



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLÁN**

**“VOLÚMENES MOLARES PARCIALES APLICADOS
A LA CONSTRUCCIÓN DE DIAGRAMAS DE FASES
TERNARIOS”**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

Q U Í M I C O

PRESENTA:

LUIS IGNACIO REYES GARCÍA

ASESOR: DR. RICARDO BALTAZAR AYALA

CUAUTITLÁN IZCALLI, EDO. MÉX.

2007



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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



UNIVERSIDAD NACIONAL
AVENIDA DE
MEXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN
ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DRA. SUEMI RODRIGUEZ ROMO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: L. A. ARACELI HERRERA HERNANDEZ
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la Tesis:

„Volúmenes molares parciales aplicados a la construcción de diagramas
de fases ternarios“

que presenta el pasante: Luis Ignacio Reyes García
con número de cuenta: 099285869 para obtener el título de:
Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE
“POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU”

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 16 de Octubre de 2007

PRESIDENTE	<u>Q. Elia Catalina León Arias</u>	
VOCAL	<u>Dr. Ricardo Baltazar Ayala</u>	
SECRETARIO	<u>MC. Yolanda Marina Vargas Rodríguez</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dra. Gloria Cruz León</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Dra. Rosario Moya Hernández</u>	

AGRADECIMIENTOS

Mama: Por... tus desvelos, tus preocupaciones, tus consejos, tu ayuda y tu apoyo. Si he logrado todo esto es por ti. Y lo que siga logrando seguirá siendo por ti.

Papa: Por tu apoyo incondicional y tus consejos, gracias.

Hermana: Por ser la hermana que eres, por ser la que me ha ayudado cuando lo he necesitado (por que si no te necesito ni te apareces verdad?!, jajaja) y por ser tu y yo, los hermanos que se ayudaran hoy y siempre.

A mis tíos: **Esperancita, Refugio, Delia** y **Arturo**, gracias por haberme apoyado siempre que lo he necesitado.

Q. Rafael Jiménez Acevedo: Una dedicatoria muy especial a mi Profesor de Química de la Prepa 4, por su valiosa enseñanza, por sus consejos y por su confianza. Pero sobre todo, por hacerme ver que la docencia es mas que estar frente a un grupo... es estar con el grupo. Q.E.P.D. †

Norma: Híjole no se ni que decirte!, porque tendría que usar varias hojas de este trabajo para poder expresarte todo. Pero no necesariamente se necesitan hojas, porque con las vivencias, y anécdotas que hemos tenidos, nos basta y nos sobra, pero siendo así, quiero que me sigan sobrando para que esta amistad nunca termine. PD: ¿Una fresita?

A mi Asesor de Tesis, **Ricardo Baltazar Ayala:** Primeramente por haber confiado en mi desde un principio. Por estos casi cinco años de permitirme trabajar a su lado, por haberme compartido tantos conocimientos, por haberme dado este trabajo de tesis tan importante para mi y que tantas satisfacciones me ha dado, pero sobre todo, por haberme tenido tanta paciencia. Gracias por ser un ejemplo para mi. Gracias por todo.

Rodolfo: Gracias por el apoyo y confianza que me has brindado. Por la amistad que me has dado. Pero como hay tanto y nada que decir “pa’ abreviar el cuento” gracias por todo. PD: ¿Que sigue?... Ah sí!, una mexicana que fruta vendía...

A mis Profesores de Química Experimental Aplicada, **Elia** y **Rafael:** Profesores incondicionales, los cuales me han aconsejado y me han hecho ver lo pequeño de las cosas cuando yo las veo grandes, lo importante de la situación cuando no me lo parece, y sobre todo, por que han confiando en mi... gracias.

Pichy: Por seguir siendo mi amigo a pesar de los pesares, a pesar de los horarios y sobre todo a pesar de la distancia. PD: Somos Para Siempre Amigos.

Charly: Por lo vivido durante nuestro paso por la prepa y por el deseo compartido hacia la Química, gracias por todo.

A **La Bola:** Por que desde el inicio de la Licenciatura hemos estado juntos, unas veces más, otras veces menos, pero creo que estaremos ahí cada uno de nosotros (**Norma, Cesar, Elideth** y **Oscar**) para cuando nos necesitemos. PD: Del antro, del viaje y de las fotos ya mejor ni digo nada , por que nunca se hace.

A cada uno de los **Profesores** que me han brindado su enseñanza a lo largo de mi vida, ya que sin ellos (y sin exagerar) no lo hubiera logrado.

A la **Universidad Nacional Autónoma de México**, por haberme permitido pertenecer a la Preparatoria No. 4 “Vidal Castañeda y Nájera” y a la Facultad de Estudios Superiores Cuautitlán.

DEDICATORIA

A la persona mas importante en mi vida, a quien le dedico mis triunfos, le comparto mis alegrías y a la persona que llevo en mi corazón... para ti mamá

ÍNDICE

	Pág.
OBJETIVOS.....	1
INTRODUCCIÓN.....	2
MARCO TEÓRICO.....	5
METODOLOGÍA.....	16
RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS	18
CONCLUSIONES.....	61
APÉNDICES.....	62
BIBLIOGRAFÍA.....	74

OBJETIVOS

GENERALES

Construir un diagrama ternario para la mezcla *agua-ácido acético-cloroformo*.

PARTICULARES

Calcular la densidad de soluciones binarias a partir del índice de refracción.

Calcular la densidad de una mezcla ternaria a partir del índice de refracción.

Determinar los volúmenes molares parciales para sistemas de dos y tres componentes.

Determinar la composición en un sistema compuesto de dos fases y tres componentes.

INTRODUCCIÓN

Si consideramos un sistema de un solo componente químico, sabemos que éste puede presentar diferentes fases dependiendo de la temperatura y la presión. Este sistema monocomponente tendría un diagrama de fases que puede representarse en un plano constituido por dos ejes, la temperatura y la presión. Dicho diagrama mostraría las diferentes zonas donde se forma cada fase, así como las líneas que separan estas zonas y que constituyen los puntos donde coexisten dos o más fases.

Un segundo caso, sería cuando se tienen dos componentes parcial o completamente miscibles, aquí el diagrama de fases estaría conformado por tres ejes: temperatura, presión y concentración de un componente. Si agregáramos un tercer componente el diagrama constaría de cuatro ejes y así sucesivamente. Un punto en un diagrama de fases indicaría la temperatura, la presión y la composición del sistema así como la fase o las fases presentes.

A temperatura y presión constantes, en un diagrama de fases de tres componentes (ternario), un punto indica la composición del sistema y la fase o fases presentes. El problema se complica cuando el sistema ternario está formado por dos fases, en este caso, para especificar al sistema completamente, se requiere conocer la composición en ambas fases. Es decir, se requiere conocer 6 fracciones mol (3 para cada fase) y por supuesto la temperatura y la presión haciendo un total de 8 variables intensivas.

Un diagrama de fases ternario completo debe de contemplar el problema anterior. Por supuesto elaborar una representación gráfica de este tipo es imposible ya que se requieren de cuatro ejes para lograrlo, por eso es común mantener la temperatura y presión constantes y de esta forma hacer un diagrama triangular en dos dimensiones.

Un diagrama de fases ternario a temperatura y presión constantes en fase líquida se puede elaborar por medidas cromatográficas, sin embargo usualmente este método es costoso, por lo que preferimos utilizar relaciones termodinámicas para su construcción.

La termodinámica nos dice que, las 8 variables intensivas necesarias para especificar el estado de equilibrio de un sistema ternario no son independientes entre sí, sino que existen relaciones entre ellas. Si uno encuentra esas relaciones se pueden elaborar diagramas de fases ternarios sin equipos tan costosos. De acuerdo a las leyes de la termodinámica, para el sistema anterior sólo es necesario conocer la temperatura, la presión y una fracción mol de un componente en una fase, para que el sistema esté completamente especificado, lo anterior es de acuerdo a la regla de las fases de Gibbs.

Usualmente, para construir este tipo de diagrama se usa una ecuación de balance de materia, la cual se convierte en una ecuación de balance de volumen utilizando datos de densidad. En este caso la ecuación considera que el volumen es constante, afirmación que no es correcta si los líquidos son miscibles, puesto que las interacciones intermoleculares originan reacomodos de las moléculas. Es así, que cuando se mezclan varios componentes el volumen resultante es diferente a la suma de los volúmenes cuando estaban puros, a esto se refiere cuando decimos que el volumen no permanece constante. En este trabajo se utilizó dicha ecuación pero considerando que el volumen no permanece constante.

Si se considera que el volumen no permanece constante es necesario conocer los volúmenes molares parciales y éstos se determinan fácilmente a partir de medidas de densidad.

Usualmente las densidades de líquidos se determinan por el método del picnómetro, sin embargo, en este trabajo se optó por determinar las densidades a través de medidas de índice de refracción, debido a que existe una relación directamente proporcional con la densidad, la cual es considerablemente más complicada de medir, que el índice de refracción.

En el marco teórico, se da una completa explicación de las relaciones termodinámicas utilizadas en este trabajo, así mismo se explica cómo se construye un diagrama ternario por el método de Gibbs y Roozeboom.

La siguiente parte de la tesis es la metodología, en la cual se detalla la revisión bibliográfica y el por qué de ésta, asimismo se explica la parte experimental.

Posteriormente, en la parte de resultados y análisis de resultados se muestran todas las cantidades medidas y una amplia y detallada explicación de los cálculos para la elaboración del diagrama ternario, de acuerdo a lo mencionado en el marco teórico.

Enseguida se dan las conclusiones del presente trabajo, las cuales fueron satisfactorias debido a que se pudo reproducir experimentalmente lo reportado en la literatura; se determinó la composición del sistema de dos fases y tres componentes, y de ésta manera se trazo el diagrama ternario para la mezcla de estudio.

Para finalizar, se ha incluido un apéndice que muestra las tablas donde se compilan los resultados de los cálculos y que son la base para la elaboración de las gráficas y diagramas presentados en la tesis.

1. MARCO TEÓRICO

Una fase es una porción homogénea de un sistema y un sistema puede tener varias fases, siendo así, queremos contestar la pregunta ¿cuántas variables independientes son necesarias para definir el estado de equilibrio de un sistema multifásico y multicomponente?.

Para describir el estado de equilibrio de un sistema de varias fases y varias especies químicas, podríamos indicar el número de moles de cada especie química en cada una de las fases, además de la temperatura y la presión del sistema. Suponiendo que la temperatura y la presión son la misma en todas las fases. Sin embargo, no especificaremos el número de moles ya que el tamaño o masa del sistema no afecta la posición de equilibrio de las fases, ya que ésta viene determinada por la igualdad de los potenciales químicos, que son variables intensivas. La coexistencia de dos fases en equilibrio implica la siguiente condición:

$$\mu_{\alpha}(T, P) = \mu_{\beta}(T, P) \quad (1.1)$$

donde $\mu_{\alpha}(T, P)$ es el potencial químico de α , $\mu_{\beta}(T, P)$ es el potencial químico de β , siendo α ó β la fase a T y P constantes. El número de grados de libertad L se define como el número de variables intensivas independientes necesarias para especificar su estado de equilibrio intensivo. Este estado de equilibrio intensivo se describe especificando las variables T , P y las fracciones mol de cada una de las especies químicas en cada una de las fases.

El número de grados de libertad se puede calcular mediante la ecuación:

$$L = C - F + 2 \quad (1.2)$$

donde L es el número de grados de libertad, C es el número de especies químicas y F el número de fases del sistema. En esta ecuación se hacen dos suposiciones: 1) No ocurren reacciones químicas y 2) Todas las especies químicas están en todas las fases. Una deducción de la ecuación anterior se puede encontrar en cualquier libro de Termodinámica Clásica (Castellan, 1998).

Por ejemplo, el volumen de agua a una cierta temperatura y presión sólo depende de la cantidad de agua presente. Ahora bien, si el volumen se expresa como magnitud molar; a 1 atm y 4 °C el volumen molar del agua es 0.018 L/mol, no importa si la cantidad de agua presente es mucha o poca.

En el estudio de las soluciones, la situación cambia ligeramente. Por definición, una solución contiene por lo menos dos componentes. Se observa que las propiedades extensivas de una solución dependen de la temperatura, de la presión y de la cantidad de cada uno de los componentes que la forman. En el estudio de las propiedades de cualquier solución, no puede seguir empleándose magnitudes molares; en su lugar, deben de utilizarse *magnitudes molares parciales* (Chang, 1987).

Para un sistema ternario ($C=3$) con dos fases ($F=2$), el número de grados de libertad es tres ($L=3-2+2=3$). Para poder realizar una representación gráfica usualmente necesitamos tener dos variables fijas. Las cuales serán T y P . Por consiguiente, si elegimos una fracción mol de un componente en cualquier fase, las otras cinco fracciones mol quedarán definidas.

Lo cual significa que las ocho variables intensivas, requeridas ordinariamente para describir el estado de un sistema, no son independientes entre sí, sino que están relacionadas. Debido a esta relación, basta con tres variables intensivas: la temperatura, la presión y una fracción mol, para describir el estado termodinámico del sistema.

El método de Gibbs y Roozeboom emplea un triángulo equilátero para la representación gráfica de un sistema de tres componentes y dos fases a T y P constantes. Un ejemplo general para estos diagramas es el sistema A, B y C (ver figura 1). Los vértices del triángulo representan el 100% de A, el 100% de B y el 100% de C. Los lados del triángulo dan las composiciones de las tres mezclas ternarias A-B, A-C y B-C. Los pares A-C y B-C son componentes miscibles, mientras que el par A-B es parcialmente miscible. Los puntos a y b representan las fases líquidas conjugadas en ausencia de C.

Supóngase que la composición general del sistema es c , de manera que haya, más del componente B que del componente A. Si se añade un poco de C, la composición se desplaza a lo largo de la línea que une c con el vértice de C. La adición de C cambia la composición de las dos fases para a' y b' .

Aquí se puede observar que C va con preferencia a la capa más abundante en B, b' , de modo que la línea de unión entre las soluciones conjugadas a' y b' no es paralela a ab . La adición continua de C desplaza la composición a lo largo de la línea cC ; la fase abundante en A crece, mientras que la abundante en B disminuye. En c'' sólo quedan vestigios de la capa abundante en B, mientras que sobre c'' el sistema es homogéneo (Levine, 2002).

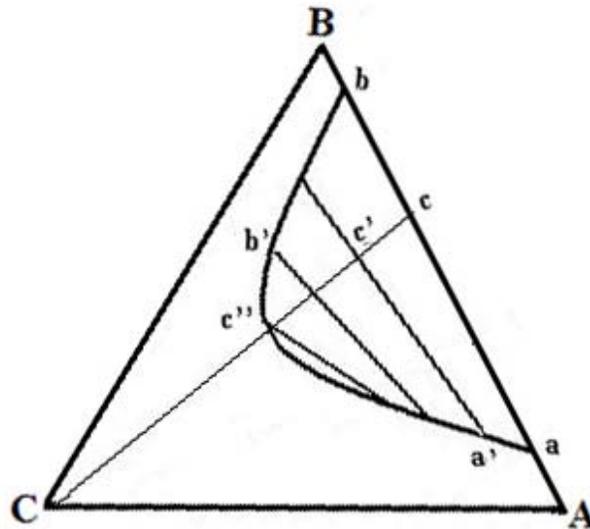


Figura 1. Diagrama Ternario

En nuestro caso el sistema consta de tres componentes (agua, ácido acético y cloroformo) y dos fases, para lo cual, como ya se mencionó, sólo necesitaremos como variables intensivas la presión, la temperatura y una fracción mol para describir completamente al sistema. Para lograr lo anterior utilizaremos diversas herramientas matemáticas y experimentales.

Para conocer el volumen molar, una de las variables intensivas importantes del sistema, hacemos uso de la siguiente ecuación:

$$\bar{V}_{sol} = \chi_A \bar{V}_A + \chi_B \bar{V}_B + \chi_C \bar{V}_C \quad (1.3)$$

donde \bar{V}_{sol} es el volumen molar de la solución y \bar{V}_A es el volumen molar parcial de A, \bar{V}_B es el volumen molar parcial de B y \bar{V}_C es el volumen molar parcial de C.

Así entonces, será necesario conocer los volúmenes molares parciales de los tres componentes; los cuales se calculan fácilmente si se conocen las densidades de una serie de soluciones ternarias a diversas concentraciones. Experimentalmente es posible obtener las densidades a partir de medidas del índice de refracción, ya que hay una relación entre ambas propiedades.

El uso del índice de refracción es una medida rápida, conveniente y una forma exacta para estimar la densidad de soluciones líquidas. El método se basa, en suponer que la refracción molar de la solución es una función lineal de la fracción mol. De esta manera, para una mezcla binaria tenemos:

$$\bar{R} = \bar{V}_{sol} \frac{(\eta^2 - 1)}{(\eta^2 + 2)} = \chi_A Mr_{DA}^\bullet + \chi_B Mr_{DB}^\bullet \quad (1.4)$$

donde \bar{R} y η son la refracción molar y el índice de refracción de la solución, respectivamente, χ_A y χ_B son las fracciones mol de los componentes A y B, y Mr_{DA}^\bullet junto con Mr_{DB}^\bullet son las refractividades molares de los componente A y B puros. La ecuación (1.4), está basada en la ecuación de Lorentz-Lorenz (Lorentz, 1952) y puede ser extendida a un sistema de tres componentes de manera natural. La refractividad molar de un componente puro se calcula como:

$$Mr_{Di}^\bullet = M_i \left(\frac{\eta_i^{\bullet 2} - 1}{\eta_i^{\bullet 2} + 2} \right) \left(\frac{1}{\rho_i^\bullet} \right) \quad (1.5)$$

donde M_i es la masa molar y ρ_i^\bullet es la densidad del componente i en su estado puro; de aquí en adelante, para fines de simplificación, el superíndice (\bullet) representa el estado puro de cualquier componente. Finalmente el \bar{V}_{sol} se calculará como:

$$\bar{V}_{sol} = \frac{\chi_A Mr_{DA}^{\bullet} + \chi_B Mr_{DB}^{\bullet}}{(\eta^2 - 1)/(\eta^2 + 2)} \quad (1.6)$$

Por conocimiento de la densidad y el índice de refracción de los componentes puros, uno puede estimar la densidad de una solución de composición conocida por medición del índice de refracción, y calcular el volumen molar de la solución usando la ecuación (1.4). La refracción molar no es estrictamente lineal con respecto a la fracción mol, pero si es considerablemente más lineal que el volumen molar y por lo tanto puede ser usada para estimar la densidad de soluciones (Fucaloro, 2002).

Inicialmente, se mencionó que es necesario conocer la densidad para calcular los volúmenes molares parciales. El conocimiento de las densidades permite calcular el \bar{V}_{sol} , sin embargo la ecuación (1.6) permite calcular directamente el \bar{V}_{sol} , por lo que calcular las densidades de la solución se vuelve innecesario.

Para calcular los volúmenes molares parciales de una solución se considera el siguiente procedimiento. Con el \bar{V}_{sol} se calcula el cambio en el volumen molar de mezclado, ($\Delta\bar{V}_{mez}$) de la siguiente manera.

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \frac{\Delta V_{mez}}{N} = \frac{V_{sol} - \left(\sum_i V_i^{\bullet}\right)}{N} = \bar{V}_{sol} - \frac{\left(\sum_i V_i^{\bullet}\right)}{N} \quad (1.7)$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \bar{V}_{sol} - \frac{\left(\sum_i \frac{M_i}{\rho_i^{\bullet}}\right)}{N},$$

donde N es el número de moles de la solución y M_i es la masa del componente i . En el caso de que la solución sea binaria, se elabora un gráfico $\Delta\bar{V}_{mez}$ vs χ_i , la tendencia experimental se ajusta de acuerdo a la ecuación de Redlich-Kister que tienen la siguiente forma:

$$\Delta \bar{V}_{mez} = \chi_A \chi_B \sum_{j=0}^r A_j (\chi_A - \chi_B)^j \quad (1.8)$$

Al ser la solución binaria ($\chi_B = 1 - \chi_A$), la ecuación anterior se puede escribir como:

$$\Delta \bar{V}_{mez} = \chi_A (1 - \chi_A) \sum_{j=0}^r A_j (2\chi_A - 1)^j \quad (1.9)$$

Los volúmenes molares parciales se calculan empleando el método de las tangentes de la siguiente manera (ver figura 2).

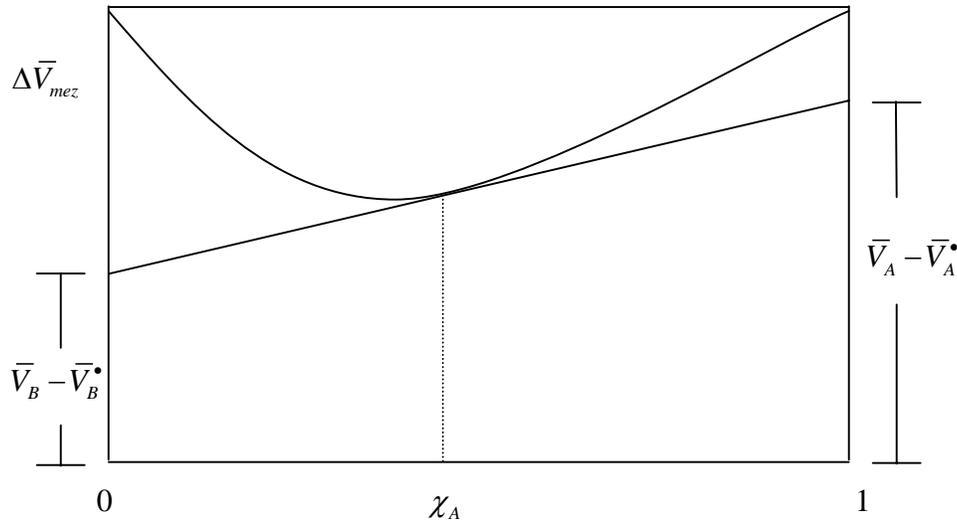


Figura 2. Método para determinar volúmenes molares parciales en una solución de dos componentes.

