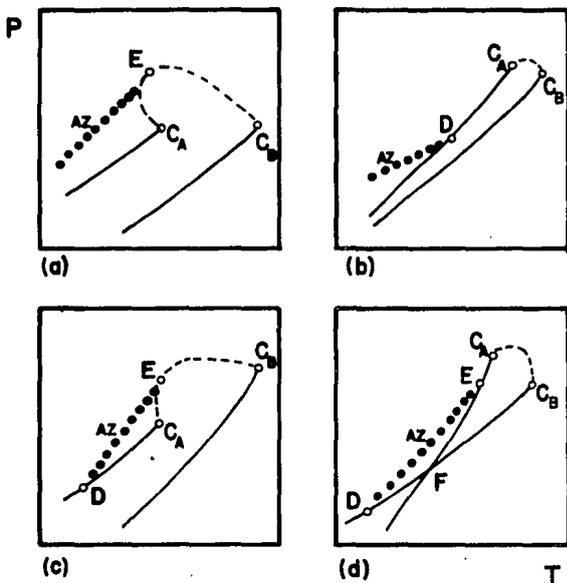


FIGURA
1.11

CLASIFICACION DE DIFERENTES TIPOS DE CURVAS AZEOTROPICAS EN PROYECCIONES PT DE ACUERDO CON WICHTERLE(1977)

(a) AZEOTROPIA ABSOLUTA.

(b) AZEOTROPIA LIMITADA POR ARRIBA (LA AZEOTROPIA FINALIZA EN LA CURVA DE PRESION DE VAPOR EN EL PUNTO D EN TEMPERATURA ALTA).

(c) AZEOTROPIA LIMITADA POR ABAJO (LA AZEOTROPIA INICIA EN LA CURVA DE PRESION DE VAPOR EN EL PUNTO D LA TEMPERATURA CORRESPONDIENTE A ESTE PUNTO Y FINALIZA EN LA LINEA CRITICA).

(d) AZEOTROPIA LIMITADA POR ABAJO Y POR ARRIBA (LA LINEA AZEOTROPICA EMPIEZA Y FINALIZA EN LAS CURVAS DE PRESION DE VAPOR EN LOS PUNTOS D Y E , ADEMAS SE MUESTRA EL PUNTO DE BANCROFT (F)).

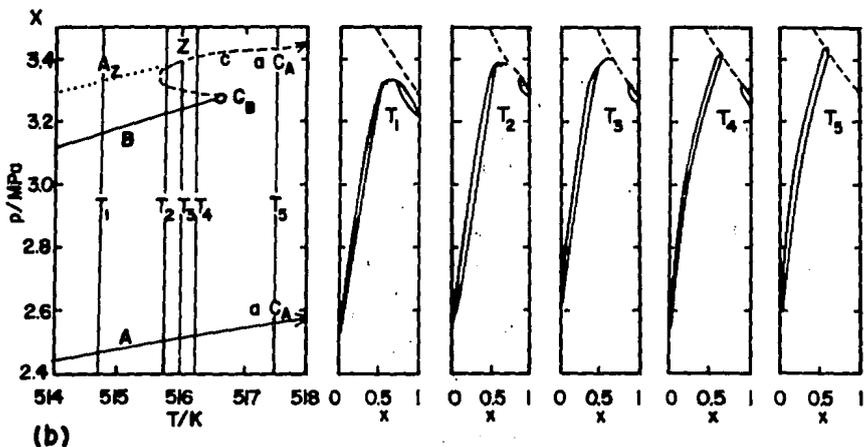
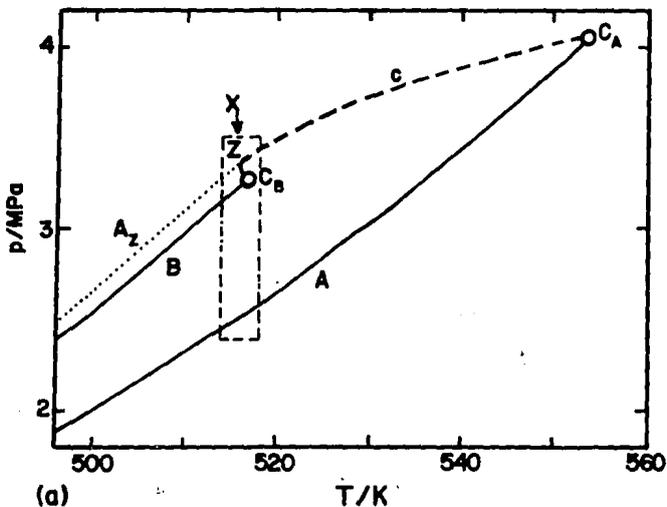


FIGURA
1.12

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA $(1-x)c-C_6H_{12}-(x)C_6F_6$ QUE MUESTRA AZEOTROPIA ABSOLUTA DE EBULLICION MINIMA. (a) MUESTRA EL DIAGRAMA COMPLETO Y LA INTERSECCION DEL PUNTO AZEOTROPICO CON LA LINEA CRITICA GAS-LIQUIDO, (b) MUESTRA SECCIONES EN 5 DIFERENTES TEMPERATURAS DE LA SECCION MARCADA CON X EN LA FIGURA (a). (Mc Glashan, 1985)

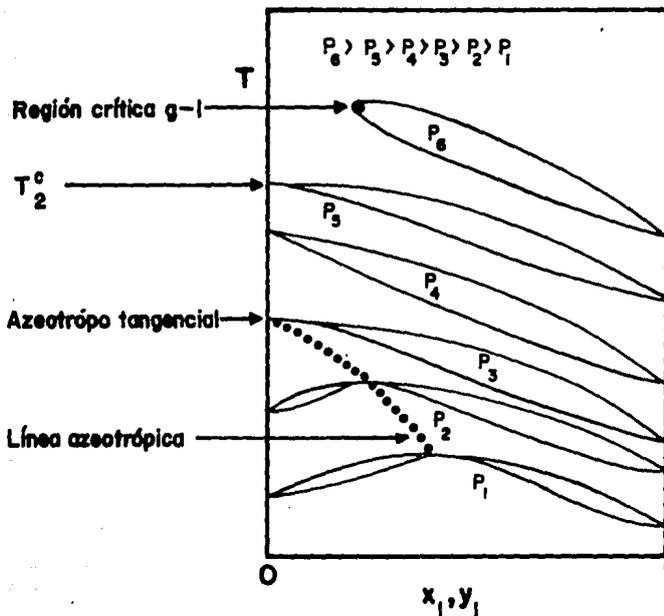


FIGURA 1.13 DIAGRAMA T_{xy} QUE MUESTRA AZEOTROPIA LIMITADA DEL TIPO 2 DE ACUERDO CON WICHTERLE.

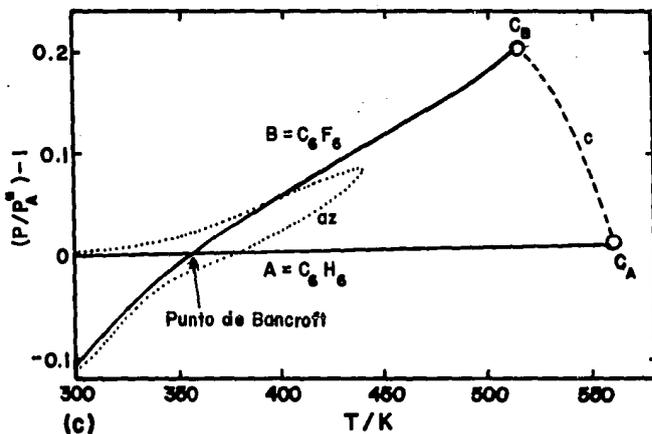
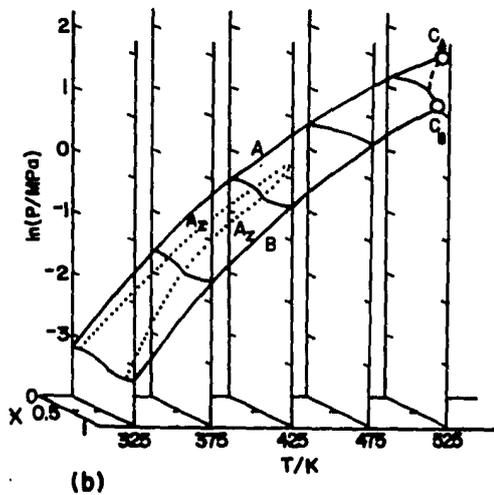
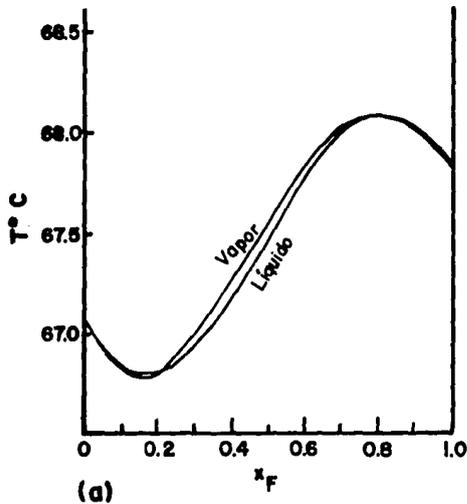


FIGURA 1.14

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR PARA EL SISTEMA $(1-x)C_6H_6 + xC_6F_6$ QUE PRESENTA DOBLE AZEOTROPIA. (a) DIAGRAMA T_x QUE MUESTRA UN AZEOTROPO DE EBULLICION MINIMA Y UN AZEOTROPO DE EBULLICION MAXIMA, (b) DIAGRAMA QUE MUESTRA LA DESAPARICION DEL DOBLE AZEOTROPO EN UN PUNTO DE INFLEXION CERCA DE LA COMPOSICION EN 0.5 (c) EN ESTE DIAGRAMA SE TIENE UN PUNTO DE BANCROFT Y LA LINEA AZEOTROPICA (Mc GLASHAN, 1985)

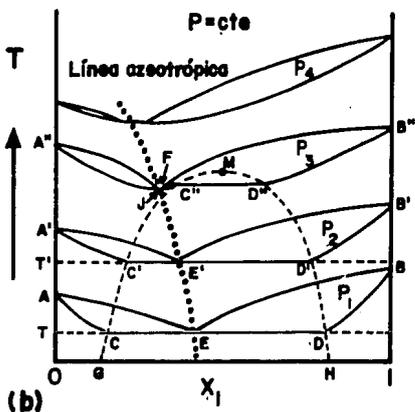
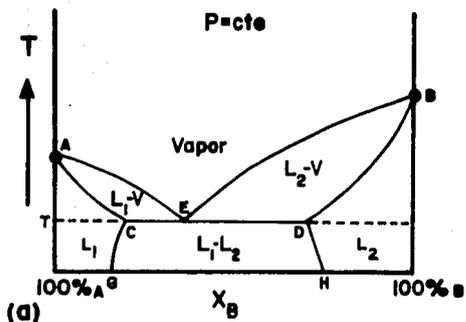


FIGURA
1.15

DIAGRAMA T_x PARA UN SISTEMA BINARIO DE LIQUIDOS PARCIALMENTE MISCIBLES A PRESION CONSTANTE (a), DIAGRAMA T_x PARA VARIAS PRESIONES EL CUAL MUESTRA HETEROAZEOTROPIA (b), (SMITH AND VAN NESS, 1960).

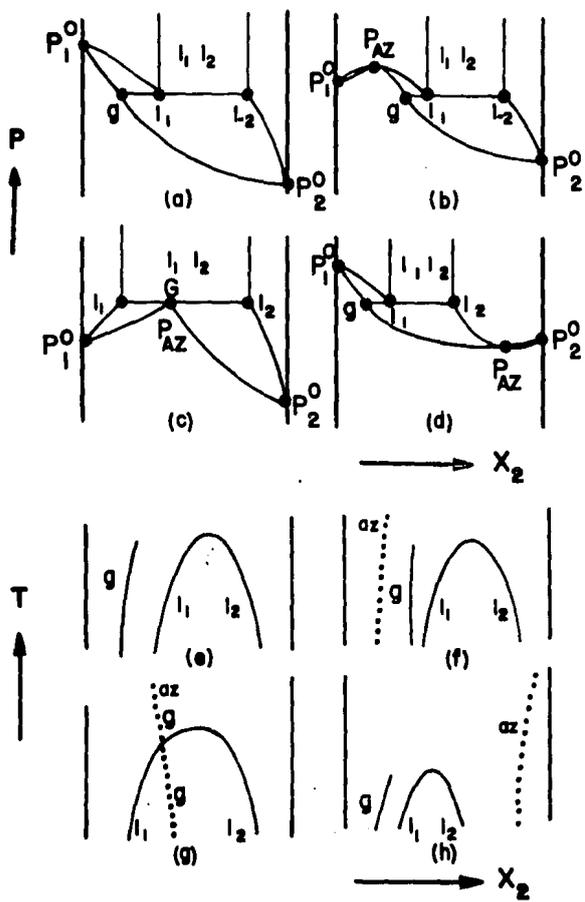
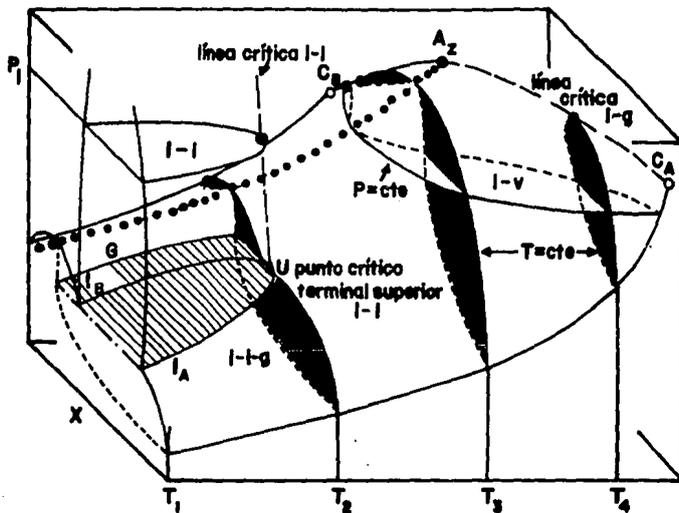
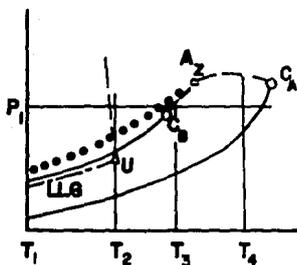


FIGURA
1.16

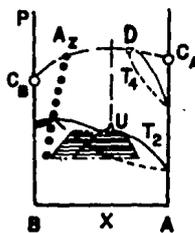
DIAGRAMA QUE MUESTRA CUATRO TIPOS DE CURVAS (P_x) CON MISCIBILIDAD PARCIAL, [(a)-(d)], EL AREA l_1, l_2 ES LA REGION DE DOS FASES LIQUIDAS. LAS FIGURAS (e)-(h) MUESTRAN LAS PROYECCIONES T_x CORRESPONDIENTES A LAS FIGURAS (a)-(d), Y SE OBSERVA UNA TEMPERATURA CRITICA TERMINAL SUPERIOR EN TODAS ELLAS, g REPRESENTA LA COMPOSICIONES DE LA FASE GASEOSA Y LA LINEA AZEOTROPICA ESTA REPRESENTADA POR AZ, (ROWLINSON, 1992).



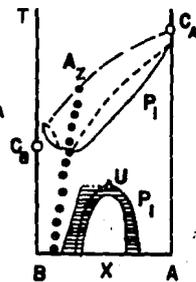
(a)



(b)



(c)



(d)

FIGURA
1.17

EQUILIBRIO DE FASES FLUIDAS PARA EL SISTEMA $H_2 + N_2$ QUE PRESENTA LA REGION LIQUIDO-LIQUIDO LIQUIDO-LIQUIDO-VAPOR (HETEROAZEOTROPIA), LIQUIDO-VAPOR Y LINEA CRITICA LIQUIDO-GAS.

CAPITULO 2

METODO EXPERIMENTAL PARA LA DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Una serie de procesos industrialmente importantes, como la destilación, la absorción y la extracción, implican la participación de por lo menos dos fases no en equilibrio, por lo que para su diseño, operación y optimización es necesario contar con información confiable de datos del equilibrio entre fases. En particular, los datos del equilibrio líquido-vapor (ELV) son de interés. Desde el punto de vista teórico, a partir de los datos del ELV se obtiene parámetros de interacción, que se utilizan en los modelos de solución para la predicción del comportamiento experimental y para el desarrollo de teorías que permitan obtener información a nivel molecular.

Son escasos los sistemas líquido-vapor que siguen el comportamiento de la ley de Raoult y cuyas relaciones de equilibrio se pueden obtener a partir de consideraciones teóricas. Luego entonces, existe una gran cantidad de sistemas que muestran marcadas desviaciones de la ley de Raoult y los cuales no se pueden predecir por consideraciones teóricas, sino que deben ser determinados experimentalmente. La determinación experimental del ELV requiere separar muestras de las fases líquida y vapor que estén en verdadero equilibrio y determinar la composición de ambas fases analíticamente, bajo condiciones de temperatura y presión conocidas.

2.1 CLASIFICACION DE METODOS

Existen diferentes métodos y sistemas para la determinación del equilibrio líquido-vapor: las compilaciones de Hala et al. (1967), Weissberger (1959) y McGlashan (1978), son una guía útil de los métodos disponibles que se pueden clasificar de la siguiente forma:

- (1) Método de Destilación
- (2) Método de Circulación
- (3) Método Estático
- (4) Método de Punto de Burbuja y de Rocío
- (5) Método de Flujo.

De los métodos mencionados, el de circulación es el más utilizado para la determinación del ELV debido a que su uso se concentra en las mediciones presiones bajas y medianas y que permite resultados de alta exactitud dependiendo de la naturaleza del sistema (volatilidad relativa, calor de vaporización, etc.), y que se pueden obtener en forma relativamente simple y rápida.

El principio común de todos los métodos de circulación es la separación continua de la fase vapor de la fase líquida cuando se ha alcanzado el estado estacionario, la recirculación de la corriente de vapor que retorna a la fase líquida y las mediciones de los parámetros termodinámicos que determinan el estado de equilibrio, Figura 2.1, (Malanowski, 1982).

Como se puede apreciar en esta figura, el vapor de la mezcla en ebullición, que se encuentra en el recipiente A, pasa a través del conducto de vapor (1) para ser condensados posteriormente al llegar al recipiente B y de ahí regresar nuevamente al recipiente A por el conducto (2) del líquido.

Dentro de los métodos de circulación, la ebuliometría es la técnica de determinación precisa de temperaturas de ebullición (puntos de burbuja) y condensación (puntos de rocío). Los objetivos de mediciones ebuliométricas incluyen: (a) determinación de los puntos de ebullición de sustancias puras y (b) determinación de los puntos de ebullición de mezclas zeotrópicas y azeotrópicas (Weissberger, 1959).

El término zeotrópico se refiere a mezclas líquidas cuando sus componentes se pueden separar por destilación común, o sea, para sustancias que (a) obedecen la ley de Raoult y (b) tienen desviaciones positivas o negativas de la ley de Raoult y no presentan máximos ni mínimos en presión o temperatura (no forman azeótropos) (Weissberger, 1959; Swietoslawski, 1963).

El método ebuliométrico proporciona ventajas con respecto a los otros métodos, como las que a continuación se mencionan:

- (1) No se tiene la necesidad de desgasado.
- (2) Las mediciones pueden ser rápidas dependiendo del tipo de sustancia a medir.
- (3) No hay condensación parcial
- (4) Se pueden obtener datos tanto isobáricos como isotérmicos.
- (5) Es fácil muestrear de la fase vapor y la líquida, ya que al que no se producen perturbaciones notables que alteren el equilibrio.

2.2 DESCRIPCIÓN DEL EBULLIOMETRO Y EQUIPO AUXILIAR

La palabra ebuliómetro se utiliza para denotar todo aparato que emplea una bomba Cotrell (Weissberger A, 1959) donde asciende el vapor, e incluye los métodos de recirculación.

En la medición del ELV de sistemas azeotrópicos formados por alcanonitrilo + n-alcano en condiciones isotérmicas, se utilizan dos ebulómetros construidos con vidrio: (a) Un Fischer que ha sido reportado en trabajos previos del laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP) (Monfort, 1983; Castillo, 1985) en la determinación del ELV de mezclas binarias en condiciones isotérmicas y (b) un ebulómetro construido en el IMP cuyo diseño original ha sido reportado en la literatura (Rogalski et al, 1977, 1980)), y utilizado por Olivares et al. (1983) en la determinación de presión de vapor de componentes puros, en la medición del ELV de mezclas binarias en condiciones isotérmicas (Olivares et al., 1984; Hernández, 1985), y posteriormente en el ELV de mezclas binarias en condiciones isobáricas (García, 1988). De las mediciones efectuadas en los diferentes trabajos, se han obtenido resultados confiables.

En las figuras 2.2 y 2.3 se muestran las partes que constituyen los ebulómetros Fischer y el construido en el IMP, respectivamente, las cuales están señaladas con números, y en la figura 2.4, se muestran los equipos auxiliares conectados a cada ebulómetro para llevar a cabo las mediciones señalados con letras.

2.3 OPERACION DE LOS EBULLOMETROS

El funcionamiento de los ebulómetros se describe a continuación: el número que aparece en primer lugar corresponde al del ebulómetro Fisher y el que se encuentra entre paréntesis al del ebulómetro IMP, en las figuras 2.2 y 2.3, respectivamente.

Para el estudio del ELV es importante tomar en cuenta dos factores que afectan grandemente la medición, como son: Fugas en el equipo, ya que esto provocaría escape de la substancia y

continuos cambios en la presión y como consecuencia no se llegaría al equilibrio; por ello es necesario localizar posibles fugas y en caso de que se necesitara sellarlas antes de cualquier otro paso; otro factor es la pureza de las sustancias que se van a estudiar, por lo que hay que verificarla por algún método antes de la medición, para así obtener resultados correctos.

Cuando ya se tiene todo probado se procede a la medición introduciendo el componente a estudiar en el ebuliómetro, a través del dispositivo 14 (6), en donde la sustancia a estudiar debe de estar por arriba del nivel mínimo y por abajo del nivel máximo como se muestra en la figura 2.3. La cantidad de sustancia requerida es de 100 ml en ambos ebuliómetros. Para tener un buen vacío de referencia en el brazo 2 del manómetro de mercurio C (Fig.2.4) y condensar los vapores que pudieran salir del ebuliómetro se agrega nitrógeno líquido o CO₂ sólido a las trampas B (Fig.2.4) que se encuentran conectadas al ebuliómetro y se prosigue a la medición.

La sustancia se calienta por medio de una resistencia de 150 watts 1 (1) que está colocada en el recipiente 2 (2), la corriente de vapor generado y el líquido sobrecalentado ascienden a través del tubo 2 (3) y son conducidos a la cámara de equilibrio 3 (4), y entran en contacto con el sensor de temperatura 5 (N) que es en donde se mide la temperatura de equilibrio por medio del sensor 5(N) que a su vez se encuentra conectado a un termómetro L como se muestra en la figura 2.4. Para minimizar las pérdidas de calor en la cámara de equilibrio se encuentra colocada una chaqueta al vacío 20 (5), así mismo, todo el ebuliómetro se encuentra cubierto con cinta de asbesto y aislado en una cubierta de acrílico para minimizar el efecto de los cambios de la temperatura del medio ambiente. La corriente del líquido y vapor se separan en la cámara de equilibrio llegando el vapor al condensador 6 (9), donde el vapor es totalmente condensado y por lo tanto fluye a través del

cuentagotas colocado en el muestreador 7 (8); después fluye hasta llegar nuevamente a la cámara de mezclado 16 (7) que es donde se une con el flujo del líquido que proviene de la cámara de equilibrio y pasa por el recipiente 14 (6). Un perfecto mezclado es muy importante para minimizar las fluctuaciones de la temperatura de ebullición por cambio en la composición. La corriente mezclada de composición uniforme vuelve a entrar a la bomba Cotrell donde es parcialmente evaporada y conducida a la cámara de equilibrio y nuevamente se tiene el mismo proceso de circulación que es el principio del método ebulométrico.

Dependiendo de las sustancias a estudiar se determinan las condiciones óptimas de operación, como son la temperatura del condensador, que es controlado con un baño circulador Neslab (J), el voltaje requerido para el calentamiento, con un regulador de voltaje (K), tiempo de equilibrio y flujo; debido a que las propiedades termodinámicas de cada sustancia son diferentes.

2.4 MEDICION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

SUBSTANCIAS PURAS

De acuerdo a la regla de las fases [ecuación (1.6)], para definir el equilibrio líquido-vapor de un componente puro solo se requiere un grado de libertad, por lo que si se fija la presión le corresponde un valor único de temperatura. La cual se mide con un termómetro Systemtechnik (L), y cuando se ha alcanzado el equilibrio se mide la presión por medio de la diferencia de alturas del mercurio en el manómetro (C) con un catetómetro Gaertner con resolución de ± 0.01 mm; la presión residual en el lado de referencia del manómetro se determina por medio de un medidor de vacío Varian (F) que está conectado al cabezal de conductividad térmica Varian (E). La temperatura ambiente y la

temperatura en el catetómetro se obtienen con un termómetro de mercuri. La aceleración de la gravedad es también un dato necesario y por medio de la ecuación III.5, que se muestra en el apéndice III, se determina el valor de la presión de equilibrio. El intervalo de medición del manómetro es de (2.67 - 159.98) kPa.

Cuando la presión a medir es menor que la presión atmosférica del laboratorio, se hace vacío en el ebulómetro utilizando una bomba mecánica Alcatel, Modelo 2012A (I), este vacío es regulado con un manostato Penwalt, Modelo FA149200 (G), que está conectado a la bomba. En caso de que la presión sea mayor que la atmosférica, se utiliza gas nitrógeno que se conecta a la entrada del manostato. Después se proporciona calor al sistema por medio de la resistencia 1 (1) y se establece el equilibrio a través de la temperatura que es función de la cantidad del calor liberado a la Bomba Cotrell. El flujo del condensado que se tiene en el cuentagotas se puede usar como un indicador de operación apropiada del ebulómetro, la curva A en la figura 2.5, representa la temperatura de ebullición de una sustancia pura como función del número de gotas D, en la unidad de tiempo. La meseta visible corresponde a la operación en el estado estacionario.

En la determinación del ELV de sustancias puras se obtienen valores de presión (P) y a cada una de ellas le corresponde un valor de temperatura (T); con estos valores se preparan gráficas de P vs T como la que se muestra en la figura 1.1 en el plano P-T correspondiente a la curva marcada entre los puntos A y D. En la figura 2.6 se muestra una curva de presión de vapor en el plano P-T; inicialmente se fija una presión P_1 y a ésta le corresponde un solo valor de temperatura T_1 en el ELV como se muestra por las líneas punteadas. Una vez que se mide este punto se cambia la presión a P_2 y se obtiene otro valor de la temperatura T_2 y así sucesivamente hasta cubrir una serie de puntos a una presión P_n que le corresponde un valor de temperatura T_n , obteniendo así la

curva de presión de vapor. Se puede observar en esta misma figura que los puntos medidos experimentalmente por este método ebulliométrico no cubren toda la curva de presión de vapor como en el caso de la figura 1.1 marcada por los puntos A-D debido a su diseño para baja presión.

MEZCLAS BINARIAS

En la medición del equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias se requiere del conocimiento de la presión, de la temperatura y de la composición de las fases en equilibrio líquida y vapor. De acuerdo con la regla de las fases [ecuación (1.6)] se tienen dos grados de libertad, si las variables medibles son P, T, x, y , entonces uno de los grados de libertad es la presión y el otro la composición, bajo condiciones de temperatura constante. Es por este argumento los valores que se van a reportar en este trabajo son la presión y la composición.

Se procede a la medición introduciendo uno de los componentes de la mezcla y se mide su presión de vapor a las mismas condiciones a las cuales se vaya a estudiar la mezcla y una vez hecho esto, se adiciona una cantidad pequeña del segundo componente y esto provoca un cambio de temperatura de ebullición. Como las mediciones son isotérmicas entonces se tiene que cambiar la presión por medio del manostato Penwalt (G) para tener nuevamente la misma temperatura de medición; algunas veces es necesario proporcionar mayor cantidad de calor al sistema si éste no alcanza el equilibrio o disminuirla en el caso contrario.

Como se mencionó anteriormente, una guía para determinar el equilibrio, además de la temperatura y la presión, es el flujo del vapor condensado y si es constante e igual que el establecido por las sustancias puras (figura 2.5) entonces se está equilibrio, en

caso de que el número de gotas sea menor, se le suministra mayor voltaje a la resistencia 1 (1) y si es mayor se le disminuye. Para mezclas, la temperatura de ebullición no forma una meseta sino que se incrementa con el número de gotas como se muestra en la curva B de la figura 2.5, las mediciones para mezclas deberán realizarse para un número de gotas constante, este número de gotas se debe escoger de tal manera que quede dentro de la meseta determinada por las sustancias puras presentes en la mezcla como lo marca el punto C en la misma figura. Para sustancias puras menos densas que el agua el intervalo de flujo es de 70 a 90 gotas por minuto.

Posteriormente, se muestrean automáticamente las fases líquida y vapor en el caso del ebulómetro Fischer, levantando la válvula 10 por medio de la bobina solenoide 11 y abriendo la válvula 9, entonces la fase líquida se recibe en el tubo muestreador 15 y la fase vapor en el 8. En el ebulómetro IMP la fase líquida se muestrea directamente con una jeringa por medio del tapón (6) y la fase vapor abriendo la válvula (15) y recolectando el vapor condensado en el tubo muestreador (14).

Para determinar la composición de las fases se prepara previamente una curva de calibración con mezclas de composición conocida y se mide la propiedad con la técnica que se esté utilizando. En este trabajo las técnicas utilizadas fueron índice de refracción, densidad y cromatografía. En el apéndice V se reporta una descripción más detallada sobre las curvas de calibración.

Después de haber realizado todo lo anterior se introduce nuevamente una pequeña cantidad del segundo componente y se repite todo el proceso ya descrito, realizando las mediciones mencionadas; la cantidad del segundo componente que se adiciona, es de aproximadamente 5 ml en cada medición y en algunas ocasiones se tiene que adicionar un poco más para compensar la

cantidad inicial colocada en el ebullómetro para que el nivel no esté por abajo del mínimo marcado, figura 2.3. Se continúa así hasta cubrir el intervalo en composición de aproximadamente 0.5 fracción molar; una vez hecho esto se retira del ebullómetro toda la substancia por medio de la válvula 18 (12) y se procede a limpiar el ebullómetro, colocando acetona para eliminar cualquier traza de la mezcla anterior haciéndola ebulir, durante aproximadamente una hora, y se retira del ebullómetro haciendo vacío en éste para eliminar la acetona que pudiera quedar, debido a que como es muy volátil pasa a las trampas de vapor donde es recolectada.

Cuando ya está nuevamente preparado el equipo se introduce ahora el otro componente puro que forma la mezcla binaria y se mide la presión de vapor a la misma temperatura del ELV; posteriormente se van adicionando pequeñas cantidades del primer componente hasta cubrir la fracción molar de 0.5, con lo cual queda cubierto el intervalo completo de 0-1 en fracción molar del sistema bajo estudio, obteniendo los parámetros P, T, x, y .

En este trabajo se realizaron las mediciones a temperatura constante y por tanto se obtienen diagramas de P vs x - y como se muestra en la figura 2.7. Para cada composición medida $x_1 - y_1$ le corresponde un valor de presión P_1 . Esto es, inicialmente se tiene a la composición de cero la presión de vapor (P_2^0) de uno de los componentes, al agregar una pequeña cantidad del otro componente a la misma temperatura se tiene la composición de las fases en equilibrio $x_1 - y_1$ las cuales se muestran en el diagrama unidas por la línea de equilibrio, la cual indica que el líquido y el vapor coexisten en un valor de presión P_1 mostrado por la línea punteada. Si ahora se cambia de la composición molar de $x_1 - y_1$ a la fracción molar $x_2 - y_2$, a esta composición en equilibrio le corresponde un valor de presión P_2 , y así sucesivamente hasta cubrir el intervalo completo en composición llegando al valor de

la presión de vapor P_1^s . De esta manera se genera un diagrama del ELV de mezclas binarias.

2.5 PUREZA DE LAS SUBSTANCIAS

Antes de iniciar alguna medición se verificó la pureza de las sustancias utilizadas de manera cualitativa por medio de la medición del índice de refracción y densidad, y de manera cuantitativa por cromatografía gas-líquido.

Las sustancias empleadas en este trabajo son:

SUBSTANCIA	MARCA	PUREZA REPORTADA POR EL PROVEEDOR (% MOLAR)
n-Hexano	Sigma	> 99
n-Heptano	Sigma	> 99
n-Octano	Aldrich	> 99
n-Butanonitrilo	Aldrich	> 99
Propanonitrilo	Aldrich	> 98

Para la medición del índice de refracción se utilizó un refractómetro ABBE 60 marca Bellingham, en el cual se puede leer hasta 10^{-5} y solamente necesita una gota de sustancia de entre 1 y 2 mm de diámetro. Para la medición de la densidad se utilizó un densímetro SODEV 03-D con una precisión de $\pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$, y se requieren aproximadamente 2 cm^3 de sustancia para su determinación. Sin embargo, para la determinación cromatográfica $1 \mu\text{l}$ es más que suficiente para su medición en un cromatógrafo de gases VARIAN modelo 3400 con una columna de megaboro.

En la medición de las propiedades de las sustancias, se encontró que la única sustancia que no se encontraba en estado puro es el propanonitrilo. por lo que se tuvo que purificar debido a que la exactitud de los resultados del ELV es limitada no solamente por la precisión de los instrumentos empleados, sino también por la pureza de las sustancias.

Para la purificación de las sustancias, es imposible describir una técnica experimental universal. Cada caso se puede considerar individualmente, tomando en cuenta la naturaleza del producto y las impurezas. En este laboratorio se utilizó el método de destilación para la purificación del propanonitrilo.

En las tablas 2.1 y 2.2 se muestran los valores de índice de refracción y densidad, respectivamente, tanto de datos experimentales como los de literatura de las sustancias empleadas, y en la figura 2.8 se muestran los diagramas de los cromatogramas de cada una de las sustancias, así como los valores del por ciento de áreas obtenidos por medio de esta técnica. En estas tablas y cromatogramas ya se incluyen los valores del propanonitrilo una vez que se destiló.