Para conocer \bar{V}_A podemos emplear la ecuación de la pendiente de la recta:

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^* + \frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_A} + (\bar{V}_B - \bar{V}_B^*) \quad (1.10)$$

Ahora, para calcular \bar{V}_B podemos usar la ecuación general de la recta:

$$\bar{V}_B = \bar{V}_B^* + \Delta \bar{V}_{mez} - \left(\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_A} \chi_A \right) \quad (1.11)$$

Utilizando la ecuación (1.9) es posible calcular $\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_A}$,

$$\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_A} = \chi_A (1 - \chi_A) \sum_{j=0}^r j 2 A_j (2 \chi_A - 1)^{j-1} + (1 - 2 \chi_A) \sum_{j=0}^r A_j (2 \chi_A - 1)^j \quad (1.12)$$

Para las soluciones ternarias los parámetros Mr_{Di} y \bar{V}_{sol} se calculan del mismo modo que para las soluciones binarias y el $\Delta \bar{V}_{mez}$ se calcula con la ecuación (1.7). en dicho caso, para el ajuste del $\Delta \bar{V}_{mez}$ como función de la composición existen varias expresiones empíricas, algunas de ellas fueron propuestas originalmente para predecir la entalpía molar o la energía libre de Gibbs, sin embargo deben ser aplicables para otras propiedades de mezclado (Jasinski y Malanowski, 1970).

El primer tipo son expresiones que no incluyen parámetros para considerar efectos de tres componentes y donde el $\Delta \bar{V}_{mez}$ de la solución ternaria es la suma de los $\Delta \bar{V}_{mez}$ de soluciones binarias. Por ejemplo, de acuerdo a la expresión de Kohler, el volumen molar de una mezcla ternaria está dada por la siguiente ecuación (Kohler, 1960).

$$\Delta \bar{V}_{mez} = (\chi_1 + \chi_2)^2 \Delta \bar{V}_{mez\ 1,2}(\chi_1^0, \chi_2^0) + (\chi_1 + \chi_3)^2 \Delta \bar{V}_{mez\ 1,3}(\chi_1^0, \chi_3^0) + (\chi_2 + \chi_3)^2 \Delta \bar{V}_{mez\ 2,3}(\chi_2^0, \chi_3^0) \quad (1.13)$$

La expresión (1.13) es una ecuación simétrica en el sentido de que las tres mezclas binarias son tratadas matemáticamente de una forma equivalente. Tsao y Smith propusieron una ecuación asimétrica (Tsao y Smith, 1953).

$$\Delta \bar{V}_{mez} = \chi_2 / (1 - \chi_1) \Delta \bar{V}_{mez\ 1,2}(\chi_1, 1 - \chi_1) + \chi_3 / (1 - \chi_1) \Delta \bar{V}_{mez\ 1,3}(\chi_1, 1 - \chi_1) + (1 - \chi_1) \Delta \bar{V}_{mez\ 2,3}(\chi_2^0, \chi_3^0) \quad (1.14)$$

donde $\chi_2^0 = \chi_2 / (1 - \chi_1) = 1 - \chi_3^0$.

Hillert también propuso una ecuación asimétrica (Hillert, 1980).

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \chi_2 / (1 - \chi_1) \Delta\bar{V}_{mez\ 1,2}(\chi_1, 1 - \chi_1) + \chi_3 / (1 - \chi_1) \Delta\bar{V}_{mez\ 1,3}(\chi_1, 1 - \chi_1) + (\chi_2\chi_3 / v_{23}v_{32}) \Delta\bar{V}_{mez\ 2,3}(v_{23}v_{32}) \quad (1.15)$$

donde $v_{ij} = (1 + \chi_i - \chi_j) / 2$.

Otro tipo de ecuaciones son aquellas donde se introducen términos para los efectos de mezclas de tres componente (Cibulka, 1982).

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \Delta\bar{V}_{mez\ 1,2}(\chi_1, \chi_2) + \Delta\bar{V}_{mez\ 1,3}(\chi_1, \chi_3) + \Delta\bar{V}_{mez\ 2,3}(\chi_2, \chi_3) + \chi_1\chi_2(1 - \chi_1 - \chi_2) (C_1 + C_2\chi_1 + C_3\chi_2 + C_4\chi_1^2 + C_5\chi_2^2 + C_6\chi_1\chi_2 + \dots) \quad (1.16)$$

donde C_i es el parámetro de ajuste para la mezcla de tres componentes.

Singh *et al.* proponen una ecuación de la siguiente forma (Singh, 1984):

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \Delta\bar{V}_{mez\ 1,2}(\chi_1, \chi_2) + \Delta\bar{V}_{mez\ 1,3}(\chi_1, \chi_3) + \Delta\bar{V}_{mez\ 2,3}(\chi_2, \chi_3) + \chi_1\chi_2(1 - \chi_1 - \chi_2) \{C_1 + C_2\chi_1(\chi_2 - \chi_3) + C_3\chi_1^2(\chi_2 - \chi_3)^2 + C_4\chi_1^3(\chi_2 - \chi_3)^3 + \dots\} \quad (1.17)$$

Jasinski y Malanowski proponen la siguiente ecuación (Jasinski y Malanowski, 1970)

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \Delta\bar{V}_{mez\ A,B} + \Delta\bar{V}_{mez\ A,C} + \Delta\bar{V}_{mez\ B,C} + \chi_A\chi_B(1 - \chi_A - \chi_B) \{C_1 + C_2(2\chi_A - 1) + C_3(2\chi_A - 1)^2 + \dots\} \quad (1.18)$$

donde $\Delta\bar{V}_{mez\ i,j}$ es el $\Delta\bar{V}_{mez}$ de la solución binaria formada por los componentes i y j . C_i son parámetros ajustables. Ya que la ecuación de Jasinski y Malanowski presenta una complejidad menor se decidió utilizarla en éste estudio.

Tomando en cuenta el siguiente diagrama, los volúmenes molares parciales de los componentes de una solución ternaria se calculan de la siguiente forma:

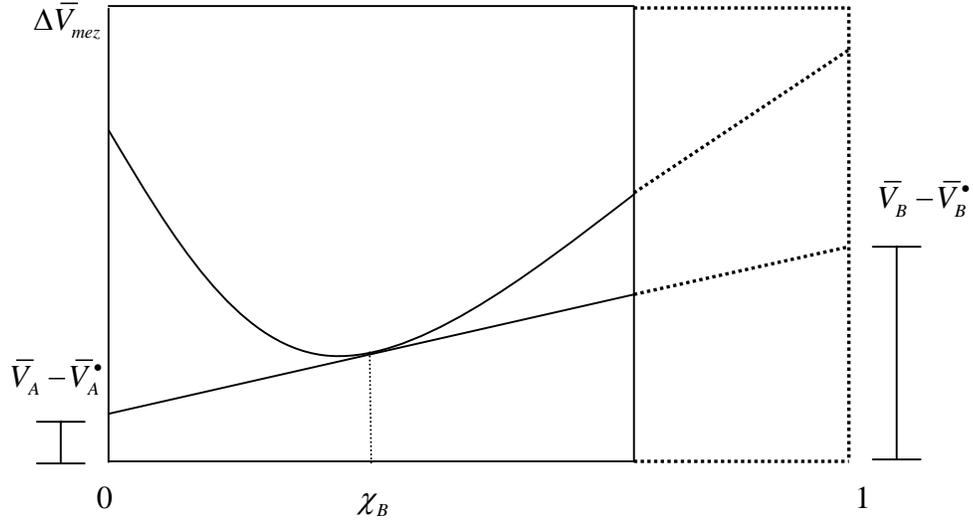


Figura 3. Método para determinar volúmenes molares parciales en una solución de tres componentes cuando χ_C es constante.

Para conocer \bar{V}_A podemos emplear la ecuación general de la recta:

$$\bar{V}_A = \bar{V}_A^\bullet + \Delta \bar{V}_{mez} - \left(\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_A} \chi_B \right) \quad (1.19)$$

Ahora, para calcular \bar{V}_B podemos usar la expresión para la pendiente de la recta:

$$\bar{V}_B = \bar{V}_B^\bullet + \left(\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_A} \right) + (\bar{V}_A - \bar{V}_A^\bullet) \quad (1.20)$$

Nótese que las ecuaciones (1.19) y (1.20) son las equivalentes a (1.11) y (1.10) respectivamente pero en esta ocasión la variable independiente es χ_B . Para obtener el \bar{V}_C empleamos:

$$\bar{V}_C = \frac{\bar{V}_{sol} - \chi_A \bar{V}_A - \chi_B \bar{V}_B}{\chi_C} \quad (1.21)$$

donde el $\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_A}$ se obtendrá derivando la ecuación de Jasinski y Malanowski (1.18).

Una vez conocido el $\Delta \bar{V}_{mez}$ es posible calcular el volumen de exceso de la solución (\bar{V}^E), el cual esta relacionado con el ΔG_{mez} (Smith, 2007), de acuerdo a lo siguiente:

$$V^E = V - V^{id} \quad (1.22)$$

Donde V es el volumen real y V^{id} es el volumen de la solución ideal. Conociendo que la suma de los componentes puros es $(V_A^\bullet + V_B^\bullet)$, hacemos lo siguiente:

$$V^E = V - V^{id} - (V_A^\bullet + V_B^\bullet) + (V_A^\bullet + V_B^\bullet) \quad (1.23)$$

donde la expresión anterior se puede describir como:

$$V^E = \left[V - (V_A^\bullet + V_B^\bullet) \right] - \left[V^{id} + (V_A^\bullet + V_B^\bullet) \right] \quad (1.24)$$

donde $\left[V - (V_A^\bullet + V_B^\bullet) \right]$ es el $\Delta \bar{V}_{mez}$ y $\left[V^{id} + (V_A^\bullet + V_B^\bullet) \right]$ es el $\Delta \bar{V}_{mez}^{id}$. Por lo tanto:

$$V^E = \Delta \bar{V}_{mez} - 0 \quad (1.25)$$

Sabiendo que:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial P} \right)_T = \Delta \bar{V}_{mez} \quad (1.26)$$

Podemos deducir que:

$$\left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial P} \right)_T = V^E \quad (1.27)$$

Que puede describirse como:

$$\int_{P_1}^{P_2} d\Delta G_{mez} = V^E dP \quad (1.28)$$

Si integramos la expresión anterior obtenemos:

$$\Delta G_{mez}(T_1, P_2) - \Delta G_{mez}(T_1, P_1) = V^E (P_2 - P_1) \quad (1.29)$$

Considerando que $V^E = \Delta \bar{V}_{mez}$ y que es independiente de la presión, la expresión anterior queda de la siguiente manera:

$$\Delta G_{mez}(T_1, P_2) - \Delta G_{mez}(T_1, P_1) = \Delta \bar{V}_{mez} (P_2 - P_1) \quad (1.30)$$

$$\Delta G_{mez}(T_1, P_2) = \Delta \bar{V}_{mez} (P_2 - P_1) + \Delta G_{mez}(T_1, P_1) \quad (1.31)$$

Donde el $\Delta G_{mez}(T_1, P_1)$ puede calcularse de varias maneras, y a partir de esta ecuación es posible calcular ΔG_{mez} a diferentes presiones, el cual es de gran utilidad en termodinámica clásica.

2. METODOLOGÍA

Como hemos mencionado en el presente trabajo emplearemos medidas de índice de refracción para conocer el valor de la densidad de las soluciones. Por ello, investigamos los valores de índice de refracción y densidad para mezclas binarias agua-ácido acético debido a que la mezcla ternaria a estudiar empleará este par. El CRC Handbook of Chemistry and Physics octagésima cuarta edición reporta un conjunto de 40 datos de densidad cubriendo todo el intervalo de composiciones, mientras que la quincuagésima quinta edición presenta un conjunto de 71 datos por lo que se decidió usar esta última.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

PRIMERA PARTE (Construcción del diagrama ternario)

En un matraz Erlenmeyer se colocaron 2.0 mL de cloroformo y 0.05 mL de agua en agitación continua, esta mezcla se valoró con ácido acético hasta que ésta perdiera turbidez, lo cual indica la formación de una sola fase. A la mezcla resultante se le añadió 0.1 mL de agua, de tal forma que el volumen total es de 0.15 mL, y volviendo a valorarla con ácido acético con el mismo fin. Este procedimiento se repitió empleando los volúmenes reportados en la Tabla A1.

SEGUNDA PARTE (Mezclas binarias)

Se preparó una serie de 40 soluciones de agua-ácido acético en todo el intervalo de fracciones mol (Tabla A2), a cada una de ellas se le midió el índice de refracción con un refractómetro de Abbe (Bausch & Loms). Previamente se verificó que el refractómetro estuviera debidamente calibrado midiendo el índice de refracción del agua ($n_{H_2O}^{\bullet} = 1.3330$).

Las soluciones se prepararon colocando un tubo de ensayo en la balanza analítica (OHAUS AS200), al cual se le agregaba el agua y el ácido acético procurando que las fracciones mol resultantes estuvieran uniformemente distribuidas en todo el intervalo de composición. Inmediatamente se selló el tubo de ensayo para evitar cualquier evaporación.

Se repite lo anterior para las 40 mezclas ácido acético-cloroformo. La mezcla agua-cloroformo se considera completamente inmiscible por lo que no se prepararon sistemas binarios con estos componentes.

TERCERA PARTE (Mezclas ternarias)

Para estudiar la mezcla ternaria agua-ácido acético-cloroformo en la región de una sola fase, se prepararon un total de 29 mezclas ternarias (Tabla A6), ocho de las cuales tienen una fracción mol de agua muy cercana a 0.1, ocho más con fracción mol de agua aproximada de 0.2, seis con una fracción mol de agua de próxima a 0.3, cuatro cuya fracción mol de agua es cercana a 0.4, una con fracción mol de agua cercana a 0.5 y dos más con fracción mol aproximada de 0.6. Posteriormente se prepararon 34 sistemas donde la fracción mol de ácido acético se fijó en valores aproximados a 0.4, 0.5, 0.6, 0.7 y 0.8 (Tabla A8). Finalmente se realizaron 30 mezclas manteniendo la fracción mol de cloroformo fija en valores aproximados de 0.1, 0.2, 0.3, 0.4 y 0.5. En la preparación de las 110 mezclas se siguió la metodología descrita para las mezclas binarias, y se les midió el índice de refracción.

Para estudiar la región de dos fases se prepararon dos mezclas ternarias de agua-ácido acético-cloroformo utilizando el diagrama ternario para asegurarnos que la composición global del sistema estuviera bajo la curva de saturación. De la mezcla anterior se separan las fases orgánica y acuosa. Se pesa la fase acuosa. A la fase anterior se le mide el índice de refracción y una alícuota de la misma se valora con una solución estandarizada de hidróxido de sodio, utilizando indicador de fenolftaleína.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS DE RESULTADOS

Con los resultados obtenidos en la primera parte de la metodología para las mezclas agua-cloroformo con ácido acético, se obtuvo la curva de saturación del sistema ternario agua-ácido acético-cloroformo (figura 4). Los resultados experimentales utilizados para trazar el diagrama se muestran en la Tabla A1.

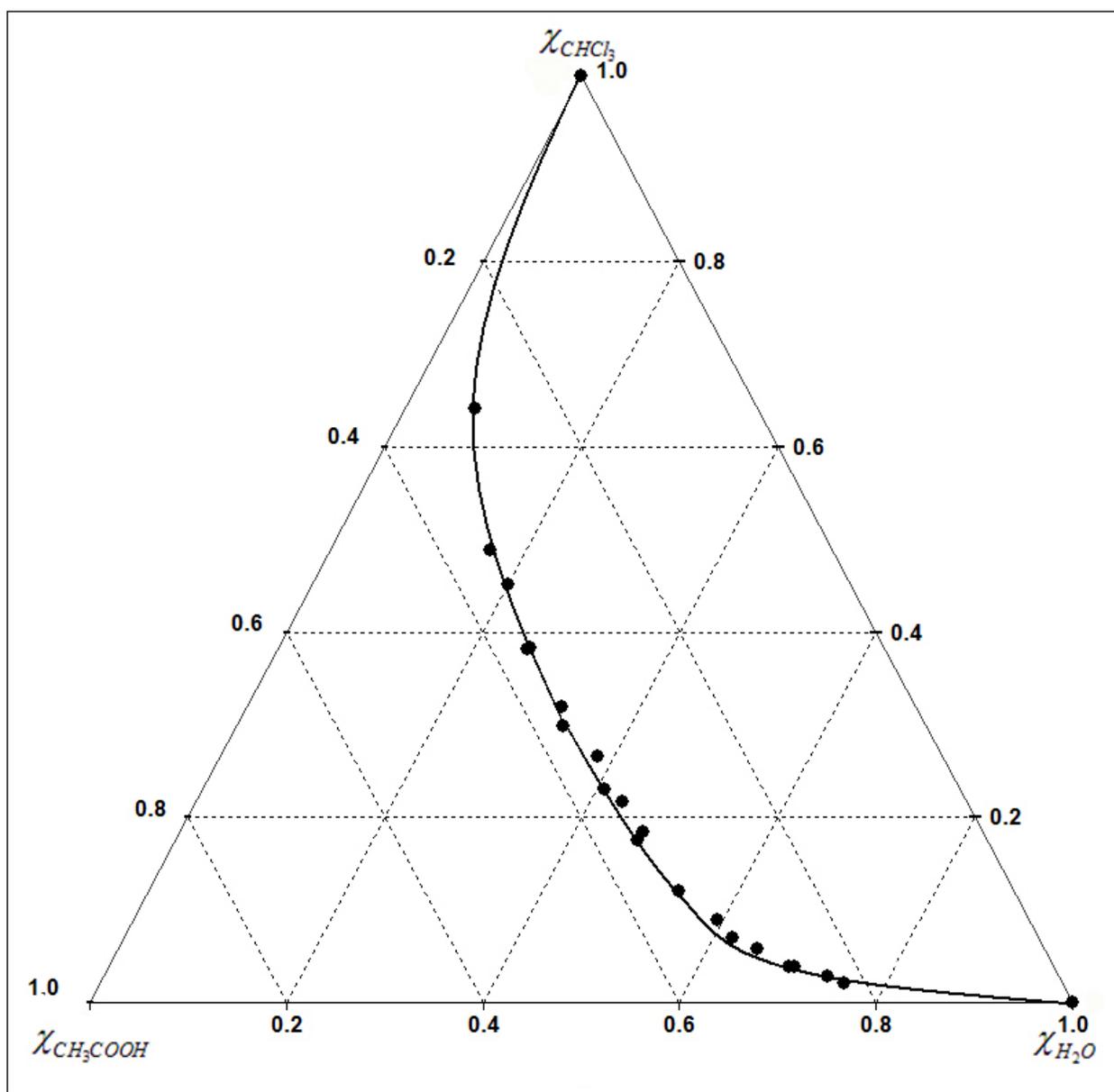


Figura 4. Diagrama ternario experimental para la mezcla agua-ácido acético-cloroformo.

MEZCLAS AGUA-ÁCIDO ACÉTICO (Validación del método)

Se consultaron en el CRC Handbook of Chemistry and Physics los valores de la densidad e índice de refracción para soluciones acuosas de ácido acético en todo el intervalo de fracciones mol.

A partir de los valores reportados para el índice de refracción y utilizando la ecuación (1.6) para el cálculo del volumen de la solución se obtuvieron los valores de la densidad de las soluciones. A continuación mostramos un ejemplo de cómo se hacen los cálculos. Una solución H₂O-CH₃COOH al 99.5% en masa de agua tiene un índice de refracción de 1.3334. Un resumen de las propiedades de los componentes puros, que utilizaremos en el ejemplo, se muestra en la Tabla 1. De momento no se usarán los datos correspondientes al cloroformo, pero se muestran en la misma.

Compuesto	ρ g/mL	M g/mol	η	Mr_D mL/mol
H ₂ O	0.9982	18.02	1.3330	3.7133
CH ₃ COOH	1.0477	60.05	1.3716	13.0142
CHCl ₃	1.484	119.39	1.4476	21.5205

Tabla 1. Propiedades físicas de los componentes puros

Comenzamos calculando la refractividad molar de los componentes puros, de acuerdo a la ecuación (1.5) como:

$$Mr_{D_{H_2O}}^{\bullet} = \left(18.02 \frac{g}{mol} \right) \left(\frac{1.3330^2 - 1}{1.3330^2 + 2} \right) \left(\frac{1}{0.9982 \frac{g}{mL}} \right)$$

$$Mr_{D_{H_2O}}^{\bullet} = 3.7133 \frac{mL}{mol}$$

$$Mr_{D CH_3COOH}^{\bullet} = \left(60.05 \frac{g}{mol} \right) \left(\frac{1.3416^2 - 1}{1.3416^2 + 2} \right) \left(\frac{1}{1.0477 \frac{g}{mL}} \right)$$

$$Mr_{D CH_3COOH}^{\bullet} = 13.0142 \frac{mL}{mol}$$

Posteriormente, las densidades de las soluciones binarias agua-ácido acético se calculan como:

$$\rho = \frac{m}{\bar{V}_{sol} N} = \frac{m_{H_2O} + m_{CH_3COOH}}{\bar{V}_{sol} N} \quad (3.1)$$

Sustituyendo (1.6) en (3.1) y sabiendo que $N = N_{H_2O} + N_{CH_3COOH}$:

$$\rho = \frac{m_{H_2O} + m_{CH_3COOH}}{\frac{\chi_{H_2O} Mr_{DH_2O}^{\bullet} + \chi_{CH_3COOH} Mr_{DCH_3COOH}^{\bullet}}{(\eta^2 - 1)/(\eta^2 + 2)} (N_{H_2O} + N_{CH_3COOH})}$$

Utilizando los mismos datos obtenemos

$$\rho = \frac{(99.5g + 0.5g)}{\frac{(0.9985)(3.7173mL/mol) + (0.0015)(13.0142mL/mol)}{(1.3334^2 - 1)/(1.3334^2 + 2)} (5.5216mol + 0.0083mol)}$$

$$\rho = 0.9990 \frac{g}{mL}$$

Las densidades calculadas a partir de los índices de refracción, en todo el intervalo de fracciones mol, se muestran en la figura 5. Donde se puede observar que el error máximo en la determinación de la densidad por este método es del 0.3% (para mezclas con fracción mol de ácido acético alrededor de 0.55) respecto de los valores reportados para la densidad

en la literatura. Consideramos entonces que el índice de refracción es un parámetro confiable para calcular densidades de soluciones.