TABLA 2.1. INDICE DE REFRACCION

SUBSTANCIA	298.15 K	303.15 K	308.15 K
HEXANO	1.37248 1.37226 ^(a,b,c) 1.37225 ^(d) 1.37230 ^(e)	1.37038	1.36766
HEPTANO	1.38527 1.38511 ^(a) 1.3858 ^(f) 1.3851 ^(g)	1.38349	1.38089
OCTANO	1.39564 1.39529 ^(a)	1.39317	1.39049
BUTANONITRILO	1.38188 1.3820 ^(a)	1.37988 1.37954 ^(a)	1.37751
PROPANONITRILO	1.36404 1.36374 ^(a) 1.36353 ^(h)	1.36188	1.35883

(a) RIDDICK ADN BUNGER, 1970, (b) TRC-THERMODYNAMICS
 HYDROCARBONS, 1977, (c) RIDGWAY AND BUTLER, 1967, (d)
 1990, (e) IIDA ET AL, 1973, (f) WISNIAK ET AL, 1980, (g) VAN NESS
 ET AL, 1967, (h) DREISBACH AND MARTIN, 1947.

TABLES
 Y. LU ET AL,

TABLA 2.2. DENSIDAD

SUBSTANCIA	298.15 K	303.15 K	308.15 K
HEXANO	0.6544		
	0.65481 ^(a)		
	0.65490 ^(g)		
	0.65480 ^(e)	0.65052 ^(d)	
	0.65479 ^(b,c)	0.65045 ^(h)	
HEPTANO	0.6794		
	0.67951 ^(a)		
	0.67952 ⁽ⁱ⁾		
	0.67945 ^(j)		
	0.67949 ^(b)		
OCTANO	0.6986		0.6905 ^(m)
	0.69849 ^(a)		0.69042 ⁽ⁿ⁾
	0.69854 ^(b)		0.6901 ^(l)
	0.69862 ^(c)		
	0.6984 ^(a)		
BUTANONITRILO	0.7866 ^(a)		
	0.7865 ^(a)		
PROPANONITRILO	0.7770		
	0.77682 ^(a,k)		

(a) RIDDICK AND BUNGER, 1970, (b) HARRIS AND DUNLOP, 1970, (c) DI AND DELGADO, 1975, (d) AHWAD ET AL, 1989, (e) RIDGWAG AND BUTLER, 1967, (f) Y-LU ET AL 1990, (g) IDA ET AL ,1973, (h) ORHOLL AND FLORY , 1967, (i) LAINEZ ET AL, 1985, (j) ROUX ET AL, 1984, (k) DREISBACH AND MARTIN, 1947, (l) ABDUL ET AL, 1990, (m) JIANGNING ET AL, 1991, (n) GARCIA ET AL, 1986.

Como se puede ver de las tablas 2.1 y 2.2 las diferencias entre los valores experimentales y los de literatura son muy pequeñas; en índice de refracción, la diferencia es de 2 diezmilésimas para hexano, de 3 para heptano y octano, de 1 para butanonitrilo y de 4 para propanonitrilo. En densidad, es de 5 diezmilésimas para hexano, 1 para heptano y butanonitrilo, y 2 para octano y propanonitrilo. En la figura 2.8 se muestran los cromatogramas para todas las sustancias y todas tienen un valor de 100% de área, lo que indica a partir de estas propiedades que las sustancias están puras. Por último, para evitar que las sustancias absorbieran humedad del medio ambiente, se colocaron en sodio metálico los n-alcenos y en malla molecular los nitrilos, filtrándolos en el momento de utilizarlos.

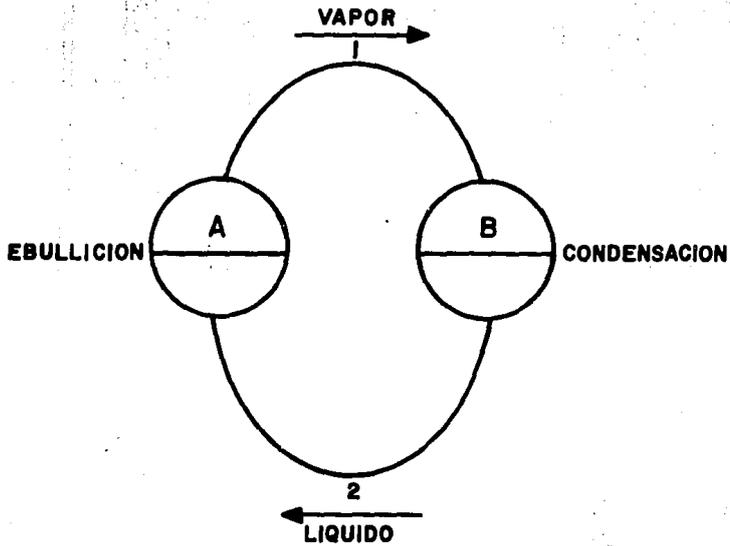


FIGURA 2.1 PRINCIPIO DEL METODO DE CIRCULACION.

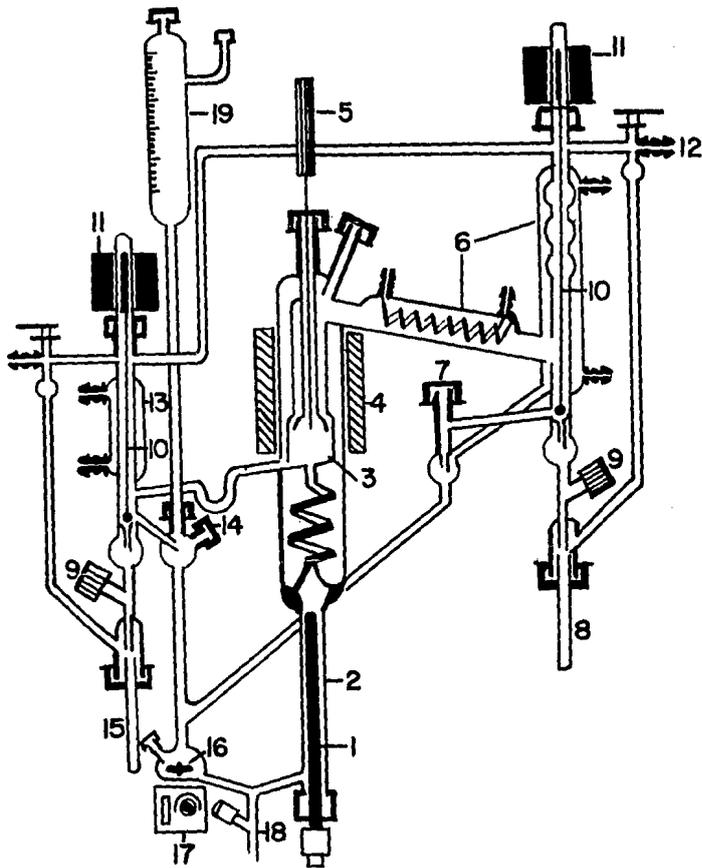


FIG. 2.2 EBULLIOMETRO FISCHER.

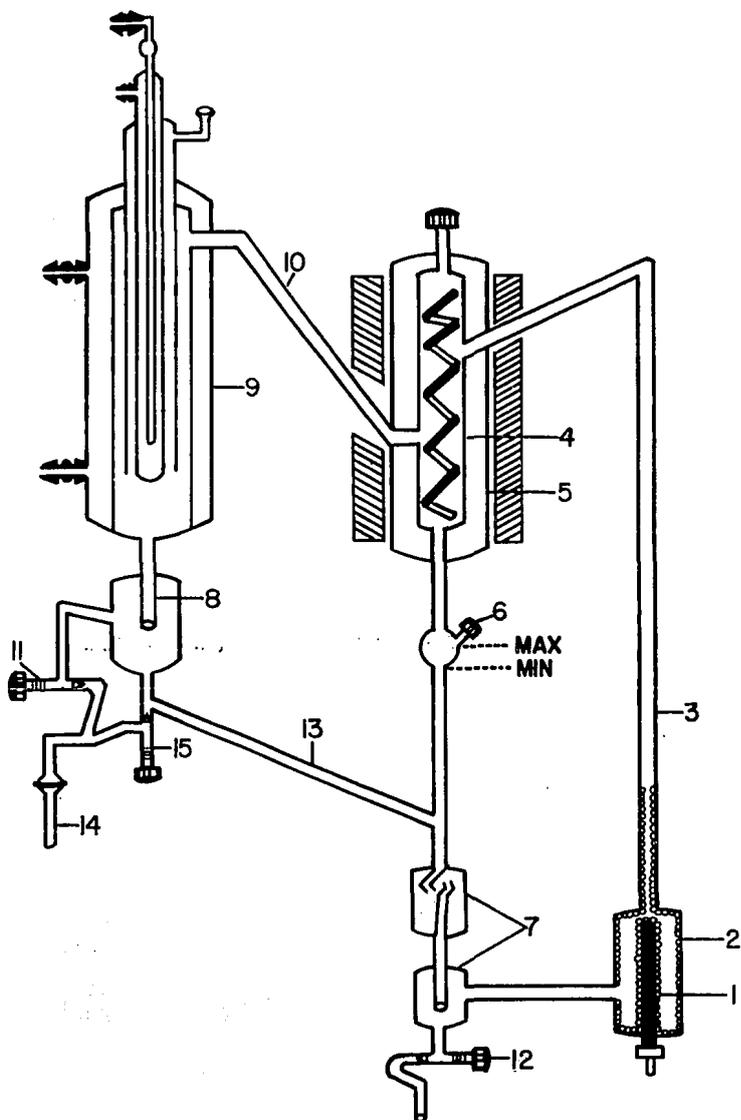


FIG. 2.3 EBULLIOMETRO IMP

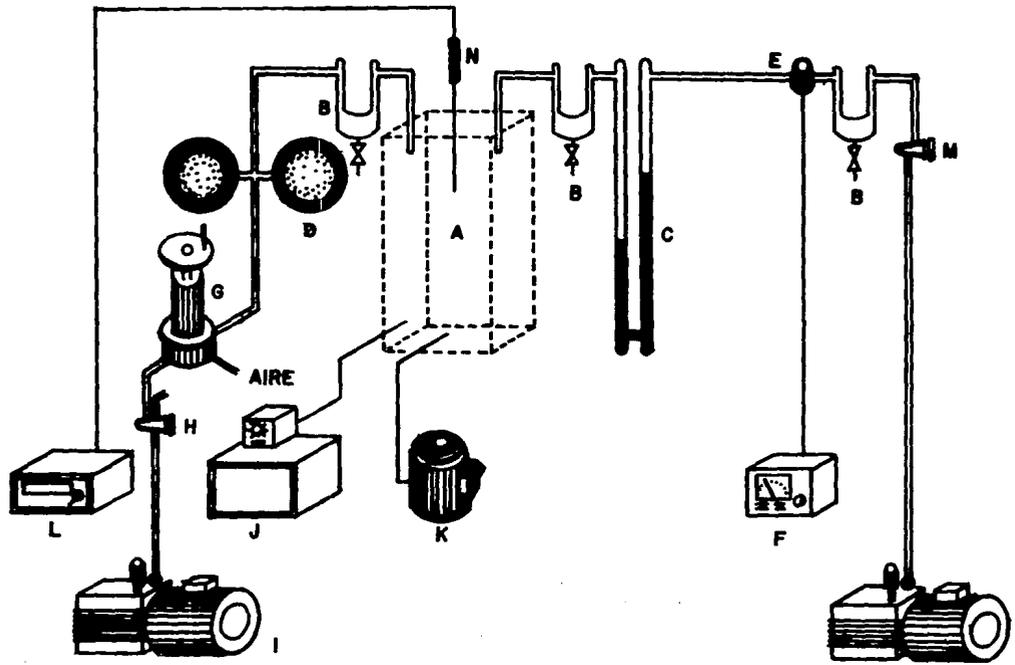
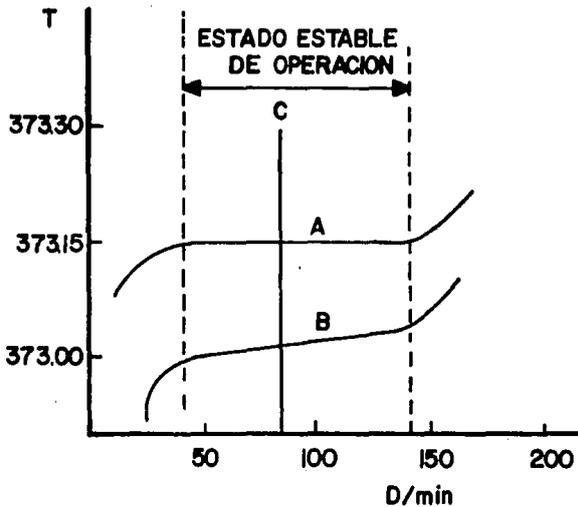


FIG. 2.4 DIAGRAMA GENERAL DEL EQUIPO PARA LA MEDICION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO—VAPOR



**FIGURA. 2.5 TEMPERATURA DE EBULLICION COMO FUNCION DEL NUMERO DE GOTAS (D)
 A - PARA UNA SUBSTANCIA PURA
 B - PARA UNA MEZCLA.**

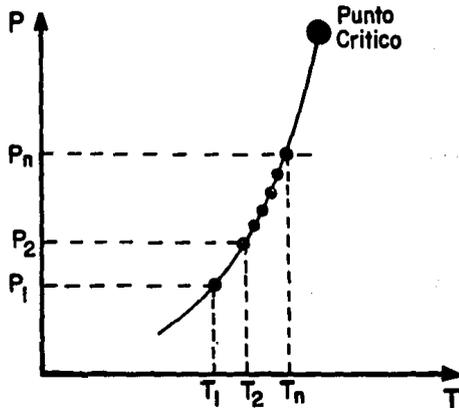


FIG. 2.6 CURVA DE PRESION DE VAPOR DE UNA SUBSTANCIA PURA.

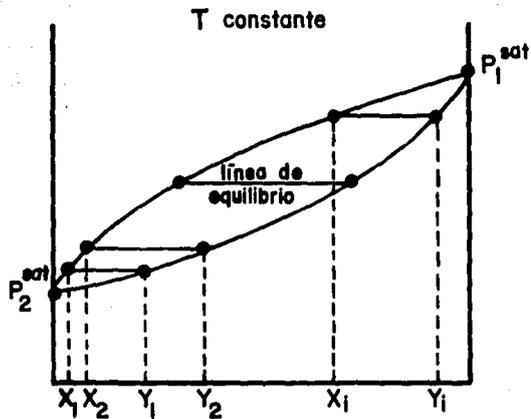
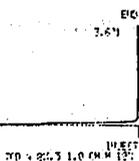


FIG. 2.7 DIAGRAMA DEL ELV DE UNA MEZCLA BINARIA.

VARIUM 3100 GAS CHROMATOGRAPH
 METHOD 1 RUN 18
 TIME 14:07 11 JUL 91
 SAMPLE: C-2
 RUN INJECT ANALYSIS
 CALCULATION TYPE: PERCENT
 ENGELINE CORRECTED

FEW NO.	TIME MINF	RESULT CODE	AREA MFI	PERC COUNTS
1	0.117	33.2333	25731	92.4
2	5.71	0.1500		
TOTALS:				100.0000 25731

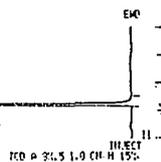
DETECTED PEAKS: 2 REJECTED PEAKS: 0
 AMOUNT STANDARD: 1.000000
 MULTIPLIER: 1.000000 DIVISOR: 1.000000
 OFFSET: 102.7 OFFSET: -31



VARIUM 3100 GAS CHROMATOGRAPH
 METHOD 1 RUN 19
 TIME 14:12 11 JUL 91
 SAMPLE: REFID
 RUN INJECT ANALYSIS
 CALCULATION TYPE: PERCENT
 ENGELINE CORRECTED

FEW NO.	TIME MINF	RESULT CODE	AREA MFI	PERC COUNTS
1	1.227	100.0000	41513	100.0
TOTALS:				100.0000 41513

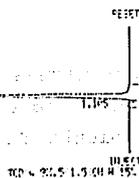
DETECTED PEAKS: 1 REJECTED PEAKS: 0
 AMOUNT STANDARD: 1.000000
 MULTIPLIER: 1.000000 DIVISOR: 1.000000
 OFFSET: 27.8 OFFSET: -65



VARIUM 3100 GAS CHROMATOGRAPH
 METHOD 1 RUN 24
 TIME 14:34 22 NOV 91
 SAMPLE: C-3
 RUN INJECT ANALYSIS
 CALCULATION TYPE: PERCENT
 ENGELINE CORRECTED

FEW NO.	TIME MINF	RESULT CODE	AREA MFI	PERC COUNTS
1	1.105	0.2949	217	1.0
2	1.371	33.7050	24244	0.000
TOTALS:				100.0000 0.690 24461

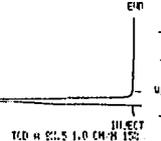
DETECTED PEAKS: 2 REJECTED PEAKS: 0
 AMOUNT STANDARD: 1.000000
 MULTIPLIER: 1.000000 DIVISOR: 1.000000
 OFFSET: 40.5 OFFSET: 1



VARIUM 3100 GAS CHROMATOGRAPH
 METHOD 1 RUN 4
 TIME 14:44 03 JUN 92
 SAMPLE: ESTIMANITIL
 RUN INJECT ANALYSIS
 CALCULATION TYPE: PERCENT
 ENGELINE CORRECTED

FEW NO.	TIME MINF	RESULT CODE	AREA MFI	PERC COUNTS
1	0.550	100.0000	589272	100.0
TOTALS:				100.0000 0.000 589272

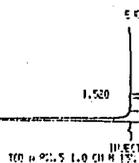
DETECTED PEAKS: 1 REJECTED PEAKS: 0
 AMOUNT STANDARD: 1.000000
 MULTIPLIER: 1.000000 DIVISOR: 1.000000
 OFFSET: -4.4 OFFSET: -25



VARIUM 3100 GAS CHROMATOGRAPH
 METHOD 1 RUN 7
 TIME 12:45 14 JUL 92
 SAMPLE: FROG
 RUN INJECT ANALYSIS
 CALCULATION TYPE: PERCENT
 ENGELINE CORRECTED

FEW NO.	TIME MINF	RESULT CODE	AREA MFI	PERC COUNTS
1	0.745	100.0000	591125	100.0
TOTALS:				100.0000 0.000 591125

DETECTED PEAKS: 2 REJECTED PEAKS: 1
 AMOUNT STANDARD: 1.000000
 MULTIPLIER: 1.000000 DIVISOR: 1.000000
 OFFSET: 5.2 OFFSET: -45



VARIUM 3100 GAS CHROMATOGRAPH
 METHOD 1 RUN 4
 TIME 14:30 14 DEC 92
 SAMPLE: ZIRANO
 RUN INJECT ANALYSIS
 CALCULATION TYPE: PERCENT
 ENGELINE CORRECTED

FEW NO.	TIME MINF	RESULT CODE	AREA MFI	PERC COUNTS
1	1.728	100.0000	151273	100.0
TOTALS:				100.0000 0.000 151273

DETECTED PEAKS: 1 REJECTED PEAKS: 0
 AMOUNT STANDARD: 1.000000
 MULTIPLIER: 1.000000 DIVISOR: 1.000000
 OFFSET: 4.3 OFFSET: -11

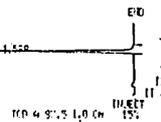


FIG. 2.8 CROMATOGRAFOS DE LAS SUSTANCIAS UTILIZADAS

CAPITULO 3

RESULTADOS EXPERIMENTALES DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR

Los datos del ELV, son necesarios para resolver muchos problemas de ingeniería y casi siempre se obtienen en forma directa mediante la experimentación. El medir los datos PTxy, es importante en el desarrollo de teorías de soluciones y los diseños de procesos de destilación son completamente dependientes de los datos experimentales y a pesar de la extensa bibliografía reportada de datos del ELV, es frecuente encontrar que para mezclas de algún fluido importante en particular, no se encuentran datos confiables o disponibles por lo que se tienen que medir.

3.1 CARACTERISTICAS DEL SISTEMA

La información que proporcionan algunas propiedades de las sustancias puras que forman una mezcla, es de gran utilidad para tener una idea inicial del comportamiento de dicho sistema, como es el caso de la relación de la presión de vapor. Si la presión de vapor de los componentes puros que forman una mezcla son muy cercanas, lo más probable es que dicho sistema presente azeotropía, y si la presión de vapor de los dos componentes es igual entre sí, a una temperatura dada, (punto Bancroft) la azeotropía es inevitable en la mezcla que formen esos componentes en alguna temperatura, como se indica en el capítulo 1 sección 1.10.

Las sustancias empleadas en el presente trabajo para formar sistemas binarios fueron: butanonitrilo y propanonitrilo mezclados independientemente con hexano, heptano y octano. La presión de

vapor de los componentes que forman una mezcla dan una idea del comportamiento de este sistema respecto de la presencia de azeotropía; para lo cual se prepararon gráficas de las curvas de presión de vapor de los componentes puros para butanonitrilo y alcanos y propanonitrilo y alcanos como se muestran en la figura 3.1 y 3.2, respectivamente.

En estas gráficas se utiliza la escala de Cox, $\log P$ vs $1/(t+230)$, reportada por Nutting and Horsley 1947, con el fin de que los datos sean lineales. Los valores de presión de vapor para hacer estas gráficas se obtuvieron de la literatura, para butanonitrilo y propanonitrilo de García (1992) y para hexano, heptano y octano de Ambrose and Walton (1989).

De las gráficas se observa que las curvas de presión de vapor del nitrilo y las curvas correspondientes a los alcanos son muy cercanas entre sí, esto indica que los sistemas binarios formados por el nitrilo con cada uno de los alcanos podrían presentar azeotropía.

La observación anterior se basa en mediciones de las curvas críticas gas-líquido de los sistemas butanonitrilo + alcanos (Eliosa et al., 1990) y propanonitrilo + alcanos (Trejo and Zepeda, 1989), debido a que presentan un mínimo en temperatura, que es una condición termodinámica para que formen azeotropía en esta región, esto indica que la azeotropía que podrían presentar estos sistemas es absoluta, de acuerdo a la clasificación de Wichterle (figura 1.11a) del capítulo 1.

De la figura de presión de vapor de propanonitrilo y heptano (fig.3.2) se observa de manera muy particular que las curvas de presión de vapor de estos compuestos se superponen pero no forman un punto de Bancroft como el que se muestra en la figura 1.11d, que está señalado con la letra F.

También es importante conocer otras características de estos

sistemas como son: los diagramas de miscibilidad de las mezclas, ya que estos permitirán seleccionar las temperaturas de medición del ELV y que serán superiores a la Temperatura Crítica de Solubilidad Superior (TCSS).

En los trabajos de McLure et al., (1982), Eustaquio (1986), Eustaquio et al., (1991) y Cuevas (1990) se reportan valores de TCSS de los sistemas butanonitrilo + alcanos y propanonitrilo + alcanos. En la tabla IV.1 del apéndice IV, se reportan estos valores. Para valores superiores a la TCSS los sistemas son completamente miscibles. De acuerdo con estos valores y de algunas mediciones realizadas para estos sistemas que se encuentran reportadas en la literatura, además de las limitaciones de medición de los aparatos, se eligió que las temperaturas de medición para los sistemas estudiados en este trabajo fueran de 333.15 y 353.15 K.

Una vez que se eligieron las temperaturas de medición, es importante medir la presión de vapor de cada una de las sustancias a estas mismas temperaturas, no obstante que ya existen datos reportados en la literatura. Esto permite obtener juegos de datos experimentales para las mismas sustancias puras que formarán las mezclas a estudiar, lo cual es importante para las pruebas futuras de consistencia termodinámica de los datos. La medición se describió en la sección (2.4) del capítulo 2 y los datos obtenidos experimentalmente se reportan en la tabla IV.2; también en esta tabla se encuentran valores de la literatura para estas sustancias a las temperaturas mencionadas en donde se observa una buena concordancia.

3.2 METODO DE ANALISIS DE LAS FASES

Existen diferentes técnicas de análisis basadas en la variación de alguna propiedad fisicoquímica con la composición de los componentes para determinar el valor de esta última variable

de las fases en equilibrio; algunas de ellas son: índice de refracción, densidad, viscosidad, tensión superficial, etc., etc. En éste trabajo las técnicas que se utilizaron son: índice de refracción, densidad y la técnica de cromatografía gas-líquido. Los resultados, ventajas y desventajas de cada una de las técnicas utilizadas se muestran en el apéndice V.

3.3 DATOS EXPERIMENTALES

Los sistemas binarios del tipo n-alcanonitrilo + n-alcano presentan características especiales en su comportamiento termodinámico, tales como miscibilidad parcial líquido-líquido, homoazeotropía y heteroazeotropía, por lo que es importante ampliar su estudio por medio de mediciones del equilibrio líquido-vapor.

El estudio del ELV de los sistemas binarios (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano, + $(1-x_1)$ heptano, + $(1-x_1)$ octano y (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano, + $(1-x_1)$ heptano, + $(1-x_1)$ octano se llevó a cabo en condiciones isotérmicas a 333.15 y 353.15 K, con el procedimiento descrito en la sección 2.3 del capítulo 2. Se obtuvieron valores de las variables P_{xy} , que de acuerdo con la regla de las fases, sobredefinen el estado termodinámico de dichos sistemas debido a que sólo son necesarios dos grados de libertad para definir el equilibrio de un sistema binario, sin embargo, es importante determinar todas las variables seleccionadas ya que ayudarán a definir la consistencia de los datos como se mostrará en la sección 3.5.

SISTEMA: (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ ALCANO

En la determinación del ELV de los sistemas formados por (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano y (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ octano se utilizó el método de densidad vs. composición para la

determinación de la composición de las fases en equilibrio y para (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ heptano, el método de análisis cromatográfico. La razón para utilizar uno u otro método se reporta en el apéndice V, al igual que las curvas de calibración para cada sistema. El sistema (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano sólo se midió a la temperatura de 353.15 K, ya que a 333.15 K se encuentran datos reportados (Hernández, 1985).

Los valores obtenidos experimentalmente de P_{xy} para el sistema (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano a 353.15 K se reportan en la tabla VI.1 del apéndice VI y graficados se muestran en la figura 3.3, en donde la fase líquida se representa por los círculos abiertos y la fase vapor por los triángulos; esta misma nomenclatura será utilizada para los diagramas subsecuentes del ELV. Para el sistema (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ heptano los datos del ELV, a 333.15 y 353.15 K, se reportan en las tablas VI.2 y VI.3, el diagrama correspondiente se muestra en la figura 3.7. Para el sistema (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ octano, a las mismas temperaturas, los datos se muestran en las tablas VI.4 y VI.5 y en la figura 3.11.

De los diagramas del ELV se observa que los sistemas formados por (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ alcano presentan desviaciones positivas de la idealidad y forman azeótropos homogéneos de temperatura de ebullición mínima (azeotropía positiva), cuya composición es muy difícil de determinar experimentalmente, por lo cual se realizaron varias mediciones muy próximas a este punto. En el capítulo 4 se calcula el valor exacto del azeótropo.

A partir de los datos experimentales, se obtienen los coeficientes de actividad (γ_1) por medio de la ecuación (1.59) donde el coeficiente de fugacidad del componente i en la fase vapor $\hat{\phi}_i$, se calcula con la expansión del virial truncada en el segundo término (ecuación 1.65). Los valores de los coeficientes viriales se calculan con la ecuación de Tsonopoulos y se presentan en la tabla VII.2 del apéndice VII. Con los valores de los

coeficientes de actividad experimentales se calculan los valores de la energía libre de Gibbs de exceso experimental (G^E/RT) por medio de la ecuación (1.54). Los valores de los coeficientes de actividad y de la energía libre de Gibbs de exceso determinados a partir de los datos experimentales se reportan en las tablas VI.12 - VI.16 para los sistemas (x_1) butanonitrilo + ($1-x_1$) hexano, + ($1-x_1$) heptano, + ($1-x_1$) octano a las temperaturas mencionadas para cada uno. En las figuras 3.5 y 3.6 se muestran las gráficas del logaritmo natural de los coeficientes de actividad para cada componente ($\ln \gamma_1$) y de la energía libre de Gibbs de exceso (G^E/RT), respectivamente, para el sistema (x_1) butanonitrilo + ($1-x_1$) hexano; en las figuras 3.9 y 3.10 para el sistema (x_1) butanonitrilo + ($1-x_1$) heptano para las dos isoterms en que se midieron; y en las figuras , 3.13 y 3.14 para (x_1) butanonitrilo + ($1-x_1$) octano, a las temperaturas correspondientes. También en las tablas VI.12 - VI.16, se reportan los valores de ($\ln \gamma_1$), $\log(\gamma_1/\gamma_2)$ y G^E/RTx_1x_2 , para los sistemas mencionados.

SISTEMA: PROPANONITRILLO + ALCANO

En los sistemas con propanonitrilo se utilizaron los tres métodos de análisis arriba mencionados para la determinación de la composición de las fases en equilibrio. Para el sistema (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) hexano se utilizó la técnica de densidad, para (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) heptano, el método cromatográfico y para (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) octano, el de índice de refracción. Las curvas de calibración para cada sistema se encuentran en el apéndice V.

Para estos sistemas también se determina el ELV a 333.15 y 353.15 K. Los datos obtenidos de Pxy se reportan en las tablas VI.6 y VI.7 para el sistema (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) hexano. Este sistema no se logró medir en todo el intervalo de composición a 353.15 K, debido a que la presión de equilibrio de este sistema es mayor que el intervalo de medición que tiene el manómetro de

mercurio utilizado para su determinación; por lo que el intervalo que no se midió fue extrapolado de la manera como se mencionará más adelante en la sección 3.5. Para los sistemas: (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ heptano y para (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ octano se reportan los valores del ELV en las tablas VI.8, VI.9, VI.10, VI.11 y en las figuras 3.15, 3.19 y 3.23 se muestran las gráficas del ELV para cada sistema a las temperaturas mencionadas.

De los diagramas del ELV, también se observa que estos sistemas forman azeótropos positivos y el valor de la composición de estos azeótropos se calcula en la sección 4.1 del capítulo 4, por medio de dos técnicas diferentes.

De los datos experimentales se obtienen los coeficientes de actividad para cada componente y a partir de éstos la energía libre de Gibbs de exceso para cada una de las composiciones que se midieron experimentalmente. Estos valores se muestran en las tablas VI.17 - VI.22 para cada uno de los sistemas a las dos temperaturas correspondientes. En estas tablas también se reportan valores de $(\ln \gamma_1)$, $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ y $G^E/RT x_1 x_2$ para estos sistemas. Los diagramas de $\ln \gamma_1$ y de G^E vs x_1 se muestran en las figuras 3.17, 3.18, 3.21, 3.22, 3.25 y 3.26 para cada uno de los sistemas a las temperaturas de 333.15 y 353.15 K.

3.4 PRUEBAS DE CONSISTENCIA

Existen diferentes pruebas para determinar la consistencia de los datos, una de ellas es la prueba diferencial (capítulo 1, sección 1.9), para lo cual se preparan gráficas de $\ln \gamma_1$ vs x_1 tanto de los datos experimentales representados en las figuras por los ciclos abiertos, como de los valores calculados como se describe en el capítulo 1, sección 1.9 representados por la línea continua; de estas gráficas se observa si algún punto experimental se aleja mucho de los demás puntos experimentales y también con

respecto a los valores calculados, entonces con la ecuación de Gibbs-Duhem se detecta el error entonces estos valores no se consideran correctos y no se toman en cuenta para las demás pruebas. Así ya no es necesario aplicar la prueba diferencial, porque además de que el cálculo del valor de las pendientes con buena precisión es difícil.

En las figuras 3.5, 3.9, 3.10, 3.13, 3.14, 3.17, 3.18, 3.21, 3.22, 3.25 y 3.26 se muestran las gráficas de $\ln \gamma_1$ vs x_1 de los valores experimentales, para cada uno de los sistemas nitrilo + alcano a las dos temperaturas correspondientes. En estas gráficas se observa que todos los puntos experimentales que se reportan son consistentes tanto con los experimentales como con los calculados.

Otra prueba que se utiliza en los datos del ELV para mostrar que son consistentes, es la prueba de áreas, que también se discutió en el capítulo 1, sección 1.9. Esta prueba consiste en preparar gráficas de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ vs x_1 de los valores experimentales, como se muestra esquemáticamente en la figura 1.5. Para los sistemas estudiados se muestran los datos de este trabajo en las figuras 3.4, 3.8, 3.12, 3.16, 3.20 y 3.24, para cada temperatura, y se reportan en las tablas VI.12 - VI.22 para todos los sistemas.

Con los datos de $\log (\gamma_1/\gamma_2)$ vs x_1 se lleva a cabo un ajuste polinomial de acuerdo al metodo propuesto por Herington (1968), el punto en el origen se determina por medio del método de Newton-Rhapson; posteriormente se calcula el valor del área superior e inferior y por medio de la ecuación (1.71) que es precisamente el valor entre las áreas, saber si estas cumplen el criterio de confiabilidad, que para sistemas moderadamente no ideales, no debe de ser mayor del 2 %. En la tabla VIII.1 se reportan los valores del por ciento de áreas para cada sistema y se puede ver de los resultados, que solamente el sistema butanonitrilo + hexano, excede el valor del 2 % reportado. Si se considera que este valor es para sistemas moderadamente no

ideales, entonces, para este sistema que presenta desviaciones positivas de la idealidad al igual que los demás que se estudiaron en el presente trabajo, se puede decir que los sistemas son consistentes de acuerdo a esta prueba.

3.5 DATOS OBTENIDOS CON EL METODO DE BARKER

En el capítulo 1 se dijo que la prueba más confiable para establecer la consistencia termodinámica es la comparación de la fase vapor experimental con la calculada. El método de Barker es un método indirecto que permite calcular, a partir de datos experimentales PT_x , la composición de la fase vapor utilizando la ecuación de Gibbs-Duhem con el procedimiento descrito en la sección 1.9 del capítulo 1. Cuando se utiliza el método de Barker para llevar a cabo algunos cálculos, se requieren valores de algunas de las propiedades de los componentes puros como son, temperatura crítica (T_c), presión crítica (P_c), radio medio de giro (RD), momento dipolar (DMU), factor de compresibilidad (Z_c), factor acéntrico (ω) y volumen crítico (V_c), las cuales se reportan en la tabla VII.1 del apéndice VII.

El número de parámetros de la expansión de Relich-Kister (ecuación 1.76) utilizados en el método de Barker dan una indicación de la complejidad de la mezcla, si el número de parámetros es 4 o más, la mezcla es clasificada como compleja y si es de un parámetro se clasifica como una solución simple. En los sistemas estudiados aquí, los parámetros utilizados fueron tres para la mayoría de los sistemas, esto indica que la diferencia en el tamaño de las moléculas de los dos componentes da la desviación de la idealidad de los sistemas. A excepción del sistema (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) hexano a 353.15 K, ya que el sistema no se pudo medir experimentalmente en todo el intervalo de composición se requirió de cuatro parámetros para poder aplicar el método. Una vez que se obtuvo el valor de los parámetros para este sistema, se realizaron los cálculos para determinar la región que no se midió

y que es donde se observa el azeótropo. El cálculo se lleva a cabo proporcionando los valores de las composiciones de la fase líquida en el intervalo deseado y se obtienen los valores de la composición de la fase vapor y de la presión. Con el método de Barker se obtienen también valores de los γ_1 y de G^E , los cuales no se reportan en este trabajo en tablas porque es un gran cantidad de ellos; sin embargo, en las gráficas donde se muestran los resultados experimentales de cada propiedad y de cada sistema, los valores calculados se representan por medio de líneas continuas y se puede observar que los valores calculados concuerdan muy bien con los valores experimentales. Con base en esto se puede afirmar que el método de Barker da una buena representación de los valores experimentales. En la tablas que aparecen en el apéndice IX, se reportan los valores de las constantes que se obtuvieron al utilizar el método de Barker de acuerdo a la ecuación (1.76), con las cuales se pueden obtener los valores de los coeficientes de actividad y de la energía de exceso de Gibbs.

Los valores de presión y de la composición de la fase vapor (y) calculados con el método de Barker, se reportan en las tablas VI.1 - VI.5 para los sistemas formados por (x_1) butanonitrilo + ($1-x_1$) alcanos y en las tablas VI.6 - VI.11 para (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) + alcanos, a las temperaturas de medición. Además, en estas tablas también se reportan las presiones residuales entre el valor experimental y el valor calculado ($P_{exp} - P_{cal}$), así como también las diferencias entre los valores experimentales y calculados de la composición de la fase vapor ($y_{exp} - y_{cal}$). De estos valores se obtiene una desviación estandar en presión y en la composición de la fase vapor, cuyos valores se reportan en la tabla VIII.1. En esta tabla se muestra que las desviaciones estandar para la presión son pequeñas, con valores entre 0.41 kPa como valor mínimo para el sistema (x_1) butanonitrilo + ($1-x_1$) octano, a 333.15 K, y 1.30 kPa para el sistema (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) hexano, a 353.15 K, que es en donde se tiene la mayor desviación. Esto muestra que los valores

calculados concuerdan adecuadamente con los valores experimentales.

Debido a que la prueba más confiable para establecer la consistencia termodinámica es la comparación de la fase vapor experimental con la calculada. De las tablas VI.1 - VI.11 se observa que las diferencias entre ellas para cada punto es pequeña; en la tabla VIII.1 se reportan las desviaciones estandar de la fase vapor para cada sistema, de las cuales se puede ver que son menores de 0.01, lo que indica que los datos experimentales son consistentes, de acuerdo al criterio propuesto por Fredenslund. Esto concuerda con la prueba de consistencia integral de la sección 3.5. En las figuras 3.27 y 3.28 se muestra las gráficas de Δy vs x_1 para los sistemas butanonitrilo + alcanos y propanonitrilo + alcanos, respectivamente, y también se observa que las diferencias entre la composición de la fase vapor experimental y calculada es pequeña.

3.6 RESUMEN DE DATOS IMPORTANTES

De las mediciones obtenidas del ELV de los sistemas (x_1) n-alcanonitrilo + $(1-x_1)$ n-alcano, se observa que todos los sistemas presentan desviaciones positivas de la idealidad y forman azeótropos homogéneos de temperatura de ebullición mínima (azeotropía positiva), como la que se muestra en la figura 1.3a - 1.3c del capítulo 1; de acuerdo con el análisis de la presión de vapor, esto se esperaba por la cercanía de las presiones de vapor del nitrilo con las del alcano.

Para el sistema (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ heptano se muestra en la figura 3.2 que las presiones de vapor de los puros se superponen pero no se cruzan, por lo tanto, no tienen punto de Bancroft. Los resultados de la literatura (Trejo and Zepeda, 1989) muestran que la región crítica líquido-gas la azeotropía persiste hasta la región crítica.

De los resultados obtenidos se observa que si la presión de vapor del componente 1 [alcanonitrilo (PV₁)] es mayor que la del componente 2 [alcano (PV₂)], la composición del azeótropo será mayor de 0.5, si $PV_1 \cong PV_2 \rightarrow x_{a_z} = 0.5$ y si $PV_1 < PV_2 \rightarrow x_{a_z} < 0.5$. Entonces antes de realizar las mediciones se puede tener una idea aproximada de donde va a aparecer el azeótropo. Por todo lo anterior, las presiones de vapor son una guía muy importante en la determinación del ELV que cuando no se cuenta con valores reportados de aquellas se tienen que medir experimentalmente antes de iniciar la determinación de las mezclas. Estas observaciones se realizaron a partir del estudio en este trabajo; sin embargo, al analizar diferentes tipos de sustancias como las que se reportan en el libro de Ohe (), esto se cumple generalmente.

De los resultados obtenidos en el estudio del ELV de estos sistemas, se observa que el punto azeotrópico se desplaza de composiciones pequeñas del nitrilo hacia composiciones más altas, con el cambio del alcano; por ejemplo a la temperatura de 333.15, los sistemas (x₁) butanonitrilo + (1-x₁) alcano, la composición varía de 0.098 con hexano, a 0.274 con heptano y a 0.594 con octano. Para los sistemas (x₁) propanonitrilo + (1-x₁) alcano a la misma temperatura, varía de 0.248 con hexano, a 0.514 con heptano y a 0.753 con octano. También se observa que el punto azeotrópico se desplaza más hacia el nitrilo para los sistemas formados con propanonitrilo que para butanonitrilo, y que la variación de la composición del punto azeotrópico con el cambio de una temperatura a otra para un mismo sistema es mínima, como se muestra en la tabla X.1 del apéndice X.

Además, de los resultados se obtiene que los valores máximos en la energía de exceso de Gibbs experimentales son mayores de 1000 J/mol, a la composición de alrededor de 0.5, lo que muestra que estos sistemas presentan grandes desviaciones de la idealidad, y por eso la formación de azeótropos. Las gráficas de la energía de exceso son simétricas, esto indica que las interacciones moleculares de los componentes puros contribuyen en la misma

proporción en la mezcla. En la tabla VIII.1 del apéndice VIII, se dan los valores máximos de las energías de exceso de Gibbs en la composición de la fase líquida correspondiente para cada sistema, a las temperaturas correspondientes.

Se ha mostrado que todos los datos presentados son consistentes termodinámicamente porque presentan valores pequeños del por ciento de área de acuerdo con la prueba integral, además la desviación estandar para y es pequeña lo que también indica que los datos son consistentes termodinámicamente ya que la comparación de la fase vapor es la prueba más confiable. En la tabla VIII.1 se muestran resumidos estos valores para todos los sistemas.

En la figura 3.29 se muestra la gráfica de G^E/RTx_1x_2 vs x_1 para los sistemas formados por (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ alcanos en donde se puede apreciar que las desviaciones de la idealidad son del mismo orden para todos los sistemas, con valores en el intervalo de 1 a 2.5 de G^E/RTx_1x_2 ; además, se puede apreciar que el aumento de temperatura a 353.15 K no provoca mayor cambio en la desviación de la idealidad que a la temperatura de 333.15 K. En la figura 3.30 se muestra la gráfica de G^E/RTx_1x_2 vs x_1 para el sistema (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ alcanos y también se observa que la variación de G^E/RTx_1x_2 se encuentra entre 1.5 y 2.5, o sea que la desviación de la idealidad para ambos sistemas es del mismo orden.

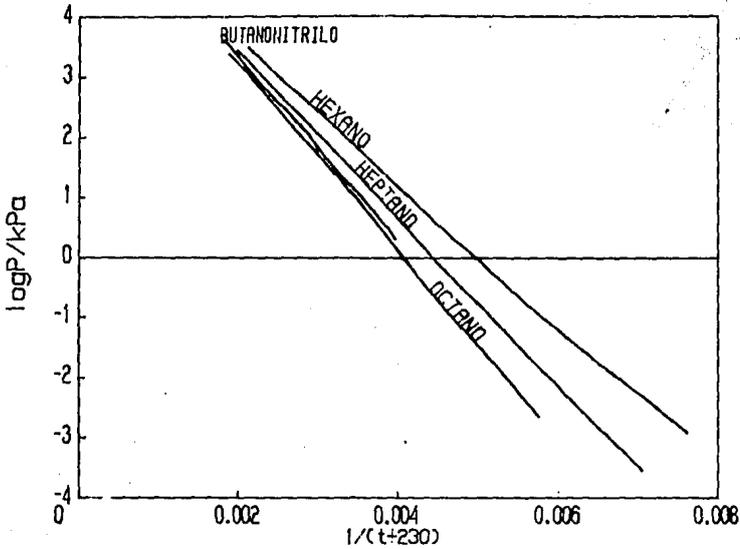


FIG. 3.1 CURVAS DE PRESION DE VAPOR EN LA ESCALA DE COX DE: BUTANONITRILLO, HEXANO, HEPTANO Y OCTANO.

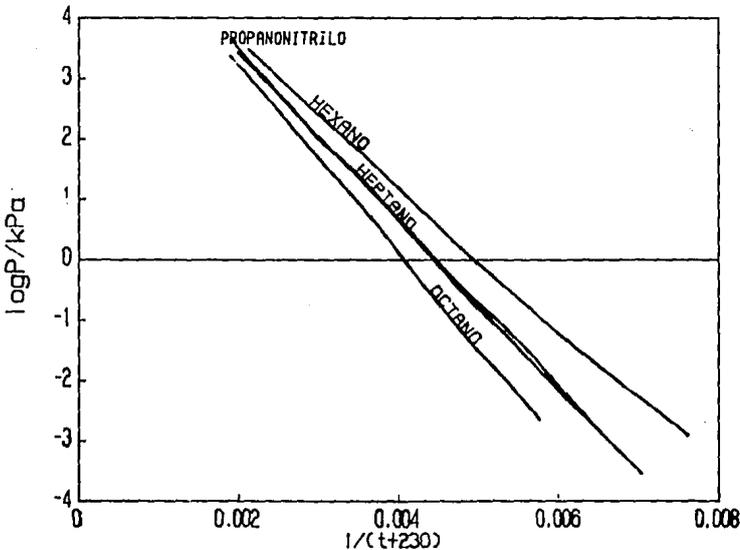


FIG. 3.2 CURVAS DE PRESION DE VAPOR EN LA ESCALA DE COX DE: PROPANONITRILLO, HEXANO, HEPTANO Y OCTANO.

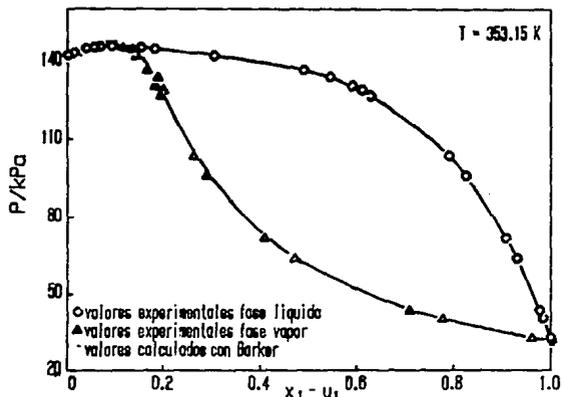


FIG. 3.3 DIAGRAMA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

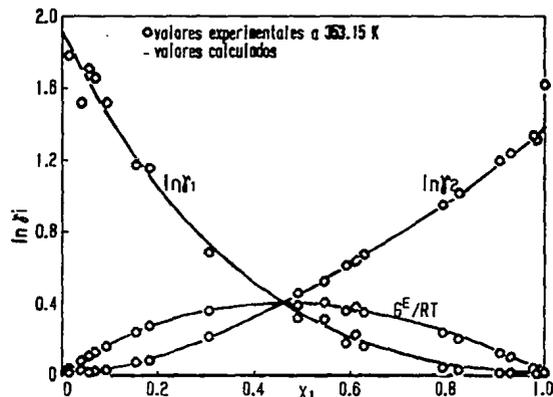


FIG. 3.5 GRÁFICA DE $\ln \bar{x}_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

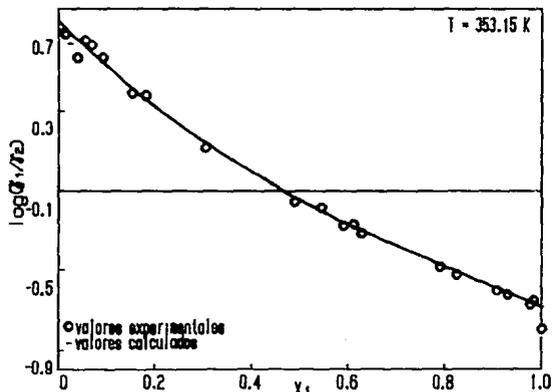


FIG. 3.4 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

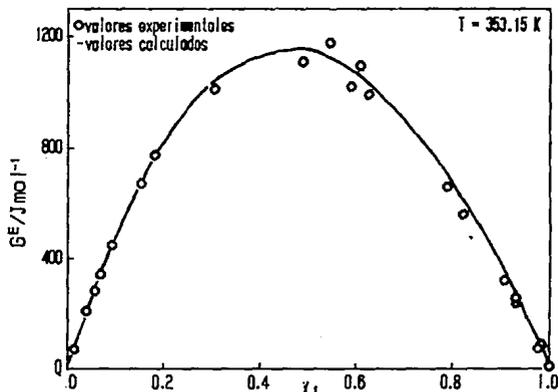


FIG. 3.6 ENERGÍA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

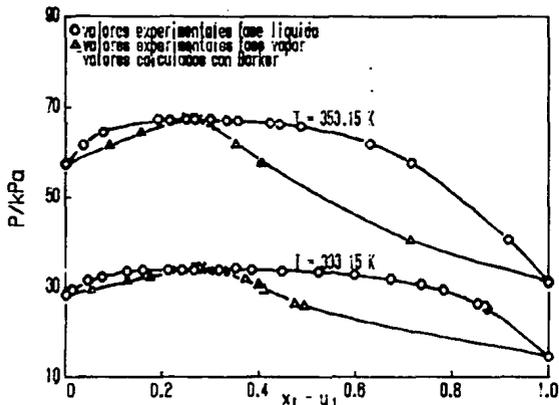


FIG. 3.7. DIAGRAMA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

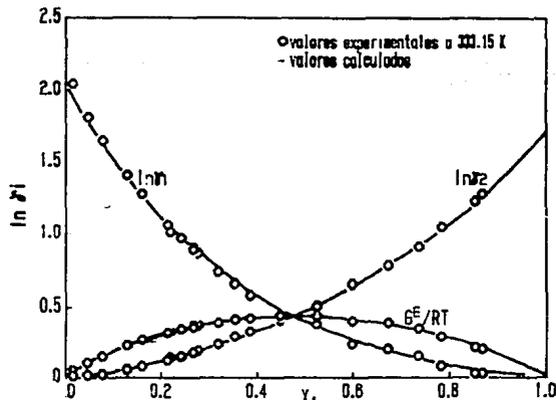


FIG. 3.9. GRÁFICA DE $\ln \gamma_1$ vs G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

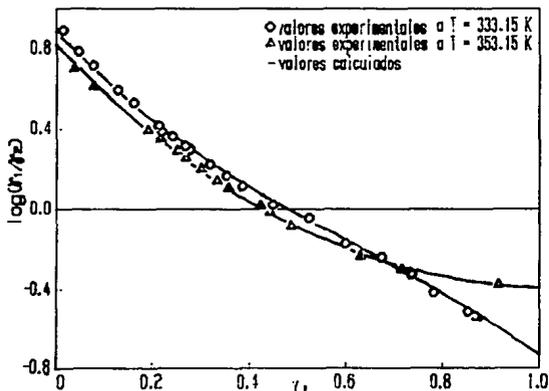


FIG. 3.8. PRUEBA DE ÁREAS DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

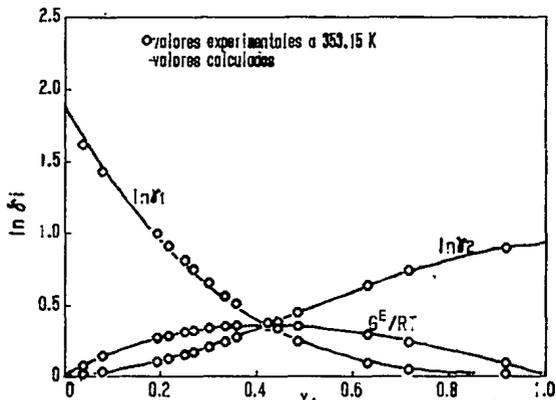


FIG. 3.10. GRÁFICA DE $\ln \gamma_1$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

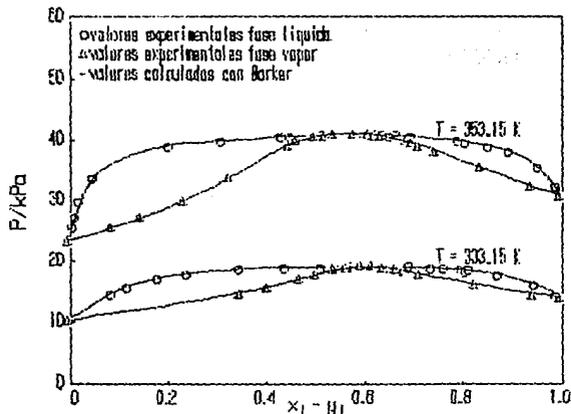


FIG. DIAGRAMA DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO.

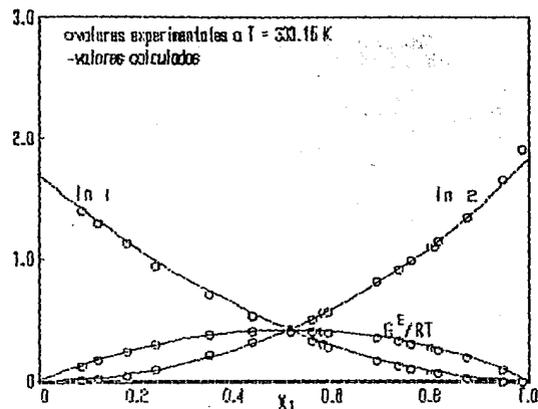


FIG. GRÁFICA DEL $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO.

16

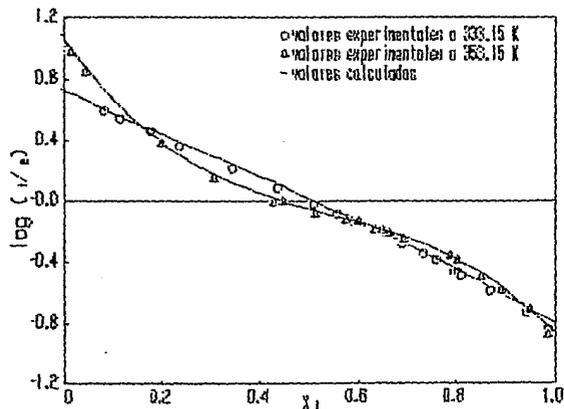


FIG. PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO.

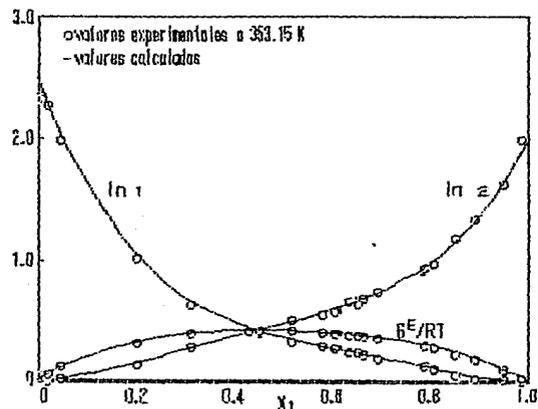


FIG. GRÁFICA DEL $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO.

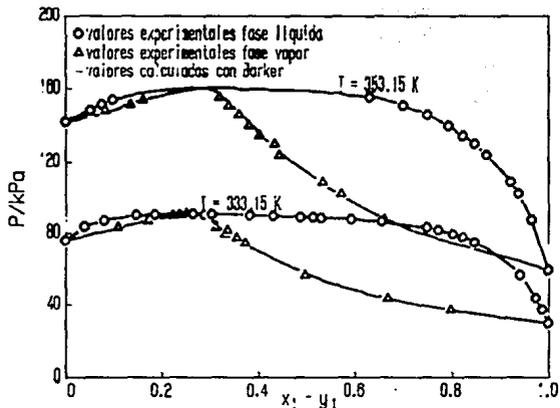


FIG. DIAGRAMA DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

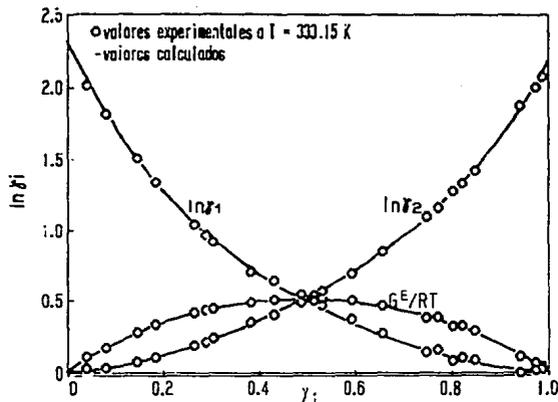


FIG. DIAGRAMA DE $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

56

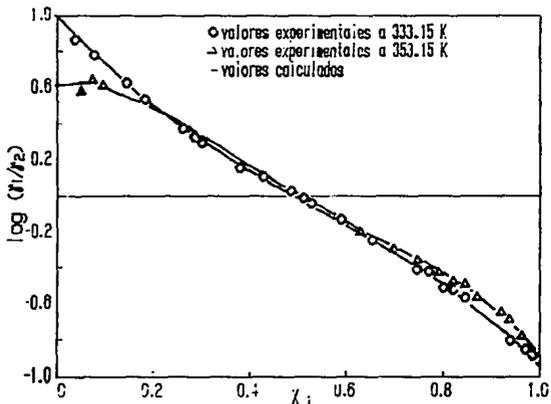


FIG. PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

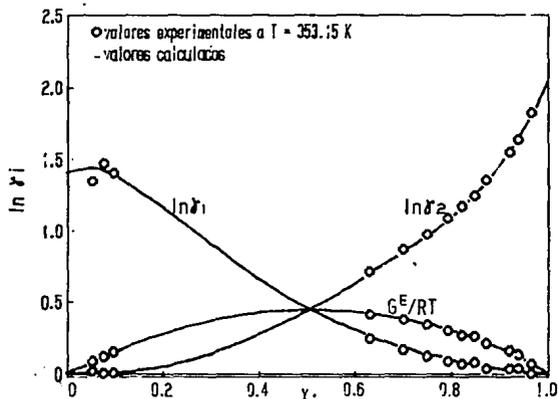


FIG. DIAGRAMA DE $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

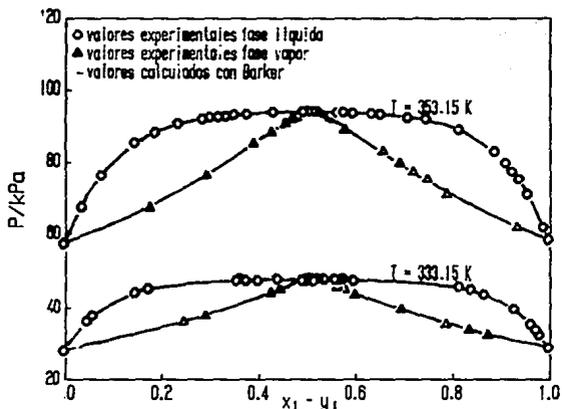


FIG. DIAGRAMA DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

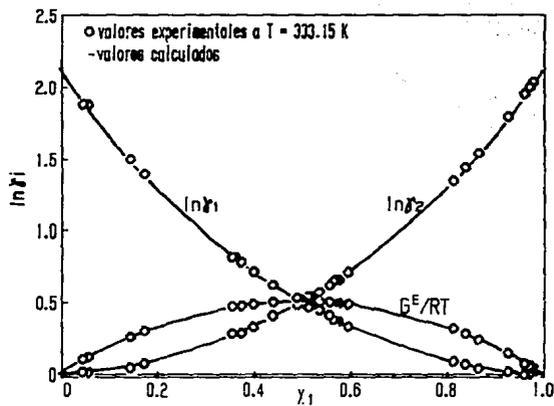


FIG. DIAGRAMA DE $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: 3.21 (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

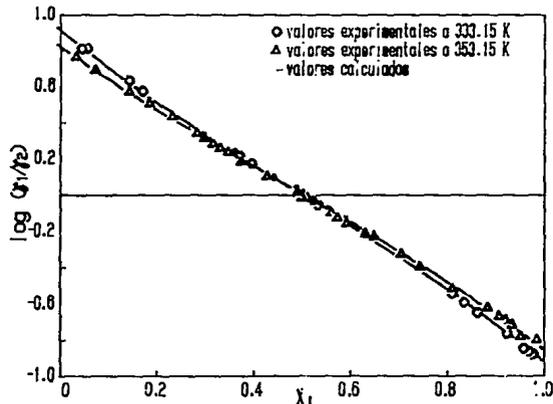


FIG. PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: 3.20 (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

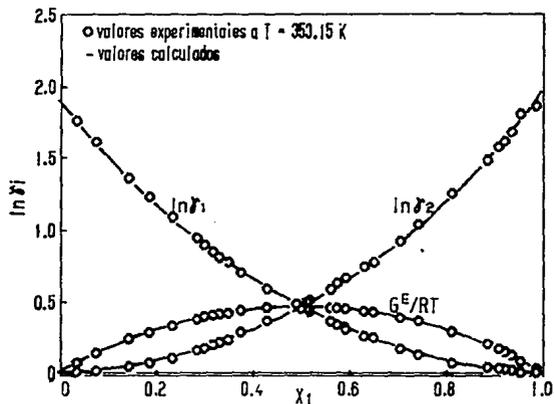


FIG. DIAGRAMA DE $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: 3.22 (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

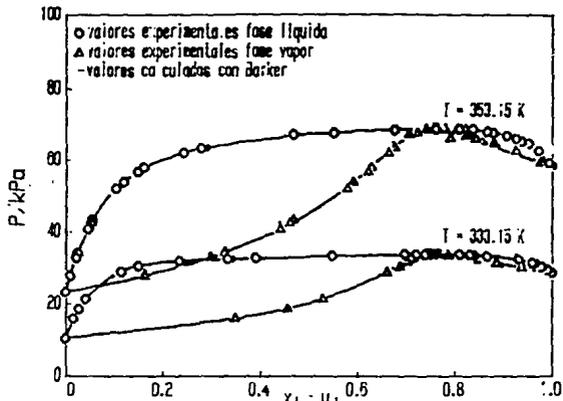


FIG. 3.23 DIAGRAMA DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO.

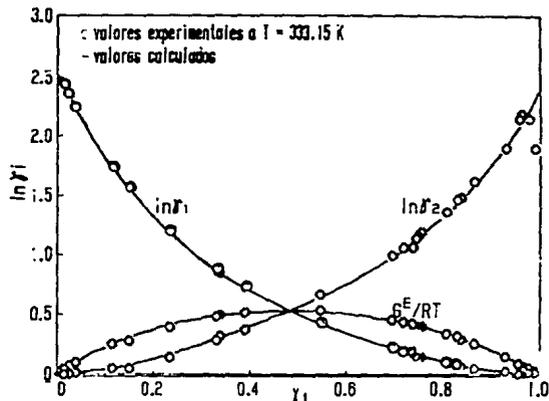


FIG. 3.25 DIAGRAMA DE $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO.

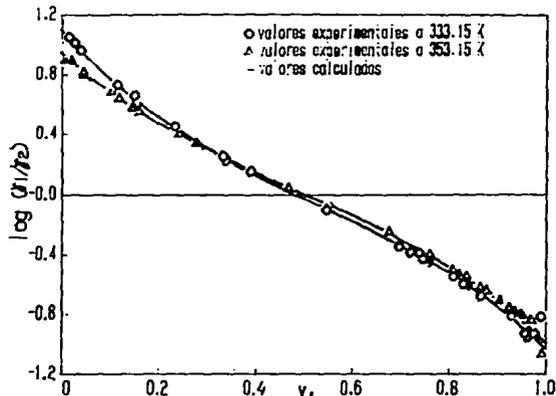


FIG. 3.24 PRUEBA DE AREAS DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO.

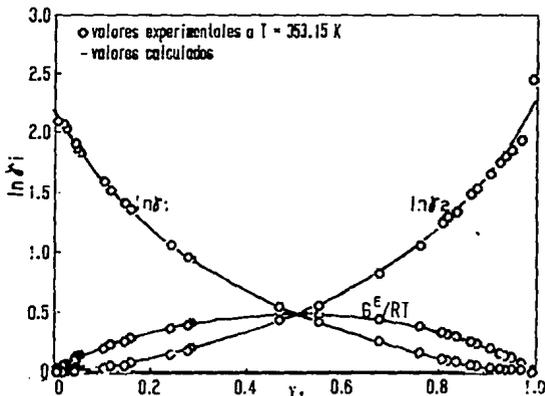
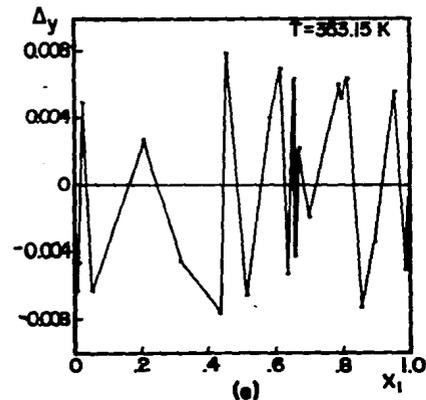
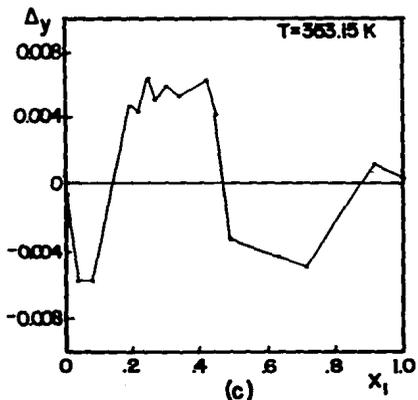
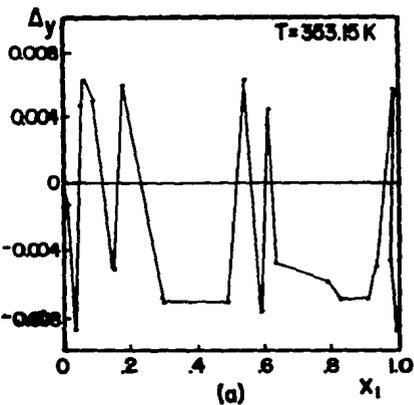
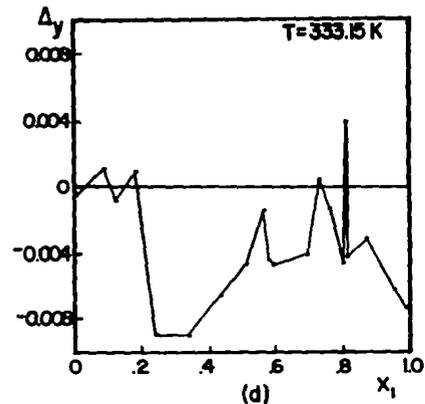
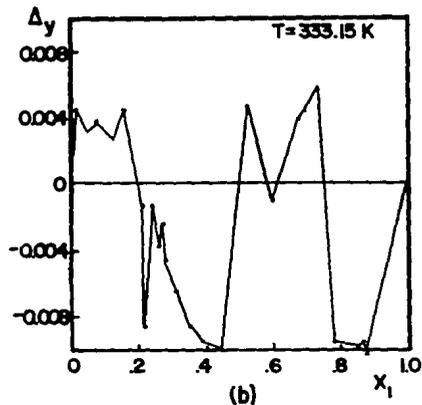


FIG. 3.26 DIAGRAMA DE $\ln \gamma_i$ Y G^E/RT DEL SISTEMA: (X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO.