Ahora mostramos cómo se calculan los volúmenes molares parciales del agua y del ácido acético partiendo tanto de la densidad como del índice de refracción reportados.

Con la densidad se calcula el \bar{V}_{sol} y el $\Delta\bar{V}_{mez}$.como sigue:

$$\bar{V}_{sol} = \frac{\chi_{H_2O} M_{H_2O} + \chi_{CH_3COOH} M_{CH_3COOH}}{\rho} \quad (3.2)$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \bar{V}_{sol} - (\chi_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} + \chi_{CH_3COOH} \bar{V}_{CH_3COOH}) \quad (3.3)$$

sustituyendo los valores.

$$\bar{V}_{sol} = \frac{(0.9985) \left(18.02 \frac{g}{mol} \right) + (0.0015) \left(60.05 \frac{g}{mol} \right)}{0.9989 \frac{g}{mL}}$$

$$\bar{V}_{sol} = 18.1032 \frac{mL}{mol}$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = 18.1032 \frac{mL}{mol} - \left[(0.9985) \left(18.0525 \frac{mL}{mol} \right) + (0.0015) \left(57.3160 \frac{mL}{mol} \right) \right]$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = -0.0084 \frac{mL}{mol}$$

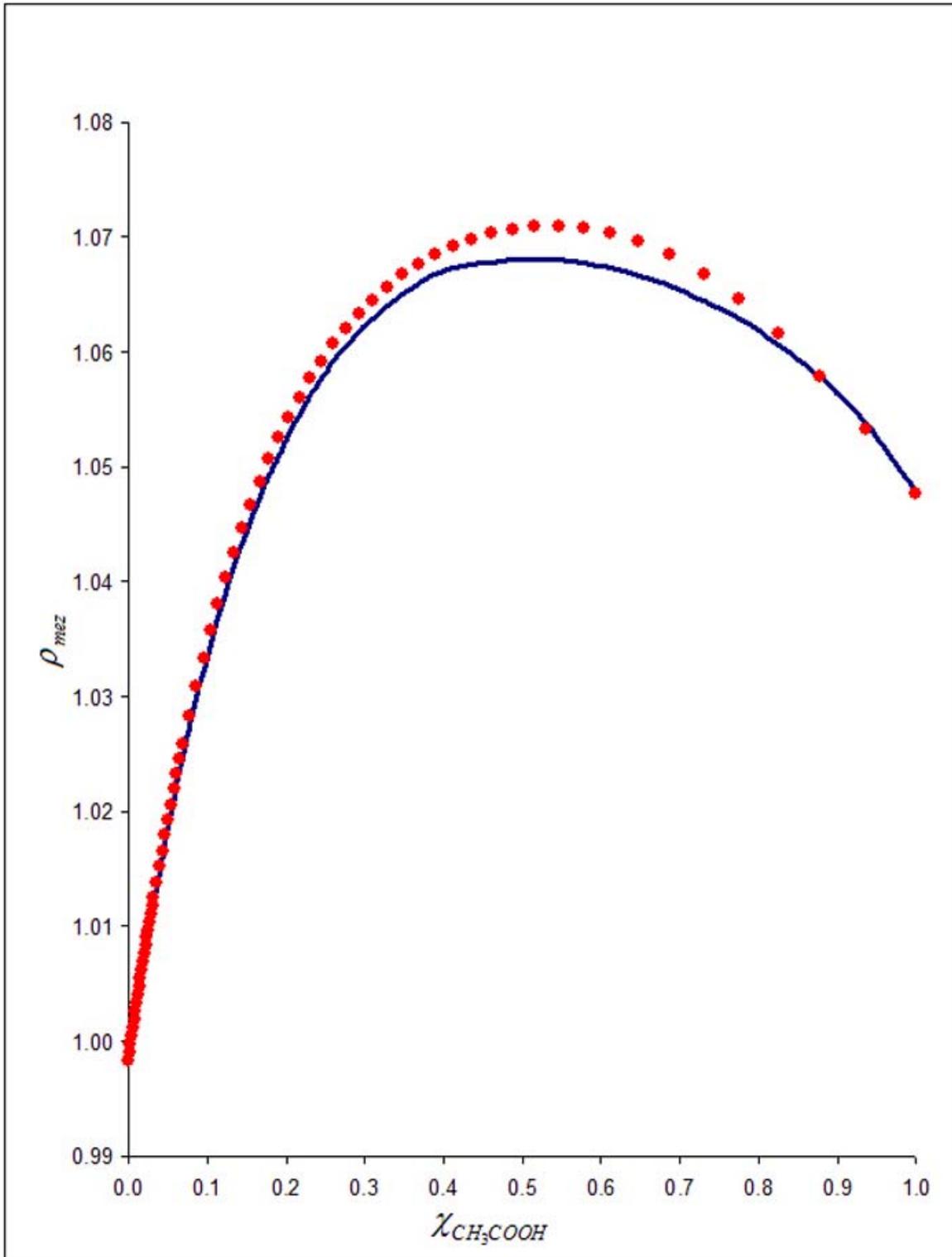


Figura 5. Densidades de soluciones acuosas de ácido acético. La línea continua representa la densidad reportada en la referencia CRC. Los puntos representan la densidad calculada a partir del índice de refracción reportados en la referencia CRC.

Se calcula una vez mas el \bar{V}_{sol} pero utilizando la ecuación (1.6) y el $\Delta\bar{V}_{mez}$ con la ecuación (3.3), en esta ocasión a partir del índice de refracción.

$$\bar{V}_{sol} = \frac{\chi_A Mr_{DA} + \chi_B Mr_{DB}}{(\eta^2 - 1)/(\eta^2 + 2)}$$

$$\bar{V}_{sol} = \frac{(0.9985) \left(18.02 \frac{g}{mol} \right) + (0.0015) \left(60.05 \frac{g}{mol} \right)}{0.9989 \frac{g}{mL}}$$

$$\bar{V}_{sol} = 18.0985 \frac{mL}{mol}$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = 18.0985 \frac{mL}{mol} - \left[(0.9985) \left(18.0472 \frac{mL}{mol} \right) + (0.0015) \left(51.6915 \frac{mL}{mol} \right) \right]$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = -0.0104 \frac{mL}{mol}$$

Un comparativo de los $\Delta\bar{V}_{mez}$ calculados a partir del índice de refracción y de la densidad se muestra en la figura 6. Se hace el ajuste por mínimos cuadrados de la ecuación de Redlich-Kister (ec. 1.9) para ambas series de datos. Los parámetros de ajuste se muestran en la Tabla 2.

	Obtenidos con densidad	Obtenidos con índice de refracción
A ₀	-4.5609 mL/mol	-4.9196 mL/mol
A ₁	0.0647 mL/mol	-0.5883 mL/mol
A ₂	-1.2103 mL/mol	-1.4807 mL/mol
A ₃	-0.6365 mL/mol	0.7928 mL/mol
A ₄	-0.5485 mL/mol	0.6045 mL/mol

Tabla 2. Parámetros de Redlich-Kister obtenidos a partir del ajuste por mínimos cuadrados

Es importante mencionar que se elaboró un programa de cómputo propio, el cual calcula los parámetros de la ecuación de Redlich- Kister. Se verificó que el programa funcionara utilizando datos (Tong-Chun Bai, 1998), donde se obtuvieron los mismos parámetros reportados.

Ahora podemos emplear los coeficientes de la ecuación (1.9) obtenidos a partir de las densidades calculadas con los índices de refracción experimentales, en el cálculo del $\Delta\bar{V}_{mez}$ como sigue:

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \chi_{CH_3COOH} (1 - \chi_{CH_3COOH}) [A_0 + A_1 (2\chi_{CH_3COOH} - 1) + A_2 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^2 + A_3 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^3 + A_4 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^4]$$

Al sustituir los valores utilizaremos únicamente los parámetros que se obtuvieron a partir del índice de refracción

$$\Delta\bar{V}_{mez} = 0.0015(1 - 0.0015) [-4.919531 mL/mol - 0.589252 mL/mol ((2)(0.0015) - 1) - 1.481972 (2 \times 0.0015 - 1)^2 + 0.791845 (2 \times 0.0015 - 1)^3 + 0.604980 ((2)(0.0015) - 1)^4]$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = -0.0090 \frac{mL}{mol}$$

Derivando $\Delta\bar{V}_{mez}$ respecto de la χ_{CH_3COOH} en la ecuación (1.9) obtenemos:

$$\frac{\partial \Delta\bar{V}_{mez}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} = \chi_{CH_3COOH} (1 - \chi_{CH_3COOH}) [2A_1 + 4A_2 (2\chi_{CH_3COOH} - 1) + 6A_3 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^2 + 8A_4 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^3] + (1 - 2\chi_{CH_3COOH}) [A_0 + A_1 (2\chi_{CH_3COOH} - 1) + A_2 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^2 + A_3 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^3 + A_4 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^4]$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} = 0.0015(1-0.0015) [2(-0.589252) + 4(-1.481979)(2(0.0015)-1) + 6(0.791845)(2(0.0015)-1)^2 + 8(0.604980)(2(0.0015)-1)^3] + (1-2(0.0015)) [-4.919531 - 0.589252(2(0.0015)-1) - 1.481979(2(0.0015)-1)^2 + 0.791845(2(0.0015)-1)^3 + 0.604980(2(0.0015)-1)^4]$$

$$\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} = -5.9671 \frac{mL}{mol}$$

Finalmente podemos evaluar el \bar{V}_{CH_3COOH} con la ecuación (1.10) y el \bar{V}_{H_2O} con la ecuación (1.11).

$$\bar{V}_{CH_3COOH} = 57.31603 \frac{mL}{mol} - 5.967069 + \left(18.047802 \frac{mL}{mol} - 18.047826 \frac{mL}{mol} \right)$$

$$\bar{V}_{CH_3COOH} = 51.3489 \frac{mL}{mol}$$

$$\bar{V}_{H_2O} = 18.047826 \frac{mL}{mol} - 0.0090 \frac{mL}{mol} - [(-5.967069)(0.0015)]$$

$$\bar{V}_{H_2O} = 18.047805 \frac{mL}{mol}$$

El mismo procedimiento se siguió para el cálculo de los volúmenes molares parciales de los dos componentes, empleando los parámetros de la ecuación de Redlich-Kister mostrados en la Tabla 2, obtenidos con las densidades reportadas en la literatura. En las figuras 7 y 8 se comparan los volúmenes molares parciales del agua y ácido acético, respectivamente, calculados a partir de los dos conjuntos de parámetros reportados en la Tabla 2. Las figuras 7 y 8 muestran que el índice de refracción es un método confiable para calcular volúmenes molares parciales de soluciones binarias, por tanto consideramos que esta metodología es válida para el estudio de mezclas ternarias.

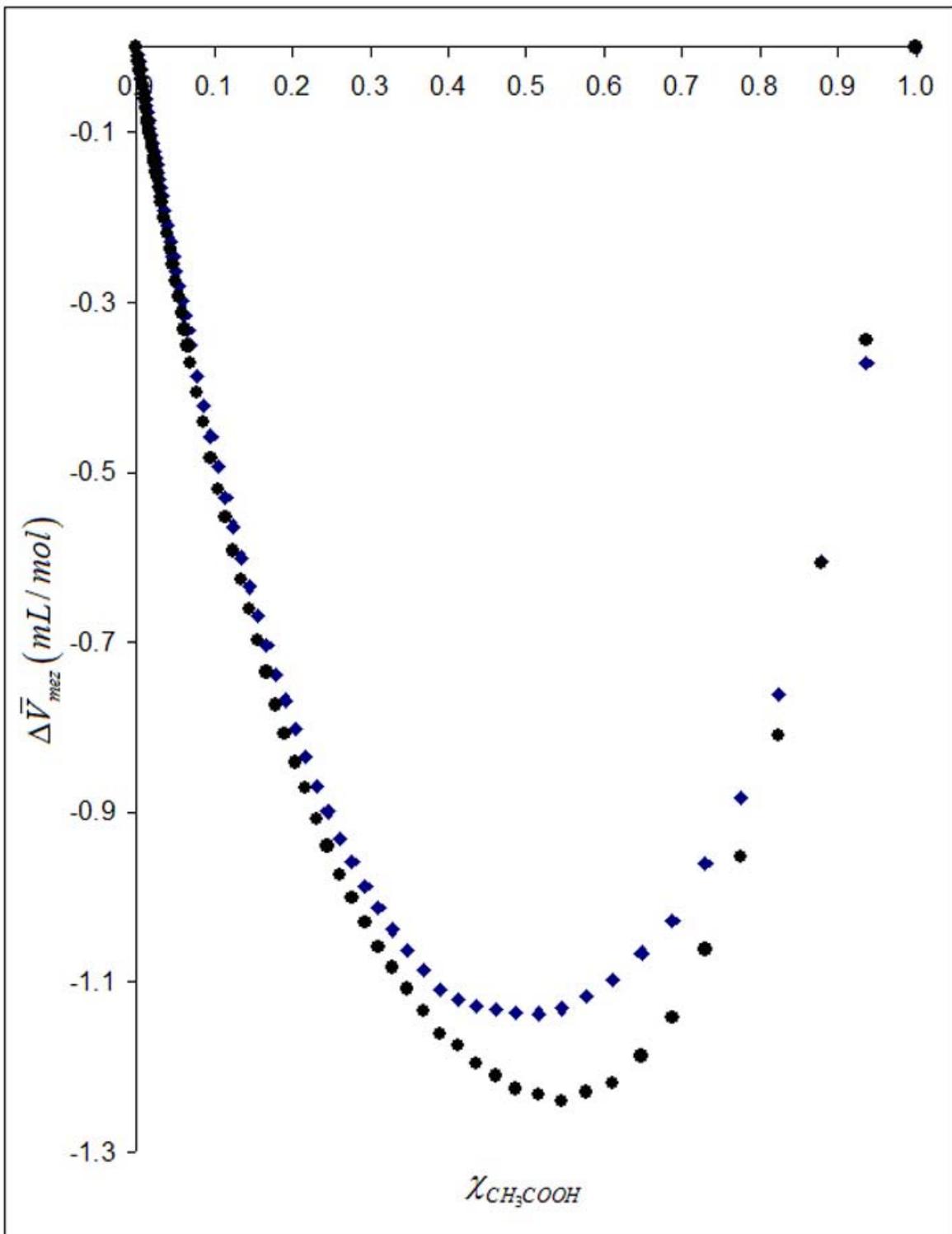


Figura 6. $\Delta \bar{V}_{mez}$ para soluciones acuosas de ácido acético. Los \blacklozenge representan el $\Delta \bar{V}_{mez}$ calculado a partir de la densidad reportada en la referencia CRC. Los \bullet representan el $\Delta \bar{V}_{mez}$ calculado a partir del índice de refracción reportados en la referencia CRC.

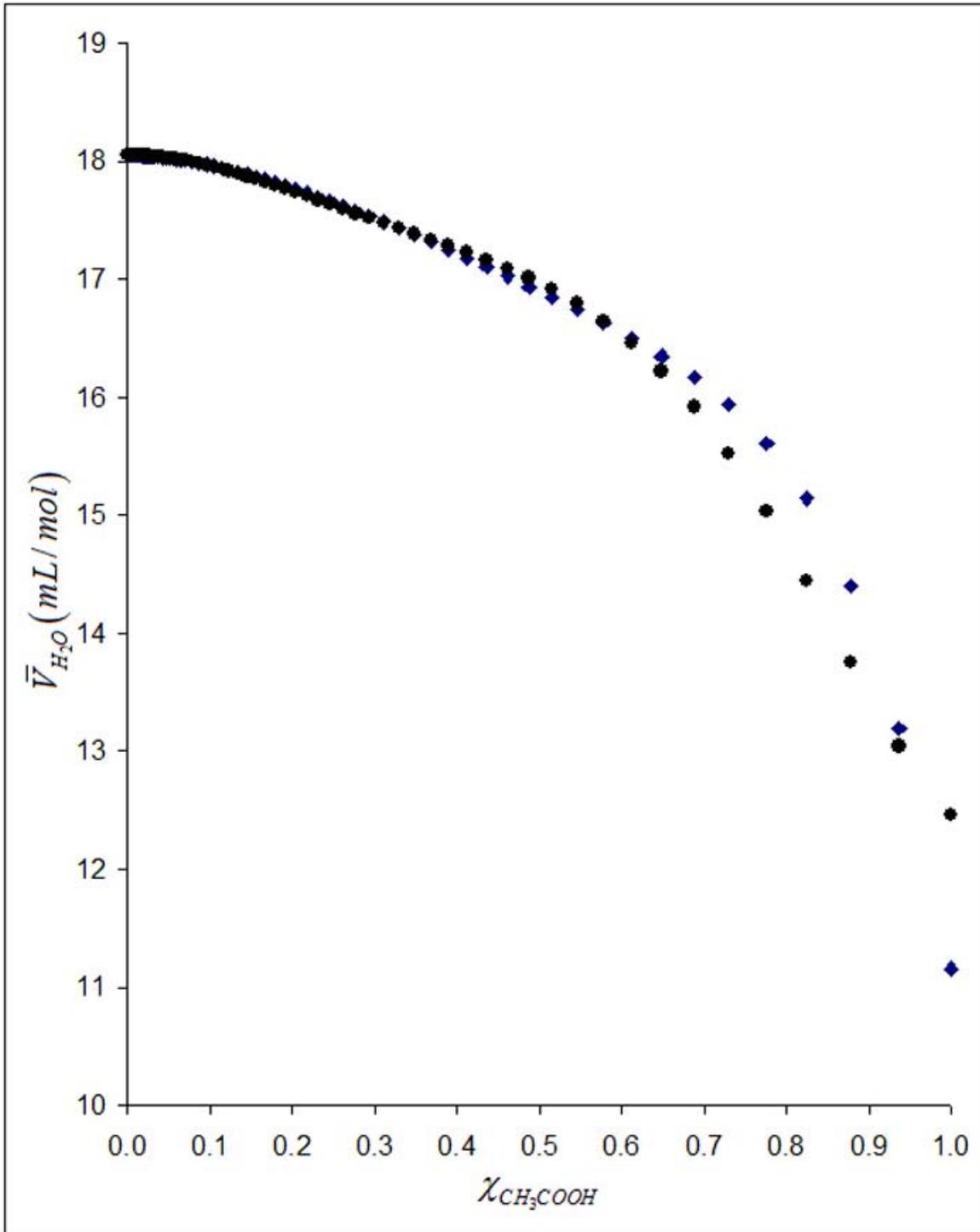


Figura 7. Volúmenes molares parciales del agua. Los ◆ representan el volumen molar parcial del agua calculado a partir de la densidad reportada en la referencia CRC. Los ● representan el volumen molar parcial del agua calculado a partir del índice de refracción reportados en la referencia CRC.

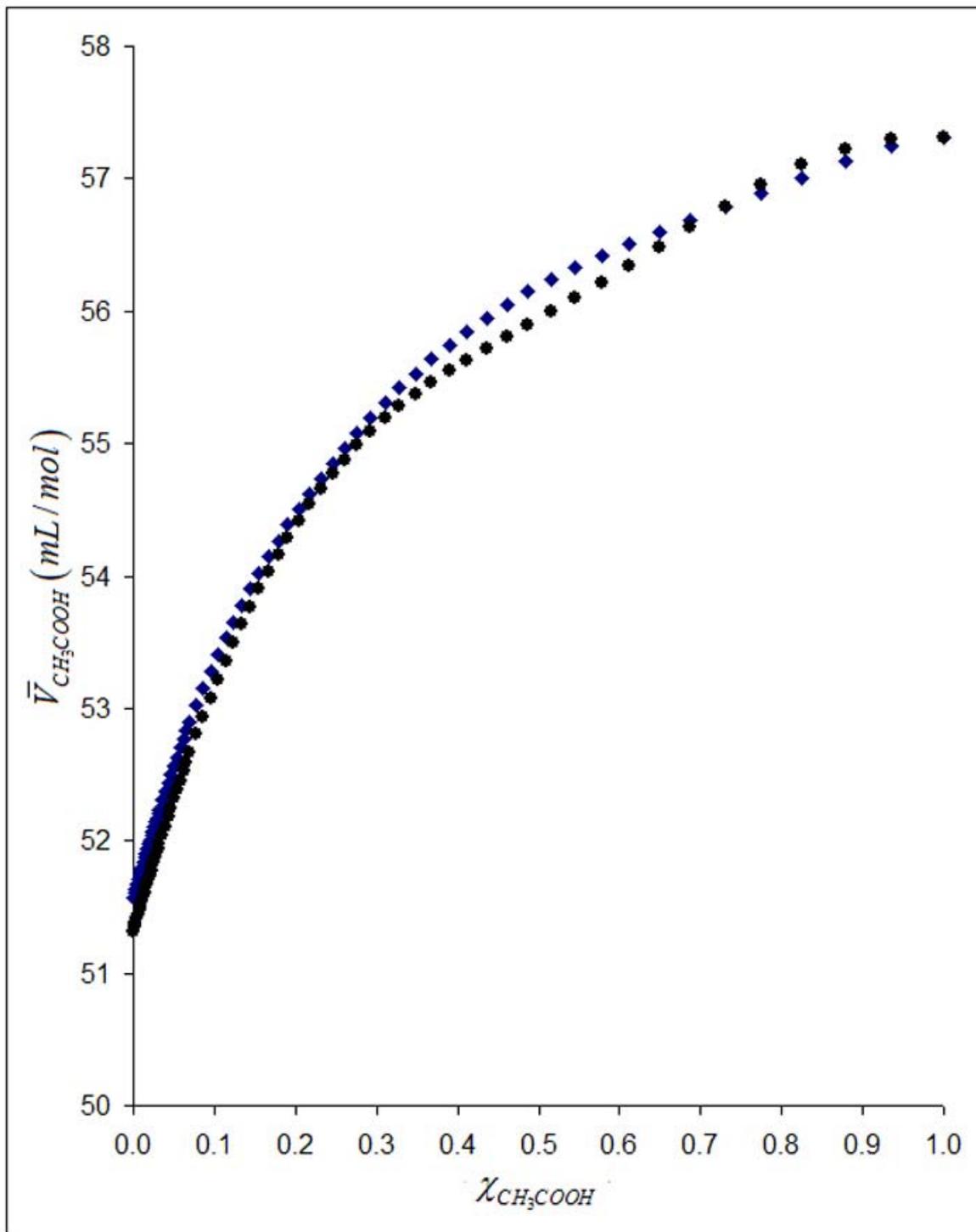


Figura 8. Volúmenes molares parciales del ácido acético. Los \blacklozenge representan el volumen molar parcial del ácido acético calculado a partir de la densidad reportada en la referencia CRC. Los \bullet representan el volumen molar parcial del ácido acético calculado a partir del índice de refracción reportados en la referencia CRC.