FIGURA 3.27 DIAGRAMA Δy vs X_1 PARA LOS SISTEMAS

- (a) (X_1) BUTANONITRILLO + $(1-X_1)$ HEXANO
- (b) (X_1) BUTANONITRILLO + $(1-X_1)$ HEPTANO
- (c) (X_1) BUTANONITRILLO + $(1-X_1)$ HEPTANO
- (d) (X_1) BUTANONITRILLO + $(1-X_1)$ OCTANO
- (e) (X_1) BUTANONITRILLO + $(1-X_1)$ OCTANO



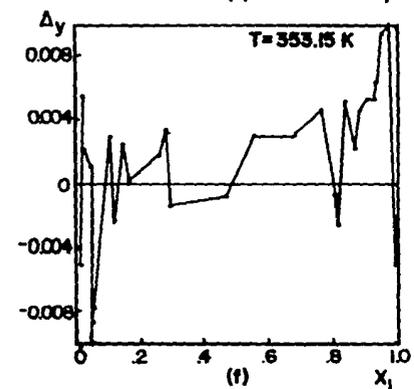
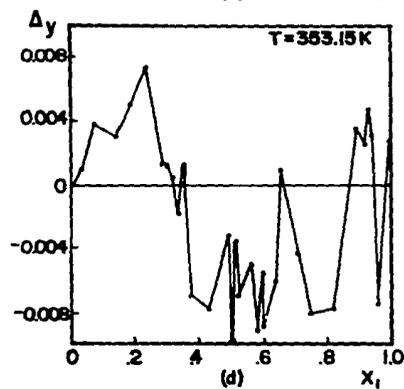
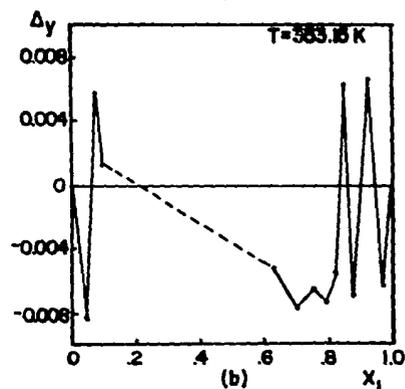
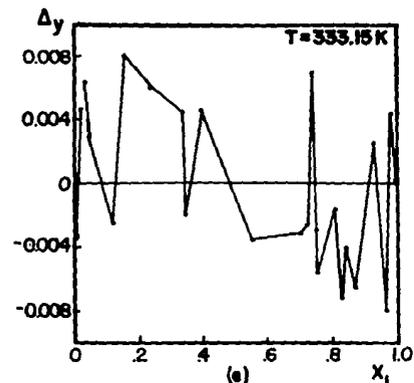
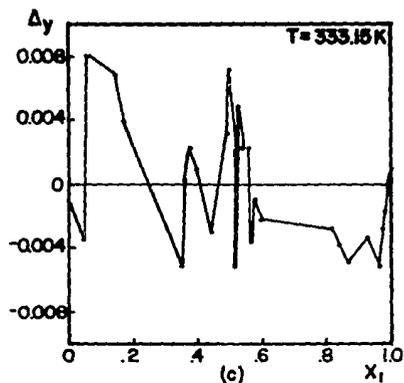
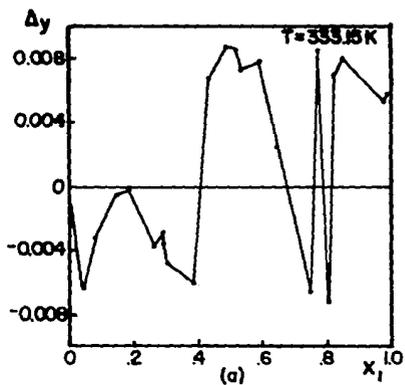


FIGURA 3.28 DIAGRAMAS Δy vs X_1 , PARA LOS SISTEMAS: (a), (b): (X_1) PROPANONITRILLO + $(1-X_1)$ HEXANO
(c), (d): (X_1) PROPANONITRILLO + $(1-X_1)$ OCTANO Y (e), (f): (X_1) PROPANONITRILLO + $(1-X_1)$ OCTANO.

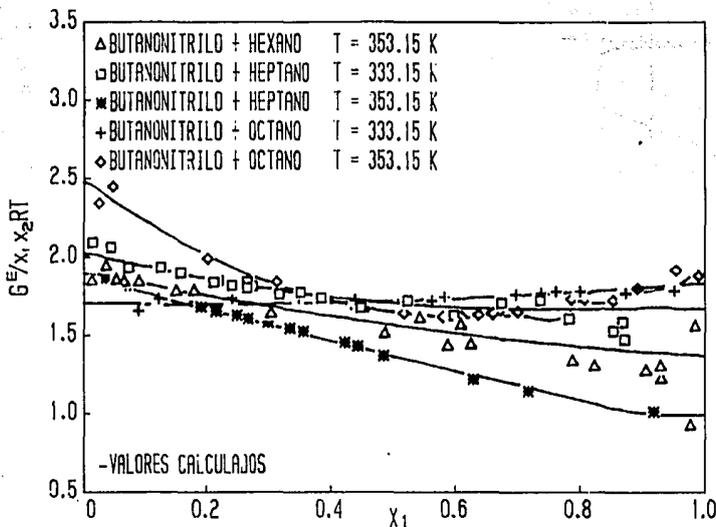


FIG. GRAFICA DE G^E/RTx_1x_2 vs x_1 , PARA LOS SISTEMAS:
3.29 (x_1) BUTANONITRILLO + $(1-x_1)$ ALCANOS.

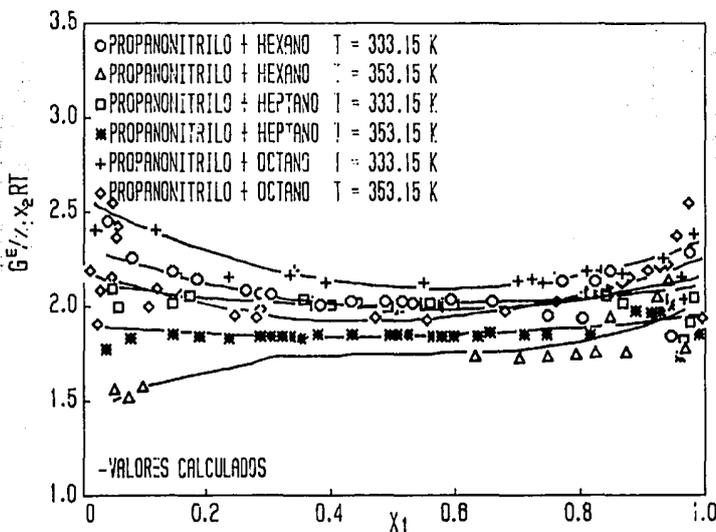


FIG. GRAFICA DE G^E/RTx_1x_2 vs x_1 , PARA LOS SISTEMAS:
3.30 (x_1) PROPANONITRILLO + $(1-x_1)$ ALCANOS.

CAPITULO 4

CALCULO DE PUNTOS AZEOTROPICOS Y PROPIEDADES TERMODINAMICAS A PARTIR DE DATOS EXPERIMENTALES DEL ELV

Del estudio de los sistemas formados por alcanonitrilo + n-alcano en trabajos previos de este laboratorio como son: equilibrio líquido-líquido (McLure et al., 1982; Eustaquio, 1986 ; Cuevas, 1990), curvas críticas líquido-gas (Trejo and Zepeda, 1989 ; Eliosa, et al., 1990) y en el presente trabajo del estudio del equilibrio líquido-vapor, se puede establecer que estos sistemas presentan diagramas de fases del tipo II (figura 1.8), de acuerdo con la clasificación de Scott y Van Konynenburg (1980). De manera particular se debe destacar que estos sistemas presentan además azeotropía positiva, desde la región de baja presión hasta la región crítica gas-líquido.

4.1 CALCULO DE PUNTOS AZEOTROPICOS

Para obtener el valor de la composición correspondiente al punto azeotrópico para los sistemas estudiados en este trabajo se utilizaron dos técnicas, una de ellas es gráfica y la otra es por medio de la ley de Gibbs-Konowalow.

La primera se realiza de la siguiente manera: el intervalo cercano donde aparece el azeótropo, en una gráfica y-x como las que se muestran en las figuras 4.1 - 4.6, se amplifica de tal forma que se observe donde los puntos experimentales cruzan la línea recta a 45° marcada en la gráfica. Este cruce es el

correspondiente al valor de la composición del azeótropo, ya que $x=y$. Esto se realizó para cada uno de los sistemas estudiados en este trabajo.

La segunda técnica utilizada es la siguiente: de las leyes de Gibbs-Konowalow se tiene que si la composición de la fase líquida es igual a la composición de la fase vapor ($x = y$), entonces la derivada parcial de P con respecto de x, y la derivada parcial de P con respecto de y son iguales a cero, y esto corresponde al punto azeotrópico (Rowlinson, 1982), esto es:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x} \right)_T = \left(\frac{\partial P}{\partial y} \right)_T = 0 \quad (4.1)$$

Con la finalidad de definir el procedimiento anterior, los datos experimentales P vs x se ajustaron a una ecuación polinomial en x para cada uno de los sistemas, a las diferentes temperaturas estudiadas, y a partir de ella se calculó la derivada de P con respecto de x, el valor de la composición cuando la derivada es igual a cero, es el correspondiente al del azeótropo. Los valores calculados con este método son iguales, dentro de una incertidumbre de ± 0.003 en fracción molar, a los que se obtienen por el método gráfico.

Los valores obtenidos para los puntos azeotrópicos se muestran en la tabla X.1 del apéndice X, en dicha tabla también se reportan valores de puntos azeotrópicos de literatura de los mismos sistemas, pero a diferentes temperaturas. De esta tabla se observa que el valor de la composición del punto azeotrópico de cada sistema no varía en gran proporción con respecto al cambio de temperatura y puede considerarse constante.

4.2 EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO HASTA LA REGION CRITICA

Del estudio del ELV en este trabajo, se observa que estos sistemas presentan azeotropía positiva a las temperaturas en que se midió (Tabla X.1); así mismo, de las curvas críticas líquido-gas previamente reportadas (Trejo and Zepeda, 1989; Eliosa et al., 1990), se observa que estos sistemas muestran una línea crítica continua, como la del inciso (e) de la figura 1.9, con la presencia de un mínimo en temperatura, que es indicativo de la formación de azeotropía en esta región. Así, junto con el hecho de que se cumplen otras condiciones termodinámicas (Eliosa et al., 1990), es altamente deseable, a partir de los resultados del ELV, desarrollar una metodología para predecir los puntos azeotrópicos desde la región de baja presión hasta la región crítica y así mostrar claramente que estos sistemas presentan azeotropía absoluta.

De los resultados mostrados en el capítulo III y de la sección 4.1 ya se hizo notar que la composición del punto azeotrópico no varía significativamente con el cambio de temperatura para los sistemas considerados en este trabajo. Por otra parte, es bien sabido que los azeótropos se comportan termodinámicamente como un componente puro, luego entonces, los datos PT de los azeótropos de una mezcla se pueden ajustar con una ecuación aplicable a curvas de presión de vapor de sustancias puras y una vez ajustados, con los valores de las constantes obtenidas de dicho ajuste será posible extrapolar hasta la región crítica la curva de los puntos azeotrópicos PT.

La extrapolación se lleva a cabo de la siguiente forma, como los valores que se reportan en la tabla X.1 corresponden a valores medidos a baja presión y además se dispone de pocos datos, fue necesario realizar inicialmente un ajuste con una ecuación aplicable a esta región, la ecuación utilizada fue la ecuación de

Antoine (ecuación 4.2), a partir de esta ecuación, se calcularon algunos valores hasta la temperatura de 403.15 K, a excepción de los sistemas (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano y (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ heptano, porque de estos sistemas se dispone de mayor número de puntos experimentales y no fue necesario hacer el calculo en esta región; sin embargo, se interpolan algunos valores para disponer de un mayor número de datos. Una vez que se cuenta con suficientes puntos en la región de baja presión se ajustan estos valores con la ecuación de Wagner (ecuación 4.3), Para evaluar esta ecuación, se requiere del valor de la temperatura crítica del componente que se esté evaluando, como en este caso el componente que se evalúa es una mezcla y no se conoce la composición del azeótropo en la región crítica, se utilizó el valor de temperatura mínima en la curva crítica gas-líquido.

$$\text{Log } P = A - \frac{B}{t + C} \quad (4.2)$$

$$\ln P_r = \frac{1}{T_r} \{A(1-T_r) + B(1-T_r)^{1.5} + C(1-T_r)^3 + D(1-T_r)^6\} \quad (4.3)$$

Con los parámetros de la ecuación de Wagner se extrapolan los valores hasta la región crítica, los cuales cumplen con las restricciones termodinámicas para datos de presión de vapor de sustancias puras (McGarry, 1983; Ambrose and Walton, 1989; García, 1992). En las figuras 4.7 - 4.12 se muestran las gráficas donde se representan las curvas de presión de vapor de los componentes puros por medio de líneas continuas, la línea de puntos críticos líquido-gas se representa por la línea discontinua, la curva de puntos azeotrópicos se representa por la línea de puntos y los valores experimentales en baja presión de los azeótropos están representados por los puntos más grandes.

De estas gráficas se observa como la línea azeotrópica llega hasta la región crítica en forma continua, lo cual indica que estos sistemas presentan azeotropía absoluta de acuerdo a la clasificación de Wichterle (1977). Como se muestra en la figura 1.11.a. Esto confirma lo que se había deducido a partir de la cercanía de las curvas de presión de vapor de los componentes puros (sección 3.1) y de la presencia del mínimo en temperatura de las curvas críticas, con lo cual ahora se tiene un estudio más completo de los diagramas de fases de los sistemas (x_1) butanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano, + heptano, + octano, y los sistemas (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano, + heptano, + octano.

4.3 CALCULO DE LA ENTALPIA DE EXCESO [H^E]

A partir de los datos del ELV, en particular la energía de exceso de Gibbs, se pueden determinar otras propiedades termodinámicas como son la entalpía de exceso, capacidad calorífica de exceso y entropía de exceso.

La derivada parcial de la energía de exceso de Gibbs con respecto a la temperatura, utilizando la ecuación 1.76, determina el valor de la entalpía de exceso como función de la temperatura a partir de la ecuación siguiente (Wilsak et al., 1986):

$$\frac{H^E}{RT^2} = - \left(\frac{\partial (G^E/RT)}{\partial T} \right)_p \quad (4.4)$$

Para obtener el valor de la entalpía de exceso como función de la temperatura se realiza el procedimiento que a continuación se describe: se hace un ajuste lineal de cada uno de los parámetros obtenidos de la expansión de Redlich-Kister para G^E (reportados en el apéndice IX) en función de la temperatura, tanto

de valores experimentales como de literatura; por ejemplo, el parámetro A se ajusta en función de la temperatura en forma lineal ($A = a_1 T + a_0$) y se obtienen los valores de a_1 y a_0 , de la misma forma se obtienen b_0 , b_1 , c_0 y c_1 . Los valores de estas constantes se reportan en la tabla XI.1 del apéndice XI, para cada uno de los sistemas, entoces, estos valores se substituyen en la ecuación (1.76), y finalmente la entalpía de exceso se calcula, para cada uno de los sistemas estudiados en este trabajo como función de composición y temperatura, a partir de la ecuación (XI.3); el desarrollo completo para obtener la expresión para la entalpía se muestra en el apéndice XI.

$$H^E = -2RT^2 x_1 x_2 \{ (a_1 - b_1 + c_1) + (2b_1 - 4c_1) x_1 + 4c_1 x_1^2 \} \quad (XI.3)$$

Debido a que la cantidad de resultados de $H^E(x, T)$ es grande, solamente se muestran los resultados para un sistema completo en representación de los demás, los datos se muestran en la tabla XI.2 y la gráfica correspondiente en la figura 4.13, para el sistema (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) heptano.

En la tabla XI.3 se dan valores de la entalpía de exceso en la fracción equimolar para todos los sistemas, a diferentes temperaturas, y se observa que los valores calculados en este trabajo concuerdan con los reportados en la literatura; solamente el sistema butanonitrilo + octano es el que muestra mayor diferencia y esto se debe principalmente a que no se cuenta con más información de G^E que la que se obtiene en el presente trabajo. Cabe mencionar que para este sistema se reportan valores del ELV a la temperatura de 363.15 K (Spelyng and Tassios, 1974), sin embargo, dichos valores no son buenos y no pasan la prueba de áreas de consistencia termodinámica, como consecuencia no se utilizaron para éste estudio.

4.4 CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO [C_p^E]

De la ecuación (XI.3) también se puede deducir otra propiedad importante como es la capacidad calorífica de exceso [ecuación (4.5)],

$$C_p^E = \left(\frac{\partial H^E}{\partial T} \right)_p \quad (4.5)$$

Al derivar la ecuación (XI.3) con respecto de la temperatura se obtiene que la capacidad calorífica de exceso, en función de la temperatura, está dada por la ecuación (XI.4).

$$C_p^E = -2RTx_1x_2\{(a_1 - b_1 + c_1) + (2b_1 - 4c_1)x_1 + 4c_1x_1^2\} \quad (XI.4)$$

Nuevamente, debido a la gran cantidad de datos derivados, no es posible reportar todos los resultados, sin embargo, se reportan los datos obtenidos para un sistema (Tabla XI.4), el cual para ser consistente, es el mismo que para la entalpía de exceso, (x_1) propanonitrilo + ($1-x_1$) heptano. En la figura 4.14 se muestra la gráfica de la capacidad calorífica de exceso para este sistema. En la tabla XI.3 se reportan los valores de C_p^E equimolar y se comparan con respecto algunos valores de literatura. Se puede ver, de la tabla XI.3, que el valor de la capacidad calorífica de exceso para el sistema propanonitrilo + heptano compara bien con el valor reportado en la literatura, pero en cambio para los otros sistemas, la diferencia entre los valores obtenidos en este trabajo y los de literatura tienen mayor diferencia, pero hay que tomar en cuenta que los valores calculados son a partir de una segunda derivada de los valores experimentales de G^E y esto implica un error mayor.

4.5 CALCULO DE LA ENTROPIA DE EXCESO $[S^E]$

La otra propiedad que se obtiene a partir de los datos del ELV es la entropía de exceso. La entropía se calcula con la derivada de la energía libre de exceso de Gibbs [ecuación (1.76)] con respecto de la temperatura [ecuación (4.6)],

$$S^E = - \left(\frac{\partial G^E}{\partial T} \right)_{P,x} \quad (4.6)$$

y otra forma más directa es por medio de la ecuación (1.12c) que es

$$S^E = \frac{H^E - G^E}{T} \quad (4.7)$$

La ecuación (4.6) proporciona el valor de la entropía como función de la temperatura y la composición en tanto que la ecuación (4.7) sólo para un valor específico de temperatura y composición, pero para una composición dada ambas proporcionan el mismo resultado a temperatura constante. El desarrollo de la derivada se muestra en el apéndice XI. Los valores de la S^E y de TS^E se reportan en la tabla XI.2 para el sistema propanonitrilo + heptano a la temperatura de 333.15 K y en la figura 4.15 se muestra la gráfica de S^E y de TS^E . En la tabla XI.3 se reportan los valores a la fracción equimolar para todos los sistemas, y se observa que no existe buena concordancia con datos de la literatura.

4.6 CREACION DE ORDEN

El estudio de sistemas del tipo polar + no-polar es muy

importante debido a que presentan grandes desviaciones de la idealidad obteniendo con ello valores grandes de la energía de exceso de Gibbs y de la entalpía de exceso como se muestra en las tablas VIII.1 y XI.3, los valores de estas propiedades son mayores de 1000 Jmol^{-1} , lo cual hace interesante a estos sistemas porque se pueden investigar los efectos relacionados con la estructura y forma molecular en las propiedades termodinámicas (Eustaquio, 1992).

De los resultados obtenidos de la tabla XI.3 se observa que tanto los sistemas formados por propanonitrilo y butanonitrilo mezclados independientemente con los alcanos hexano, heptano y octano, al aumentar la temperatura los valores de H^E y C_P^E también aumentan y son positivos en todo el intervalo de composición (figuras 4.15-4.26), por lo que de acuerdo con Patterson hay creación de orden en estos sistemas. Cuando se comparan los valores a la misma temperatura con el cambio del alcano, el valor tanto de H^E como de C_P^E para los sistemas con propanonitrilo, es mas grande para hexano y disminuye con octano pero aun es menor con heptano, en cambio con butanonitrilo los valores de H^E y C_P^E disminuyen al aumentar el tamaño del alcano. Aunque como ya se mencionó los valores con octano es posible que no se tenga una buena representación de los datos debido a la falta de información en otras temperaturas para este sistema.

Los valores de energía de exceso de Gibbs se pueden utilizar para calcular el factor de estructura, sin embargo en este caso no se obtiene debido a que como ya se observó de los resultados estos sistemas no presentan forma W en C_P^E para lo cual es importante calcular el S_{cc} .

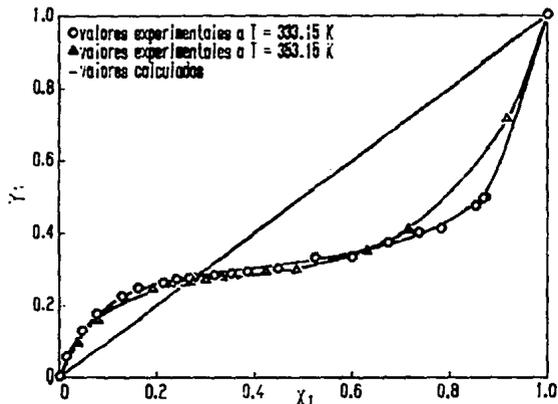


FIG. 4.2. DIAGRAMA $X_1 - Y_1$ DEL SISTEMA.
 (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEPTANO.

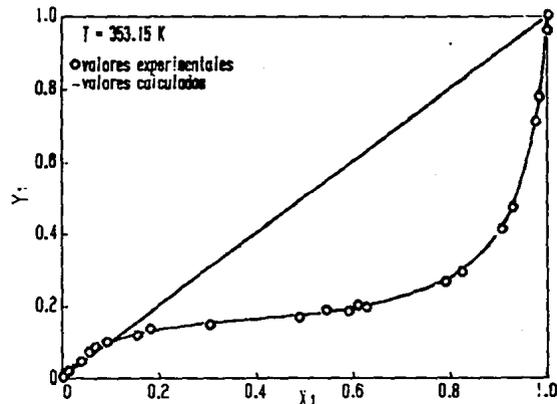


FIG. 4.3. DIAGRAMA $X_1 - Y_1$ DEL SISTEMA.
 (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) HEXANO.

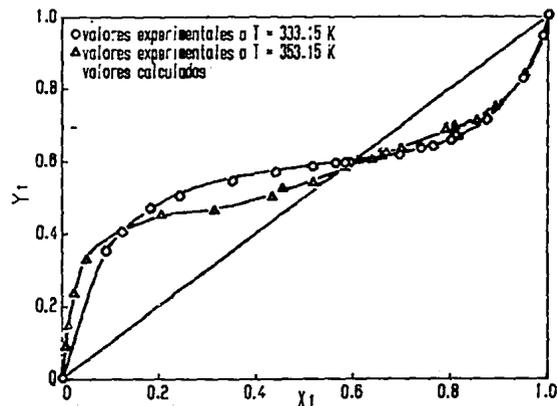


FIG. 4.3. DIAGRAMA $X_1 - Y_1$ DEL SISTEMA.
 (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO.

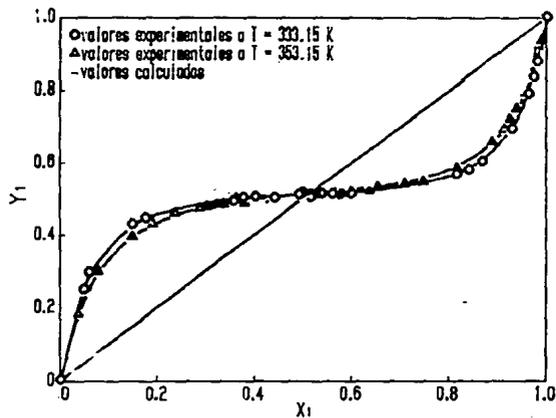


FIG. DIAGRAMA X_1 - Y_1 DEL SISTEMA:
4.5 (X) PROPANITRILLO + (1-X) HEPTANO.

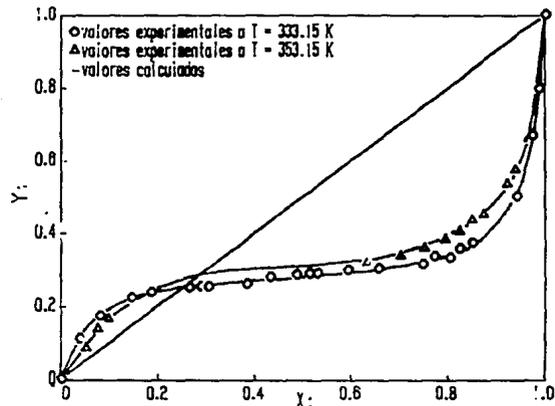


FIG. DIAGRAMA X_1 - Y_1 DEL SISTEMA:
4.4 (X) PROPANITRILLO + (1-X) HEXANO.

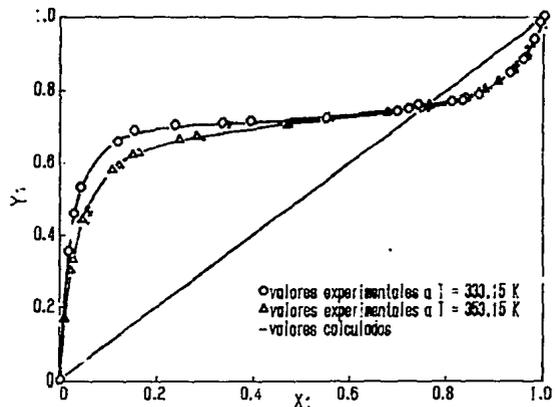


FIG. DIAGRAMA X_1 - Y_1 DEL SISTEMA:
4.6 (X) PROPANITRILLO + (1-X) OCTANO.

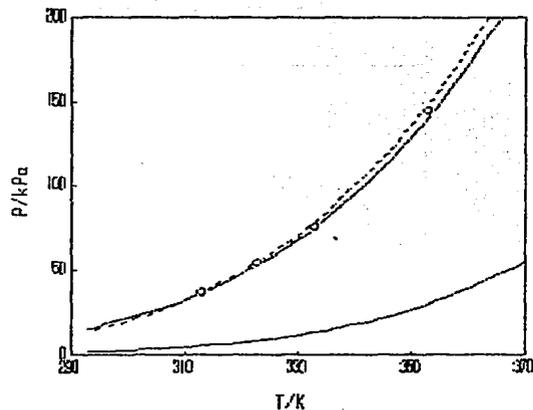
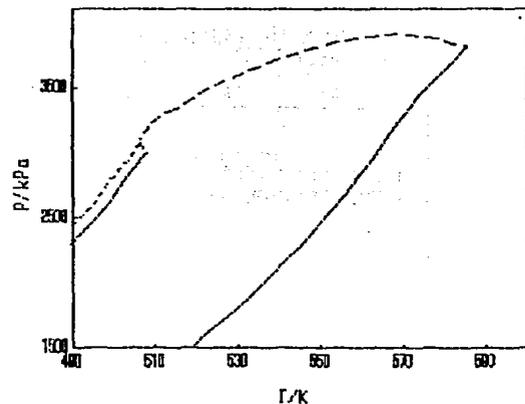
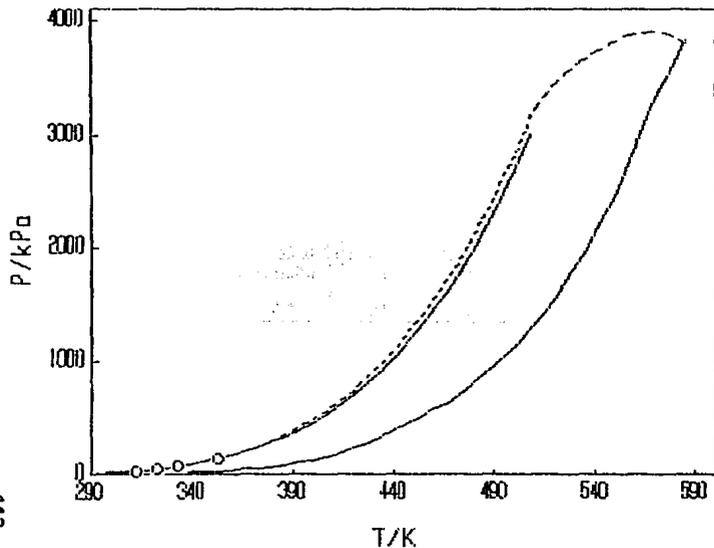


FIG. 4.7 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA: (x_1) BUTANONITRILLO + $(1-x_1)$ HEXANO, EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO DESDE LA REGION DE BAJA PRESION HASTA LA REGION CRITICA.

LAS LINEAS CONTINUAS REPRESENTAN LA PRESION DE VAPOR DE LOS COMPONENTES Puros. LA LINEA DISCONTINUA LA LINEA CRITICA LIQUIDO-GAS. LA LINEA DE PUNTOS LA EXTRAPOLACION DE LOS PUNTOS AZEOTROPICOS HASTA LA REGION CRITICA Y LOS CIRCULOS LOS PUNTOS AZEOTROPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA.

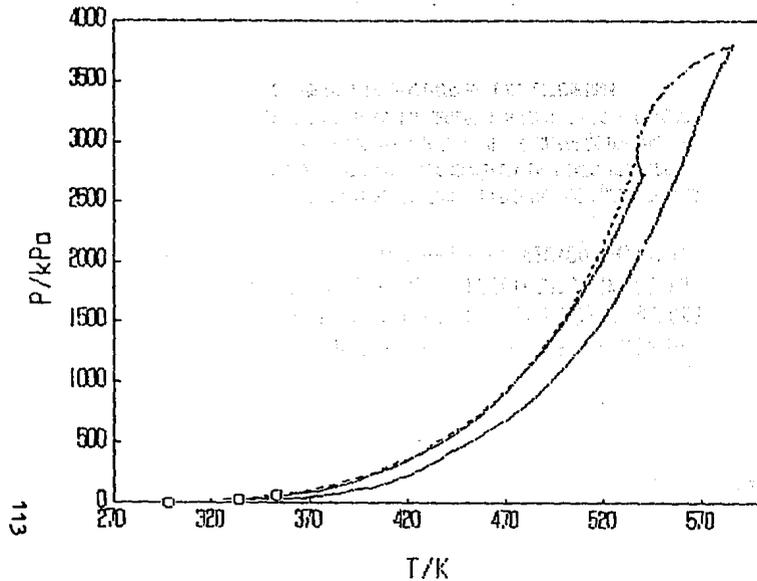
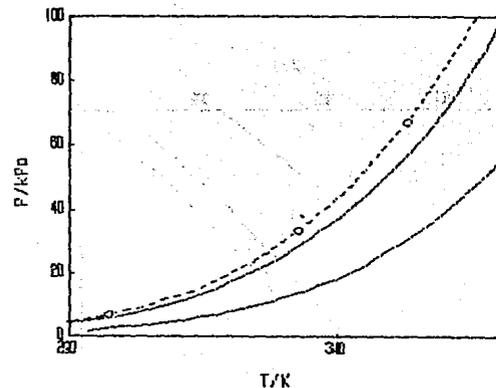
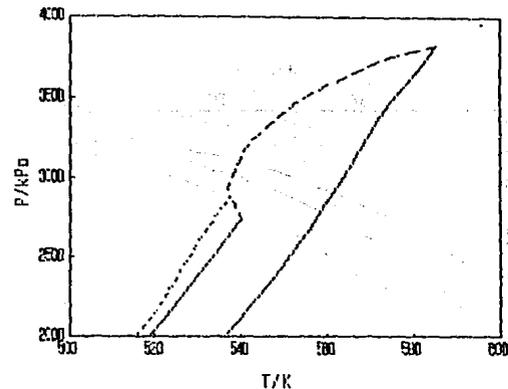


FIG. 4.8 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA: (x_1) BUTANITRILLO + $(1-x_1)$ HEPTANO, EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO DESDE LA REGION DE BAJA PRESION HASTA LA REGION CRITICA.

LAS LINEAS CONTINUAS REPRESENTAN LA PRESION DE VAPOR DE LOS COMPONENTES PUROS, LA LINEA DISCONTINUA LA LINEA CRITICA LIQUIDO-GAS, LA LINEA DE PUNTOS LA EXTRAPOLACION DE LOS PUNTOS AZEOTROPICOS HASTA LA REGION CRITICA Y LOS CIRCULOS LOS PUNTOS AZEOTROPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA.



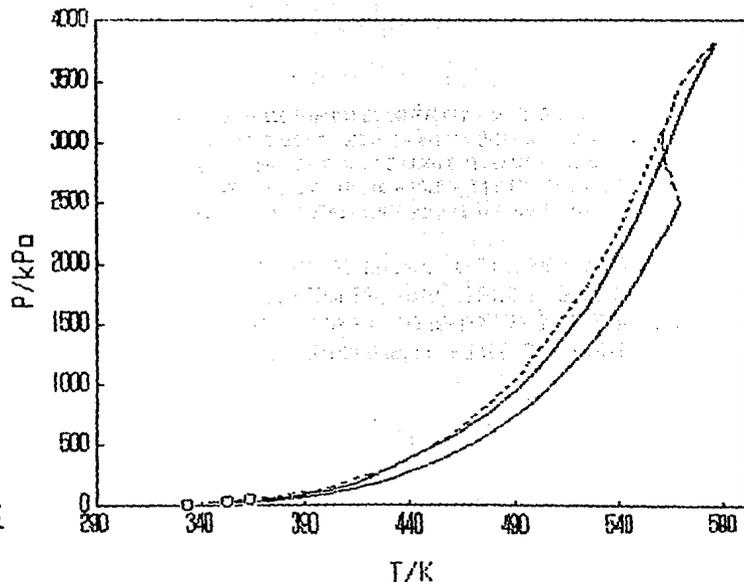
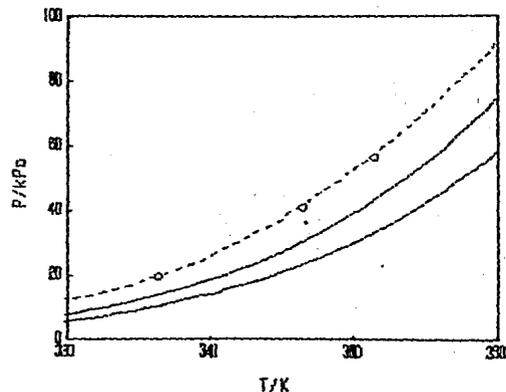
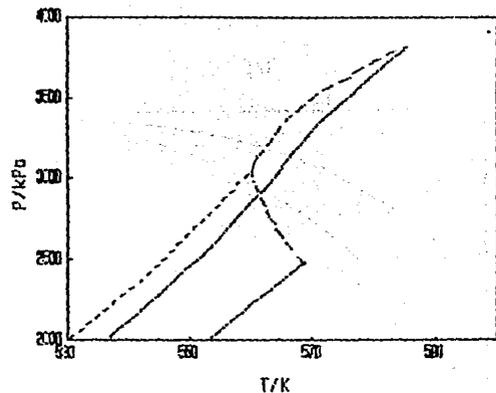


FIG. 4.9 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA: (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO, EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO DESDE LA REGION DE BAJA PRESION HASTA LA REGION CRITICA.

LAS LINEAS CONTINUAS REPRESENTAN LA PRESION DE VAPOR DE LOS COMPONENTES Puros. LA LINEA DISCONTINUA LA LINEA CRITICA LIQUIDO-GAS. LA LINEA DE PUNTOS LA EXTRAPOLACION DE LOS PUNTOS AZEOTROPICOS HASTA LA REGION CRITICA Y LOS CIRCULOS LOS PUNTOS AZEOTROPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA.