MEZCLAS AGUA-ÁCIDO ACÉTICO (Experimental)

Para cada una de las soluciones agua-ácido acético que se prepararon en el laboratorio, se midió el índice de refracción, y a partir de éste se calculó el volumen molar de la solución de acuerdo a la ecuación (1.6). Al igual que en el caso anterior se calculó el $\Delta\bar{V}_{mez}$ y se realizó el ajuste por mínimos cuadrados para obtener los parámetros de la ecuación (1.9).

A ₀	-4.703282 mL/mol
A ₁	0.291102 mL/mol
A ₂	-1.041985 mL/mol
A ₃	-1.723798 mL/mol
A ₄	-2.116376 mL/mol

Tabla 3. Parámetros de Redlich-Kister obtenidos a partir del ajuste por mínimos cuadrados, de mediciones experimentales del índice de refracción de mezclas binarias de agua-ácido acético.

La Figura 9 muestra los valores para $\Delta\bar{V}_{mez}$ calculados a partir de nuestras medidas experimentales y la curva de ajuste con los parámetros de la ecuación (1.9), como se puede observar solo unos pocos puntos quedan alejados de la línea de ajuste.

Los volúmenes molares parciales se calculan siguiendo la misma metodología descrita en la sección anterior, un comparativo de los volúmenes molares parciales determinados experimentalmente a partir del índice de refracción y los calculados a partir del índice de refracción reportado en la literatura se muestran en las figuras 10 y 11 para agua y ácido acético respectivamente. La escasa diferencia entre las curvas indica que nuestras medidas experimentales son tan confiables como los datos reportados en la literatura.

Un resumen de los resultados para las soluciones acuosas de ácido acético se encuentra en las Tablas A2 y A3.

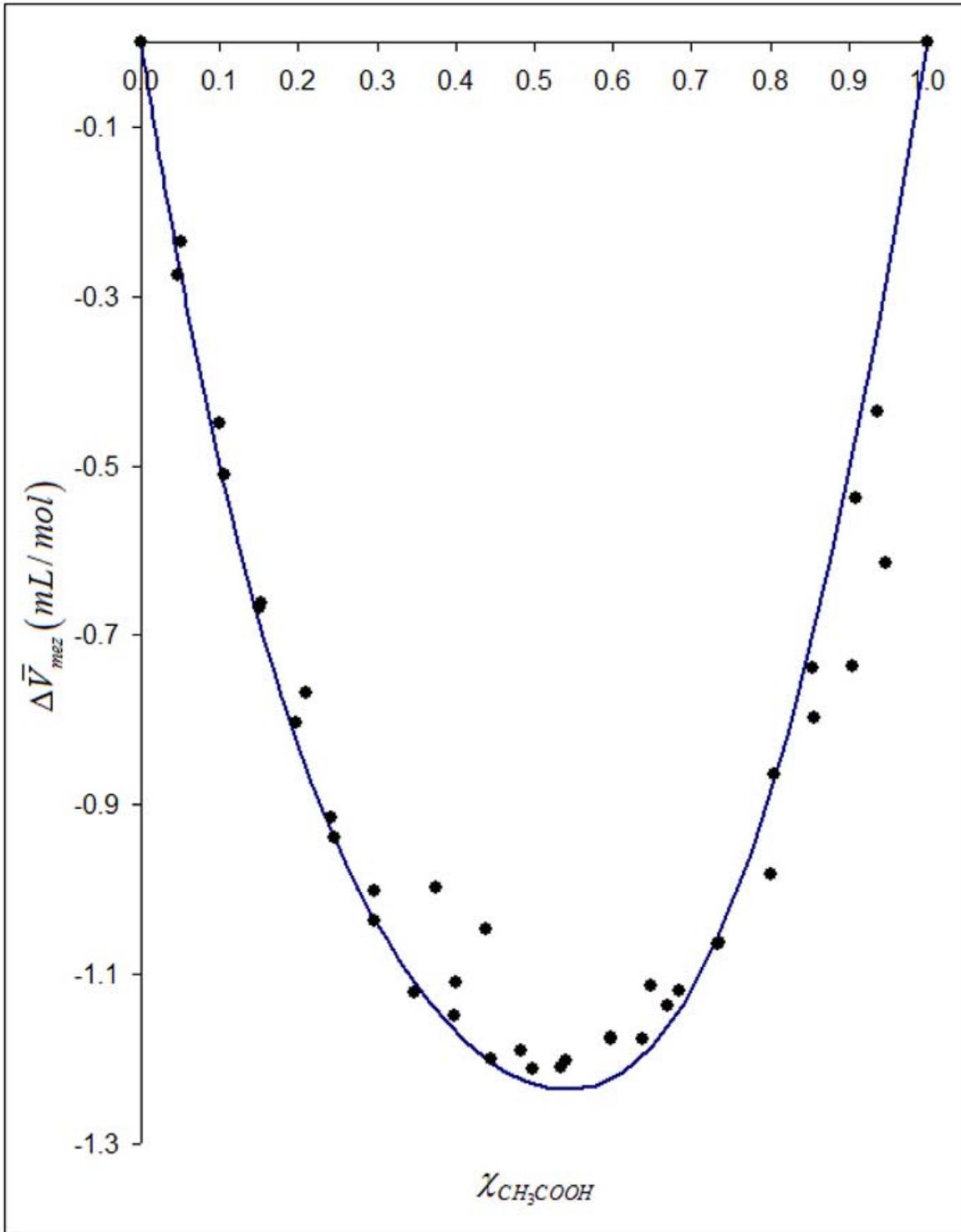


Figura 9. $\Delta \bar{V}_{mez}$ para soluciones acuosas de ácido acético. Los ● representan el $\Delta \bar{V}_{mez}$ calculado a partir del índice de refracción. La línea continua representa el $\Delta \bar{V}_{mez}$ calculado a partir de la ecuación de ajuste.

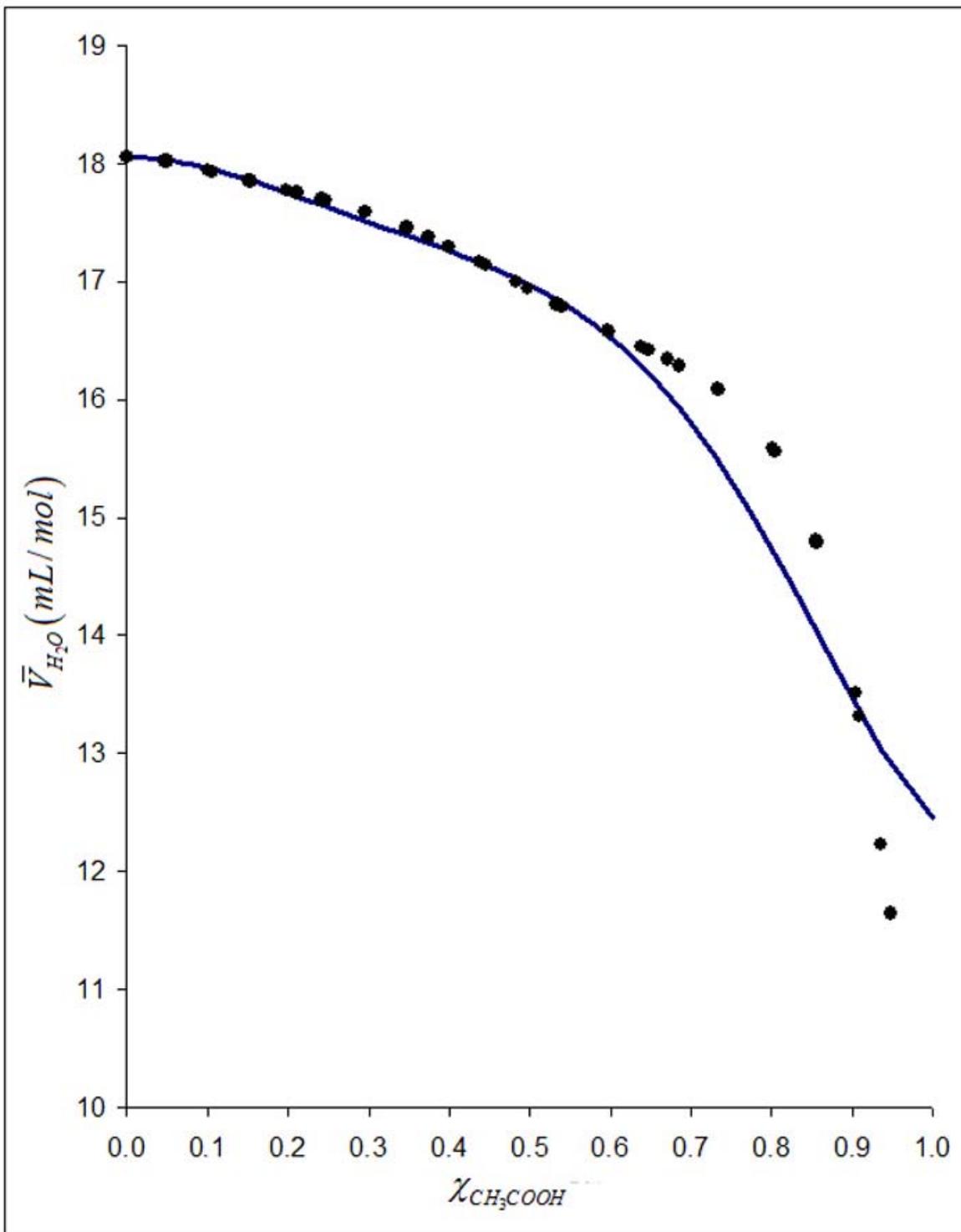


Figura 10. Volúmenes molares parciales del agua en soluciones acuosas de ácido acético. La línea continua representa el volumen molar calculado a partir del índice de refracción reportado en CRC. Los ● representan el volumen molar calculado a partir del índice de refracción medido experimentalmente.

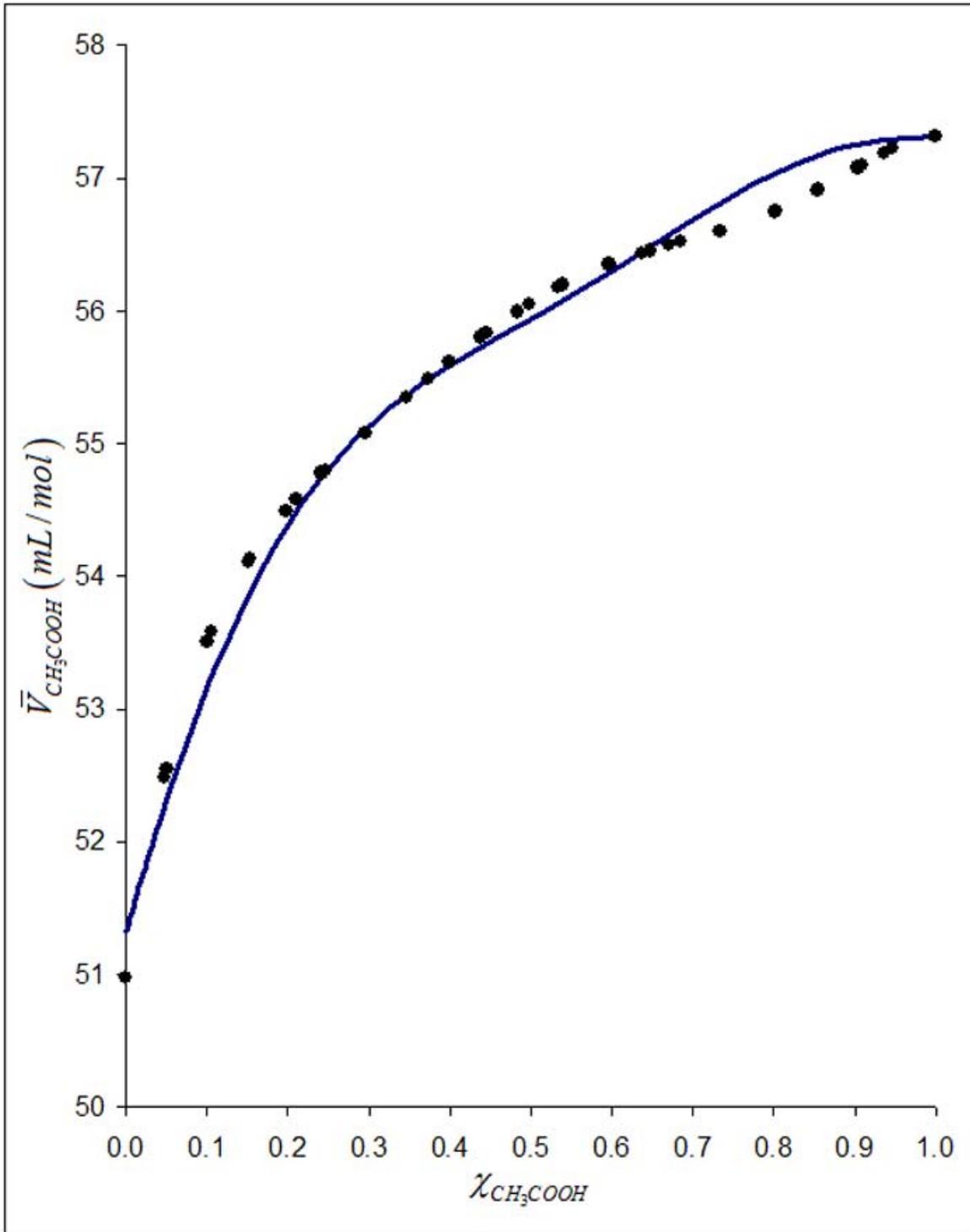


Figura 11. Volúmenes molares parciales de ácido acético en soluciones acuosas de ácido acético. La línea continua representa el volumen molar del ácido acético calculado a partir del índice de refracción. Los ● representan el volumen molar del ácido acético calculado a partir del índice de refracción experimental.

MEZCLA BINARIA ÁCIDO ACÉTICO-CLOROFORMO

La metodología a seguir para esta mezcla, es la misma que la del agua-ácido acético. Así los parámetros de la ecuación de *Redlich-Kister* se muestran en la tabla 4.

B ₀	2.165373 mL/mol
B ₁	0.017373 mL/mol
B ₂	2.269850 mL/mol
B ₃	-1.616677 mL/mol
B ₄	-2.332258 mL/mol

Tabla 4. Parámetros de Redlich-Kister obtenidos a partir del ajuste por mínimos cuadrados

Como no se tienen datos de densidad e índice de refracción reportados en la literatura para la mezcla ácido acético-cloroformo y de acuerdo a los datos correctamente obtenidos para la mezcla agua-ácido acético, confiarse en los parámetros determinados.

Un resumen de todos los cálculos se encuentra en las tablas A4 y A5.

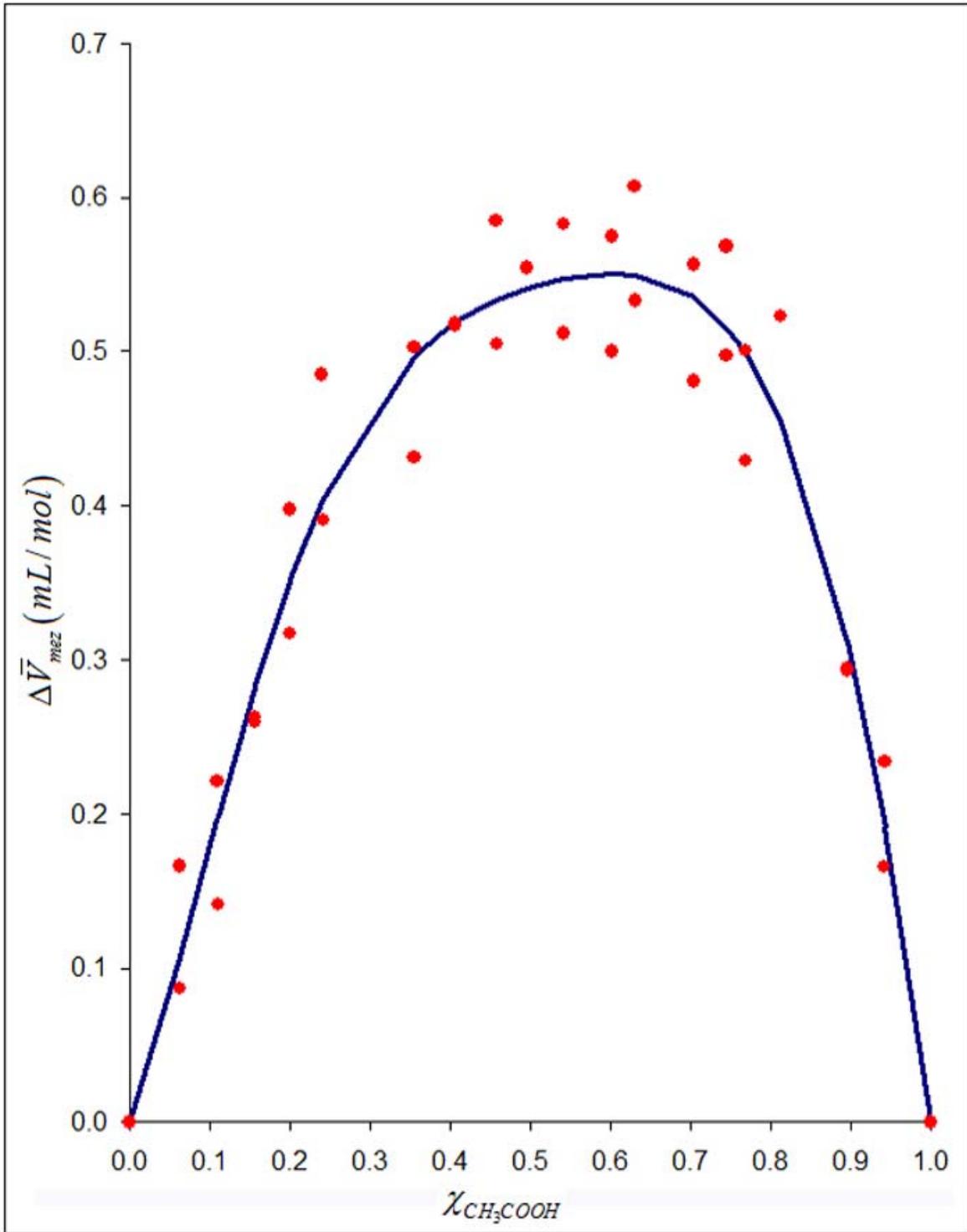


Figura 12. Comparativo entre $\Delta \bar{V}_{mez}$ de la mezcla ácido acético-cloroformo. Los puntos representan el $\Delta \bar{V}_{mez}$ medido experimentalmente. La línea continua representa el $\Delta \bar{V}_{mez}$ calculado a partir de la ecuación de ajuste.

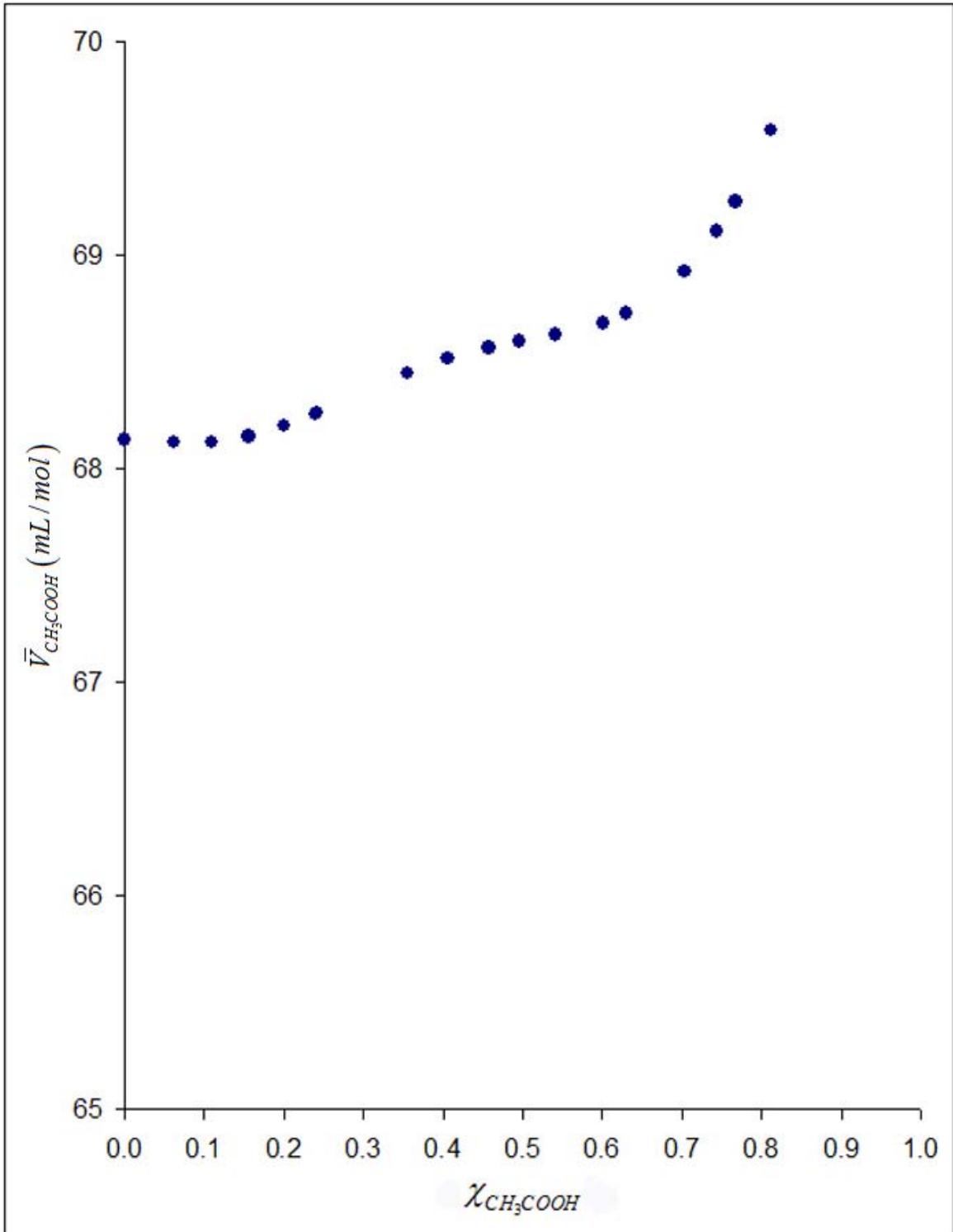


Figura 13. Volúmenes molares parciales de ácido acético para la mezcla ácido acético-cloroformo. Los puntos representan el volumen molar del ácido acético calculado a partir del índice de refracción experimental.