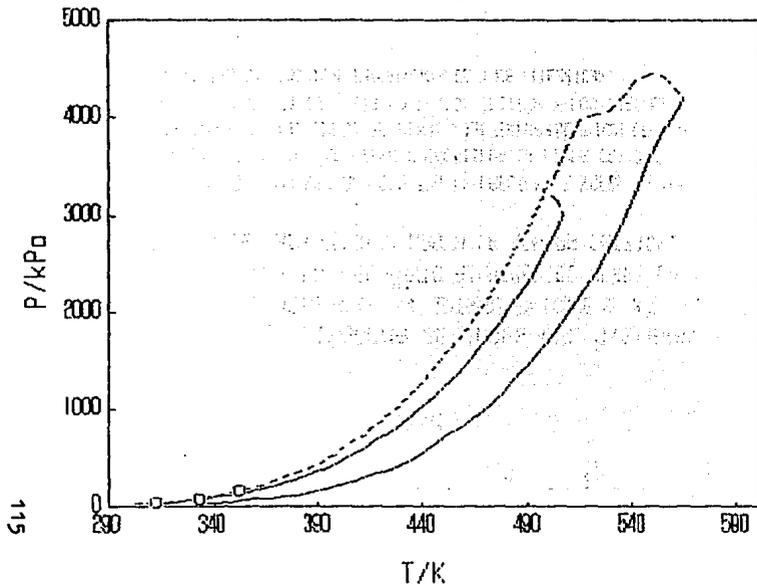
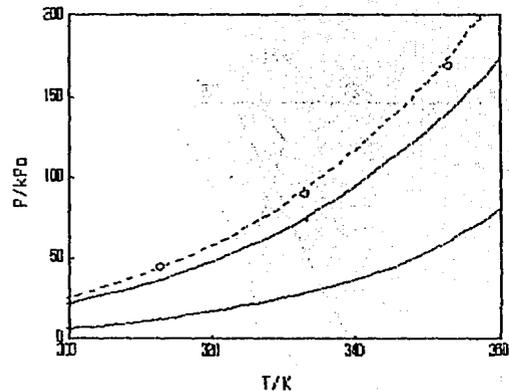
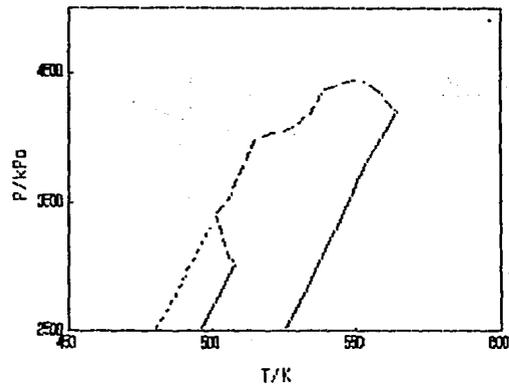


FIG. 4.10 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA: (x_1) PROPANDINITRILLO + $(1-x_1)$ HEXANO, EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTRÓPICO DESDE LA REGION DE BAJA PRESION HASTA LA REGION CRITICA.

LAS LINEAS CONTINUAS REPRESENTAN LA PRESION DE VAPOR DE LOS COMPONENTES PUROS, LA LINEA DISCONTINUA LA LINEA CRITICA LIQUIDO-GAS, LA LINEA DE PUNTOS LA EXTRAPOLACION DE LOS PUNTOS AZEOTRÓPICOS HASTA LA REGION CRITICA Y LOS CIRCULOS LOS PUNTOS AZEOTRÓPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA.



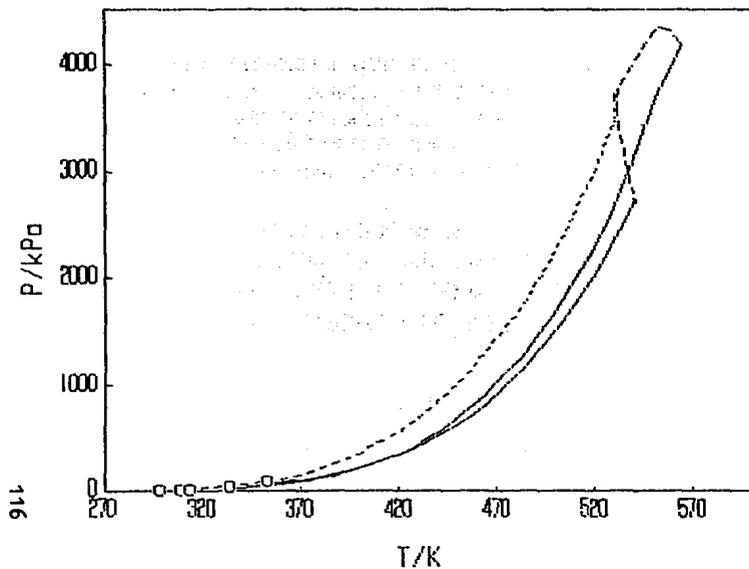
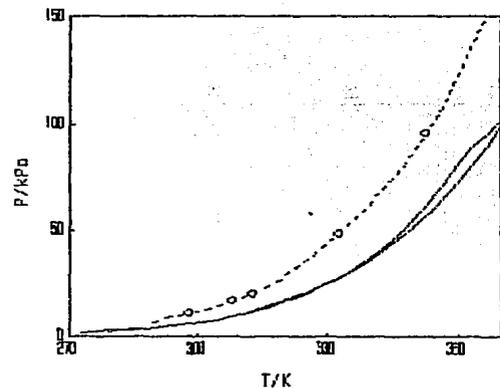
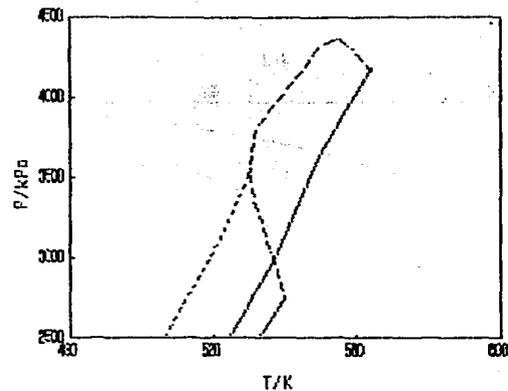


FIG. 4.11 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA: (X) PROPANON(TRIOL) + (1-X) HEPTANO, EN DONDE SE MUESTRA LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO DESDE LA REGION DE BAJA PRESION HASTA LA REGION CRITICA.

LAS LINEAS CONTINUAS REPRESENTAN LA PRESION DE VAPOR DE LOS COMPONENTES PUROS, LA LINEA DISCONTINUA LA LINEA CRITICA LIQUIDO-GAS, LA LINEA DE PUNTOS LA EXTRAPOLACION DE LOS PUNTOS AZEOTROPICOS HASTA LA REGION CRITICA Y LOS CIRCULOS LOS PUNTOS AZEOTROPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA.



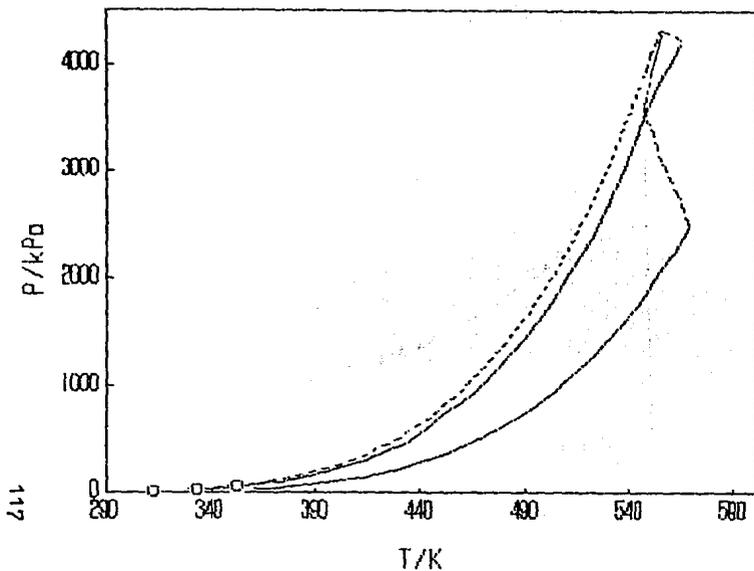
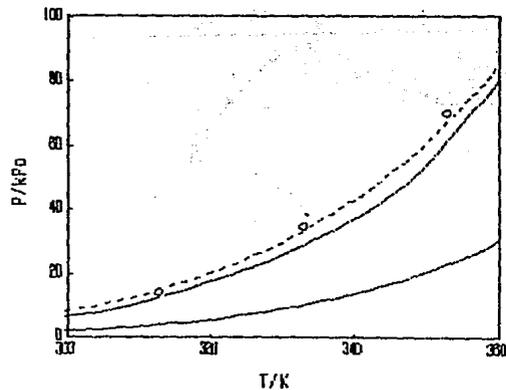
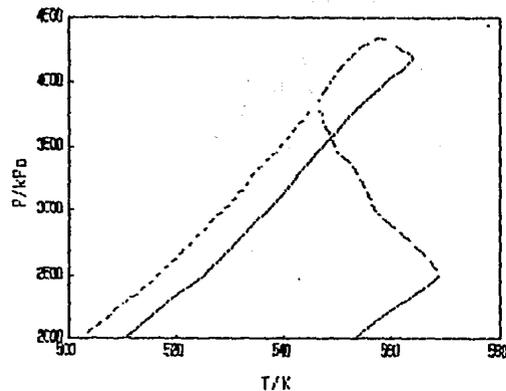


FIG. 4.12 DIAGRAMA DE FASES DEL SISTEMA:
 (x_1) PROPANONITRILLO + $(1-x_1)$ OCTANO, EN DONDE SE MUESTRA
 LA EXTRAPOLACION DEL PUNTO AZEOTROPICO DESDE LA
 REGION DE BAJA PRESION HASTA LA REGION CRITICA.

LAS LINEAS CONTINUAS REPRESENTAN LA PRESION DE VAPOR DE LOS
 COMPONENTES PUROS, LA LINEA DISCONTINUA LA LINEA CRITICA
 LIQUIDO-GAS, LA LINEA DE PUNTOS LA EXTRAPOLACION DE LOS
 PUNTOS AZEOTROPICOS HASTA LA REGION CRITICA Y LOS CIRCULOS
 LOS PUNTOS AZEOTROPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA.



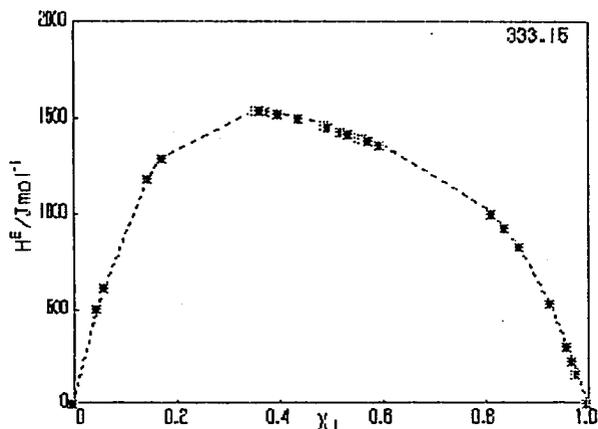


FIG. 4.13 ENTALPIA DE EXCESO DEL SISTEMA:
PROPANONITRILLO + HEPTANO

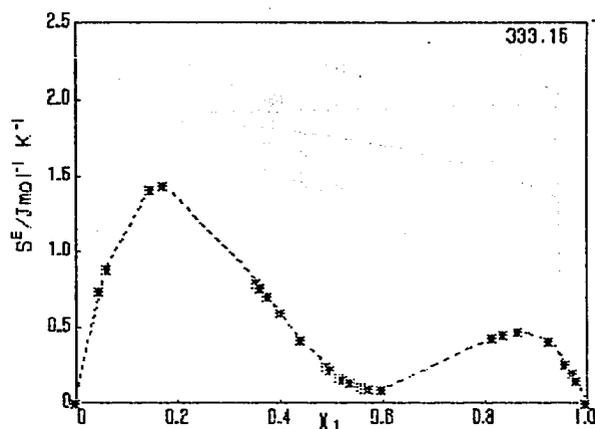


FIG. 4.15 ENTROPIA DE EXCESO DEL SISTEMA:
PROPANONITRILLO + HEPTANO

118

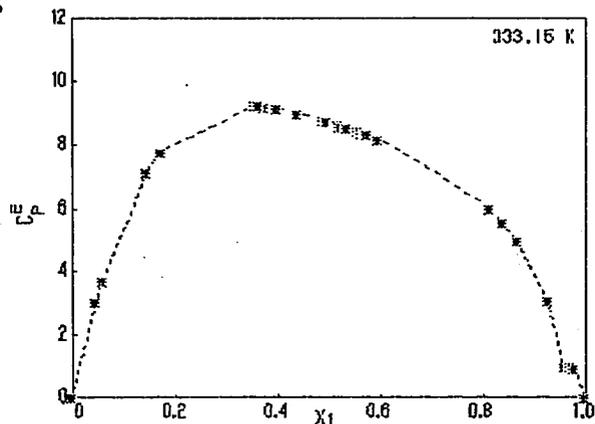


FIGURA 4.14 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO DEL SISTEMA:
PROPANONITRILLO + HEPTANO

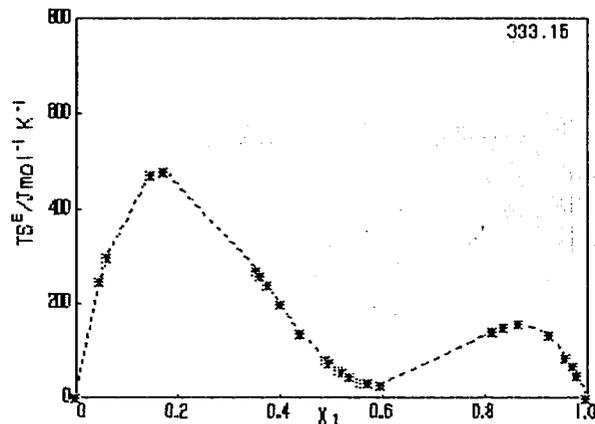


FIG. 4.16 GRAFICA DE G^E DEL SISTEMA:
PROPANONITRILLO + HEPTANO

CONCLUSIONES

El método ebullométrico utilizado en el presente trabajo, permite la obtención de datos confiables PT_{xy} , del equilibrio de fases líquido-vapor a las temperaturas de 333,13 y 353,15 K, en todo el intervalo de composición para los sistemas formados por alcanonitrilo + alcano, a excepción del sistema: (x_1) propanonitrilo + $(1-x_1)$ hexano, el cual, no se midió en todo el intervalo de composición debido a la limitación del equipo en la medición de presión que es de 2.56 a 160 kPa, y para este sistema es mayor la presión requerida.

Se utilizaron dos ebullómetros construidos en su totalidad en vidrio, uno comercial que es el ebullómetro Fisher y el otro construido en el Laboratorio de Termodinámica del IMP; con ambos se obtuvo la misma precisión en los resultados.

A partir de la prueba termodinámica de igualdad de áreas calculada a partir de los datos PT_{xy} y de la comparación de la composición de la fase vapor experimental con la calculada de los datos PT_X con el método de Barker, se concluye que todos los datos experimentales presentados son consistentes termodinámicamente.

Para la determinación de la composición de las fases en equilibrio se utilizaron tres técnicas que son: índice de refracción, densidad y cromatografía; las tres proporcionan resultados confiables. Cada uno de los métodos muestran ventajas y desventajas (apéndice V). El método cromatográfico es recomendable debido a que se pueden efectuar varias mediciones en serie las veces que se requieran.

La cercanía de la presión de vapor de los componentes puros entre sí, proporciona una idea inicial del comportamiento de la mezcla de esos componentes respecto de la formación de azeótropos. Como la presión de vapor de los alcanonitrilos con la de los n-alcanos es muy cercana, luego entonces se cumple la condición para que las mezclas de ellos formen azeotropía.

Los sistemas estudiados en este trabajo son del tipo II de acuerdo a la clasificación de Scott y Van Konaynenburg y además estos sistemas muestran grandes desviaciones de la ley de Raoult con la presencia de un máximo en presión (mínimo en temperatura) que es un indicativo de la formación de azeotropía positiva.

El punto azeotrópico del equilibrio líquido-vapor se desplaza de composiciones pequeñas del nitrilo hacia composiciones más altas del nitrilo con el cambio del alcano, para los sistemas formados por butanonitrilo + alcano, la composición varía de 0,090 con hexano a 0.594 con octano y para propanonitrilo + alcano varía de 0.248 con hexano a 0.753 con octano, además se observa que la variación de la composición del punto azeotrópico es mayor para los sistemas formados con propanonitrilo que con butanonitrilo.

La composición del punto azeotrópico no cambia con el cambio de temperatura, al menos en el intervalo de temperatura de trabajo, por lo cual se considera constante.

Para el cálculo del punto azeotrópico se utilizaron dos técnicas: la gráfica y por medio de la ley de Gibbs-Konowalow; ambas técnicas proporcionan resultados similares y una incertidumbre de 3×10^{-3} en fracción molar.

Los puntos azeotrópicos determinados experimentalmente junto con los valores de la literatura, se utilizaron para hacer una extrapolación de éstos hasta la región crítica líquido-gas, por

medio de la ecuación de Wagner con lo cual se muestra que estos sistemas presentan azeotropía absoluta, que era de esperarse debido a la presencia de la temperatura mínima que muestran las curvas críticas líquido-gas para estos sistemas.

Los valores de la energía de exceso de Gibbs para todos los sistemas es mayor de 1000 Jmol^{-1} en composición alrededor de 0.5, lo que muestra que estos sistemas presentan grandes desviaciones de la idealidad (La idealidad se tiene cuando $G^E = 0$), y además la simetría de las gráficas de G^E vs x_1 indica que la contribución de las interacciones moleculares de los componentes puros contribuyen en la misma proporción en la mezcla.

De la función de G^E/RTx_1x_2 vs x_1 se observa que la desviación de la idealidad que presentan estos sistemas es del mismo orden. Dicha función toma valores el intervalo de 1 a 2.5 para los sistemas butanonitrilo + alcanos y de 1.5 a 2.4 para propanonitrilo + alcanos.

Los resultados que se obtienen de la entalpía de exceso a partir de los datos del ELV, son del mismo signo, i.e. entalpías endotérmicas, y muy cercanos en magnitud a los valores reportados en la literatura, a la temperatura de 298.15 K. Esto indica que también através de la entalpía de exceso se observan desviaciones grandes y positivas, con respecto de la idealidad, lo cual es consistente con lo que se observa con los datos de G^E discutidos arriba. Esto a su vez muestra que las interacciones moleculares del tipo 1-2 en los sistemas estudiados son más débiles que el promedio de las interacciones del tipo 1-1 y 2-2, es decir, no existen interacciones específicas.

A su vez, los valores de la capacidad calorífica de exceso, derivados también a partir de los datos experimentales del ELV, tienen desviaciones relativamente grandes cuando se comparan con

los reportados en la literatura a 293.15 K, pero considerando que son obtenidos de una segunda derivada de los valores del ELV, pueden considerarse como aceptables. La mayor desviación se tiene para el sistema butanonitrilo + octano, pero esto se debe principalmente a que no se cuenta con suficiente cantidad de datos medidos del ELV para este sistema.

La capacidad calorífica de exceso, derivada de los datos experimentales del ELV, es positiva en todo el intervalo de composición, lo que es congruente con el comportamiento experimental observado en un estudio calorimétrico sobre estos mismos sistemas. Este comportamiento ha sido relacionado con la presencia de orden molecular o no-aleatoriedad en los sistemas binarios debido principalmente a la cercanía al punto crítico líquido-líquido.

Los valores de la entropía de exceso obtenidos de los datos experimentales del ELV difieren de los reportados en la literatura a 293.15 K, sin embargo, los valores que se reportan en la literatura son calculados a partir de datos poco confiables de G^E , por lo que los datos de este trabajo tienen suficiente precisión para ser considerados confiables, ya que son obtenidos a partir de datos termodinámicamente consistentes.

BIBLIOGRAFIA

- Abdul-Fattah A. Asfour and Mohamand H., 1990. Density-Composition Data for Eight Binary Systems Containing Toluene or Ethylbenzene and Cs-C₁₆ n-Alkanes at 293.15, 298.15, 308.15 y 313.15 K, J. Chem. Eng. Data, 192-198.
- Al-Dujaili, A.H., 1990. Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of an Isomer of Pentanol + an n-Alkane at 288.15, 298.15, 308.15, 318.15 K, Fluid Phase Equilibria, Vol 55: 355-364.
- Ambrose, D., 1973. Chemical Thermodynamics, A Specialist Periodical Report, M.L. McGlashan (Editor), Vol 1, Chapter 7, The Chemical Society, London.
- Ambrose D. and Walton J., 1989. Vapour Pressure up to Their Critical Temperatures of Normal Alkanes and 1-Alkanoles, Pure & App. Chem., Vol. 61, No. 8: 1395-1403.
- Arriaga-Colina J.L., 1985. Thesis, Sheffield University.
- Award, A.M., Kifah, A.J., Amar H. and Al-Dwaili, 1989. Excess Volumes of n-Pentylacetate with Alkanes, Cycloalkanes and Aromatic at 303.15 K. Fluid Phase Equilibria, Vol 46: 259-265.
- Barker J.A., 1953. Determination of Activity Coefficients from Total Pressure Measurements, Australian J.Chem. 6: 207-210.
- Boublik, T., Friend, V., and Hala, e., 1984. The Vapour Pressure of Pure Substances: Elsevier; Amsterdam.
- Bravo, R., Pintos, M., Baloja, M.C. and Paz-Andrad, M.I., 1984. Excess Volumes and Excess Heat Capacities of Some Mixtures: an Isomer of Hexanol + an n-Alkane at 298.15 K. J. Chem. Thermodynamics., Vol 16: 73-79.

- C.-Y Lu, B., Ishikawaqud, T. and Benson, G.C., 1990. Isothermal Vapor-liquid Equilibria for N-Hexane - Methacrylate, Methyl n-Propyl Ketone - Acetic Acid, n-Pentane - Methyl Acetate and Ethyl Acetate -Acetic Anhydride, J. Chem. Eng. Data, 35: 331-334.
- Castillo, L.N., 1985. Tesis, Determinación Experimental del Equilibrio Líquido-Vapor en Mezclas Binarias, Universidad Autónoma de Puebla, Puebla Pue.
- Cuevas, J.R.M., 1990. Tesis, Equilibrio Líquido-Líquido de Sistemas Binarios: Alcanonitrilos + n-Alcanos, Instituto Tecnológico de Tehuacan, Tehuacan, Pue.
- Diaz, M.P. and Nuñez D.J., 1975. "Excess Volumes at 323.15 K of Binary Mixtures of Benzene with n-Alkanes, J.Chem. Thermodynamics, vol 7: 201-204.
- Dreisbach, R.R. and Martin R.A., 1949. Physical Data on Some Organic Compounds, Industrial and Engineering Chemistry, Vol 41, No 12: 2875-2878.
- Eliosa Gaudencio, Florentino Murrieta-Guevara, Joel Reza and Arturo Trejo., 1990. Gas-liquid Pressure - Temperature - Composition Critical Loci for n-Butanenitrile with C₅ to C₁₁ n-Alkanes. Fluid Phase Equilibria, Vol 61: 99-110.
- Eustaquio R.R., 1986. Tesis, Equilibrio de Fases Líquido-Líquido de Sistemas Binarios, Universidad Nacional Autónoma de Puebla, Puebla Pue.
- Eustaquio-Rincon, R., Molnar, R. and Trejo, A., 1991. Liquid-Liquid Miscibility for Binary Systems: N-Methylpyrrolidone + N-Alkane, Fluid Phase Equilibria, Vol 68: 187-195.
- Eustaquio R.R., 1993. Tesis, Termodinámica de Mezclas Binarias Polar + No Polar: Capacidad Calorífica de Exceso y Volumen de Exceso de Alcanonitrilo + Alcano, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.

- Ewing M.B., McGlashan and Tziaz p., 1981. Phase equilibria and Critical Temperatures and Pressures of Fluid (benzene + Hexafluorobenzene), J. Chem. Thermodynamics, 13: 527-535.
- Forziati, A.F., Norris, W.R. and Rossini, F.D., 1949. Vapor Pressure and Boiling points of Sixty API-NBS Hydrocarbons.
- Fredenslund A, Gmehling J. and Rasmussen P., 1977. Vapor-Liquid Equilibria using UNIFAC, Elsevier Scientific Publishing Company. N.Y.
- García, F.B.E., 1988. Tesis, ELV de Sistemas Binarios: Determinaciones Isobáricas, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- García A.B.P., 1992. Tesis, Estudio de la Curva de Saturación Para Cuatro n-Alcanonitrilos, Universidad Nacional Autónoma de México, México D.F.
- García, M., Rey, C., Villar, V.P. and Rodríguez J.R., 1986. Excess Volumes of n-Octane + n-Undecane Between 288.15 and 308.15 K, J. Chem. Eng. Data, Vol 31: 481-483.
- Hala, E., Pick, J., Fried, V., and Vilim, O., 1967. Vapor Liquid Equilibrium, Pergamon Press, London.
- Herington, E.F.G., 1968. Simetrical-Area Tests for the Consistency of Vapour-Liquid Equilibrium Data, J. Appl. Chem., 18: 285-291.
- Hernández, G.M. A., 1985. Tesis, Determinación Experimental del Equilibrio Líquido-Vapor a Bajas Presiones y su Tratamiento Termodiámico, Instituto Politécnico Nacional, México D.F.
- Hugill J.A. and McGlashan M.L., 1978. The Vapour Pressure from 451 K to the Critical Temperature, and Critical Temperature and Critical Pressure, of Cyclohexane, J. Chem. Therodynamics, 10: 95-100.

- Harris, K.R. and Dunlop, P.J., 1970. Densities and Excess Volumes of Mixtures of Benzene with Chlorobenzene, Cyclohexane, n-Hexane, n-Heptane and n-Octane at 25°C, J. Chem. Thermodynamics, Vol 2: 813-819.
- Ida P.-C. Li, Benjamin C.-Y. Lu, E.C. Chen, 1973. Vapor - Liquid Equilibria of Binary Systems Containing n-Hexane, Cyclohexane and Benzene at Low Temperatures, J. Chem. Eng. Data, 18, No. 3: 305-308.
- Jiangning Wu and Abdul-Fattah A., 1991. Composition Dependence of Densities and Excess Molar Volumes of Mixing of Cs-C15 n-Alkane Binary Liquid System at 308.15 and 313.15 K, Fluid Phase Equilibria Vol 61: 275-284.
- KiKic, I., Alessi, P., Gozzi, P. and Lapasin R.L., 1980. Excess Free Energy for Mixtures Containing Nitriles, J. Chem. Eng. Data, Vol 25: 33-36.
- Lainez, A., Roux, G.-Desgrangers, Grolier, J.P.E., Wilhem, E., 1985, Mixtures of Alkanes with Polar Molecules Showing Internal Rotation: an Unusual Composition Dependence of 1-2 Dichloroethano + an n-Alkane, Fluid Phase Equilibria, Vol 20: 47-56.
- Lewis, G.N. and Randall, M., 1965. Thermodynamics, McGraw-Hill, Book Company.
- Licht W. Jr. and Denzler C.G., 1948. Azeotropic Mixtures, Chem. Eng. Progress, 44, 8: 627-638.
- Malanowski, S., 1982. Experimental Methods for Vapour Liquid Equilibria. Part. I., Fluid Phase Equilibria, Vol 8: 197-219.
- McGarry, J., 1983. Correlation and Prediction of the Vapor Pressures of Pure Liquids over Large Pressure Ranges, Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev. Vol 22: 313-322.
- McGlashan, M.L., 1985. Phase Equilibria in Fluid Mixtures, J.Chem. Thermodynamics, Vol 17: 301-319.

- McGlashan, M.L., 1978. Chemical Thermodynamics., A Specialist Periodical Report, Vol.2, The Chemical Society, London.
- McLure, I.A., Trejo, A. and Arriaga-Colina J.L., 1989. Excess Energy at Constant Volume at 298.15 K for Alkanenitrile + Alkane Liquid Mixtures, Revista Mexicana de Física, Vol 35: 357-366.
- McLure, I.A. and Arturo Trejo Rodríguez, 1980, Excess Functions for (N-Alkanenitrile + n-Alkane) Liquid mixtures I. Excess Volumes at 303.15 K for Propanenitrile, n-Butanenitrile with Some C₅ to C₁₄ n-Alkanes., J. Chem. Therodynamics, Vol 12: 745-751.
- McLure, I.A. and Trejo-Rodríguez, A., 1982. Excess Functions for (N-Alkanenitrile + n-Alkane) Liquid mixtures 2. Excess Enthalpies at 298.15 K for Propanenitrile and n-Butanenitrile with Some C₅ to C₁₄ n-Alkanes., J. Chem. Therodynamics, Vol 14: 439-445.
- McLure, I.A. and Trejo-Rodríguez, A., Ingham, P.A. and Steele, J.F., 1982. Phase Equilibria for Binary n-alkane-n-Alkanenitrile and Butanenitrile with Some C₅-C₁₈ n-Alkanes., Fluid Phase Equilibria, Vol 8: 271-284.
- Meyer, E.F. and D. Hotz, R., 1973. High-Precision Vapor-Pressure Data for Eight Organic Compounds, J. Chem. and Eng. Data, Vol 18, No 4.
- Monfort, J.P., 1983. Vapor-Liquid Equilibria for Benzene-Acetonitrile and Toluene-Acetonitrile Mixtures at 343.15 K, J. Chem. Eng. Data, Vol 28: 24-27.
- Muthu, Ol., Maher, P.J. and Smith, B.D., 1980. Vapor-Liquid Equilibrium for thr Binary Systems Propionitrile + Ethylbenzene and Acetonitrile + Ethyl Acetate, + Ethyl Alcohol, and + Toluene. J. Chem. Eng. Data, Vol 25: 163-170.
- Null, H.R., 1970, Phase Equilibrium in Process Design., Wiley Interscience, U.S.A.
- Nutting H.S. and Horsley L.H., 1947. Graphical Method for Predicting Effect of Pressure on Azeotropic Systems, American Chem. Society, Vol. 19, No. 8.

- Ohe, S., 1989. Vapor-Liquid Equilibrium Data, Physical Science Data 37, Japan Kodansha.
- Ohunishin, K., Fujihira, K. and Murakami, S., 1989. Thermodynamica Properties of Decalines Mixed with Hexane Isomers at 298.15 K. I. Excess enthalpies and Excess Isobaric Heat Capacities, Fluid Phase Equilibria, Vol 46: 59-72.
- Olivares A., Suarez J., Trejo A., 1983. The Vapour pressure of Pure Organic Compounds by Dynamic Ebulliometry, Revista Mexicana de Física, Vol 30: 63.
- Orwoll, R.A. and Flory P.J., 1967, Equation of State Parameter for Normal Alkanes Correlation with Chain Length, J. Am. Chem. Soc., Vol 89: 6814-6822.
- Paulaitis M.E., Penninger J.M.L., Gray Jr. R.D. and Davidson P. 1983. Chemical Engineering at Supercritical Fluid Conditions., Ann Arbor Science, U.S.A.
- Pitzer, K.S., and Curl, R.F., 1955. Journal American Chem. Soc., 77: 3427.
- Pividal, K.A. and Sandler, S.I., 1990. Neighbor Effects on the Group Contribution Method: Infinite Dilution Activity Coefficients of Binary Systems Containing Primary Amines and Alcohol, J.Chem. Eng. Data, Vol 35: 53-60.
- Prausnitz, J.M., 1986. Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria., Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, New Jersey.
- Reid, R.C., Prausnitz, J.M., and Sherwood, T.K., 1977. The Properties of Gases and Liquids, McGraw-Hill, N.Y.
- Riddick, J.A., and Bunger, W.B., 1970. Techniques of Chemistry, Vol. II, Wiley-Interscience, N.Y.
- Ridgway, K., Butler, P.A., 1967. Journal of Chemical Eng. Data, Vol 12: 509.

- Rogalski M. and Malanowski S., 1980. Ebulliometers Modified for the Accurate Determination of Vapour-Liquid Equilibrium, Fluid Phase Equilibria, 5: 97-112.
- Roux, A.H., Grolier, J.P., Inglese A. and Wilhelm E., 1984. Ber. Bunsenges Pys. Chem., Vol 88.
- Rowlinson, J.S., 1982. Liquids and Liquid Mixtures., Butterworth Scientific, Great Britain.
- Schneider, G.M., 1970. Adv. Chem. Phys., Vol 17. No 1.
- Schneider, G.M., 1978. In Chemical Thermodynamics, Vol. 2, Specialist Periodical Reports., Chemical Society, London, Chapter 4.
- Schneider, G.M., 1978. Physicochemical Principles of Extraction with Supercritical Gases. Anyew. Chem. Int. Ed. Engl., Vol 17: 716-723.
- Smith, J.M., Van Ness, H.C., 1983 Introducci3n a la Termodin3mica en Ingenier3a Qu3mica., McGraw-Hill, M3xico.
- Spelyng W.A. and Tassios, D.P., 1974. Solvent Selectivity for Hydrocarbons with Close Molar Volumes, Ind. Eng. Chem., Process Des. Develop., Vol 13, No 4: 328-331.
- Swietolawski, W., 1963. Azeotropy and Poliazeotropy, Pergamon Press, Oxford.
- TRC - Thermodynamics Tables - Hydrocarbons, 1988. Thermodynamics Research Center, The Texas A&M University System: College Station Tx.
- Trejo, A. and Zepeda, M.C., 1989. Gas-liquid Pressure - Temperature - Composition Critical Loci for Propanenitrile with C_s - C_n n-Alkanes, Fluid Phase Equilibria, Vol 47: 265-271.
- Tsonopoulos, C., 1974. An Empirical Correlation of Second Virial Coefficients, Aiche Journal., Vol 20: 263.

Van Konynenberg, P.H., 1968. Ph.D. Thesis, University of California at Los Angeles.

Van Konynenberg, P.H., and Scott, R.L., 1980. Phil. Trans. Roy. Soc., Vol 298: 495.

Van Ness, H.C., and Abbott, M.M., 1982. Classical Thermodynamics of Nonelectrolyte Solutions., McGraw-Hill Book Company, U.S.A.

Van Ness, H.C., Soczek, C.A., Peloquin, G.L., Machado, R.L., 1967. J. Chem, Eng. Data, Vol 12: 217.

Walas, S.M., 1985. Phase Equilibria in Chemical Engineering., Butterworth Publishers, U.S.A.

Weissberger, A., 1959. Technique of Organic Chemistry, Vol I, Interscience Publishers, N.Y.

Wichterle, I., 1977. High Pressure Vapour-Liquid Equilibrium. I, Fluid Phase Equilibria, Vol 1: 161-172. (no está completa)

Wisniak J., Alpelblat A. and Tamir A., 1980. J. of Chem. and Eng. Data, Vol 25, No. 2.

Wilsak, R.A., Scott, W.C. and Thodos, G., 1986. Vapor-Liquid Equilibrium Measurement for the Methanol-Acetone System at 372.8, 397.7 and 422.6 K, Fluid Phase Equilibria, Vol 28: 13-37.

Yaws, C.L. and Yang, H.C., 1989. To Estimate Vapor Pressure Easily, hydrocarbon Processing, October: 65-68.

APENDICE I

TEOREMA DE EULER EN FUNCIONES HOMOGENEAS

Si una función $u(x, y, z, \dots)$ se puede escribir en la forma,

$$u = x^n U(y/z, z/x, \dots). \quad (\text{I.1})$$

donde n es integral o cero, entonces la función u se dice que es una función homogénea de n grados de libertad en las variables x, y, z, \dots ,

De acuerdo al teorema de Euler, si u es una función homogénea de n grados de libertad en las variables x, y, z, \dots entonces,

$$x(\partial u / \partial x)_{y,z,\dots} + y(\partial u / \partial y)_{x,z,\dots} + z(\partial u / \partial z)_{x,y,\dots} + \dots = nu \quad (\text{I.2})$$

PRUEBA DEL TEOREMA DE EULER

Derivando la función U [Ecuación (I.1)] con respecto a cada variable se tiene que,

$$\begin{aligned} (\partial U / \partial x)_{y,z} &= -yx^{-2} \{ \partial U / \partial (y/x) \}_{z/x} - zx^{-2} \{ \partial U / \partial (z/x) \}_{y/x}, \\ (\partial U / \partial y)_{x,z} &= x^{-1} \{ \partial U / \partial (y/x) \}_{z/x}, \\ (\partial U / \partial z)_{x,y} &= x^{-1} \{ \partial U / \partial (z/x) \}_{y/x}, \end{aligned} \quad (\text{I.2})$$

y como

$$x(\partial U / \partial x)_{y,z} + y(\partial U / \partial y)_{x,z} + z(\partial U / \partial z)_{x,y} + \dots = 0. \quad (\text{I.3})$$

y en vista de que la ecuación $u = x^n U$ se obtiene,

$$\begin{aligned}
 x(\partial u/\partial x)_{y,z} + y(\partial u/\partial y)_{x,z} + z(\partial u/\partial z)_{x,y} &= nux \quad U + \\
 + x \{x(\partial U/\partial x)_{y,z} + y(\partial U/\partial y)_{x,z} + z(\partial U/\partial z)_{x,y}\} & \\
 &= nx^n U = nu \quad (I.4)
 \end{aligned}$$

EJEMPLO DEL USO DEL TEOREMA DE EULER

En dadas temperatura T y presión p , el volúmen V de una fase conteniendo cantidades de substancia n_A de A y n_B de B, es una función de n_A y n_B :

$$V = V(n_A, n_B).$$

Entonces la función V se puede expresar en la forma,

$$V = n_A \phi(n_B/n_A)$$

que es la función homogénea de primer grado en las variables n_A y n_B . Y por el teorema de Euler se tiene que,

$$n_A \left(\partial V / \partial n_A \right)_{T,p,n_B} + n_B \left(\partial V / \partial n_B \right)_{T,p,n_A} = V.$$

(McGlashan, 1979)

APENDICE II

METODO DE TSONOPOULOS PARA LA ESTIMACION DEL SEGUNDO COEFICIENTE VIRIAL

La ecuación virial [ecuación (II.1)] puede ser derivada de la mecánica estadística. Los parámetros B, C,...son llamados el segundo, tercer,.. coeficientes viriales y son funciones solamente de la temperatura para un fluido puro.

$$P = \frac{RT}{v} + \frac{RTB}{v^2} + \frac{RTC}{v^3} + \dots \quad (\text{II.1})$$

Una razón para la popularidad de esta ecuación es que los coeficientes B, C,... pueden relacionarse a parámetros caracterizando la función del potencial intermolecular. Para muchos propósitos, la ecuación virial es más útil truncada en el segundo término y arreglada a eliminar el volumen molar.

Esto es, la ecuación,

$$Z = Pv/RT \quad (\text{II.2})$$

se substituye en la ecuación, (II.1) para eliminar v y entonces la serie truncada es,

$$Z = 1 + \frac{BP}{RT} \quad (\text{II.3})$$

entonces B es una función solamente de la temperatura.

Para moléculas no polares o muy poco polares, Tsonopoulos (1974), modificó una expansión inicialmente propuesta por Pitzer y Curl (1955) [referenciada por Tsonopoulos (op cit)], obteniendo la siguiente ecuación,

$$\frac{BP_c}{RT_c} = f^{(0)} + \omega f^{(1)} \quad (\text{II.4})$$

Para moléculas polares, Tsonopoulos recomienda que la ecuación (II.4) se modifica adicionando otro término $f^{(2)}$, donde,

$$f^{(2)} = \frac{a}{T_r^6} - \frac{b}{T_r^8} \quad (\text{II.5})$$

a y b pueden ser estimados con mucha precisión; b, sin embargo, es cero para materiales que no tienen puentes de hidrógeno; en este caso, para cetonas, aldeidos, nitrilos y eteres, aproximadamente,

$$a = -2.140 \times 10^{-4} \mu_p^2 - 4.308 \times 10^{-21} \mu_p^8 \quad (\text{II.6})$$

donde

$$\mu_r = \frac{10^5 \mu_p^2 P_c}{T_c^2} \quad (\text{II.7})$$

donde: μ_p = momento dipolar [debyes]
 P_c = presión crítica [atm]
 T_c = temperatura crítica [K].

Reid et al., (1977).

APENDICE III

MEDICION DE LA PRESION

Una de las tareas fundamentales en la determinación del ELV es la medición precisa y exacta de la presión y el mantenerla constante. Para la medición a bajas presiones, en este trabajo, se utilizó un manómetro en forma de U, de 20 mm de diámetro donde los efectos de capilaridad son de 2.67×10^{-3} kPa. El manómetro se llena hasta la mitad de su capacidad con mercurio (puro y seco), para no formar un menisco deforme.

Una rama del manómetro se conecta al sistema y la otra a la atmósfera o como en este trabajo, a una unidad de vacío, con un medidor que indique la lectura del vacío logrado, como se muestra en la figura 16. Una primera condición es que el manómetro debe estar en posición perfectamente vertical, debido a que una desviación de un grado de la posición vertical causa un error de 0.1 mm en la medición de una columna de 760 mm Hg. La posición correcta se puede hacer con la ayuda de una plomada. También es importante que el catetómetro esté vertical y estable, lo cual se logra con los niveles que tiene el mismo catetómetro.

La altura de la columna de mercurio esta dada por la diferencia de niveles del mercurio en ambas ramas, es necesario que en la lectura de las alturas de los meniscos de mercurio, el ojo del observador este en un plano horizontal con la superficie del mercurio y así evitar errores de paralaje (Hala et al., 1967).

Para conocer la presión real se deben de tomar en cuenta algunas consideraciones en el momento de la medición de las

alturas dependiendo del lugar donde se mide. La ecuación que relaciona la presión con la altura de la columna del líquido es,

$$P = \rho(t) g h(t) \quad (\text{III.1})$$

donde: P = presión

$\rho(t)$ = densidad del líquido a la temperatura t [cm]

$h(t)$ = altura de la columna a la temperatura t [g/cm^3]

g = aceleración de la gravedad [cm/s^2]

Si la altura de la columna se mide con una escala graduada para ser corregida a 20°C , entonces como resultado de la expansión térmica del material, la altura observada $h'(t)$ se relaciona a la altura real por medio de la relación,

$$h(t) = h'(t) [1 + \alpha(t'-20)] \quad (\text{III.2})$$

donde: α = coeficiente de expansión lineal del material de la escala a la temperatura t' .

La expresión que relaciona la variación de la densidad del mercurio con la temperatura y la presión, es dada en la Escala Práctica de Temperatura de 1968 (IPTS-68). Para presiones hasta cerca de 100 kPa la densidad del mercurio varía aproximadamente de una manera lineal con la presión. La medición de la presión hasta un poco mayor que la presión atmosférica, una relación entre la densidad y la temperatura, independiente de la presión es,

$$\rho(t) = (20) (1 + \beta(t'-20))^{-1} \quad (\text{III.3})$$

donde: β = coeficiente de expansión volumétrica del mercurio.

Entonces substituyendo la ecuación (III.2) y (III.3) en (III.1) se tiene que,

$$p = \frac{\rho(20) g h'(t) [1 + \alpha(t'-20)]}{[1 + \beta(t-20)]} \quad (\text{III.4})$$

el efecto de expansión de la escala, es pequeño en comparación con la que sufre el mercurio y normalmente es despreciable si la temperatura de la escala se considera igual a la del mercurio o sea $t=t'$.

Los valores del coeficiente de expansión lineal y volumétrico son;

$\alpha(\text{acero}) = 1.1 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ y $\beta(\text{mercurio}) = 1.818 \times 10^{-4} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$
y la densidad del mercurio a 20°C (IPTS-68) es,

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

La presión generalmente en bajas presiones se expresa en mm Hg, que es la presión ejercida en condiciones de aceleración de la gravedad por una columna de 1 mm de altura de mercurio a 0°C , lo que significa que se trata de un fluido hipotético que tiene una densidad invariable de $13.5951 \text{ kg m}^{-3}$. Cuando la altura observada del mercurio por medio de una escala ajustada para ser corregida a 20°C , como el catetómetro utilizado en este trabajo, y tomando en cuenta que una rama del manómetro esta conectado a la bomba de vacío y no se obtiene un vacío total, entonces existe una presión residual P_0 , entonces la presión se puede obtener de la expresión siguiente,

$$P = \frac{\rho(20) g h' [1 + \alpha(t'-20)]}{\rho(20) g_n [1 + \beta(t-20)]} + P_0 \quad (\text{III.5})$$

donde:

$g_n = 9.80665 \text{ m s}^{-2}$, valor estandar de la aceleración gravedad.

$g = 9.7795101 \text{ m s}^{-2}$, valor de la aceleración en el laboratorio de Termodinámica.

La presión que se mide experimentalmente se obtiene en milímetros de mercurio y posteriormente se transforma a kPa; forma en que se reporta en este trabajo.

APENDICE IV

TEMPERATURA CRITICA DE SOLUBILIDAD SUPERIOR. (TCSS)
Y
PRESION DE VAPOR

TABLA IV.1 VALORES DE TCSS

	Propanonitrilo	Butanonitrilo
Hexano	284.90 ^a	244.20 ^a
Heptano	292.70 ^b	249.54 ^d
Octano	300.95 ^c	260.53 ^e

a) McLURE ET AL., 1982; b) INTERPOLADO; c) EUSTAQUIO ET AL, 1991;
d) EUSTAQUIO ET AL, EN PRENSA; e) CUEVAS, 1990.

TABLA IV.2 PRESIONES DE VAPOR DE SUBSTANCIAS PURAS

SUBS	TEMP (K)	P de V exp (kPa)		P de V lit (kPa)			
C6H14	333.15	75.60	76.58 ^a	75.48 ^b	76.38 ^c	76.48 ^e	76.28 ^h
C6H14	353.15	141.75	142.85 ^a	141.58 ^b	142.33 ^c		
C7H16	333.15	27.99	27.85 ^a	27.85 ^b	28.02 ^d	28.00 ^f	28.04 ⁱ
C7H16	353.15	57.01	56.87 ^a	56.87 ^b	56.99 ^d	57.03 ^f	57.03 ⁱ
C8H18	333.15	10.38	10.59 ^a	10.34 ^b	10.49 ^d	10.48 ^f	10.46 ^j
C8H18	353.15	23.31	23.17 ^a	23.26 ^b	23.30 ^d	23.33 ^{d,f}	22.67 ^j
C3H5N	333.15	28.82	28.50 ^a	28.72 ^b	28.90 ^c		
C3H5N	353.15	58.31	58.19 ^a	58.15 ^b	58.78 ^c	58.55 ^g	
C4H7N	333.15	14.06	14.62 ^a	13.93 ^b	13.93 ^c		
C4H7N	353.15	30.70	30.54 ^a	30.60 ^b	30.30 ^c		

(a) RIDDICK AND BUNGER, 1970; (b) TIMMERMANS, 1950 (c) YAHS, 1989; (d) PIVIDAL AND SANDLER, 1990; (e) Y.LU ET AL., 1990; (f) BOUBLIK ET AL., 1984; (g) MUTHU ET AL., 1980; (h) IRC THERMODYNAMICS TABLES, 1977; (i) PIVIDAL AND SANDLER, 1988; (j) MEYER AND DULTOTZ, 1973.

SUBS = SUBSTANCIA, TEMP = TEMPERATURA, P de V = PRESION DE VAPOR
exp = EXPERIMENTAL, lit = LITERATURA.

En los valores experimentales y de literatura se utilizó la ecuación de Antoine [ecuación (3.)]. Excepto para los valores calculados de butanonitrilo (C4H7N) en la referencia (1), utilizarán la ecuación de Clausius-Clapeyron $[A - \frac{B}{T}]$.

De la tabla IV.2 se observa que las diferencias de presión de vapor entre los datos experimentales y calculados, por ejemplo; para propanonitrilo a la temperatura de 333.15 K, la diferencia máxima es de ± 0.14 Kpa, que es precisa.

APENDICE V

CURVAS DE CALIBRACION

Existen diferentes técnicas basadas en la variación de alguna propiedad fisicoquímica con la composición para determinar la composición de las fases en equilibrio, algunas de ellas son índice de refracción (η), densidad (ρ), viscosidad (ν), tensión superficial (τ) etc., y también la técnica analítica de cromatografía. De las diferentes técnicas las que se utilizaron en este trabajo, fueron, índice de refracción, densidad y cromatografía, pero independientemente de la técnica utilizada se tiene que preparar una curva de calibración cuando se mide el equilibrio líquido-vapor (ELV).

Cuando se inició el presente trabajo, se contaba con un refractómetro Bausch & Lomb, Modelo ABBE-60, con una precisión de $\pm 1 \times 10^{-5}$ y con un densímetro SODEV 03-D con precisión de $\pm 1 \times 10^{-4} \text{g/cm}^3$. Para seleccionar alguno de estos métodos se tuvo que hacer un análisis con referencia a las propiedades de los componentes puros como son; índice de refracción o densidad. Por ejemplo, se iniciaron las mediciones para el sistema propanonitrilo + octano, por medio del índice de refracción, la curva de calibración se preparó a la temperatura de 308.15 K puesto que la Temperatura Crítica de Solución Superior para éste sistema es de 300.95 K como se observa en la tabla IV.1 del apéndice IV, y no son miscibles a una temperatura más baja.

El valor del índice de refracción a 308.15 K para propanonitrilo es de 1.35883 y de 1.39049 para octano como se

observa en la tabla 2.1 del capítulo 2, entonces haciendo un análisis de errores se tiene que;

$$\frac{d\eta}{dx} = \frac{1.39049 - 1.35883}{1 - 0} = 0.03166 \quad (V.1)$$

$$\rightarrow dx = \frac{d\eta}{0.03166} = \frac{0.0001}{0.03166} = 0.0032$$

esto indica que la máxima precisión que se obtiene al utilizar el método de índice de refracción es de 3×10^{-3} en composición si el error al medir el índice de refracción fuera de un diezmilésima (1×10^{-4}), pero si el error aumenta a cinco diezmilésimas, la precisión sería de 0.016, que es un valor poco preciso, sin embargo, el utilizar el método de densidad en este caso tampoco garantiza una mejor precisión, puesto que;

$$\frac{d\rho}{dx} = \frac{0.77682 - 0.69849}{1 - 0} = 0.07833 \quad (V.2)$$

$$\rightarrow dx = \frac{d\rho}{0.07833} = \frac{0.001}{0.07833} = 0.0128$$

donde 0.77682 y 0.69849 son el valor de la densidad a 298.15 K de propanonitrilo y octano respectivamente y 1×10^{-3} es el error que se tiene en el momento de medir la densidad de los componentes. La precisión que se obtendría por este método es de 0.012 y no es más precisa que con el método de índice de refracción, por lo que, cualquiera de los dos métodos se podía utilizar y se eligió el método de índice de refracción por ser más rápido.

Para los sistemas siguientes se hace el mismo análisis y como se puede observar de la tabla 2.1 del capítulo 2, los valores de índice de refracción son muy similares entre el nitrilo y cada uno de los alcanos por lo que se decidió utilizar la técnica de

densidad que ofrece una mayor diferencia entre los valores de densidad del nitrilo y los alcanos como se observa en la tabla 2.2 del capítulo 2.

Cuando sólo quedaba por realizar algunas mediciones experimentales de los sistemas formados por proanonitrilo y butanonitrilo con heptano, se tubo la oportunidad de adquirir un cromatógrafo de gases VARIAN 3400, con un detector de conductividad térmica y se decidió utilizar una nueva técnica y conocer si se podían obtener mejor precisión en los datos del ELV.

Como se utilizaron los tres métodos, a continuación se da una pequeña descripción de la forma como se obtiene la curva de calibración de cada uno de ellos.

INDICE DE REFRACCION

El índice de refracción es un método en el cual se pueden obtener las mediciones en forma fácil y rápida y el control de temperatura de medición se mantiene constante, este método es apropiado cuando el índice de refracción de los componentes puros que formen la mezcla no son similares, o sea que la diferencia entre los índices de refracción no sea menor que la resolución de refractómetro, porque en ese caso, se tendrían errores en la medición de la composición de las fases en equilibrio.

La curva de calibración utilizando el método de índice de refracción se prepara con una serie de mezclas de diferente composición cubriendo el intervalo de medición de 0 a 1 en fracción molar, la composición de las mezclas se determina por medio de la masa de cada componente que se coloca en el vial y que se mide en una balanza analítica (Sartorius) con una precisión de $\pm 1 \times 10^{-4}$ y con el peso molecular de cada componente. Las mezclas

preparadas se agitan para homogenizarse y en seguida se mide su índice de refracción en el refractómetro. Con los datos de índice de refracción y composición se hace un ajuste polinomial de η vs x_1 , por medio de la ecuación V.3;

$$\eta = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_1^2 + A_3 x_1^3 + \dots \quad (V.3)$$

En el ajuste de los datos se obtiene el valor de las constantes A_i y en la determinación del ELV estas constantes se utilizan para determinar la composición de las fases en equilibrio con la ayuda del método de Newton - Raphson. Como ya se mencionó la técnica de índice de refracción, se utilizó para el sistema propanonitrilo + octano y los resultados obtenidos de las mediciones experimentales y de los valores calculados se muestran en la tabla V.1 así como también se reportan los valores de las constantes obtenidas en el ajuste de la ecuación V.1. Se observa que la desviación estandar en índice de refracción es de 7×10^{-5} , lo que garantiza que en composición se tiene una precisión en milésimas que es un buen resultado, de acuerdo con el análisis de la ecuación V.1.

DENSIDAD

La técnica de densidad es más sensible que la del índice de refracción y algunas veces la diferencia entre la densidad de los componentes puros es más grande cuando el índice de refracción es similar por lo que permite obtener mayor precisión en los datos. La técnica de densidad requiere un buen control de temperatura porque cualquier cambio repercute en la medición, el control debe de ser de ± 0.01 .

La curva de calibración se prepara de forma semejante como la

de índice de refracción también cubriendo el intervalo en composición de 0-1 en fracción molar, en este caso a las mezclas se le mide su densidad, entonces se hace un ajuste polinomial de ρ vs x_1 de acuerdo a la siguiente ecuación V.4;

$$\rho = A_0 + A_1 x_1 + A_2 x_1^2 + A_3 x_1^3 + \dots \quad (\text{V.4})$$

en el ajuste se obtiene el valor de las constantes A_1 , con el valor de las constantes y con el método de Newton-Raphson se determina la composición de las fases en equilibrio líquida y vapor.

El método de densidad se utilizó para los sistemas butanonitrilo + hexano, butanonitrilo + octano, propanonitrilo + hexano y propanonitrilo + heptano, en el presente trabajo no se llevaron a cabo las determinaciones experimentales para las curvas de calibración de estos sistemas, puesto que en trabajos previos de este laboratorio ya se habían realizado. Para el sistema butanonitrilo + hexano la curva de calibración se reporta en Hernández (1985) y en la tabla V.2 se reportan los valores de las constantes obtenidas del ajuste, las cuales presentan una desviación en densidad de 2×10^{-4} , lo que implica una precisión en composición en la tercera cifra decimal.

Para los sistemas butanonitrilo + octano, propanonitrilo + hexano, + heptano, las curvas de calibración se reportan en Eustaquio (1992) y en las tablas V.3, y V.4 se muestra el valor de las constantes obtenidas en en ajuste con la ecuación V.4, la desviación estandar de cada una de ellas es de 3×10^{-4} y de 4×10^{-4} , respectivamente, con lo cual se garantiza la precisión en la tercera cifra decimal en la composición.

CROMATOGRAFIA DE GASES

La cromatografía de gases tiene mayor resolución y se pueden cuantificar mucho mejor las cantidades de los componentes que están presentes en la mezcla y una vez determinadas las condiciones de operación se mantienen estables durante todo el tiempo de medición de los componentes y no es necesario estar controlando el equipo.

En el caso de cromatografía la curva de calibración se prepara de forma similar como en los dos casos anteriores, con la diferencia, e que aquí, al preparar las mezclas en la balanza analítica se coloca un componente adicional en cada una, que es el método del estándar interno y que es considerado como el método más adecuado de cuantificación en cromatografía. El componente adicional (estándar interno) es una cantidad constante que se coloca en las mezclas de la curva de calibración y en la muestra de composición desconocida del ELV.

El compuesto seleccionado como estándar interno debe cumplir los siguientes requisitos (McNair and Bonelli, 1969).

- 1.- No debe contener la muestra por analizar.
- 2.- Ser de alta pureza, estable y no debe reaccionar con los componentes de la muestra.
- 3.- Que su comportamiento químico sea similar al de los compuestos de interés, de no ser posible se puede substituir por una parafina normal.
- 4.- Ser soluble en la muestra.
- 5.- En el cromatograma debe eluir cerca del o de los compuestos de interés.

En este trabajo el estándar interno seleccionado fue tolueno, porque cumple con las características mencionadas arriba y la

cantidad adicionada en cada mezcla fue de 0.4 g.

Las mezclas junto con el estandar interno se analizaron en un cromatógrafo de gases (VARIAN 3400), con un detector de conductividad térmica bajo condiciones establecidas que proporcionan una buena separación y resolución de todos los componentes proporcionando un pico con cierta área. Con el valor del área y la masa de cada componente al preparar las mezclas se calculan los cocientes w_i/w_s y de A_i/A_s donde w_i es la masa del componente i , w_s la masa del estandar, A_i el área del componente i y A_s el área del estandar. Posteriormente se prepara una gráfica de A_i/A_s vs w_i/w_s para cada componente y se tiene una función lineal que se ajusta a una ecuación lineal, obteniendo los valores del coeficiente de correlación (r), la ordenada al origen (b) y la pendiente (m). Para que la curva de calibración sea aceptable se requiere que el valor del coeficiente de correlación tenga un valor mínimo de 0.999, para garantizar la precisión en milésimas de la composición en fracción molar.

La forma de la ecuación de la línea recta es;

$$A_i/A_s = m(w_i/w_s) + b$$

entonces cuando se tiene una mezcla de composición desconocida, se puede determinar su masa por medio de la siguiente ecuación,

$$w_i = (A_i/A_s - b) (w_s/m)$$

que sería el caso de las mezclas líquida y vapor, en el ELV.

Por el método de cromatografía sólo se analizaron dos sistemas que son; el de butanonitrilo + heptano y propanonitrilo + heptano y en las tablas V.5 y V.6 se muestran los datos obtenidos para estas curvas de calibración, así como también se

reportan los valores de la pendiente, la ordenada al origen y el coeficiente de correlación, este último valor es con un valor mínimo de 0.9999, para butanonitrilo, propanonitrilo y heptano, y ésto garantiza la precisión en la milésima en composición como ya se había mencionado anteriormente. Las condiciones de operación de del cromatógrafo para los dos sistemas estudiados son:

CONDICIONES DE OPERACION	C ₃ H ₅ N + C ₇ H ₁₆	C ₄ H ₇ N + C ₇ H ₁₆
Temperatura del inyector	140 °C	140 °C
Temperatura del detector	120 °C	120 °C
Temperatura del filamento	200 °C	200 °C
Temperatura de la columna	50 °C	32 °C
Atenuación	8	8

**TABLA V.1 CURVA DE CALIBRACION A T = 308.15 K PARA EL SISTEMA
(X₁) PROPANONITRILLO + (1-X₁) OCTANO
(INDICE DE REFRACCION)**

X _{1exp}	η _{exp}	η _{cal}	η _{exp} -η _{cal}
0.000	1.39049	1.39049	0.00000
0.096	1.38875	1.38870	0.00005
0.098	1.38865	1.38866	-0.00001
0.136	1.38779	1.38791	-0.00012
0.162	1.38748	1.38740	0.00008
0.186	1.38684	1.38688	-0.00004
0.289	1.38468	1.38461	0.00007
0.322	1.38390	1.38384	0.00006
0.404	1.38163	1.38175	-0.00012
0.603	1.37582	1.37581	0.00001
0.616	1.37543	1.37538	0.00005
0.781	1.36918	1.36916	0.00002
0.841	1.36650	1.36658	-0.00008
0.872	1.36517	1.36516	0.00001
0.919	1.36304	1.36295	0.00009
0.947	1.36149	1.36158	-0.00009
0.969	1.36048	1.36046	0.00002
1.000	1.35883	1.35882	0.00001

σ = 0.00007

CONSTANTES DEL AJUSTE

A₀ = 1.3905 A₁ = 0.0180 A₂ = -0.0056 A₃ = -0.0080

**TABLA V.2 CURVA DE CALIBRACION A T=298.15K PARA EL SISTEMA
(X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) HEXANO
(DENSIDAD)**

$$A_0 = 0.6547 \quad A_1 = 0.0866 \quad A_2 = 0.0280 \quad A_3 = 0.0179$$

$$\sigma_{\rho} = 0.0003$$

Fuente de datos: Hernández (1985).

**TABLA V.3 CURVA DE CALIBRACION A T=298.15K PARA EL SISTEMA
(X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) OCTANO
(DENSIDAD)**

$$A_0 = 0.6984 \quad A_1 = 0.0409 \quad A_2 = 0.0097 \quad A_3 = 0.0373$$

$$\sigma_{\rho} = 0.0003$$

Fuente de datos: Eustaquio R., (1993).

**TABLA V.4 CURVA DE CALIBRACION A T=298.15K PARA EL SISTEMA
(X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEXANO
(DENSIDAD)**

$$A_0 = 0.6541 \quad A_1 = 0.0604 \quad A_2 = 0.0152 \quad A_3 = 0.0467$$

$$\sigma_{\rho} = 0.0004$$

Fuente de datos: Eustaquio R., (1993).

TABLA V.5 CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA
 (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO
 (CROMATOGRAFIA)

BUTANONITRILO								
WBUT exp	WHEP exp	XBUT exp	WBUT/W _s	ABUT/A _s	WBUT cal	exp- cal	XBUT cal	exp- cal
0.0000	.1964	0.0000	.0000	.0000	0002	-.0002	0.0015	-.0015
0.0021	.2120	0.0142	.0053	.0051	.0020	.0001	0.0135	.0007
0.0039	.1953	0.0281	.0098	.0107	.0040	-.0001	0.0288	-.0009
0.0050	.1987	0.0352	.0125	.0135	.0050	.0000	0.0352	.0000
0.0072	.1905	0.0520	.0180	.0207	.0076	-.0004	0.0547	-.0027
0.0128	.1970	0.0861	.0320	.0351	.0127	.0001	0.0855	.0006
0.0235	.1723	0.1651	.0588	.0653	.0234	.0001	0.1645	.0006
0.0285	.1709	0.1947	.0713	.0794	.0284	.0001	0.1942	.0005
0.0393	.1643	0.2575	.0983	.1106	.0395	-.0002	0.2585	-.0010
0.0475	.1555	0.3070	.1188	.1328	.0473	.0002	0.3061	.0009
0.0722	.1356	0.4357	.1805	.2019	.0719	.0003	0.4347	.0010
0.0812	.1396	0.4575	.2030	.2284	.0813	-.0001	0.4578	-.0003
0.0975	.1275	0.5258	.2438	.2747	.0977	-.0002	0.5263	-.0005
0.1104	.1226	0.5663	.2760	.3103	.1103	.0001	0.5661	.0002
0.1141	.1183	0.5831	.2853	.3202	.1138	.0003	0.5824	.0007
0.1151	.0933	0.6414	.2878	.3253	.1157	-.0006	0.6426	-.0012
0.1269	.0891	0.6738	.3173	.3560	.1265	.0004	0.6731	.0009
0.1372	.0933	0.6807	.3430	.3864	.1373	-.0001	0.6809	-.0002
0.1469	.0872	0.7095	.3673	.4131	.1468	.0001	0.7094	.0001
0.1523	.0729	0.7518	.3808	.4285	.1523	.0000	0.7518	.0000
0.1706	.0540	0.8208	.4265	.4795	.1704	.0002	0.8206	.0002
0.1857	.0509	0.8410	.4643	.5228	.1857	.0000	0.8410	.0000
0.1932	.0457	0.8597	.4830	.5456	.1938	-.0006	0.8601	-.0004
0.2253	.0000	1.0000	.5633	.6338	.2251	.0002	1.0000	.0000

r = 0.999994

b = -0.0006

m = 1.1272

Σ=-0.0003

σ= 0.0001

Σ=-0.0023

σ= 0.0005

HEPTANO

WHEP exp	WBUT exp	XHEP exp	WHEP/Ws	AHEP/As	WHEP cal	ΔW exp-cal	XHEP cal	ΔX exp-cal
0.0000	.2253	.0000	.0000	.0000	-.0003	.0003	-.0009	.0009
0.0158	.2199	.0472	.0395	.0438	.0155	.0003	.0464	.0008
0.0319	.1913	.1031	.0798	.0873	.0312	.0007	.1011	.0020
0.0540	.1706	.1792	.1350	.1508	.0542	-.0002	.1797	-.0005
0.0605	.1719	.1953	.1513	.1690	.0608	-.0003	.1961	-.0008
0.0872	.1469	.2905	.2180	.2441	.0879	-.0007	.2921	-.0016
0.0891	.1269	.3262	.2228	.2501	.0901	-.0010	.3287	-.0025
0.1183	.1141	.4169	.2958	.3282	.1183	.0000	.4169	.0000
0.1643	.0393	.7425	.4108	.4531	.1634	.0009	.7414	.0011
0.1709	.0285	.8053	.4273	.4763	.1718	.0009	.8061	-.0008
0.1723	.0235	.8349	.4308	.4774	.1722	.0001	.8348	.0001
0.1994	.0092	.9373	.4985	.5540	.1998	-.0004	.9374	-.0001
0.2120	.0021	.9858	.5300	.5889	.2124	-.0004	.9859	-.0001

= 0.99996

 $\Sigma=0.0016$ $\Sigma=-0.0015$

= -0.0008

 $\sigma=0.0004$ $\sigma=0.0004$

= 1.1073

**TABAL V.6 CURVA DE CALIBRACION PARA EL SISTEMA
(X₁) PROPANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO
(CROMATOGRAFIA)**

PROPANONITRILO

W _{PROP} exp	W _{HEP} exp	X _{PROP} exp	W _{PROP} /W _s	A _{PROP} /A _s	W _{PROP} cal	ΔW exp-cal	X _{PROP} cal	ΔX exp-cal
0.0346	.9955	.0595	0.0865	0.0964	.0347	-.0001	.0596	-.0001
0.0681	.9434	.1161	0.1703	0.1938	.0674	.0007	.1150	.0011
0.0958	.9066	.1612	0.2395	0.2803	.0965	-.0007	.1622	.0010
0.1404	.9085	.2195	0.3510	0.4169	.1425	-.0021	.2220	-.0025
0.2026	.8220	.3096	0.5065	0.5887	.2003	.0023	.3072	.0024
0.2571	.7525	.3833	0.6428	0.7490	.2542	.0029	.3806	.0027
0.2961	.7467	.4191	0.7403	0.8758	.2969	-.0008	.4197	-.0006
0.5383	.5342	.6470	1.3458	1.5966	.5394	-.0011	.6475	-.0005
0.6849	.3867	.7632	1.7123	2.0414	.6890	-.0041	.7642	-.0010
0.7310	.4040	.7670	1.8275	2.1709	.7326	-.0016	.7674	-.0004
0.7905	.3022	.8264	1.9763	2.3443	.7909	-.0004	.8264	.0000
0.8870	.2273	.8765	2.2175	2.6202	.8848	.0022	.8763	.0002
0.9688	.1652	.9143	2.4245	2.8737	.9690	-.0002	.9143	.0000

r = 0.99998
b = -0.0066
m = 1.1889

$\Sigma=0.003$ $\Sigma=0.0032$
 $\sigma=0.0009$ $\sigma=0.0009$

HEPTANO

W _{HEP} exp	W _{PROP} exp	X _{HEP} exp	W _{HEP} /W _s	A _{HEP} /A _s	W _{HEP} cal	ΔW exp-cal	X _{HEP} cal	ΔX exp-cal
0.0501	1.0987	.0245	0.1253	.1265	.0492	.0009	.0240	.0005
0.0665	1.0723	.0330	0.1663	.1783	.0685	-.0020	.0339	-.0009
0.1804	0.9315	.0962	0.4510	.4806	.1810	-.0006	.0965	-.0003
0.2273	0.8870	.1235	0.5683	.5999	.2254	.0019	.1226	.0009
0.2525	0.8660	.1381	0.6313	.6732	.2526	-.0001	.1382	-.0001
0.3022	0.7905	.1736	0.7555	.7941	.2976	.0046	.1715	.0021
0.3867	0.6849	.2368	0.9668	.0424	.3900	-.0033	.2384	-.0016
0.4522	0.6188	.2866	1.1305	.2016	.4492	.0030	.2852	.0014
0.5342	0.5383	.3530	1.3355	.4302	.5343	-.0001	.3572	-.0042
0.6937	0.3422	.5270	1.7343	.8755	.7000	-.0063	.5293	-.0023
0.9066	0.0958	.8388	2.2665	.4313	.9068	-.0002	.8388	.0000

r = 0.99994
b = -0.0058
m = 1.0751

$\Sigma = -0.0022$ $\Sigma = -0.0045$
 $\sigma = 0.0007$ $\sigma = 0.0014$

Los tres métodos de calibración proporcionan precisión en fracción molar en milésimas pero sin embargo cada uno de ellos tiene sus ventajas y sus desventaja, como las que se muestran a continuación.