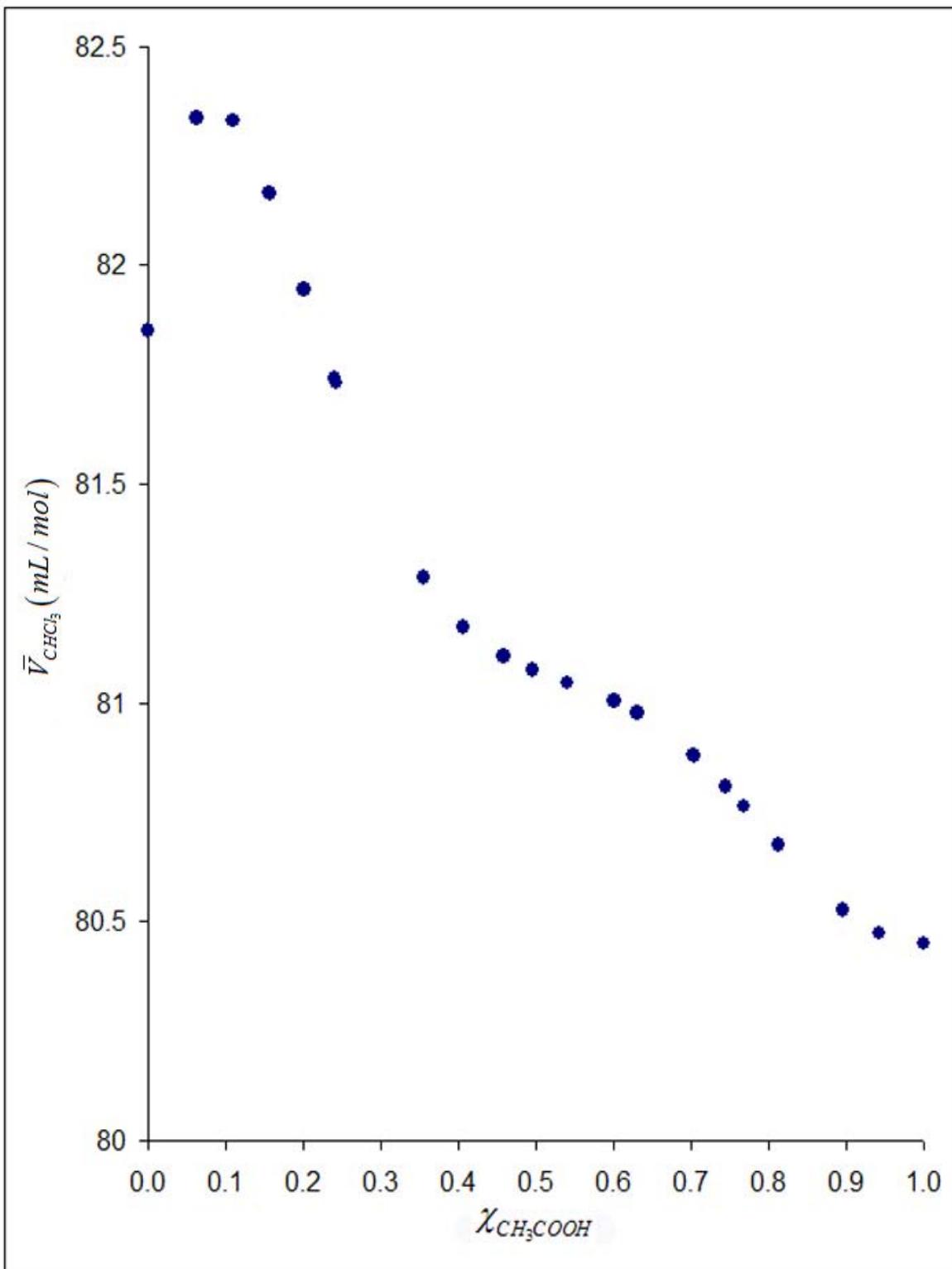


Figura 14. Volúmenes molares parciales de cloroformo para la mezcla ácido acético-cloroformo. Los puntos representan el volumen molar del cloroformo calculado a partir del índice de refracción experimental.

MEZCLA TERNARIA AGUA-ÁCIDO ACÉTICO-CLOROFORMO

A cada una de las mezclas ternarias agua-ácido acético-cloroformo se le midió el índice de refracción. A partir de estas mediciones experimentales se obtuvo el volumen molar de la solución y el $\Delta\bar{V}_{mez}$. Los resultados obtenidos se ajustaron por mínimos cuadrados para obtener los parámetros de la ecuación de Jasinski y Malanowski.

Una solución formada por 0.1302 g de agua, 1.9392g de ácido acético y 3.1271 g de cloroformo tiene un índice de refracción de 1.4075, y a partir de éstos se realizan como ejemplo los cálculos siguientes. Primeramente se calculan el \bar{V}_{sol} , y la ρ como sigue:

$$\bar{V}_{sol} = \frac{\left[(0.109982) \left(3.7073 \frac{mL}{mol} \right) \right] + \left[(0.491429) \left(12.2249 \frac{mL}{mol} \right) \right] + \left[(0.398589) \left(21.5205 \frac{mL}{mol} \right) \right]}{(1.4075^2 - 1) / (1.4075^2 + 2)}$$

$$\bar{V}_{sol} = 62.3772 \frac{mL}{mol}$$

$$\rho = \frac{5.1965g}{62.3772 \frac{mL}{mol} \cdot (0.007227 + 0.032293 + 0.026192) mol} = 1.2678 \frac{g}{mL}$$

El $\Delta\bar{V}_{mez}$ se calcula al igual que en una solución binaria:

$$\bar{V}_{sol} = \frac{\chi_{H_2O} M_{H_2O} + \chi_{CH_3COOH} M_{CH_3COOH} + \chi_{CHCl_3} M_{CHCl_3}}{\rho} \quad (3.4)$$

$$\Delta\bar{V}_{mez} = \bar{V}_{sol} - \left(\chi_{H_2O} \bar{V}_{H_2O} + \chi_{CH_3COOH} \bar{V}_{CH_3COOH} + \chi_{CHCl_3} \bar{V}_{CHCl_3} \right) \quad (3.5)$$

Para realizar el ajuste por mínimos cuadrados de la mezcla ternaria escribimos lo siguiente:

$$\Delta \bar{V}_{mez} = \Delta \bar{V}_{mez, H_2O-CH_3COOH} + \Delta \bar{V}_{mez, CH_3COOH-CHCl_3} + \chi_{H_2O} \chi_{CH_3COOH} \chi_{CHCl_3} \left[\sum_{r=0}^6 A_r (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^r \right] \quad (3.6)$$

En la ecuación anterior no aparece el término correspondiente a la solución agua-cloroformo ya que éstos son inmiscibles. El ajuste por mínimos cuadrados arrojó los siguientes resultados:

C ₀	-10.29252076 mL/mol
C ₁	-13.29566944 mL/mol
C ₂	42.93079461 mL/mol
C ₃	-454.6335398 mL/mol
C ₄	89.40014551 mL/mol
C ₅	3302.438105 mL/mol
C ₆	-4130.583128 mL/mol

Tabla 5. Parámetros de la ecuación de Jasinski y Malanowski obtenidos a partir del ajuste por mínimos cuadrados

Debemos recalcar que en este punto se elaboró un programa de cómputo propio que es capaz de evaluar los parámetros de la ecuación de *Jasinski* y *Malanowski* hasta $r = 10$. Sin embargo los cálculos de $r = 6$ dan resultados suficientemente buenos como para truncar la serie en este punto. Con los parámetros calculados evaluamos el $\Delta \bar{V}_{mez}$ a diferentes fracciones mol de cloroformo fijas utilizando la ecuación

$$\Delta \bar{V}_{mez} = \Delta \bar{V}_{mez, H_2O-CH_3COOH} + \Delta \bar{V}_{mez, CH_3COOH-CHCl_3} + \chi_{H_2O} \chi_{CHCl_3} \chi_{CH_3COOH} [C_0 + C_1 (2\chi_{CH_3COOH} - 1) + C_2 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^2 + C_3 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^3 + C_4 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^4 + C_5 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^5 + C_6 (2\chi_{CH_3COOH} - 1)^6] \quad (3.7)$$

donde

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_{mez, H_2O-CH_3COOH} = & \left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) \chi_{CH_3COOH} \left\{ A_0 + \right. \\ & A_1 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right] + \\ & A_2 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^2 + \\ & A_3 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^3 + \\ & \left. A_4 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^4 \right\} \end{aligned} \quad (3.8)$$

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_{mez, CH_3COOH-CHCl_3} = & \chi_{CHCl_3} \chi_{CH_3COOH} \left[B_0 + B_1 \left(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH} \right) + \right. \\ & B_2 \left(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH} \right)^2 + B_3 \left(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH} \right)^3 + \\ & \left. B_4 \left(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH} \right)^4 \right] \end{aligned} \quad (3.9)$$

En la figura 15 se muestra el $\Delta \bar{V}_{mez}$ calculado a partir de índices de refracción experimentales. Una vez que hemos calculado el $\Delta \bar{V}_{mez}$, podemos calcular el volumen molar parcial de cada uno de los tres componentes de acuerdo a lo explicado en el marco teórico. Para hacer esto escribimos la ecuación (3.7) como:

$$\begin{aligned} \Delta \bar{V}_{mez} = & \left(1 - \chi_{CH_3COOH} - \chi_{CHCl_3}\right) \chi_{CH_3COOH} \\ & \sum_{j=0}^4 A_j \left(\left(1 - \chi_{CH_3COOH} - \chi_{CHCl_3}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right)^j + \\ & \chi_{CHCl_3} \chi_{CH_3COOH} \sum_{j=0}^4 B_j \left(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH} \right)^j + \\ & \left(1 - \chi_{CH_3COOH} - \chi_{CHCl_3}\right) \chi_{CH_3COOH} \chi_{CHCl_3} \left[\sum_{j=0}^6 C_j \left(2 \chi_{CH_3COOH} - 1\right)^j \right] \end{aligned} \quad (3.10)$$

Ahora derivamos la ecuación (3.10) con respecto a la χ_{CH_3COOH} , dejando la χ_{CHCl_3} constante, para efectuar la derivada, derivamos cada uno de los tres renglones de (3.10) por separado obteniendo

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez, H_2O-CH_3COOH}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} &= \left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) \chi_{CH_3COOH} \\
&\{A_1(-2) + 2A_2 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right] \\
&(-2) + 3A_3 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^2 \\
&(-2) + 4A_4 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^3 \\
&(-2)\} + \{A_0 + A_1 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right] + \\
&A_2 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^2 + \\
&A_3 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^3 + \\
&A_4 \left[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right) - \chi_{CH_3COOH} \right]^4 \} \\
&[\left(1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}\right)(1) + \chi_{CH_3COOH}(-1)] \tag{3.11}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez, CH_3COOH-CHCl_3}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} &= \chi_{CHCl_3} \chi_{CH_3COOH} [B_1(-1) + 2B_2(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}) \\
&(-1) + 3B_3(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH})^2(-1) + \\
&4B_4(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH})^3(-1)] + \\
&\chi_{CHCl_3} [B_0 + B_1(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}) + \\
&B_2(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH})^2 + B_3(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH})^3 + \\
&B_4(\chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH})^4] \tag{3.12}
\end{aligned}$$

entonces

$$\begin{aligned}
\frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} = & \frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez, H_2O-CH_3COOH}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} + \frac{\partial \Delta \bar{V}_{mez, CH_3COOH-CHCl_3}}{\partial \chi_{CH_3COOH}} + \\
& (1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH}) \chi_{CHCl_3} \chi_{CH_3COOH} [C_1(2) + \\
& 2C_2(2\chi_{CH_3COOH} - 1)(2) + 3C_3(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^2(2) + \\
& 4C_4(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^3(2) + 5C_5(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^4(2) + \\
& 6C_6(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^5(2)] + [C_0 + C_1(2\chi_{CH_3COOH} - 1) + \\
& C_2(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^2 + C_3(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^3 + \\
& C_4(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^4 + C_5(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^5 + \\
& C_6(2\chi_{CH_3COOH} - 1)^6] (1 - \chi_{CHCl_3} - \chi_{CH_3COOH})
\end{aligned} \tag{3.13}$$

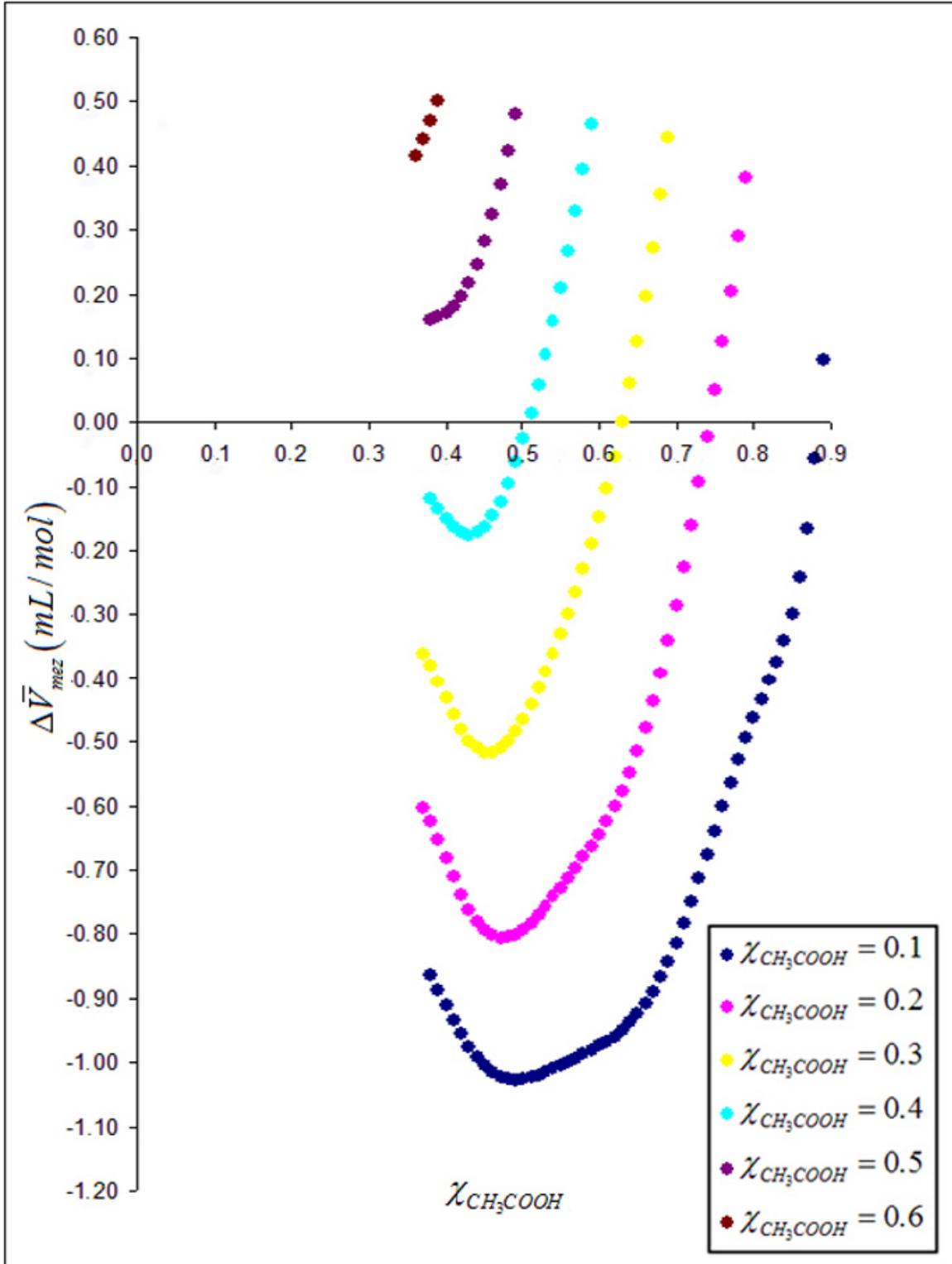


Figura 15. $\Delta \bar{V}_{mez}$ de la mezcla agua-ácido acético-cloroformo. Los puntos representan el $\Delta \bar{V}_{mez}$ calculado a distintas fracciones mol de cloroformo fijas.

Los volúmenes molares parciales para los componentes de la mezcla ternaria *agua-ácido acético-cloroformo* se calculan de acuerdo a las ecuaciones (1.19), (1.20) y (1.21) respectivamente.

$$\bar{V}_{H_2O} = \Delta\bar{V}_{mez} - \left(\frac{\partial\Delta\bar{V}_{mez}}{\partial\chi_{CH_3COOH}} \chi_{CH_3COOH} \right) + \bar{V}_{H_2O}^\bullet$$

$$\bar{V}_{CH_3COOH} = \left(\frac{\partial\Delta\bar{V}_{mez}}{\partial\chi_{CH_3COOH}} \right) + (\bar{V}_{H_2O} - \bar{V}_{H_2O}^\bullet) + \bar{V}_{CH_3COOH}^\bullet$$

El volumen molar parcial del cloroformo se hace como sigue:

$$\bar{V}_{CHCl_3} = \frac{\bar{V}_{sol} - \chi_{H_2O}\bar{V}_{H_2O} - \chi_{CH_3COOH}\bar{V}_{CH_3COOH}}{\chi_{CHCl_3}}$$

donde

$$\bar{V}_{sol} = \Delta\bar{V}_{mez} + \frac{(V_{H_2O}^\bullet + V_{CH_3COOH}^\bullet + V_{CHCl_3}^\bullet)}{N_T} \quad (3.14)$$

Las figuras 16, 17 y 18 muestra los volúmenes molares parciales del agua, ácido acético y cloroformo en todo el intervalo donde se forma una sola fase. Todos los datos anteriormente obtenidos se muestran de la tabla A6 a la A11.

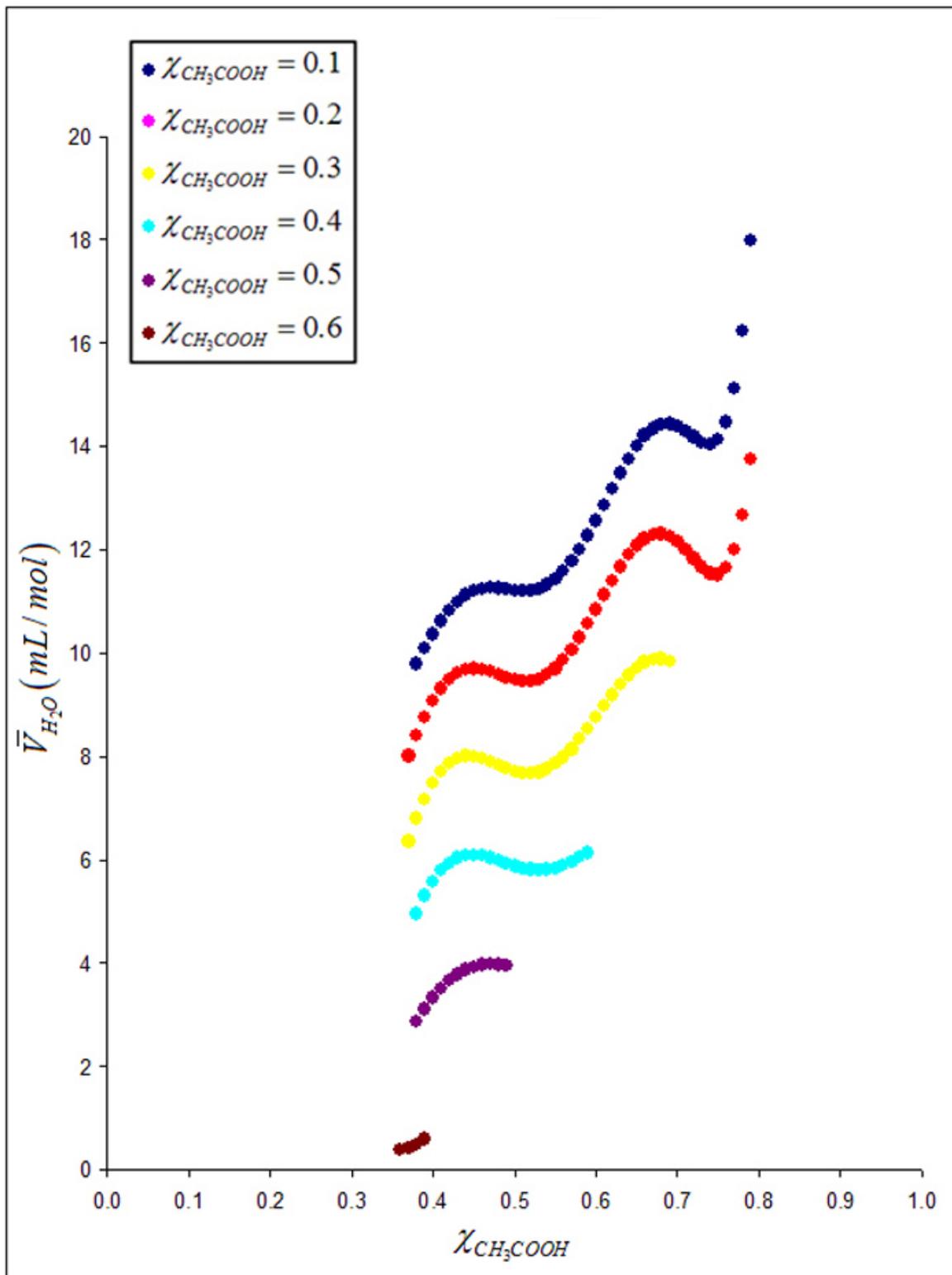


Figura 16. Volúmenes molares parciales de agua a diferentes fracciones mol de cloroformo para el sistema ternario agua-ácido acético-cloroformo.