INDICE DE REFRACCION

VENTAJAS

- Es un método que permite hacer mediciones en forma fácil.
- Es un método que permite hacer mediciones rápidamente.
- El control de temperatura se mantiene constante durante gran periodo de tiempo.
- Se requiere poca cantidad de substancia para la medición.

DESVENTAJAS

- No es adecuado cuando los índices de refracción de los componentes que forman una mezcla son similares.
- Solo se puede hacer una medición de cada muestra.

DENSIDAD

VENTAJAS

- Es un método relativamente fácil de medir.
- Se requiere poca cantidad de substancia.

DESVENTAJAS

- No es un método muy rápido.
- El control de temperatura no se mantiene por mucho tiempo constante.
- Se requieren varias mediciones del periodo de un mismo punto, para obtener un promedio de estos.
- Los valores de densidad de las substancias de referencia se

tienen que medir cada día que se mida.

- Solo se puede hacer una medición de cada muestra.

CROMATOGRAFIA

VENTAJAS

- Es un método que permite hacer mediciones fácilmente.
- Se requiere muy poca cantidad de substancia.
- El control de temperatura se mantiene constante durante todo el tiempo de medición.
- Se pueden hacer las mediciones que se requieran de una misma muestra.

DESVENTAJAS

- Es necesario colocar el estandar interno en cada muestra.
- La medición no es muy rápida, puesto que se tiene que esperar el tiempo necesario para que los puntos eluyan.

Como se puede apreciar los tres muestran ciertas ventajas y desventajas de uno con respecto del otro, pero como ya se mencionó, se obtienen resultados similares con cualquiera de ellos, sin embargo, por el método cromatográfico se pueden medir todos los sistemas estudiados en este trabajo, a diferencia de los otros dos métodos, además al llevar a cabo el análisis de los resultados la mayoría de los datos obtenidos por la técnica cromatográfica son correctos y en la técnica de índice de refracción y densidad se tienen que eliminar más puntos, por lo que se recomienda utilizar la técnica cromatográfica para la determinación de las composiciones de las fases en equilibrio líquido-vapor, aunque se utilice un poco más de tiempo.

APENDICE VI

VALORES DEL EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR DE LOS SISTEMAS:
ALCANONITRILO + ALCANOS.

TABLA DATOS EXPERIMENTALES P_{Txy} DEL ELV Y VALORES CALCULADOS
VI.1 CON EL METODO DE BARKER A $T = 353.15$ K PARA EL SISTEMA
(X_1) BUTANONITRILO + ($1-X_1$) HEXANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	P_{exp} (kPa)	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.000	0.000	141.76	141.77	-0.01
0.012	0.017	0.018	-0.001	142.61	142.77	-0.16
0.038	0.041	0.050	-0.009	144.32	144.20	0.12
0.054	0.070	0.065	0.005	144.78	144.70	0.08
0.067	0.082	0.076	0.006	145.01	144.96	0.05
0.090	0.096	0.091	0.005	145.23	145.13	0.11
0.152	0.114	0.119	-0.005	144.63	144.56	0.06
0.180	0.134	0.128	0.006	143.83	144.04	-0.21
0.303	0.143	0.150	-0.007	141.18	141.37	-0.19
0.486	0.162	0.171	-0.007	135.77	135.66	0.11
0.542	0.186	0.180	0.006	132.81	132.66	0.15
0.589	0.181	0.189	-0.008	129.30	129.43	-0.12
0.609	0.198	0.193	0.005	127.92	127.76	0.16
0.626	0.193	0.197	-0.005	126.02	126.16	-0.14
0.788	0.260	0.266	-0.006	102.47	102.56	-0.09
0.823	0.287	0.294	-0.007	94.54	94.58	-0.04
0.907	0.408	0.415	-0.007	70.59	70.37	0.22
0.929	0.469	0.473	-0.005	62.59	62.40	0.19
0.930	0.472	0.477	-0.005	61.88	62.02	-0.13
0.976	0.708	0.712	-0.005	42.34	42.56	-0.22
0.982	0.775	0.769	0.006	39.40	39.56	-0.15
0.998	0.960	0.968	-0.009	31.88	31.67	0.21
1.000	1.000	0.998	0.002	30.70	30.75	-0.05
			$\sigma = 0.006$			$\sigma = 0.15$ kPa

TABLA VI.2 DATOS EXPERIMENTALES P_{Txy} DEL ELV Y VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE BARKER A T = 333.15 K PARA EL SISTEMA (X₁) BUTANONITRILO + (1-X₁) HEPTANO.

X _{exp}	Y _{exp}	Y _{cal}	Y _{exp} -Y _{cal}	P _{exp} (kPa)	P _{cal}	P _{exp} -P _{cal}
0.000	0.000	0.000	-0.000	27.99	28.00	-0.01
0.015	0.055	0.051	0.005	29.22	29.09	0.14
0.046	0.129	0.126	0.003	30.97	30.79	0.17
0.076	0.176	0.172	0.004	31.84	31.84	0.00
0.126	0.224	0.221	0.003	32.95	32.85	0.10
0.159	0.245	0.241	0.005	33.27	33.19	0.08
0.212	0.261	0.262	-0.001	33.35	33.46	-0.10
0.219	0.256	0.264	-0.009	33.41	33.48	-0.07
0.240	0.269	0.271	-0.001	33.40	33.52	-0.12
0.265	0.273	0.277	-0.004	33.41	33.54	-0.13
0.265	0.274	0.277	-0.003	33.69	33.54	0.15
0.274	0.274	0.279	-0.005	33.53	33.54	-0.01
0.317	0.281	0.288	-0.007	33.38	33.53	-0.15
0.351	0.285	0.294	-0.008	33.62	33.48	0.14
0.384	0.291	0.300	-0.009	33.40	33.41	-0.01
0.447	0.301	0.311	-0.010	33.02	33.21	-0.19
0.523	0.330	0.326	0.005	32.81	32.82	-0.01
0.597	0.333	0.344	-0.011	32.20	32.20	-0.01
0.672	0.371	0.367	0.004	31.33	31.25	0.07
0.735	0.400	0.394	0.006	30.16	30.08	0.08
0.782	0.411	0.421	-0.009	28.98	28.88	0.10
0.853	0.472	0.482	-0.010	26.21	26.29	-0.08
0.869	0.492	0.502	-0.010	25.60	25.50	0.11
0.872	0.494	0.506	-0.012	25.23	25.35	-0.12
1.000	1.000	0.999	0.001	14.06	14.08	-0.01
$\sigma = 0.007$				$\sigma = 0.11$ kPa		

TABLA VI.3 DATOS EXPERIMENTALES PTxy DEL ELV Y VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE BARKER A T = 353.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILO + (1-X1) HEPTANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	P_{exp} (kPa)	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$	
0.000	0.000	0.000	-0.000	57.01	57.03	-0.02	
0.036	0.092	0.097	-0.006	61.11	61.30	-0.19	
0.077	0.157	0.163	-0.006	64.09	64.21	-0.13	
0.192	0.243	0.238	0.005	66.94	66.77	0.17	
0.215	0.250	0.246	0.004	66.90	66.88	0.03	
0.248	0.261	0.254	0.007	67.01	66.94	0.08	
0.266	0.263	0.258	0.005	66.97	66.93	0.03	
0.297	0.269	0.263	0.006	66.99	66.89	0.10	
0.333	0.275	0.270	0.005	66.82	66.79	0.03	
0.356	0.279	0.273	0.006	66.79	66.69	0.11	
0.422	0.291	0.285	0.006	66.12	66.23	-0.11	
0.442	0.294	0.289	0.004	65.86	66.02	-0.16	
0.485	0.296	0.300	-0.003	65.53	65.45	0.08	
0.630	0.351	0.355	-0.004	61.34	61.45	-0.11	
0.715	0.406	0.411	-0.005	57.10	57.09	0.01	
0.916	0.713	0.712	0.001	39.92	39.92	-0.01	
1.000	1.000	1.000	0.000	30.70	30.71	-0.01	
			$\sigma = 0.005$				$\sigma = 0.11$ kPa

TABLA VI.4 DATOS EXPERIMENTALES PTxy DEL ELV Y VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE BARKER A T = 333.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILLO + (1-X1) OCTANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	P_{exp} (kPa)	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.001	-0.001	10.38	10.39	-0.01
0.089	0.348	0.347	0.001	14.71	14.75	-0.04
0.122	0.401	0.402	-0.001	15.76	15.73	0.03
0.180	0.467	0.466	0.001	17.04	16.99	0.05
0.240	0.499	0.508	-0.009	17.77	17.82	-0.05
0.348	0.542	0.551	-0.009	18.60	18.59	0.01
0.437	0.565	0.572	-0.006	18.84	18.86	-0.02
0.514	0.580	0.585	-0.005	18.93	18.97	-0.05
0.561	0.591	0.593	-0.001	18.94	19.00	-0.06
0.581	0.592	0.596	-0.004	19.04	19.01	0.03
0.590	0.593	0.598	-0.005	19.00	19.01	-0.01
0.694	0.615	0.619	-0.004	19.01	18.94	0.06
0.737	0.633	0.632	0.001	18.85	18.85	0.00
0.761	0.640	0.642	-0.001	18.80	18.76	0.04
0.800	0.656	0.660	-0.005	18.61	18.56	0.05
0.810	0.670	0.666	0.004	18.41	18.49	-0.08
0.814	0.664	0.668	-0.004	18.50	18.46	0.04
0.873	0.712	0.715	-0.003	17.80	17.83	-0.03
0.948	0.825	0.831	-0.006	16.23	16.18	0.05
0.988	0.943	0.950	-0.007	14.50	14.64	-0.14
1.000	1.000	1.000	0.000	14.06	14.07	-0.01
			$\sigma = 0.005$			$\sigma = 0.05$ kPa

TABLA VI.5 DATOS EXPERIMENTALES PTxy DEL ELV Y VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE BARKER A T = 353.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILO + (1-X1) OCTANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	$P_{exp}(kPa)$	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.002	-0.002	23.32	23.35	-0.04
0.007	0.088	0.094	-0.006	25.77	25.61	0.16
0.012	0.144	0.149	-0.004	27.27	27.16	0.12
0.023	0.232	0.227	0.005	29.83	29.71	0.12
0.049	0.327	0.333	-0.006	33.83	33.97	-0.15
0.203	0.447	0.444	0.003	39.22	39.27	-0.05
0.312	0.461	0.465	-0.004	39.92	39.93	-0.01
0.431	0.497	0.505	-0.008	40.66	40.65	0.01
0.452	0.522	0.514	0.008	40.67	40.76	-0.09
0.516	0.538	0.544	-0.006	40.93	40.98	-0.06
0.580	0.580	0.576	0.004	40.99	41.04	-0.05
0.609	0.598	0.591	0.007	40.99	41.01	-0.03
0.607	0.598	0.589	0.009	40.99	41.02	-0.03
0.637	0.600	0.605	-0.005	41.06	40.95	0.11
0.658	0.611	0.615	-0.004	41.03	40.89	0.15
0.666	0.623	0.620	0.002	40.93	40.85	0.09
0.653	0.620	0.613	0.007	40.88	40.90	-0.02
0.697	0.633	0.635	-0.002	40.80	40.70	0.10
0.787	0.686	0.680	0.006	40.06	39.98	0.08
0.790	0.687	0.681	0.005	39.96	39.95	0.00
0.807	0.697	0.690	0.007	39.67	39.75	-0.09
0.853	0.711	0.718	-0.007	39.03	39.06	-0.03
0.893	0.746	0.749	-0.003	38.18	38.16	0.01
0.952	0.839	0.833	0.006	35.37	35.54	-0.17
0.989	0.939	0.944	-0.005	32.32	32.21	0.10
1.000	1.000	0.999	-0.001	30.70	30.71	-0.02
			$\sigma = 0.006$			$\sigma = 0.09 \text{ kPa}$

**TABLA
VI.6**

**DATOS EXPERIMENTALES P_{Txy} DEL ELV Y VALORES CALCULADOS
CON EL METODO DE BARKER A $T = 333.15$ K PARA EL SISTEMA
(X1) PROPANONITRILLO + (1-X1) HEXANO.**

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	$P_{exp}(kPa)$	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.000	-0.000	75.60	75.63	-0.02
0.040	0.108	0.114	-0.006	82.89	82.69	0.20
0.080	0.170	0.174	-0.003	86.34	86.42	-0.08
0.145	0.222	0.222	0.001	89.10	88.98	0.12
0.186	0.237	0.237	-0.000	89.64	89.52	0.13
0.263	0.250	0.254	-0.004	89.81	89.74	0.07
0.303	0.254	0.259	-0.005	89.76	89.67	0.10
0.287	0.254	0.257	-0.003	89.68	89.70	-0.02
0.286	0.254	0.257	-0.003	89.66	89.71	-0.03
0.292	0.254	0.258	-0.004	89.56	89.69	-0.13
0.382	0.261	0.267	-0.006	89.30	89.35	-0.05
0.431	0.279	0.272	0.007	88.90	89.04	-0.14
0.486	0.286	0.277	0.009	88.36	88.55	-0.19
0.513	0.289	0.280	0.009	88.21	88.25	-0.04
0.530	0.290	0.282	0.007	87.93	88.03	-0.10
0.592	0.298	0.290	0.008	87.11	87.07	0.04
0.657	0.302	0.300	0.003	85.80	85.61	0.19
0.747	0.312	0.319	-0.007	82.48	82.35	0.13
0.772	0.335	0.327	0.009	81.17	81.01	0.15
0.802	0.331	0.338	-0.007	78.86	78.92	-0.06
0.823	0.356	0.349	0.007	76.97	77.15	-0.18
0.848	0.372	0.364	0.008	74.37	74.46	-0.09
0.942	0.497	0.507	-0.010	55.61	55.49	0.12
0.974	0.670	0.664	0.005	42.78	42.94	-0.17
0.987	0.798	0.792	0.006	36.44	36.20	0.24
1.000	1.000	0.998	0.002	28.82	28.88	-0.06
				$\sigma = 0.006$		
					$\sigma = 0.13$ kPa	

TABLA
VI.7

DATOS EXPERIMENTALES P_{Txy} DEL ELV Y VALORES CALCULADOS
CON EL METODO DE BARKER A $T = 353.15$ K PARA EL SISTEMA
(X1) PROPANONITRILLO + (1-X1) HEXANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	P_{exp} (kPa)	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.000	-0.008	141.76	141.77	-0.01
0.052	0.082	0.091	0.006	148.03	148.25	-0.22
0.076	0.135	0.129	0.001	151.34	151.21	0.13
0.098	0.162	0.160	-0.005	153.69	153.61	0.08
0.631	0.320	0.325	-0.008	155.54	155.74	-0.20
0.701	0.338	0.346	-0.007	150.59	150.46	0.13
0.749	0.359	0.366	-0.007	145.22	145.15	0.06
0.793	0.381	0.388	-0.007	139.34	139.18	0.16
0.823	0.402	0.408	-0.006	133.96	134.13	-0.17
0.848	0.434	0.428	0.006	129.38	129.22	0.16
0.873	0.446	0.452	-0.007	123.16	123.35	-0.19
0.922	0.533	0.527	0.007	107.77	107.96	-0.19
0.939	0.573	0.566	0.007	101.16	101.03	0.13
0.965	0.661	0.667	-0.006	86.67	86.54	0.14
1.000	1.000	0.998	0.002	58.31	58.41	-0.10
$\sigma = 0.007$				$\sigma = 0.17$ kPa		

TABLA VI. 8 DATOS EXPERIMENTALES PTxy DEL ELV Y VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE BARKER A T = 333.15 K PARA EL SISTEMA (X1) PROFANONITRILO + (1-X1) HEPTANO.

X _{exp}	Y _{exp}	Y _{cal}	Y _{exp} -Y _{cal}	P _{exp} (kPa)	P _{cal}	P _{exp} -P _{cal}
0.000	0.000	0.001	-0.001	27.99	28.01	-0.02
0.047	0.247	0.251	-0.003	35.88	36.03	-0.15
0.058	0.293	0.285	0.008	37.56	37.44	0.12
0.146	0.428	0.421	0.007	44.08	44.01	0.07
0.174	0.446	0.442	0.004	45.21	45.07	0.14
0.356	0.491	0.496	-0.005	47.52	47.48	0.03
0.374	0.501	0.498	0.002	47.51	47.54	-0.03
0.361	0.497	0.497	0.000	47.63	47.50	0.13
0.400	0.502	0.501	0.001	47.55	47.59	-0.04
0.440	0.501	0.504	-0.003	47.63	47.64	-0.01
0.450	0.510	0.507	0.003	47.47	47.66	-0.19
0.497	0.514	0.507	0.007	47.44	47.66	-0.22
0.514	0.503	0.508	-0.005	47.51	47.66	-0.15
0.515	0.510	0.508	0.002	47.59	47.66	-0.07
0.516	0.513	0.508	0.004	47.52	47.66	-0.14
0.522	0.513	0.508	0.005	47.68	47.66	0.02
0.536	0.512	0.509	0.002	47.72	47.66	0.05
0.556	0.513	0.511	0.002	47.69	47.65	0.04
0.566	0.506	0.511	-0.005	47.67	47.64	0.02
0.571	0.508	0.512	-0.003	47.52	47.64	-0.13
0.576	0.511	0.512	-0.001	47.68	47.64	0.04
0.597	0.511	0.514	-0.002	47.59	47.61	-0.01
0.815	0.564	0.567	-0.003	45.77	45.52	0.26
0.840	0.580	0.584	-0.004	44.91	44.71	0.19
0.867	0.602	0.607	-0.005	43.52	43.54	-0.02
0.929	0.696	0.699	-0.003	39.19	39.17	0.02
0.963	0.790	0.795	-0.005	35.07	35.23	-0.16
0.973	0.836	0.839	-0.003	33.58	33.65	-0.07
0.981	0.876	0.878	-0.002	32.36	32.34	0.02
1.000	1.000	0.999	0.001	28.82	28.84	-0.02
			$\sigma = 0.004$			$\sigma = 0.12$ kPa

TABLA
VI.9

DATOS EXPERIMENTALES P_{Txy} DEL ELV Y VALORES CALCULADOS
CON EL METODO DE BARKER A $T = 353.15$ K PARA EL SISTEMA
(X1) PROPANONITRILLO + (1-X1) HEPTANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	P_{exp} (kPa)	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.001	-0.001	57.01	57.05	-0.04
0.036	0.179	0.178	0.001	67.31	67.54	-0.22
0.077	0.295	0.292	0.004	76.18	76.16	0.02
0.146	0.394	0.391	0.003	85.12	85.00	0.12
0.188	0.430	0.425	0.005	88.22	88.10	0.12
0.235	0.458	0.451	0.007	90.60	90.42	0.18
0.285	0.472	0.470	0.001	91.93	91.93	-0.00
0.301	0.476	0.475	0.001	92.22	92.28	-0.06
0.320	0.481	0.480	0.001	92.48	92.61	-0.13
0.334	0.482	0.483	-0.002	92.70	92.82	-0.11
0.352	0.489	0.487	0.001	92.83	93.03	-0.20
0.378	0.486	0.492	-0.007	93.10	93.28	-0.17
0.432	0.493	0.501	-0.008	93.72	93.60	0.12
0.493	0.506	0.509	-0.003	93.86	93.73	0.13
0.504	0.500	0.510	-0.010	93.88	93.74	0.14
0.514	0.508	0.511	-0.004	93.87	93.74	0.13
0.521	0.505	0.512	-0.007	93.86	93.74	0.12
0.576	0.510	0.519	-0.009	93.68	93.65	0.03
0.562	0.512	0.517	-0.005	93.65	93.68	-0.03
0.596	0.513	0.522	-0.009	93.61	93.57	0.03
0.596	0.516	0.522	-0.005	93.48	93.58	-0.10
0.592	0.516	0.521	-0.006	93.50	93.59	-0.09
0.635	0.522	0.528	-0.006	93.25	93.35	-0.10
0.654	0.532	0.531	0.001	93.08	93.20	-0.12
0.708	0.539	0.543	-0.004	92.30	92.49	-0.19
0.746	0.547	0.555	-0.008	91.84	91.66	0.18
0.816	0.581	0.588	-0.008	88.94	88.86	0.07
0.888	0.659	0.655	0.004	82.91	82.74	0.17
0.912	0.694	0.691	0.003	79.55	79.51	0.04
0.925	0.721	0.716	0.005	77.26	77.39	-0.13
0.939	0.750	0.747	0.003	74.93	74.87	0.05
0.957	0.791	0.799	-0.007	70.77	70.84	-0.07
0.989	0.936	0.933	0.003	61.76	62.00	-0.24
1.000	1.000	0.999	0.001	58.31	58.35	-0.04

$\sigma = 0.005$

$\sigma = 0.13$ kPa

TABLA DATOS EXPERIMENTALES P_{Txy} DEL ELV Y VALORES CALCULADOS CON EL METODO DE BARKER A $T = 333.15$ K PARA EL SISTEMA (X1) PROPANONITRILO + (1-X1) OCTANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	P_{exp} (kPa)	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.004	-0.003	10.38	10.42	-0.04
0.017	0.352	0.347	0.005	15.81	15.73	0.07
0.029	0.457	0.451	0.006	18.76	18.60	0.16
0.043	0.531	0.528	0.003	21.55	21.46	0.09
0.118	0.661	0.663	-0.002	29.04	29.18	-0.14
0.152	0.689	0.681	0.008	30.38	30.49	-0.11
0.235	0.705	0.698	0.006	31.69	31.84	-0.16
0.334	0.711	0.706	0.005	32.52	32.37	0.15
0.341	0.705	0.707	-0.002	32.46	32.40	0.07
0.392	0.715	0.710	0.005	32.72	32.61	0.11
0.549	0.722	0.726	-0.004	33.36	33.23	0.13
0.698	0.743	0.746	-0.003	33.70	33.61	0.09
0.722	0.747	0.750	-0.003	33.73	33.64	0.09
0.739	0.760	0.753	0.007	33.58	33.65	-0.07
0.748	0.752	0.755	-0.003	33.56	33.65	-0.09
0.751	0.750	0.755	-0.006	33.59	33.65	-0.06
0.759	0.752	0.757	-0.005	33.76	33.65	0.10
0.811	0.769	0.770	-0.002	33.67	33.59	0.08
0.832	0.770	0.777	-0.007	33.57	33.53	0.04
0.839	0.776	0.780	-0.004	33.38	33.49	-0.11
0.867	0.787	0.794	-0.006	33.23	33.31	-0.08
0.931	0.849	0.846	0.003	32.20	32.30	-0.10
0.960	0.885	0.891	-0.006	31.23	31.29	-0.06
0.964	0.891	0.899	-0.008	30.98	31.11	-0.13
0.980	0.940	0.935	0.004	30.22	30.28	-0.06
0.993	0.983	0.974	0.009	29.32	29.40	-0.08
1.000	1.000	1.000	0.000	28.82	28.83	-0.01
			$\sigma = 0.005$			$\sigma = 0.11$ kPa

TABLA
VI.11

DATOS EXPERIMENTALES P_{Txy} DEL ELV Y VALORES CALCULADOS
CON EL METODO DE BARKER A $T = 353.15$ K PARA EL SISTEMA
(X_1) PROPANONITRILLO + ($1-X_1$) OCTANO.

X_{exp}	Y_{exp}	Y_{cal}	$Y_{exp}-Y_{cal}$	P_{exp} (kPa)	P_{cal}	$P_{exp}-P_{cal}$
0.000	0.000	0.002	-0.002	23.32	23.37	-0.05
0.010	0.163	0.168	-0.005	27.70	27.86	-0.16
0.022	0.299	0.294	0.006	32.68	32.62	0.06
0.026	0.330	0.328	0.002	34.23	34.19	0.04
0.047	0.442	0.440	0.001	40.74	40.63	0.11
0.049	0.439	0.449	-0.010	41.29	41.19	0.10
0.054	0.460	0.469	-0.009	42.56	42.64	-0.08
0.057	0.469	0.477	-0.008	43.34	43.20	0.13
0.106	0.580	0.577	0.003	52.08	52.22	-0.15
0.120	0.591	0.594	-0.002	53.87	54.03	-0.16
0.148	0.620	0.618	0.003	56.74	56.81	-0.07
0.161	0.626	0.626	0.000	57.97	57.82	0.15
0.245	0.664	0.662	0.002	62.08	62.21	-0.13
0.281	0.675	0.671	0.004	63.42	63.37	0.05
0.287	0.672	0.673	-0.001	63.63	63.56	0.07
0.471	0.706	0.707	-0.001	67.24	67.02	0.22
0.553	0.723	0.719	0.003	67.78	67.90	-0.13
0.676	0.741	0.738	0.003	68.60	68.65	-0.05
0.761	0.757	0.753	0.005	68.73	68.79	-0.05
0.808	0.764	0.765	-0.001	68.78	68.66	0.13
0.820	0.766	0.768	-0.003	68.56	68.58	-0.03
0.838	0.780	0.775	0.005	68.46	68.43	0.03
0.867	0.791	0.789	0.002	68.01	68.01	0.00
0.880	0.801	0.797	0.005	67.75	67.74	0.01
0.907	0.822	0.817	0.005	66.89	66.92	-0.03
0.926	0.843	0.837	0.005	65.94	66.03	-0.09
0.937	0.857	0.851	0.007	65.26	65.41	-0.15
0.951	0.881	0.872	0.009	64.51	64.42	0.09
0.972	0.925	0.914	0.011	62.43	62.37	0.06
0.995	0.977	0.982	-0.005	59.27	59.14	0.12
1.000	1.000	1.000	0.000	58.31	58.33	-0.02

$\sigma = 0.005$

$\sigma = 0.11$ kPa

TABLA VI.12 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=353.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILO + (1-X1) HEXANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.012	5.859	1.001	1.768	0.001	0.768	65.18	0.02	1.84
0.038	4.535	1.014	1.512	0.014	0.651	207.72	0.07	1.94
0.054	5.448	1.003	1.695	0.003	0.735	278.18	0.10	1.85
0.067	5.166	1.005	1.642	0.005	0.711	339.48	0.12	1.84
0.090	4.528	1.016	1.510	0.016	0.649	443.74	0.15	1.84
0.152	3.189	1.064	1.160	0.062	0.477	669.99	0.23	1.78
0.180	3.126	1.071	1.140	0.069	0.465	768.29	0.26	1.77
0.303	1.954	1.225	0.670	0.203	0.203	1011.34	0.34	1.63
0.486	1.354	1.561	0.303	0.446	-0.062	1105.04	0.38	1.51
0.542	1.350	1.673	0.300	0.515	-0.093	1169.22	0.40	1.60
0.589	1.182	1.825	0.168	0.602	-0.189	1016.95	0.35	1.43
0.609	1.155	1.932	0.211	0.621	-0.178	1091.96	0.37	1.56
0.626	1.235	1.861	0.144	0.659	-0.223	989.16	0.34	1.44
0.788	1.029	2.567	0.029	0.943	-0.397	654.25	0.22	1.33
0.823	1.012	2.750	0.012	1.012	-0.434	553.92	0.19	1.30
0.907	0.997	3.259	-0.004	1.181	-0.515	315.05	0.11	1.27
0.929	0.998	3.404	-0.002	1.225	-0.533	252.94	0.09	1.30
0.930	0.993	3.395	-0.007	1.222	-0.534	234.22	0.08	1.22
0.976	0.989	3.763	-0.011	1.325	-0.580	63.92	0.02	0.92
0.982	1.004	3.668	0.004	1.300	-0.563	80.46	0.03	1.56
0.998	0.998	5.007	-0.002	1.611	-0.701	2.06	0.00	0.37

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA VI.13 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=333.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILO + (1-X1) HEPTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma/\bar{\gamma})$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.015	7.641	1.000	2.034	0.000	0.883	83.77	0.03	2.09
0.046	6.048	1.008	1.800	0.008	0.778	249.57	0.09	2.06
0.076	5.142	1.012	1.637	0.011	0.706	372.26	0.13	1.92
0.126	4.043	1.042	1.397	0.042	0.589	589.69	0.21	1.93
0.159	3.554	1.063	1.268	0.061	0.524	701.68	0.25	1.89
0.212	2.852	1.113	1.048	0.107	0.409	847.49	0.31	1.83
0.219	2.710	1.132	0.997	0.124	0.379	872.73	0.32	1.85
0.240	2.595	1.143	0.954	0.134	0.356	916.46	0.33	1.81
0.265	2.387	1.176	0.870	0.162	0.308	969.41	0.35	1.80
0.265	2.422	1.183	0.884	0.168	0.311	990.10	0.36	1.84
0.274	2.330	1.192	0.846	0.176	0.291	994.89	0.36	1.81
0.317	2.052	1.250	0.719	0.223	0.215	1054.22	0.38	1.76
0.351	1.897	1.316	0.640	0.275	0.159	1116.66	0.40	1.77
0.384	1.754	1.368	0.562	0.314	0.108	1133.32	0.41	1.73
0.447	1.541	1.487	0.432	0.397	0.016	1143.19	0.41	1.67
0.523	1.441	1.638	0.365	0.493	-0.056	1181.43	0.43	1.71
0.597	1.246	1.899	0.220	0.641	-0.183	1080.33	0.39	1.62
0.672	1.203	2.141	0.185	0.761	-0.250	1035.97	0.37	1.70
0.735	1.143	2.439	0.133	0.892	-0.329	925.49	0.33	1.72
0.782	1.063	2.796	0.061	1.028	-0.420	753.58	0.27	1.60
0.853	1.016	3.358	0.016	1.211	-0.519	531.99	0.19	1.53
0.869	1.016	3.549	0.016	1.267	-0.543	499.49	0.18	1.58
0.872	1.001	3.567	0.001	1.272	-0.552	455.56	0.17	1.47

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA VI.14 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=353.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILLO + (1-X1) HEPTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.036	4.986	1.007	1.607	0.007	0.695	186.94	0.06	1.86
0.077	4.114	1.022	1.414	0.022	0.605	380.13	0.13	1.81
0.192	2.676	1.092	0.984	0.088	0.389	762.48	0.26	1.68
0.215	2.449	1.114	0.896	0.108	0.342	814.49	0.28	1.64
0.248	2.213	1.149	0.794	0.139	0.285	885.68	0.30	1.62
0.266	2.083	1.172	0.734	0.159	0.250	915.78	0.31	1.60
0.297	1.912	1.214	0.648	0.194	0.197	965.12	0.33	1.57
0.333	1.737	1.266	0.552	0.236	0.138	1001.90	0.34	1.54
0.356	1.646	1.304	0.499	0.265	0.101	1023.32	0.35	1.52
0.422	1.440	1.412	0.365	0.345	0.009	1038.10	0.35	1.45
0.442	1.379	1.454	0.321	0.374	-0.023	1030.51	0.35	1.42
0.485	1.263	1.561	0.233	0.445	-0.092	1005.89	0.34	1.37
0.630	1.080	1.882	0.077	0.633	-0.241	830.97	0.28	1.21
0.715	1.031	2.084	0.031	0.734	-0.306	680.27	0.23	1.14
0.916	1.003	2.424	0.003	0.885	-0.383	226.73	0.08	1.01

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA VI.15 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=333.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILO + (1-X1) OCTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.089	4.073	1.009	1.404	0.010	0.606	371.66	0.13	1.65
0.122	3.683	1.029	1.304	0.029	0.554	510.18	0.18	1.72
0.180	3.141	1.058	1.145	0.056	0.473	696.87	0.25	1.71
0.240	2.613	1.119	0.961	0.112	0.368	876.62	0.32	1.73
0.348	2.048	1.247	0.717	0.221	0.216	1089.72	0.39	1.73
0.437	1.723	1.388	0.544	0.328	0.094	1169.86	0.42	1.72
0.514	1.511	1.559	0.413	0.444	-0.014	1185.31	0.43	1.71
0.561	1.411	1.682	0.344	0.520	-0.076	1168.09	0.42	1.71
0.581	1.369	1.771	0.314	0.571	-0.117	1169.48	0.42	1.73
0.590	1.349	1.802	0.299	0.589	-0.126	1157.58	0.42	1.73
0.694	1.191	2.279	0.175	0.824	-0.282	1034.64	0.37	1.76
0.737	1.144	2.507	0.135	0.919	-0.341	946.11	0.34	1.76
0.761	1.118	2.704	0.111	0.995	-0.384	892.46	0.32	1.77
0.800	1.078	3.059	0.075	1.118	-0.453	786.53	0.28	1.78
0.810	1.077	3.049	0.074	1.115	-0.452	755.44	0.27	1.77
0.814	1.067	3.187	0.065	1.159	-0.475	745.12	0.27	1.78
0.873	1.028	3.849	0.028	1.348	-0.573	541.92	0.20	1.76
0.948	1.002	5.249	0.002	1.658	-0.719	242.40	0.09	1.78
0.988	1.983	6.762	-0.017	1.911	-0.837	16.10	0.01	0.50