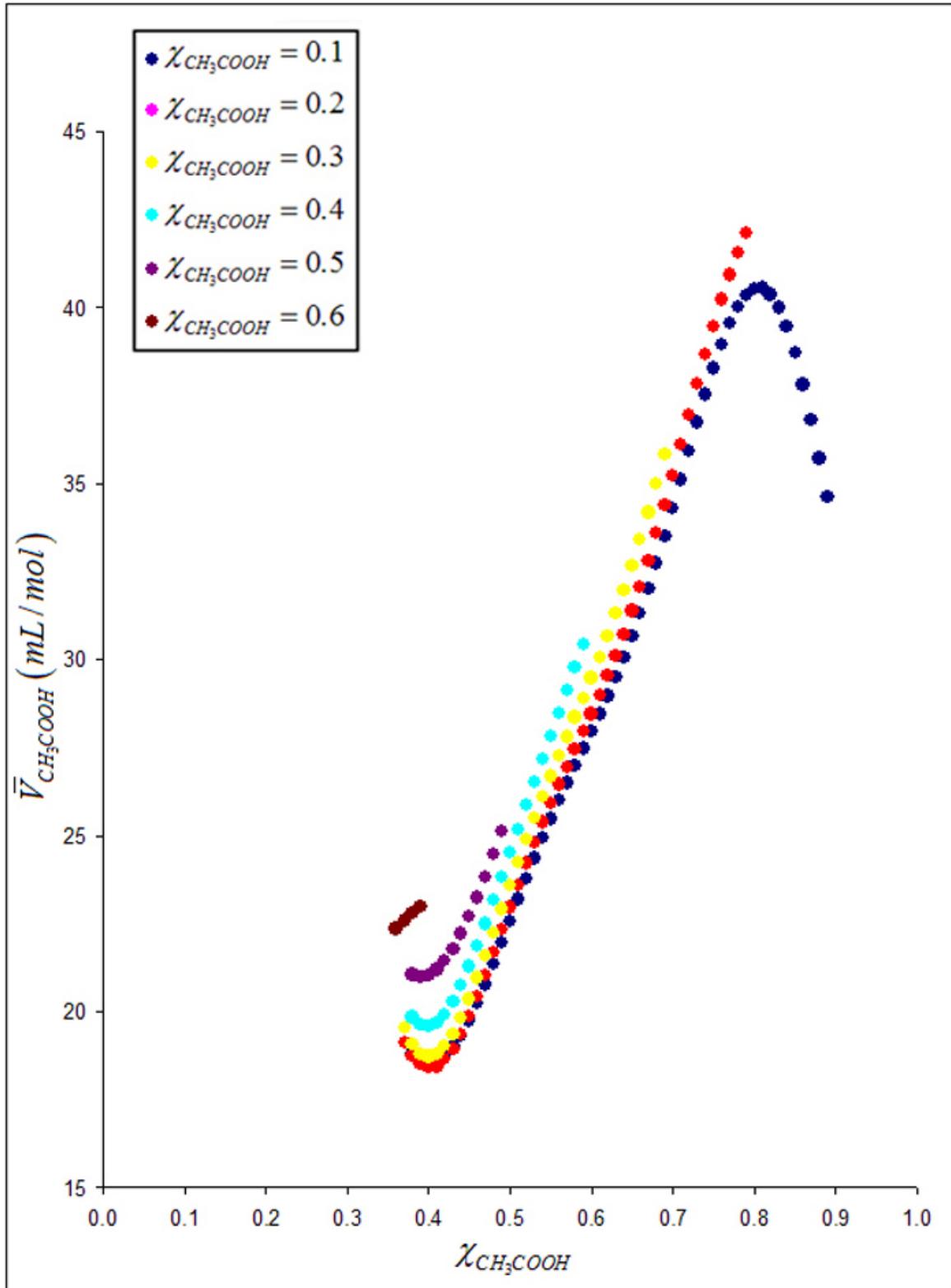


Figura 17. Volúmenes molares parciales de ácido acético a diferentes fracciones mol de cloroformo para el sistema ternario agua-ácido acético-cloroformo.

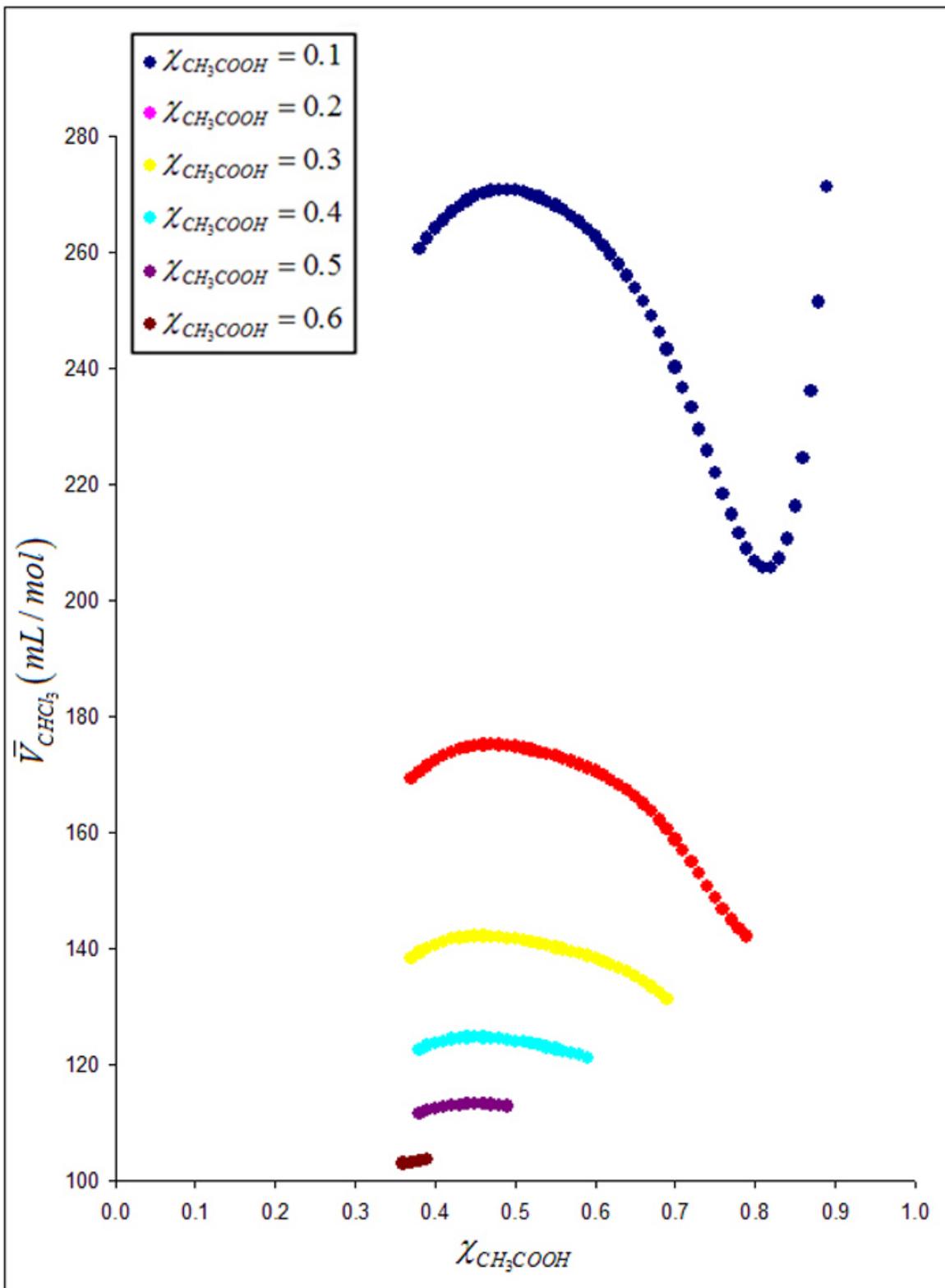


Figura 18. Volúmenes molares parciales de cloroformo a diferentes fracciones mol de cloroformo para el sistema ternario agua-ácido acético-cloroformo.

De acuerdo a la figura 1 conocemos las fracciones mol de los tres componentes sobre la línea de saturación. Así, podemos trazar las figuras 19, 20 y 21.

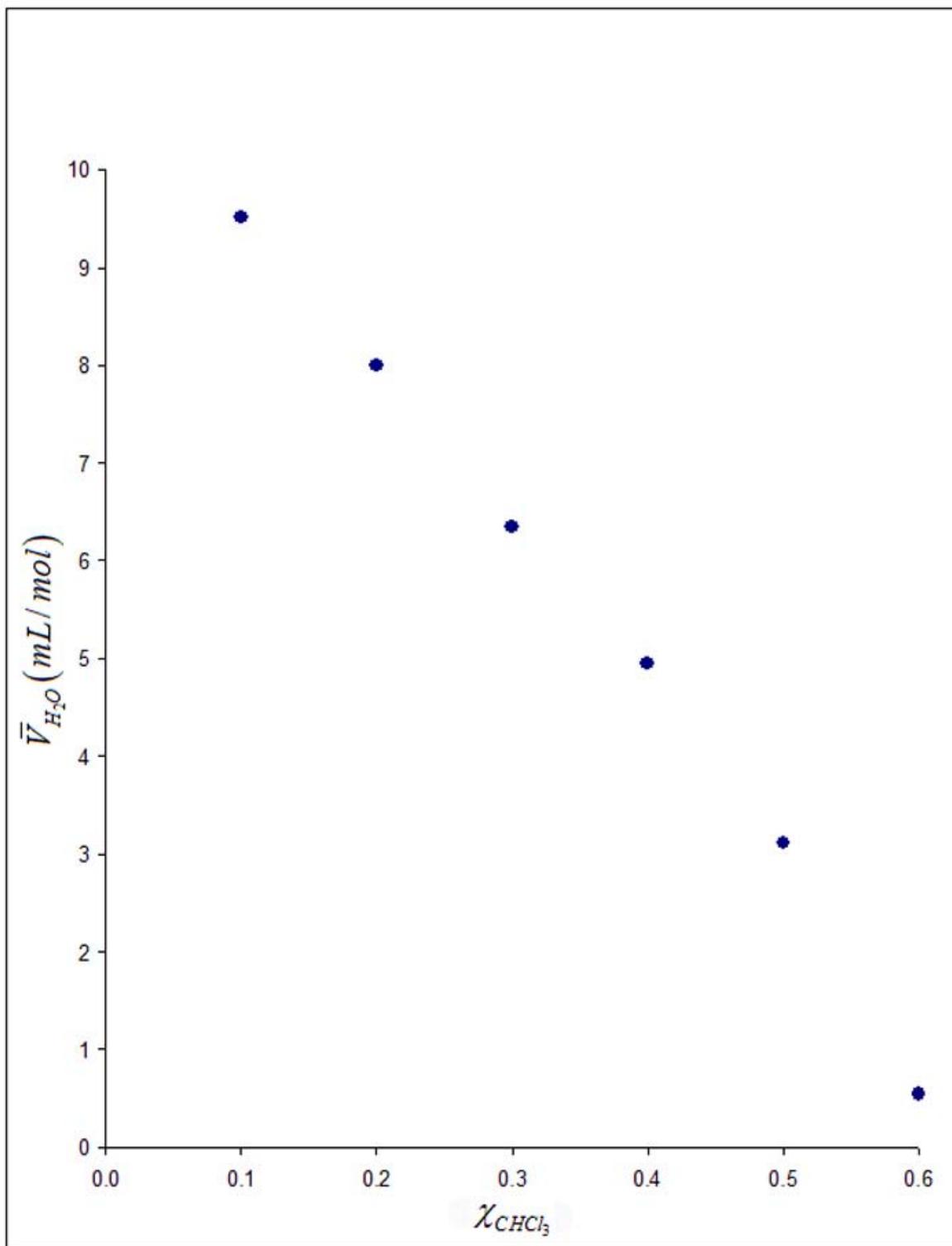


Figura 19. Volúmenes molares parciales de agua sobre la línea de saturación.

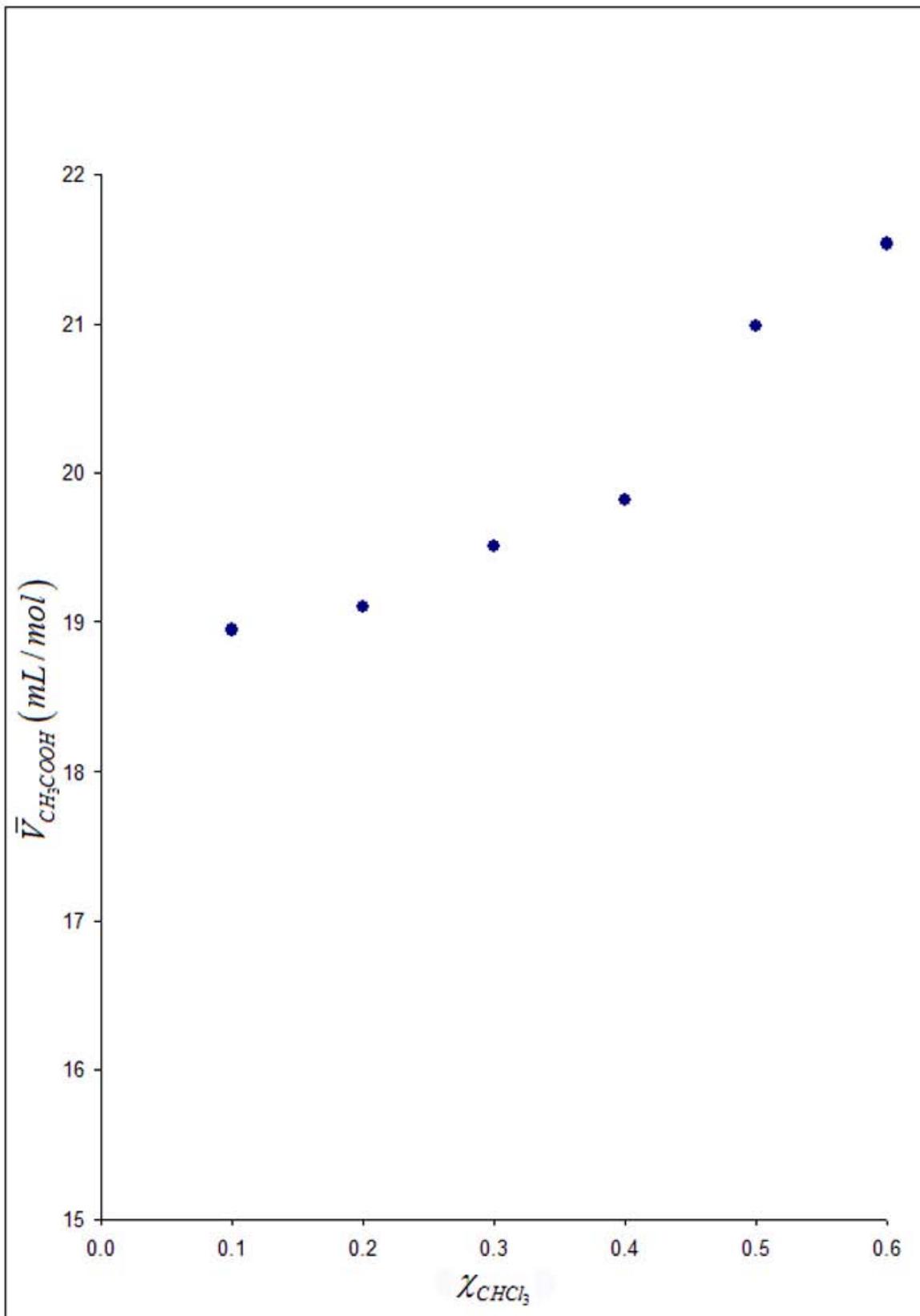


Figura 20. Volúmenes molares parciales de ácido acético sobre la línea de saturación.

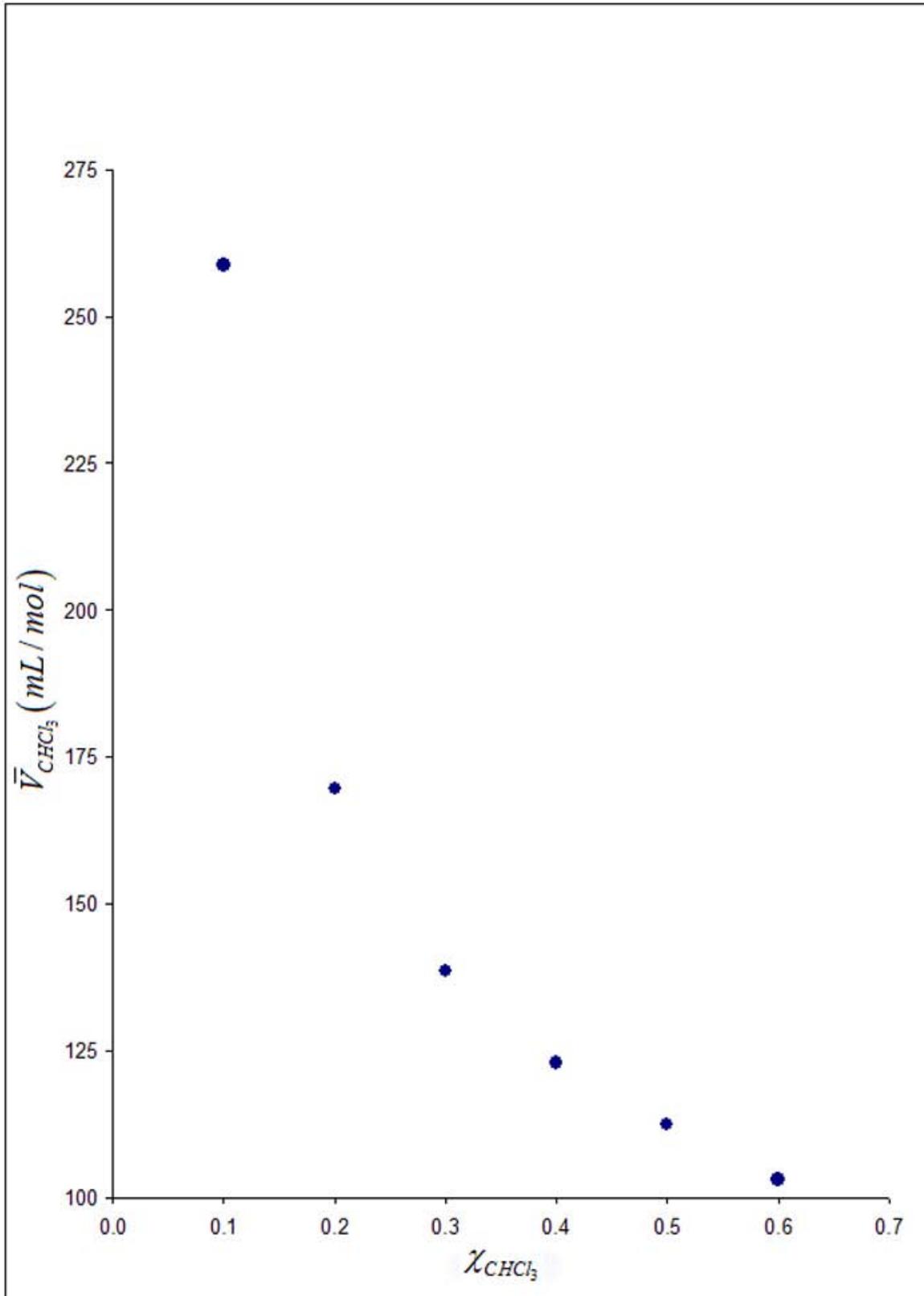


Figura 21. Volúmenes molares parciales de cloroformo sobre la línea de saturación.