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA VI.16 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=353.15 K PARA EL SISTEMA (X1) BUTANONITRILLO + (1-X1) OCTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	e^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.007	10.566	1.013	2.358	0.013	1.018	86.58	0.03	4.24
0.012	10.365	1.010	2.338	0.010	1.011	114.16	0.04	3.18
0.023	9.801	1.000	2.282	0.000	0.991	154.25	0.05	2.34
0.049	7.299	1.017	1.988	0.017	0.856	335.28	0.11	2.44
0.203	2.795	1.150	1.028	0.140	0.386	939.13	0.32	1.98
0.312	1.901	1.323	0.642	0.280	0.157	1155.17	0.39	1.83
0.431	1.513	1.518	0.414	0.417	-0.001	1221.48	0.42	1.70
0.452	1.514	1.499	0.415	0.405	0.004	1202.55	0.41	1.65
0.516	1.375	1.652	0.318	0.502	-0.080	1195.60	0.41	1.63
0.580	1.322	1.730	0.279	0.548	-0.117	1152.52	0.39	1.61
0.609	1.297	1.780	0.260	0.577	-0.137	1128.15	0.38	1.61
0.607	1.304	1.768	0.265	0.570	-0.132	1131.10	0.38	1.61
0.637	1.247	1.910	0.221	0.647	-0.185	1103.76	0.36	1.63
0.658	1.230	1.968	0.207	0.677	-0.204	1079.71	0.37	1.63
0.666	1.233	1.957	0.209	0.671	-0.201	1068.12	0.36	1.64
0.653	1.251	1.892	0.224	0.638	-0.180	1079.99	0.37	1.62
0.697	1.195	2.087	0.179	0.736	-0.242	1020.08	0.35	1.65
0.787	1.127	2.500	0.119	0.917	-0.346	848.49	0.29	1.73
0.790	1.121	2.521	0.114	0.925	-0.352	835.41	0.28	1.72
0.807	1.106	2.640	0.100	0.971	-0.378	787.13	0.27	1.72
0.853	1.051	3.257	0.049	1.181	-0.491	632.13	0.22	1.72
0.893	1.032	3.822	0.031	1.341	-0.569	505.22	0.17	1.79
0.952	1.011	5.028	0.010	1.615	-0.697	257.84	0.09	1.91
0.989	0.998	7.344	-0.002	1.994	-0.867	62.14	0.02	1.88

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA V1.17 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=333.15 K PARA EL SISTEMA (X1) PROPANONITRILO + (1-X1) HEXANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.040	7.383	1.015	1.999	0.015	0.862	258.82	0.09	2.45
0.080	6.057	1.023	1.801	0.023	0.772	455.22	0.16	2.25
0.145	4.454	1.064	1.494	0.062	0.622	748.68	0.27	2.18
0.186	3.736	1.102	1.318	0.097	0.530	897.41	0.32	2.14
0.263	2.783	1.200	1.024	0.182	0.365	1118.82	0.40	2.08
0.303	2.457	1.261	0.899	0.232	0.290	1201.98	0.43	2.06
0.287	2.591	1.231	0.952	0.208	0.323	1168.46	0.42	2.06
0.286	2.601	1.229	0.956	0.206	0.326	1165.82	0.42	2.06
0.292	2.543	1.238	0.933	0.214	0.313	1175.08	0.42	2.05
0.382	1.993	1.401	0.690	0.337	0.153	1308.00	0.47	2.00
0.431	1.879	1.479	0.631	0.391	0.104	1370.14	0.49	2.02
0.486	1.702	1.610	0.532	0.477	0.024	1394.49	0.50	2.02
0.513	1.625	1.691	0.485	0.525	-0.017	1398.72	0.51	2.02
0.530	1.570	1.747	0.451	0.558	-0.047	1388.63	0.50	2.01
0.592	1.434	1.969	0.360	0.678	-0.138	1357.45	0.49	2.03
0.657	1.292	2.297	0.256	0.832	-0.250	1257.14	0.45	2.01
0.747	1.134	2.955	0.126	1.083	-0.416	1019.49	0.37	1.95
0.772	1.160	3.117	0.149	1.137	-0.429	1037.25	0.37	2.13
0.802	1.075	3.522	0.072	1.259	-0.516	849.71	0.31	1.93
0.823	1.099	3.704	0.095	1.310	-0.528	858.02	0.31	2.13
0.848	1.082	4.073	0.079	1.404	-0.576	775.35	0.28	2.18
0.942	0.992	6.425	-0.008	1.860	-0.812	278.58	0.10	1.84
0.974	0.974	7.325	0.006	1.991	-0.862	160.20	0.06	2.28
0.987	0.987	7.896	0.014	2.066	-0.891	110.91	0.04	3.22

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=353.15 K PARA EL SISTEMA (X1) PROPANONITRILLO + (1-X1) HEXANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.052	3.799	1.007	1.335	0.007	0.577	222.14	0.08	1.55
0.076	4.303	0.995	1.459	-0.005	0.636	311.71	0.11	1.51
0.098	4.052	1.002	1.399	0.002	0.607	407.84	0.14	1.57
0.631	1.256	2.011	0.228	0.699	-0.204	1180.11	0.40	1.73
0.701	1.164	2.337	0.152	0.849	-0.303	1059.69	0.36	1.72
0.749	1.119	2.614	0.113	0.961	-0.368	955.33	0.33	1.73
0.793	1.082	2.935	0.079	1.077	-0.433	839.51	0.29	1.74
0.823	1.062	3.197	0.060	1.16	-0.477	750.49	0.26	1.75
0.848	1.077	3.413	0.074	1.228	-0.501	733.82	0.25	1.94
0.873	1.027	3.831	0.027	1.343	-0.572	568.34	0.19	1.75
0.922	1.030	4.646	0.029	1.536	-0.654	429.28	0.15	2.04
0.939	1.025	5.069	0.025	1.623	-0.694	360.53	0.12	2.13
0.965	0.996	6.131	-0.004	1.813	-0.789	174.03	0.06	1.77

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA
 V1.19 LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=333.15 K PARA EL SISTEMA
 (X1) PROPANONITRILLO + (1-X1) HEPTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.047	6.494	1.006	1.871	0.006	0.810	260.22	0.10	2.09
0.059	6.467	1.000	1.867	0.000	0.811	303.33	0.11	1.99
0.146	4.419	1.041	1.486	0.040	0.628	695.72	0.25	2.01
0.174	3.964	1.068	1.377	0.066	0.570	813.22	0.29	2.05
0.356	2.236	1.319	0.805	0.277	0.229	1287.48	0.47	2.03
0.374	2.166	1.333	0.773	0.287	0.211	1299.19	0.47	2.00
0.361	2.232	1.318	0.803	0.276	0.229	1293.24	0.47	2.02
0.400	2.030	1.389	0.708	0.329	0.165	1331.66	0.48	2.00
0.440	1.846	1.493	0.613	0.401	0.092	1369.25	0.49	2.01
0.490	1.683	1.604	0.520	0.473	0.021	1374.35	0.50	1.99
0.497	1.672	1.611	0.514	0.477	0.016	1372.64	0.50	1.98
0.515	1.582	1.710	0.459	0.537	-0.034	1376.02	0.50	1.99
0.515	1.607	1.689	0.474	0.524	-0.022	1381.17	0.50	2.00
0.516	1.608	1.683	0.475	0.520	-0.020	1377.25	0.50	1.99
0.523	1.596	1.708	0.467	0.535	-0.030	1385.02	0.50	2.00
0.536	1.551	1.766	0.439	0.569	-0.057	1382.96	0.50	2.01
0.558	1.494	1.847	0.401	0.614	-0.092	1371.97	0.50	2.01
0.566	1.452	1.907	0.373	0.646	-0.119	1360.87	0.49	2.00
0.571	1.440	1.916	0.365	0.650	-0.124	1350.00	0.49	1.99
0.576	1.440	1.934	0.365	0.660	-0.128	1357.01	0.49	2.01
0.598	1.387	2.032	0.327	0.709	-0.166	1332.68	0.48	2.01
0.816	1.081	3.804	0.079	1.336	-0.547	859.31	0.31	2.06
0.841	1.058	4.167	0.056	1.427	-0.595	762.08	0.28	2.05
0.868	1.033	4.164	0.032	1.529	-0.650	639.01	0.23	2.01
0.929	1.008	5.954	0.008	1.784	-0.771	371.03	0.14	2.03
0.963	0.993	6.996	-0.008	1.945	-0.848	181.65	0.07	1.82
0.973	0.996	7.322	-0.004	1.991	-0.866	137.62	0.05	1.91
0.981	1.000	7.609	-0.001	2.029	-0.882	103.84	0.04	2.04

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA VI.20 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=353.15 K PARA EL SISTEMA (X1) PROPANONITRILLO + (1-X1) HEPTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.036	5.762	0.999	1.751	-0.002	0.761	178.91	0.06	1.78
0.077	4.955	1.007	1.600	0.007	0.692	380.98	0.13	1.83
0.146	3.854	1.040	1.349	0.040	0.569	679.22	0.23	1.85
0.188	3.389	1.064	1.220	0.062	0.503	821.33	0.28	1.84
0.235	2.957	1.101	1.084	0.096	0.429	964.62	0.33	1.83
0.285	2.544	1.165	0.934	0.153	0.339	1102.03	0.38	1.84
0.301	2.436	1.185	0.891	0.170	0.313	1137.22	0.39	1.84
0.320	2.321	1.211	0.842	0.192	0.283	1174.00	0.40	1.84
0.334	2.233	1.237	0.803	0.213	0.257	1204.41	0.41	1.84
0.352	2.156	1.255	0.768	0.227	0.235	1225.34	0.42	1.83
0.378	1.999	1.319	0.692	0.277	0.180	1274.75	0.43	1.85
0.432	1.788	1.432	0.581	0.359	0.096	1335.89	0.46	1.85
0.493	1.607	1.568	0.475	0.450	0.011	1356.71	0.46	1.85
0.504	1.556	1.620	0.442	0.482	-0.018	1357.44	0.46	1.85
0.514	1.547	1.630	0.437	0.488	-0.023	1356.18	0.46	1.85
0.521	1.521	1.659	0.419	0.506	-0.038	1354.09	0.46	1.85
0.576	1.385	1.855	0.325	0.618	-0.127	1320.25	0.45	1.84
0.562	1.425	1.787	0.354	0.581	-0.098	1331.63	0.45	1.84
0.596	1.345	1.934	0.296	0.659	-0.158	1301.50	0.44	1.84
0.596	1.353	1.916	0.302	0.650	-0.151	1301.33	0.44	1.84
0.592	1.361	1.901	0.308	0.642	-0.145	1305.41	0.45	1.84
0.635	1.280	2.093	0.247	0.739	-0.213	1252.80	0.43	1.84
0.654	1.266	2.155	0.236	0.768	-0.231	1233.60	0.42	1.86
0.708	1.175	2.497	0.161	0.915	-0.328	1120.43	0.38	1.85
0.746	1.127	2.805	0.119	1.032	-0.396	1031.74	0.35	1.85
0.816	1.061	3.474	0.059	1.245	-0.515	817.11	0.28	1.85
0.888	1.035	4.363	0.035	1.473	-0.625	574.59	0.20	1.97
0.912	1.022	4.788	0.021	1.566	-0.671	461.42	0.16	1.96
0.925	1.018	4.992	0.018	1.608	-0.691	401.08	0.14	1.97
0.939	1.013	5.315	0.013	1.670	-0.720	336.80	0.12	2.00
0.957	0.994	6.024	-0.006	1.796	-0.783	207.52	0.07	1.73
0.989	1.000	6.389	-0.000	1.855	-0.806	58.01	0.02	1.85

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA VI.21 DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=333.15 K PARA EL SISTEMA (X1) PROFANONITRILO + (1-X1) OCTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.017	11.492	0.999	2.442	-0.002	1.061	111.04	0.04	2.40
0.029	10.551	1.000	2.356	-0.000	1.023	185.93	0.07	2.42
0.043	9.360	1.005	2.236	0.005	0.969	277.84	0.10	2.45
0.118	5.632	1.053	1.729	0.052	0.728	693.35	0.25	2.40
0.152	4.782	1.050	1.565	0.048	0.659	771.26	0.28	2.17
0.235	3.285	1.151	1.190	0.141	0.456	1072.81	0.39	2.15
0.334	2.394	1.326	0.873	0.282	0.256	1328.87	0.48	2.16
0.341	2.323	1.365	0.843	0.311	0.231	1364.25	0.49	2.19
0.392	2.062	1.440	0.724	0.365	0.156	1400.89	0.51	2.12
0.549	1.516	1.928	0.416	0.656	-0.104	1453.63	0.53	2.12
0.698	1.238	2.697	0.213	0.992	-0.338	1242.49	0.45	2.13
0.723	1.206	2.876	0.187	1.056	-0.378	1188.56	0.43	2.14
0.739	1.192	2.900	0.176	1.065	-0.386	1129.70	0.41	2.12
0.748	1.165	3.105	0.152	1.133	-0.426	1106.82	0.40	2.12
0.751	1.158	3.173	0.146	1.155	-0.438	1100.36	0.40	2.12
0.759	1.154	3.265	0.143	1.183	-0.452	1091.55	0.39	2.15
0.811	1.102	3.862	0.098	1.351	-0.544	927.50	0.34	2.18
0.832	1.074	4.293	0.071	1.457	-0.602	844.27	0.31	2.18
0.839	1.067	4.349	0.065	1.470	-0.610	807.00	0.29	2.16
0.867	1.042	4.992	0.041	1.608	-0.680	691.33	0.25	2.17
0.931	1.016	6.587	0.016	1.885	-0.812	403.03	0.15	2.25
0.960	0.997	8.404	-0.003	2.129	-0.926	229.03	0.08	2.15
0.964	0.992	8.826	-0.008	2.178	-0.949	194.29	0.07	2.03
0.980	1.004	8.454	0.004	2.135	-0.925	131.99	0.05	2.38
0.993	1.007	6.513	0.007	1.874	-0.811	56.63	0.02	2.82

LAS UNIDADES DE G^E SON J/MOL

TABLA
VI.22

DATOS DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD Y LA ENERGIA
LIBRE DE EXCESO DE GIBBS A T=353.15 K PARA EL SISTEMA
(X1) PROPANONITRILO + (1-X1) OCTANO.

x_1	γ_1	γ_2	$\ln(\gamma_1)$	$\ln(\gamma_2)$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$	G^E	G^E/RT	G^E/RTx_1x_2
0.010	8.064	1.001	2.087	0.001	0.906	62.17	0.02	2.18
0.021	7.917	0.995	2.069	-0.005	0.901	118.11	0.04	1.90
0.026	7.612	1.000	2.030	-0.000	0.882	154.24	0.05	2.08
0.047	6.722	1.007	1.905	0.007	0.824	280.34	0.10	2.15
0.049	6.470	1.028	1.867	0.028	0.799	344.55	0.12	2.54
0.054	6.273	1.023	1.836	0.023	0.787	356.67	0.12	2.37
0.057	6.236	1.028	1.830	0.027	0.783	379.41	0.13	2.42
0.106	4.919	1.022	1.593	0.022	0.682	552.72	0.19	1.99
0.120	4.555	1.045	1.516	0.044	0.640	648.33	0.22	2.09
0.148	4.072	1.053	1.404	0.052	0.587	741.41	0.25	2.00
0.161	3.868	1.073	1.353	0.071	0.557	814.17	0.28	2.05
0.245	2.876	1.146	1.056	0.136	0.400	1061.54	0.36	1.95
0.281	2.605	1.186	0.957	0.171	0.342	1149.73	0.39	1.94
0.287	2.540	1.213	0.932	0.193	0.321	1190.58	0.41	1.98
0.471	1.718	1.539	0.541	0.431	0.048	1418.71	0.48	1.94
0.553	1.508	1.733	0.411	0.550	-0.060	1389.74	0.47	1.91
0.676	1.278	2.264	0.246	0.817	-0.248	1264.47	0.43	1.97
0.761	1.163	2.878	0.151	1.057	-0.393	1079.24	0.37	2.02
0.808	1.106	3.485	0.101	1.249	-0.498	943.21	0.32	2.07
0.820	1.090	3.670	0.086	1.300	-0.527	894.98	0.31	2.06
0.838	1.085	3.814	0.082	1.339	-0.546	840.42	0.29	2.10
0.867	1.057	4.397	0.055	1.481	-0.619	719.56	0.25	2.12
0.880	1.050	4.623	0.049	1.531	-0.644	667.23	0.23	2.15
0.907	1.034	5.255	0.033	1.659	-0.706	542.41	0.18	2.19
0.926	1.023	5.820	0.022	1.761	-0.755	441.86	0.15	2.21
0.937	1.018	6.112	0.018	1.810	-0.778	385.15	0.13	2.22
0.951	1.020	6.447	0.020	1.864	-0.801	325.44	0.11	2.37
0.972	1.015	6.960	0.015	1.940	-0.836	202.91	0.07	2.54
0.995	0.997	11.637	-0.003	2.454	-1.067	26.99	0.01	1.92

LAS UNIDADES DE G^E SON J/M

APENDICE VII

VALORES DE DIFERENTES PROPIEDADES QUE SE UTILIZAN EN EL METODO DE BARKER

TABLA VII.1 PROPIEDADES DE LOS COMPONENTES PUROS

SUBSTANCIA	T _c (K)	P _c (atm)	RD	DMU (debyes)	Z _c	ω	V _c (cm ³ /mol)
C ₆ H ₁₄	507.43	29.3	3.812	0	0.260	0.296	362
C ₇ H ₁₆	540.26	27.0	4.267	0	0.263	0.351	423
C ₈ H ₁₈	568.83	24.5	4.680	0	0.259	0.394	492
C ₃ H ₅ N	564.40	41.3	2.362	3.7	0.205	0.318	230
C ₄ H ₇ N	582.20	37.4	3.209	3.8	0.223	0.371	285

LA FUENTE DE LOS VALORES ES: REID, ET AL, (1977)

TABLA VII.2 VALORES DE VOLUMENES MOLARES Y COEFICIENTES VIRIALES

SISTEMA	T(K)	V ₁	V ₂	B ₁₁	B ₂₂	B ₁₂
C ₃ H ₅ N - C ₆ H ₁₄	333.15	79.42	138.00	-2707	-1428	-2067
C ₃ H ₅ N - C ₆ H ₁₄	353.15	81.47	142.55	-2112	-1216	-1664
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	333.15	79.42	157.58	-2707	-2093	-2400
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	353.15	81.47	162.02	-2112	-1753	-1932
C ₃ H ₅ N - C ₈ H ₁₈	333.15	79.42	174.46	-2707	-3007	-2857
C ₃ H ₅ N - C ₈ H ₁₈	353.15	81.47	178.84	-2112	-2477	-2294
C ₄ H ₇ N - C ₆ H ₁₄	353.15	98.61	142.54	-2671	-1216	-1944
C ₄ H ₇ N - C ₇ H ₁₆	333.15	96.32	157.58	-3438	-2093	-2765
C ₄ H ₇ N - C ₇ H ₁₆	353.15	98.61	162.02	-2671	-1753	-2212
C ₄ H ₇ N - C ₈ H ₁₈	333.15	96.32	174.46	-3438	-3007	-3222
C ₄ H ₇ N - C ₈ H ₁₈	353.15	98.62	178.84	-2671	-2477	-2574

Las unidades de los valores son: (cm³/mol).

LOS VOLUMENES SE CALCULARON CON LA ECUACION MODIFICADA DE RACKETT.

LOS COEFICIENTES VIRIALES SE CALCULARON CON LA ECUACION DE TSONOPOULOS

APENCICE VIII

DATOS DE PUNTOS AZEOTROPICOS, $G_{m\acute{a}x}^E$ Y RESULTADOS DE LA APLICACION DE LA PRUEBA DE CONSISTENCIA TERMODINAMICA, Y DESVIACIONES ESTANDAR DE LA PRESION Y DE LA FASE VAPOR.

TABLA VIII.1 DATOS DE $G_{m\acute{a}x}^E$ EXPERIMENTAL, COMPOSICI3N DE LA FASE LIQUIDA CORRESPONDIENTE A LA ENERGIA MAXIMA, PORCIENTO DE AREAS Y DESVIACIONES ESTANDAR DE LA PRESION Y DE LA FASE VAPOR.

SISTEMA	T/K	$G_{m\acute{a}x}^E$	x.	% DE AREA	σ_y	σ_p
C3H5N - C6H14	333.15	1398.72	0.513	0.11	0.006	1.14
C3H5N - C6H14	353.15	1270.42	0.550	1.41	0.007	1.30
C3H5N - C7H16	333.15	1385.02	0.523	0.04	0.004	0.89
C3H5N - C7H16	353.15	1357.44	0.504	0.55	0.005	0.98
C3H5N - C8H18	333.15	1453.63	0.549	0.67	0.005	0.79
C3H5N - C8H18	353.15	1418.71	0.471	1.18	0.005	0.81
C4H7N - C6H14	353.15	1169.22	0.542	2.00	0.006	1.15
C4H7N - C7H16	333.15	1181.43	0.523	1.93	0.007	0.82
C4H7N - C7H16	353.15	1038.10	0.422	0.40	0.005	0.82
C4H7N - C8H18	333.15	1185.31	0.514	2.11	0.005	0.41
C4H7N - C8H18	353.15	1221.48	0.431	0.79	0.006	0.70

APENDICE 1X

VALORES DE LOS PARAMETROS DE REDLICH-KISTER OBTENIDOS CON EL METODO DE BARKER

TABLA IX.1 PARAMETROS DE REDLICH-KISTER

SISTEMA	T/K	A	B	C	D
C ₃ H ₅ N - C ₆ H ₁₄	333.15	1.9850	-0.25005	0.60472	
C ₃ H ₅ N - C ₆ H ₁₄	353.15	1.7623	-0.00933	-0.04347	0.32338
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	333.15	2.001	-0.00607	0.11380	
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	353.15	1.8423	0.02601	0.08376	
C ₃ H ₅ N - C ₈ H ₁₈	333.15	2.0977	-0.10727	0.35777	
C ₃ H ₅ N - C ₈ H ₁₈	353.15	1.9240	0.03721	0.29983	
C ₄ H ₇ N - C ₆ H ₁₄	353.15	1.5604	-0.02678	0.07674	
C ₄ H ₇ N - C ₇ H ₁₆	333.15	0.1699	-0.16362	0.16704	
C ₄ H ₇ N - C ₇ H ₁₆	353.15	1.3636	-0.47576	0.03170	
C ₄ H ₇ N - C ₈ H ₁₈	333.15	1.7148	0.67295	0.54210	
C ₄ H ₇ N - C ₈ H ₁₈	353.15	1.6399	-0.25005	0.60472	

APENDIE X

DATOS DE PUNTOS AZEOTROPICOS EXPERIMENTALES Y DE LITERATURA

TABLA X.1 PUNTOS AZEOTROPICOS

SISTEMA	T/K	P/kPa	X=Y
C ₃ H ₅ N - C ₆ H ₁₄	313.15 ^a	45.30	0.238
C ₃ H ₅ N - C ₆ H ₁₄	333.15	90.76	0.248
C ₃ H ₅ N - C ₆ H ₁₄	353.15	170.13	0.283
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	298.15 ^b	11.40	0.499
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	308.15 ^b	17.97	0.513
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	313.15 ^a	21.64	0.504
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	333.15	48.85	0.514
C ₃ H ₅ N - C ₇ H ₁₆	353.15	96.53	0.508
C ₃ H ₅ N - C ₈ H ₁₈	313.15 ^a	14.87	0.761
C ₃ H ₅ N - C ₈ H ₁₈	333.15	34.83	0.753
C ₃ H ₅ N - C ₈ H ₁₈	353.15	70.24	0.756
C ₄ H ₇ N - C ₆ H ₁₄	313.15 ^c	37.72	0.098
C ₄ H ₇ N - C ₆ H ₁₄	323.15 ^c	54.75	0.092
C ₄ H ₇ N - C ₆ H ₁₄	333.15 ^c	76.88	0.100
C ₄ H ₇ N - C ₆ H ₁₄	353.15	145.21	0.098
C ₄ H ₇ N - C ₇ H ₁₆	298.15	7.00	0.221
C ₄ H ₇ N - C ₇ H ₁₆	333.15	33.65	0.274
C ₄ H ₇ N - C ₇ H ₁₆	353.15	67.39	0.262
C ₄ H ₇ N - C ₈ H ₁₈	333.15	19.86	0.580
C ₄ H ₇ N - C ₈ H ₁₈	353.15	41.29	0.584

a) ARRIAGA, 1985; b) KIKIC ET AL., 1980;

c) HERNANDEZ, 1985.

APENDICE XI

PROIEDADES DE EXCESO

A partir de los datos del ELV se pueden derivar algunas propiedades de exceso como son, entalpía, capacidad calorífica y entropía de exceso, a continuación se da el desarrollo matemático para obtener las expresiones de estas propiedades de exceso como función de la temperatura a partir de la ecuación de la energía de exceso de Gibbs [ecuación (1.76)].

ENTALPIA DE EXCESO

La ecuación (1.76) se puede escribir como función de la fracción molar del componente uno, esto es:

$$\begin{aligned}
 \frac{G^E}{RT} &= x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1 - x_2)^2 + \dots] \\
 &= x_1 x_2 [A + B(x_1 - x_2) + C(x_1^2 - 2x_1 x_2 + x_2^2)] \\
 &= x_1 x_2 [A + B(x_1 - (1 - x_1)) + C(x_1^2 - 2x_1(1 - x_1) + (1 - x_1)^2)] \\
 &= x_1 x_2 [A + B(x_1 - 1 + x_1) + C(x_1^2 - 2x_1 + 2x_1^2 + (1 - 2x_1 + x_1^2))] \\
 &= x_1 x_2 [A + B(2x_1 - 1) + C(x_1^2 - 2x_1 + 2x_1^2 + 1 - 2x_1 + x_1^2)] \\
 &= x_1 x_2 [A + B(2x_1 - 1) + C(4x_1^2 - 4x_1 + 1)] \\
 &= x_1 x_2 [A + 2Bx_1 - B + 4Cx_1^2 - 4Cx_1 + C]
 \end{aligned}$$

$$\frac{G^E}{RT} = x_1(1-x_1) [A - B + C + (2B - 2C)x_1 + 4Cx_1^2] \quad (XI.1)$$

Al ajustar los parametros A, B y C como función de la temperatura a una ecuación lineal se obtiene que:

$$A = a_1 T + a_0$$

$$B = b_1 T + b_0$$

$$C = c_1 T + c_0$$

y al substituirlos en la ecuación (XI.1) se obtiene;

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & x_1(1-x_1) \{ a_1 T + a_0 \} - \{ b_1 T + b_0 \} + \{ c_1 T + c_0 \} \\ & + [2(b_1 T + b_0) - 4(c_1 T + c_0)] x \\ & + 4(c_1 T + c_0) x_1^2 \} \end{aligned}$$

y reorganizando terminos queda finalmente;

$$\begin{aligned} \frac{G^E}{RT} = & x_1(1-x_1) + [(a_1 - b_1 + c_1) + (2b_1 + 4c_1)x + 4c_1 x^2] T \\ & + [(a_0 - b_0 + c_0) + (2b_0 + 4c_0)x_1 + 4c_0 x_1^2] \} \quad (XI.2) \end{aligned}$$

y de la ecuación (4.5) se tiene que

$$\frac{H^E}{RT} = - \frac{\partial(G^E/RT)}{\partial T} \quad (4.5)$$

entonces derivando la ecuación (XI.2) con respecto de la temperatura y substituyendola en la ecuación (4.5) se obtiene la ecuación de la entalpía de exceso como función de la temperatura esta dada por la ecuación (XI.3).

$$H^E = -2RT^2 x_1 x_2 \{ (a_1 - b_1 + c_1) + (2b_1 - 4c_1) x_1 + 4c_1 x_1^2 \} \quad (XI.3)$$

Los valores de las constantes a_1 , b_1 y c_1 se reportan en la tabla XI.1, y los valores de la entalpía de exceso para los sistemas estudiados en este trabajo y de la literatura se muestran en la tabla XI.2 en la fracción equimolar.

CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO

De la ecuación (4.6) del capítulo 4 se tiene que;

$$C_p^E = \frac{\partial H^E}{\partial T} \quad (4.6)$$

entonces derivando la ecuación (XI.3) con respecto de la temperatura se obtiene que la capacidad calorifica de exceso como función de la temperatura está dada por la ecuación (XI.4).

$$C_p^E = -2RT x_1 x_2 \{ (a_1 - b_1 + c_1) + (2b_1 - 4c_1) x_1 + 4c_1 x_1^2 \} \quad (XI.4)$$

los valores de C_p^E en la fracción equimolar se muestran también en la tabla XI.2.

ENTROPIA DE EXCESO

La entropía de exceso es otra propiedad que se puede derivar de la representación de la energía de exceso de Gibbs de los datos del ELV. De la ecuación (4.7) se muestra que derivando la energía de exceso de Gibbs con respecto de la temperatura se obtiene el valor de la entropía de exceso con signo negativo,

$$S^E = \left(-\frac{\partial G^E}{\partial T}\right)_{P,x} \quad (4.7)$$

Derivando la ecuación (XI.2) con respecto de la temperatura se obtiene finalmente que la entropía como función de la temperatura está dada por la ecuación (XI.5).

$$S^E = -2R x_1(1-x_1)\{2T[(a_1 - b_1 + c_1) + (2b_1 - 4c_1)x_1 + 4c_1x_1^2] + [(a_0 - b_0 + c_0) + (2b_0 + 4c_0)x_1 + 4c_0x_1^2]\} \quad (XI.5)$$

En la tabla XI.2 se muestran los valores obtenidos de la entropía de exceso en fracción equimolar para los sistemas butanonitrilo y propanonitrilo con los alcanos hexano, heptano y octano en diferentes temperaturas.

TABLA XI.1 VALORES DE LOS PARAMETROS a_1 , b_1 y c_1 .

SISTEMA	a_0	a_1	b_0	b_1	c_0	c_1
C ₃ H ₅ N-C ₆ H ₁₄	5.1945	-0.0097	-0.0852	0.0002	0.4631	-0.0005
C ₃ H ₅ N-C ₇ H ₁₆	4.0906	-0.0063	-0.6280	0.0019	1.9260	-0.0053
C ₃ H ₅ N-C ₈ H ₁₈	4.5056	-0.0073	-0.1026	0.0004	0.8796	-0.0016
C ₄ H ₇ N-C ₆ H ₁₄	4.0417	-0.0070	0.3556	-0.0016	0.5383	-0.0013
C ₄ H ₇ N-C ₇ H ₁₆	3.7896	-0.0067	-0.4739	0.0078	1.5037	-0.0042
C ₄ H ₇ N-C ₈ H ₁₈	2.9624	-0.0037	2.9769	-0.0091	-9.1159	0.0275

TABLA XI.2 VALORES DE H^E , C_P^E , S^E Y TS^E PARA EL SISTEMA:
(X_1) PROPANONITRILLO + ($1-X_1$) HEPTANO.

X_1	H^E	C_P^E	S^E	TS^E
0.000	0	0	0	0
0.047	510.01	3.06	0.75	249.86
0.059	618.29	3.71	0.89	269.50
0.146	1183.56	7.11	1.41	469.75
0.174	1297.25	7.79	1.44	479.74
0.356	1544.44	9.27	0.81	269.85
0.374	1540.55	9.25	0.72	239.87
0.361	1543.58	9.27	0.78	259.86
0.400	1530.32	9.19	0.60	199.89
0.440	1506.54	9.04	0.42	139.92
0.490	1467.91	8.81	0.25	83.29
0.497	1461.98	8.78	0.23	76.62
0.515	1446.29	8.68	0.19	63.30
0.515	1446.29	8.68	0.19	63.30
0.516	1445.40	8.68	0.18	59.97
0.523	1439.13	8.64	0.17	56.64
0.536	1427.28	8.57	0.14	46.64
0.558	1406.65	8.44	0.11	36.65
0.566	1398.96	8.40	0.10	33.32
0.571	1394.10	8.37	0.10	33.32
0.576	1389.20	8.34	0.10	33.32
0.598	1367.11	8.21	0.09	29.98
0.815	1007.47	6.05	0.43	143.25
0.840	929.26	5.58	0.46	153.25
0.868	825.30	4.95	0.48	159.91
0.929	532.59	3.14	0.41	136.59
0.963	299.68	1.80	0.26	86.62
0.973	224.83	1.35	0.21	69.96
0.981	161.77	0.97	0.15	49.97
1.000	0	0	0	0

TABLA XI.3 VALORES DE LAS PROPIEDADES DE EXCESO
EN FRACCION EQUIMOLAR

SISTEMA	T/K	H ^E _{cal}	H ^E _{lit}	C ^E _{P cal}	C ^E _{lit}	S ^E _{cal}	TS ^E _{cal}	S ^E _{lit}
C3H5N-C6H14	298.15	1792	1428	12.00	6.30	1.23	367	256
C3H5N-C6H14	313.15	1976	—	12.62	—	1.83	573	—
C3H5N-C6H14	333.15	2237	—	13.43	—	2.64	880	—
C3H5N-C6H14	353.15	2514	—	14.23	—	3.44	1215	—
C3H5N-C7H16	298.15	1169	—	7.84	8.49	-0.69	-206	—
C3H5N-C7H16	308.15	1249	—	8.10	—	-0.43	-133	—
C3H5N-C7H16	313.15	1289	—	8.24	—	-0.30	-94	—
C3H5N-C7H16	333.15	1459	—	8.76	—	0.22	73	—
C3H5N-C7H16	353.15	1640	—	9.29	—	0.75	265	—
C3H5N-C8H18	298.15	1346	1546	9.03	—	-0.32	-95	336
C3H5N-C8H18	313.15	1485	—	9.49	—	0.14	44	—
C3H5N-C8H18	333.15	1681	—	10.09	—	0.75	250	—
C3H5N-C8H18	353.15	1889	—	10.70	—	1.35	477	—
C4H7N-C6H14	298.15	1304	1280	8.75	2.40	1.23	116	323
C4H7N-C6H14	313.15	1439	—	9.19	—	1.83	260	—
C4H7N-C6H14	323.15	1532	—	9.48	—	2.23	365	—
C4H7N-C6H14	333.15	1628	—	9.77	—	2.64	473	—
C4H7N-C6H14	353.15	1829	—	10.36	—	3.44	710	—
C4H7N-C7H16	298.15	1239	—	8.31	—	0.43	128	—
C4H7N-C7H16	333.15	1547	—	9.28	—	1.40	466	—
C4H7N-C7H16	353.15	1738	—	9.84	—	1.96	692	—
C4H7N-C8H18	298.15	692	1396	4.64	1.96	9.29	2770	374
C4H7N-C8H18	333.15	864	—	5.19	—	12.76	4251	—
C4H7N-C8H18	353.15	971	—	5.50	—	14.75	5209	—

H^E [Jmol⁻¹], C_P^E [Jmol⁻¹ K⁻¹], S^E [Jmol⁻¹ K]