Es necesario conocer el índice de refracción sobre la línea de saturación Para obtener éste, se utiliza la siguiente ecuación.

$$\bar{V}_{sol} = \frac{\chi_{H_2O} Mr_{DH_2O} + \chi_{CH_3COOH} Mr_{DCH_3COOH} + \chi_{CHCl_3} Mr_{DCHCl_3}}{\left(\eta^2 - 1\right) \left(\eta^2 + 2\right)} \quad (3.15)$$

que al despejar el índice de refracción, queda de la siguiente manera.

$$\eta = \sqrt{\frac{2\chi_{H_2O} Mr_{DH_2O} + 2\chi_{CH_3COOH} Mr_{DCH_3COOH} + 2\chi_{CHCl_3} Mr_{DCHCl_3} + \bar{V}_{sol}}{\left(\bar{V}_{sol} - \chi_{H_2O} Mr_{DH_2O} - \chi_{CH_3COOH} Mr_{DCH_3COOH} - \chi_{CHCl_3} Mr_{DCHCl_3}\right)}} \quad (3.16)$$

En la ecuación anterior el volumen molar de la solución se calculó a partir de la ecuación de ajuste. En seguida calculamos la densidad de la solución con la siguiente fórmula.

$$\rho_{sol} = \frac{m_{sol}}{\bar{V}_{sol} N_T} \quad (1.12)$$

que puede ser escrita como:

$$\rho_{sol} = \frac{\chi_{H_2O} M_{H_2O} + \chi_{CH_3COOH} M_{CH_3COOH} + \chi_{CHCl_3} M_{CHCl_3}}{\bar{V}_{sol}} \quad (3.10)$$

Un resumen de todos los datos obtenidos sobre la línea de saturación se muestra en la tabla 6.

χ_{CH_3COOH}	χ_{H_2O}	χ_{CHCl_3}	\bar{V}_{sol}	\bar{V}_{H_2O}	\bar{V}_{CH_3COOH}	\bar{V}_{CHCl_3}	η	ρ g/mL
0.37	0.53	0.10	37.923443	9.514128	18.946662	258.706898	1.379695	1.152229
0.37	0.43	0.20	44.408118	8.003330	19.104038	169.490960	1.390217	1.212267
0.37	0.33	0.30	50.894792	6.349905	19.509666	138.602489	1.398090	1.256956
0.38	0.22	0.40	57.772605	4.950950	19.823390	122.876269	1.404020	1.290075
0.39	0.11	0.50	64.693442	3.108834	20.983681	112.335669	1.408397	1.315272
0.34	0.06	0.60	69.159989	0.543418	21.533486	103.009997	1.413903	1.346516

Tabla 6. Datos obtenidos sobre la línea de saturación.

Posteriormente se trazó un gráfico densidad en función de índice de refracción (figura 22).

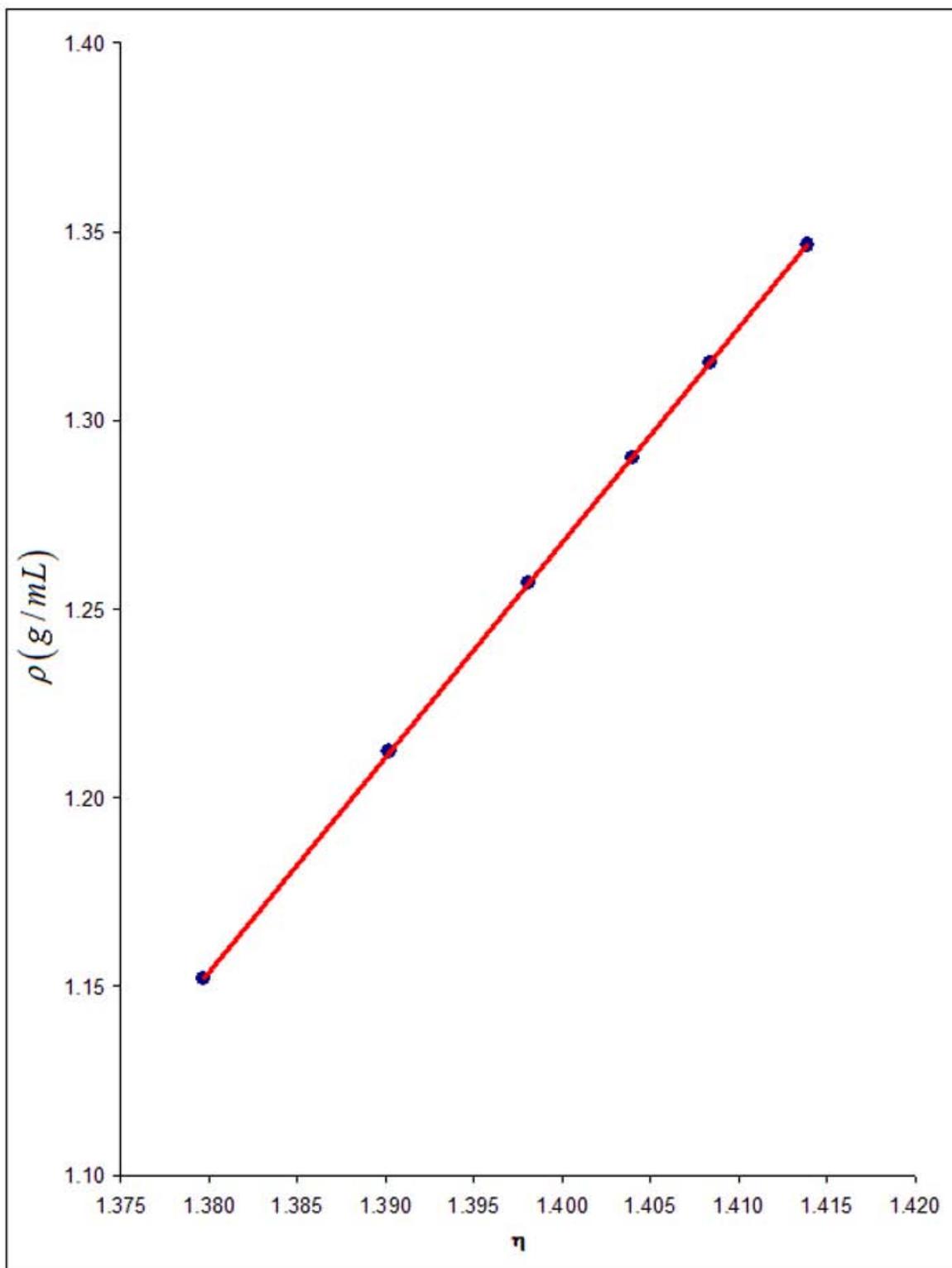


Figura 22. Densidad en función del índice de refracción sobre la línea de saturación. Los puntos representan la densidad calculada y la línea continua representa el mejor ajuste.

Dándonos la siguiente ecuación de ajuste:

$$\rho = 5.674541 \frac{g}{mL} \eta - 6.676769 \frac{g}{mL} \quad (3.18)$$

Con el fin de comprobar la estructura matemática desarrollada en este trabajo, preparamos dos sistemas de tres componentes en la región de dos fases, a los cuales les aplicaremos algunas de las relaciones encontradas para la descripción total de sus propiedades intensivas. Como se mencionó basta una de ellas para encontrar todas las demás, así que se determinó el índice de refracción de la fase acuosa, se pesó la masa y se valoró una alícuota de la fase acuosa con una solución de $[NaOH] = 0.857 \text{ M}$. Los resultados se muestran en la tabla 7.

Mezcla	V_{H_2O} mL	V_{CH_3COOH} mL	V_{CHCl_3} mL	$\eta_{fase,acuosa}$	$V_{alícuota}$ mL	$V_{[NaOH]}$ mL	$m_{fase acuosa}$ g
1	2.1	4.8	10.8	1.3665	2	20	4.9143
2	2.7	2.9	10.8	1.3575	2	14.5	4.7589

Tabla 7. Parámetros utilizados para dos mezclas experimentales que forman dos fases.

Ahora podemos calcular la fracción masa del ácido acético en la fase acuosa.

$$Y_{CH_3COOH,ac} = \frac{m_{CH_3COOH,ac}}{m_{ac}} \quad (3.19)$$

Al desarrollar la ecuación anterior encontramos

$$Y_{CH_3COOH,ac} = \frac{N_{CH_3COOH,ac} M_{CH_3COOH}}{m_{ac,alícuota}} \quad (3.20)$$

$$Y_{CH_3COOH,ac} = \frac{V_{NaOH} [NaOH] PM_{CH_3COOH}}{\rho_{ac} V_{alícuota}} \quad (3.21)$$

Posteriormente se trazan gráficas de los volúmenes molares parciales en función de los índices de refracción (figuras 23, 24 y 25), ambos sobre la línea de saturación y se obtiene la ecuación que mejor se ajusta a los datos. Las ecuaciones de ajuste son:

$$\begin{aligned} \bar{V}_{H_2O} = & -153982.48 \frac{mL}{mol} (\eta^3) + 639368.07 \frac{mL}{mol} (\eta^2) - \\ & 885073.66 \frac{mL}{mol} (\eta) + 408475.61 \frac{mL}{mol} \end{aligned} \quad (3.22)$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_{CH_3COOH} = & 16294.02 \frac{mL}{mol} (\eta^3) - 65239.64 \frac{mL}{mol} (\eta^2) + \\ & 86955.02 \frac{mL}{mol} (\eta) - 38558.47 \frac{mL}{mol} \end{aligned} \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} \bar{V}_{CHCl_3} = & 5.762805 \times 10^9 \frac{mL}{mol} (\eta^5) - 4.013513 \times 10^{10} \frac{mL}{mol} (\eta^4) + \\ & 1.118013 \times 10^{11} \frac{mL}{mol} (\eta^3) - 1.557077 \times 10^{11} \frac{mL}{mol} (\eta^2) + \\ & 1.084210 \times 10^{11} \frac{mL}{mol} (\eta) - 3.019583 \times 10^{10} \frac{mL}{mol} \end{aligned} \quad (3.24)$$

A partir del índice de refracción se calculan los volúmenes molares parciales. Con los datos obtenidos se calculan las fracciones masa restantes a partir de la ecuación de balance de volumen.

$$V_{sol} = V_{H_2O} + V_{CH_3COOH} + V_{CHCl_3} \quad (1.3)$$

que al desarrollarla queda

$$\frac{m_{sol}}{\rho_{sol}} = \frac{m_{H_2O}}{\rho_{H_2O}} + \frac{m_{CH_3COOH}}{\rho_{CH_3COOH}} + \frac{m_{CHCl_3}}{\rho_{CHCl_3}} \quad (3.25)$$

$$\frac{m_{sol}}{\rho_{sol}} = \frac{m_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{m_{CH_3COOH} \bar{V}_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} + \frac{m_{CHCl_3} \bar{V}_{CHCl_3}}{M_{CHCl_3}} \quad (3.26)$$

$$\frac{1}{\rho_{sol}} = \frac{Y_{H_2O} \bar{V}_{H_2O}}{M_{H_2O}} + \frac{Y_{CH_3COOH} \bar{V}_{CH_3COOH}}{M_{CH_3COOH}} + \frac{Y_{CHCl_3} \bar{V}_{CHCl_3}}{M_{CHCl_3}} \quad (3.27)$$

La ecuación anterior junto con la ecuación siguiente:

$$Y_{H_2O} + Y_{CH_3COOH} + Y_{CHCl_3} = 1 \quad (3.28)$$

Forman un sistema de dos ecuaciones con dos incógnitas.

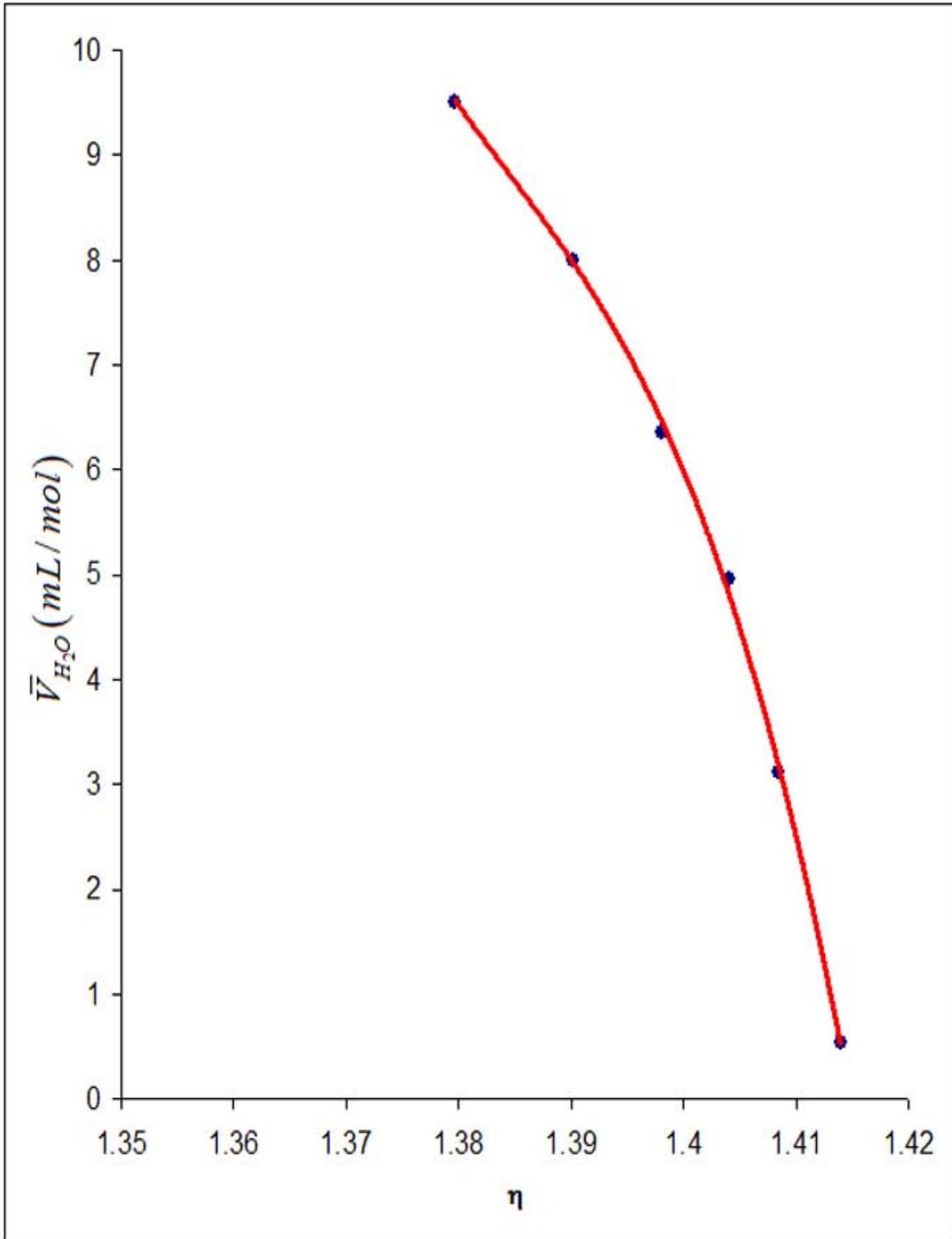


Figura 23. Volumen molar parcial del agua en función del índice de refracción. Los puntos representan el índice de refracción calculados sobre la línea de equilibrio y la línea continua representa el mejor ajuste.

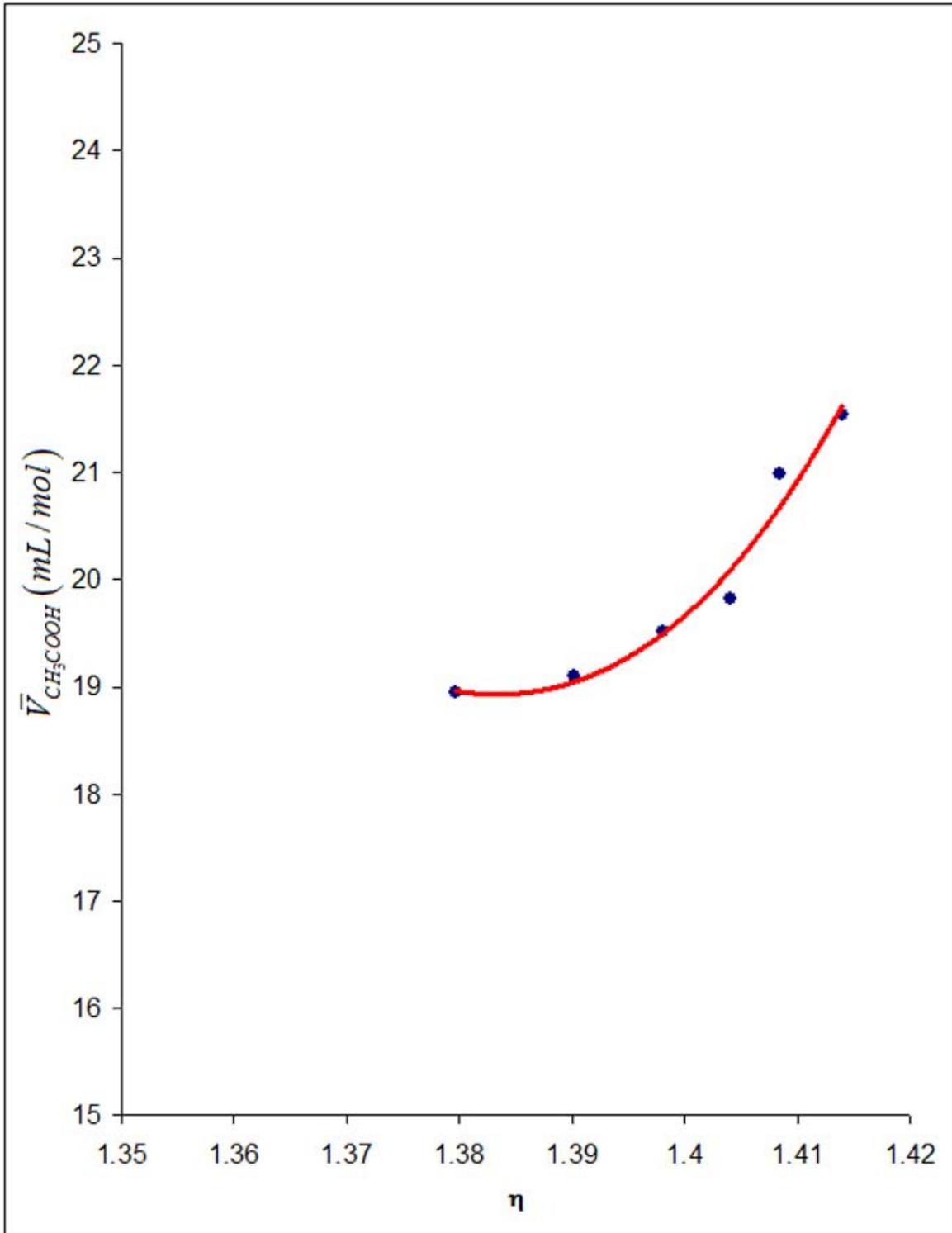


Figura 24. Volumen molar parcial de ácido acético en función del índice de refracción. Los puntos representan el índice de refracción calculados sobre la línea de equilibrio y la línea continua representa el mejor ajuste.

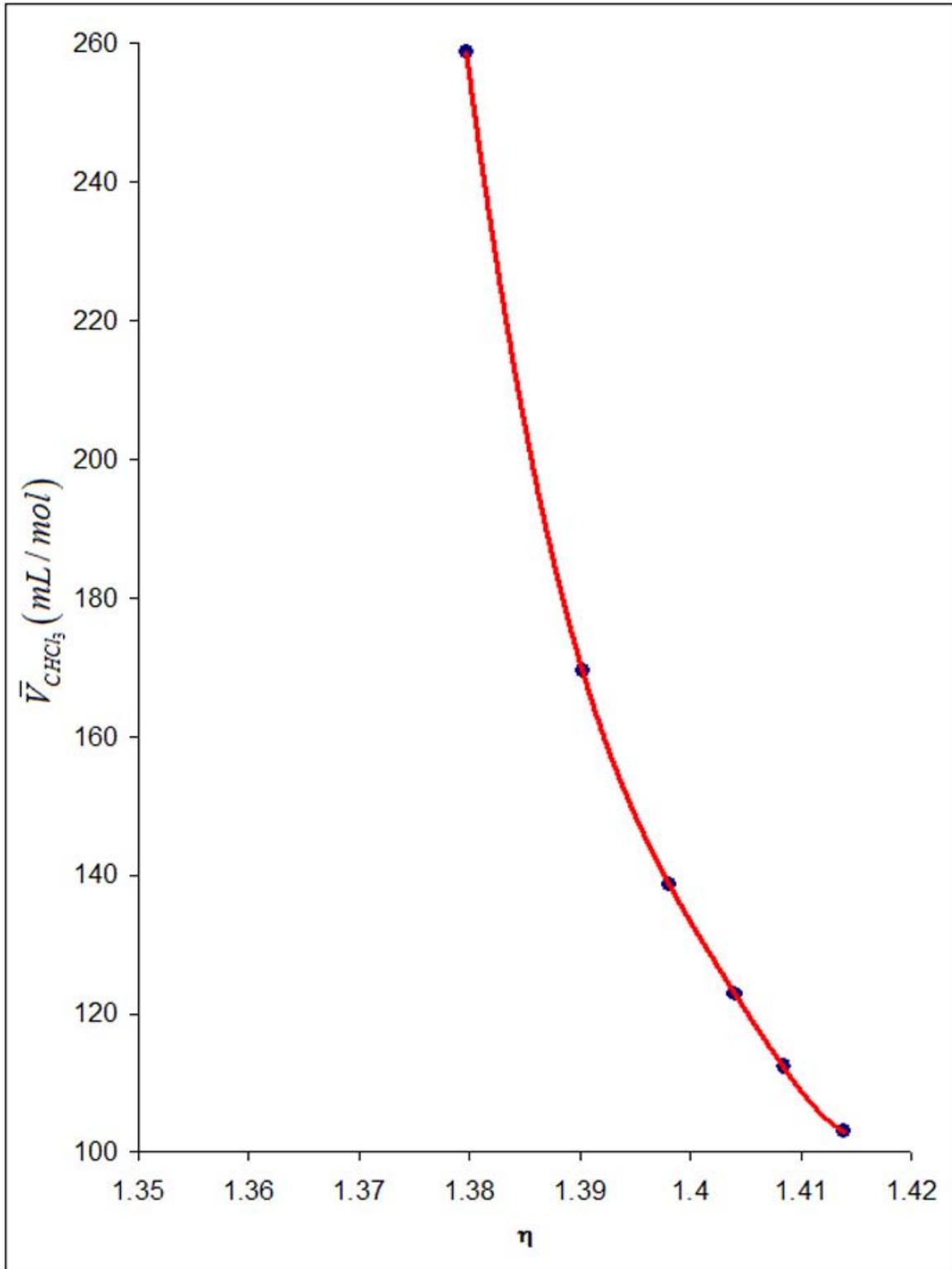


Figura 25. Volumen molar parcial de cloroformo en función del índice de refracción. Los puntos representan el índice de refracción calculados sobre la línea de equilibrio y la línea continua representa el mejor ajuste.

El paso siguiente es transformar la fracción masa a fracción mol. Debido a que tanto la fracción masa como la fracción mol son propiedades intensivas, se puede considerar cualquier número de moles totales para pasar de fracción masa a fracción mol. Un resumen de los datos obtenidos para las dos mezclas se muestra en la tabla 7.

Mezcla	1	2
ρ_{ac} (g/mL)	1.0777	1.0261
$Y_{CH_3COOH,ac}$	0.4775	0.5015
$Y_{H_2O,ac}$	0.3696	0.3548
$Y_{CHCl_3,ac}$	0.1529	0.1436
\bar{V}_{H_2O} (mL/mol)	9.0586	7.6261
\bar{V}_{CH_3COOH} (mL/mol)	19.8629	21.0792
\bar{V}_{CHCl_3} (mL/mol)	455.7721	538.7704
$\chi_{H_2O,ac}$	0.6898	0.6735
$\chi_{CH_3COOH,ac}$	0.2672	0.2854
$\chi_{CHCl_3,ac}$	0.0430	0.0411

Tabla 8. Propiedades intensivas para las mezclas experimentales en fase acuosa.

A continuación se calculan las fracciones mol para la fase orgánica de la siguiente manera: Se calcula el número total de moles para cada compuesto presente en la mezcla con los datos reportados en la Tabla 7. Posteriormente se calcula la masa en fase acuosa para cada componente de la mezcla con ayuda de su fracción masa correspondiente. Con la masa anterior podemos calcular el número de moles presentes en la fase acuosa. Los números de moles en fase orgánica se obtienen de la diferencia entre los moles totales y el número de moles en fase acuosa. Ya que obtuvimos los moles de cada componente en la fase orgánica

obtenemos fácilmente su fracción mol correspondiente. Un resumen de los datos calculados se reportan en la Tabla 9.

Mezcla	1	2
$N_{CH_3COOH, totales} (mol)$	0.083746	0.050596
$N_{H_2O, totales} (mol)$	0.116327	0.149563
$N_{CHCl_3, totales} (mol)$	0.134242	0.134242
$m_{CH_3COOH, ac} (mol)$	2.346577	1.730418
$m_{H_2O, ac} (g)$	1.901089	2.620349
$m_{CHCl_3, ac} (g)$	0.666633	0.408131
$N_{CH_3COOH, ac} (mol)$	0.039077	0.028816
$N_{H_2O, ac} (mol)$	0.105498	0.145413
$N_{CHCl_3, ac} (mol)$	0.005583	0.003418
$N_{CH_3COOH, org} (mol)$	0.044669	0.021780
$N_{H_2O, org} (mol)$	0.010828	0.004150
$N_{CHCl_3, org} (mol)$	0.128658	0.130823
$\chi_{CH_3COOH, org}$	0.242560	0.138945
$\chi_{H_2O, org}$	0.058800	0.026477
$\chi_{CHCl_3, org}$	0.698638	0.834577

Tabla 9. Valores calculados para la obtención de las fracciones mol en fase orgánica.

Con las fracciones mol calculadas a partir de las tablas 7, 8 y 9 podemos trazar un diagrama ternario con sus líneas de equilibrio, como se muestra en la figura 26.

En resumen, las Tablas 8 y 9 compilan todas las propiedades intensivas y algunas extensivas de los dos sistemas preparados con lo que se demuestra que conociendo el índice de refracción de una fase, es posible obtener toda la información termodinámica del sistema.

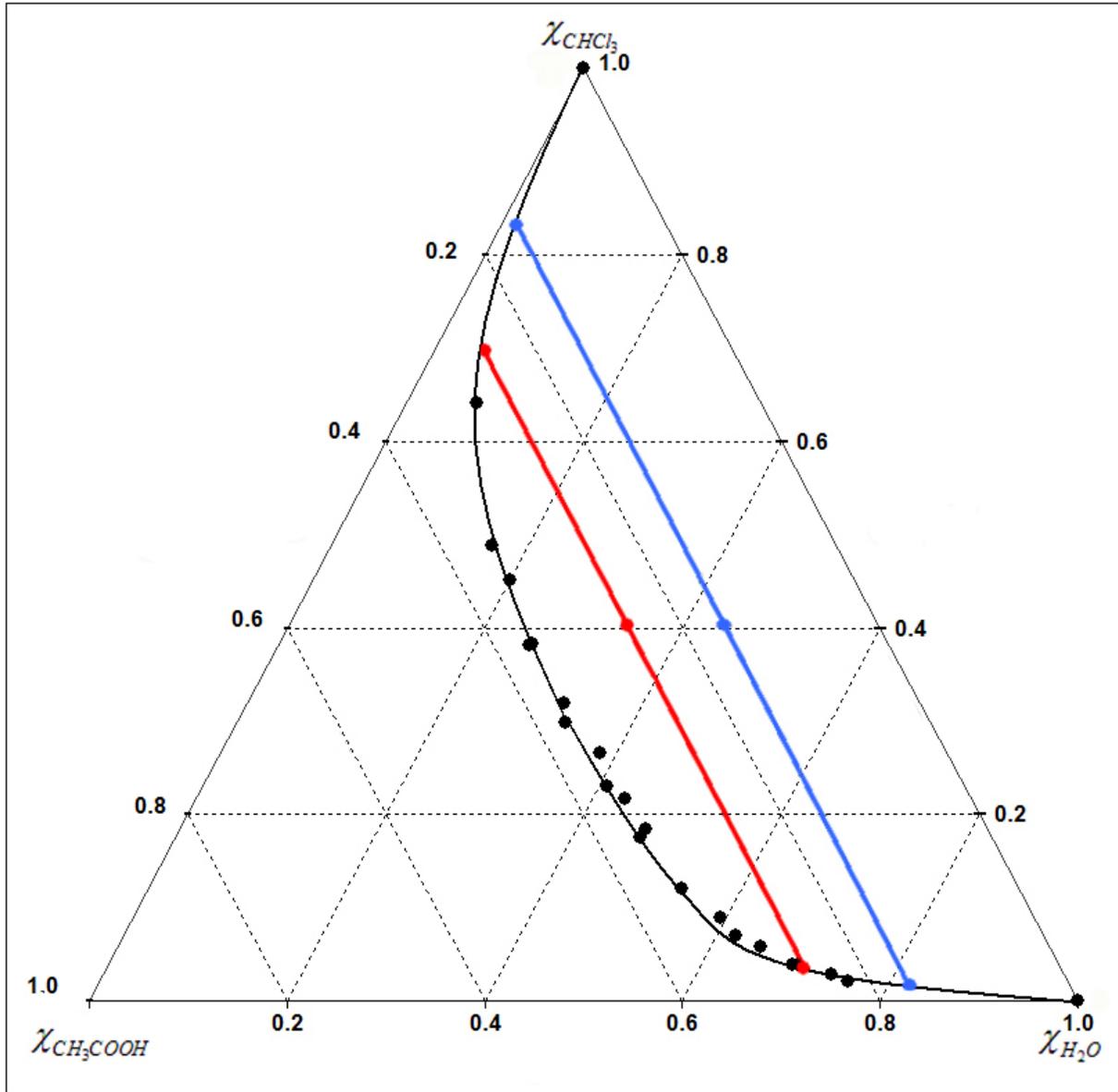


Figura 26. Diagrama ternario para la mezcla agua-ácido acético-cloroformo, mostrando dos líneas de equilibrio.

4. CONCLUSIONES

Se calculó de manera precisa la densidad de mezclas binarias miscibles y de mezclas ternarias del sistema agua-acido acético-cloroformo a partir de mediciones de índice de refracción, lo que implica que fuimos capaces de reproducir lo que se encuentra reportado en la literatura.

Se calcularon los volúmenes molares parciales para sistemas de tres componentes a diferentes fracciones mol. El método empleado, fijando una fracción mol, que en este caso fue del cloroformo, nos dió un buen resultado, puesto que en las gráficas podemos observar un buen y continuo comportamiento de todos los volúmenes molares parciales a diferentes fracciones mol fijas de cloroformo.

El empleo de ecuaciones matemáticas con parámetros ajustables, obtenidos a partir de mediciones experimentales de mezclas binarias y ternarias, representa un buen método para la descripción termodinámica de sistemas ternarios. A partir de estas ecuaciones es relativamente sencillo calcular los volúmenes molares parciales.

Se calculó la densidad de solución ternaria sobre la línea de equilibrio a partir de medidas de índice de refracción.

Se determinó la composición exacta y completa de nuestro sistema de dos fases y tres componentes, tanto en fracción masa como en fracción mol con una sola medida experimental de una propiedad intensiva, el índice de refracción, y a partir de ésta caracterizar todo el estado termodinámico del sistema.

Se construyó satisfactoriamente el diagrama ternario completo para la mezcla agua-ácido-acético cloroformo y se establecieron las ecuaciones que permiten conocer la composición del sistema a temperatura y presión constantes en cualquier región del diagrama.

**APÉNDICE “A”,
TABLAS**

TABLA A1. Volúmenes experimentales para la construcción de la línea de saturación. Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

V_{CHCl_3} mL	V_{H_2O} mL	V_{CH_3COOH} mL	N_{CHCl_3} mol	N_{H_2O} mol	N_{CH_3COOH} mol	χ_{CHCl_3}	χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}
2.00	0.05	0.64	0.0249	0.0028	0.0112	0.6408	0.0714	0.2878
2.00	0.15	1.02	0.0249	0.0083	0.0178	0.4878	0.1630	0.3492
2.00	0.30	1.34	0.0249	0.0166	0.0234	0.3833	0.2562	0.3605
2.00	0.45	1.61	0.0249	0.0249	0.0281	0.3192	0.3201	0.3607
2.00	0.65	1.88	0.0249	0.0360	0.0328	0.2654	0.3844	0.3502
2.00	0.90	2.30	0.0249	0.0499	0.0401	0.2165	0.4341	0.3494
2.00	1.15	2.68	0.0249	0.0637	0.0468	0.1837	0.4708	0.3455
2.00	2.50	4.55	0.0249	0.1385	0.0794	0.1024	0.5705	0.3270
2.00	3.00	5.09	0.0249	0.1662	0.0888	0.0888	0.5938	0.3173
2.00	5.00	7.11	0.0249	0.2770	0.1240	0.0584	0.6503	0.2913
2.00	8.00	9.56	0.0249	0.4432	0.1668	0.0392	0.6981	0.2627
1.00	0.10	0.55	0.0124	0.0055	0.0096	0.4509	0.2010	0.3481
1.00	0.15	0.68	0.0124	0.0083	0.0119	0.3812	0.2549	0.3639
1.00	0.25	0.88	0.0124	0.0138	0.0154	0.2986	0.3326	0.3688
1.00	0.40	1.12	0.0124	0.0222	0.0195	0.2296	0.4094	0.3610
1.00	0.60	1.44	0.0124	0.0332	0.0251	0.1756	0.4695	0.3549
1.00	1.00	2.01	0.0124	0.0554	0.0351	0.1208	0.5384	0.3408
1.00	2.00	3.19	0.0124	0.1108	0.0557	0.0695	0.6194	0.3111
1.00	4.00	4.93	0.0124	0.2216	0.0860	0.0388	0.6924	0.2688
1.00	6.00	6.10	0.0124	0.3324	0.1064	0.0275	0.7366	0.2359
1.00	8.00	7.45	0.0124	0.4432	0.1300	0.0212	0.7568	0.2220

TABLA A2. Índices de refracción experimentales para mezclas binarias de agua-ácido acético. Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

m_{H_2O} g	m_{CH_3COOH} g	N_{H_2O} mol	N_{CH_3COOH} mol	χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	η
9.9754	0.0000	0.553881	0.000000	1.000000	0.000000	1.3330
8.5648	1.4256	0.475558	0.023740	0.952453	0.047547	1.3430
7.3893	2.9040	0.410289	0.048360	0.894560	0.105440	1.3520
6.4056	3.7971	0.355669	0.063232	0.849052	0.150948	1.3575
5.5860	4.5966	0.310161	0.076546	0.802056	0.197944	1.3620
4.7844	5.2236	0.265652	0.086988	0.753325	0.246675	1.3660
4.2220	5.9102	0.234425	0.098421	0.704304	0.295696	1.3690
3.6120	6.3941	0.200555	0.106480	0.653200	0.346800	1.3715
3.1904	7.0548	0.177146	0.117482	0.601253	0.398747	1.3730
2.7883	7.4624	0.154820	0.124270	0.554731	0.445269	1.3745
2.4048	7.9590	0.133526	0.132540	0.501853	0.498147	1.3755
2.0677	8.0718	0.114808	0.134418	0.460659	0.539341	1.3760
1.7218	8.4924	0.095602	0.141422	0.403344	0.596656	1.3765
1.4982	8.7859	0.083187	0.146310	0.362476	0.637524	1.3770
1.2540	9.1011	0.069628	0.151559	0.314793	0.685207	1.3770
1.0366	9.5456	0.057557	0.158961	0.265830	0.734170	1.3770
0.7101	9.7105	0.039428	0.161707	0.196028	0.803972	1.3760
0.4979	9.7202	0.027646	0.161868	0.145877	0.854123	1.3755
0.2986	10.0244	0.016580	0.166934	0.090346	0.909654	1.3745
0.2095	10.2089	0.011632	0.170007	0.064041	0.935959	1.3740
0.0000	10.3500	0.000000	0.172356	0.000000	1.000000	1.3715
8.4542	1.4948	0.469417	0.024893	0.949642	0.050358	1.3425
7.3524	2.7255	0.408240	0.045387	0.899946	0.100054	1.3505
6.2614	3.7803	0.347662	0.062953	0.846687	0.153313	1.3575
5.1611	4.5939	0.286569	0.076501	0.789293	0.210707	1.3620
5.0470	5.3694	0.280233	0.089415	0.758107	0.241893	1.3655
4.2307	5.9325	0.234908	0.098793	0.703949	0.296051	1.3685
3.2480	6.4715	0.180344	0.107769	0.625950	0.374050	1.3705
3.1794	7.0543	0.176535	0.117474	0.600442	0.399558	1.3725
2.8293	7.3432	0.157096	0.122285	0.562301	0.437699	1.3725
2.5008	7.7828	0.138856	0.129605	0.517229	0.482771	1.3750
2.0521	7.8213	0.113942	0.130246	0.466616	0.533384	1.3760
1.7276	8.5574	0.095924	0.142505	0.402319	0.597681	1.3765
1.4000	8.5714	0.077735	0.142738	0.352582	0.647418	1.3765
1.2730	8.6258	0.070683	0.143644	0.329791	0.670209	1.3770
1.0384	9.4883	0.057657	0.158007	0.267346	0.732654	1.3770
0.7258	9.7614	0.040300	0.162555	0.198664	0.801336	1.3770
0.4971	9.8078	0.027601	0.163327	0.144564	0.855436	1.3760
0.3226	10.1440	0.017912	0.168926	0.095871	0.904129	1.3760
0.1709	10.3240	0.009489	0.171923	0.052307	0.947693	1.3755

TABLA A3. Volúmenes molares parciales calculados para ácido acético y agua, en mezclas binarias. La densidad de la solución se calculó empleando la ecuación (3.1) y el $\Delta\bar{V}_{mez}$ se calculó empleando la ecuación (3.3). El $\Delta\bar{V}_{mez}^{ajuste}$ se refiere al calculado empleando la ecuación (1.9). Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	\bar{V}_{sol} mL/mol	ρ g/mL	$\Delta\bar{V}_{mez}$ mL/mol	$\Delta\bar{V}_{mez}^{ajuste}$ mL/mol	$\frac{\partial\Delta\bar{V}_{mez}^{ajuste}}{\partial\chi_{CH_3COOH}}$	\bar{V}_{CH_3COOH} mL/mol	\bar{V}_{H_2O} mL/mol
1.000000	0.000000	18.042387	0.9982	0.000000	0.000000	5.846743	63.091738	18.042387
0.952453	0.047547	19.654387	1.0180	-0.251973	-0.246126	4.588997	61.404050	17.612445
0.894560	0.105440	21.685222	1.0349	-0.490671	-0.480668	3.588815	60.008062	17.216639
0.849052	0.150948	23.311062	1.0448	-0.648878	-0.631081	3.046973	59.222568	16.972987
0.802056	0.197944	25.017668	1.0525	-0.784624	-0.763570	2.604820	58.581478	16.774050
0.753325	0.246675	26.792069	1.0593	-0.920628	-0.880545	2.200734	58.028338	16.624995
0.704304	0.295696	28.613830	1.0639	-1.020600	-0.978759	1.805989	57.546754	16.538157
0.653200	0.346800	30.531489	1.0674	-1.106352	-1.060381	1.386482	57.107337	16.518246
0.601253	0.398747	32.538540	1.0687	-1.135771	-1.121134	0.952185	56.724654	16.569861
0.554731	0.445269	34.311042	1.0705	-1.187044	-1.156462	0.568738	56.441463	16.670117
0.501853	0.498147	36.371363	1.0710	-1.199668	-1.175538	0.159152	56.193425	16.831665
0.460659	0.539341	37.994863	1.0708	-1.191091	-1.176063	-0.128359	56.055469	16.981220
0.403344	0.596656	40.265990	1.0702	-1.166869	-1.158502	-0.474122	55.938267	17.209781
0.362476	0.637524	41.867895	1.0703	-1.167094	-1.134674	-0.688850	55.899639	17.385880
0.314793	0.685207	43.792536	1.0690	-1.111759	-1.096077	-0.931978	55.889924	17.619294
0.265830	0.734170	45.768829	1.0679	-1.054939	-1.043558	-1.227462	55.907412	17.932266
0.196028	0.803972	48.701535	1.0638	-0.858651	-0.936433	-1.919167	55.969777	18.686336
0.145877	0.854123	50.790879	1.0616	-0.735360	-0.819479	-2.821957	56.059758	19.679107
0.090346	0.909654	53.166716	1.0580	-0.536495	-0.619902	-4.515648	56.268869	21.581909
0.064041	0.935959	54.299509	1.0563	-0.434895	-0.486420	-5.678947	56.443318	22.919657
0.000000	1.000000	57.244995	1.0490	0.000000	0.000000	-9.876543	57.244995	27.918930
0.949642	0.050358	19.804014	1.0163	-0.212550	-0.258941	4.529056	61.322139	17.590475
0.899946	0.100054	21.536781	1.0316	-0.427982	-0.461138	3.664342	60.115979	17.249029
0.846687	0.153313	23.411166	1.0446	-0.641484	-0.638258	3.022547	59.186873	16.961718
0.789293	0.210707	25.551887	1.0515	-0.750752	-0.796117	2.495881	58.427717	16.729228
0.758107	0.241893	26.626473	1.0583	-0.898757	-0.869929	2.239367	58.078904	16.636928
0.703949	0.296051	28.663232	1.0625	-0.985143	-0.979401	1.803107	57.543483	16.537768
0.625950	0.374050	31.722289	1.0634	-0.983825	-1.095066	1.158940	56.898252	16.536704
0.600442	0.399558	32.610669	1.0674	-1.095449	-1.121904	0.945407	56.719217	16.571202
0.562301	0.437699	34.166745	1.0657	-1.034592	-1.151924	0.630114	56.483492	16.650769
0.517229	0.482771	35.791080	1.0703	-1.177174	-1.172212	0.274173	56.257268	16.780487
0.466616	0.533384	37.753874	1.0710	-1.198574	-1.176710	-0.088784	56.072496	16.958671
0.402319	0.597681	40.307420	1.0702	-1.165631	-1.158013	-0.479770	55.936883	17.214045
0.352582	0.647418	42.317323	1.0688	-1.105534	-1.127612	-0.738756	55.894880	17.431028
0.329791	0.670209	43.187169	1.0694	-1.129163	-1.109466	-0.853911	55.889605	17.540908
0.267346	0.732654	45.707622	1.0679	-1.056699	-1.045411	-1.216813	55.906546	17.920751
0.198664	0.801336	48.479859	1.0664	-0.976995	-0.941444	-1.883410	55.966438	18.647240
0.144564	0.855436	50.783723	1.0628	-0.793999	-0.815753	-2.852350	56.063025	19.712766
0.095871	0.904129	52.753792	1.0619	-0.732829	-0.644262	-4.304501	56.239807	21.341700
0.052307	0.947693	54.581104	1.0599	-0.613314	-0.416250	-6.291196	56.544321	23.632909

TABLA A4. Índices de refracción experimentales para mezclas binarias de ácido acético-cloroformo. Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

m_{CH_3COOH} g	m_{CHCl_3} g	N_{CH_3COOH} mol	N_{CHCl_3} mol	χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	η
10.0000	0.0000	0.166528	0.000000	1.000000	0.000000	1.3720
9.9322	1.2119	0.165399	0.010152	0.942173	0.057827	1.3765
8.9521	2.0738	0.149077	0.017371	0.895635	0.104365	1.3800
8.5178	3.9226	0.141845	0.032858	0.811920	0.188080	1.3860
7.7914	4.6871	0.129749	0.039262	0.767695	0.232305	1.3905
6.9627	4.7502	0.115948	0.039791	0.744505	0.255495	1.3920
6.5895	5.5123	0.109734	0.046174	0.703836	0.296164	1.3955
5.9338	6.9042	0.098814	0.057834	0.630804	0.369196	1.4010
5.3350	7.0263	0.088843	0.058857	0.601510	0.398490	1.4035
4.7904	8.0863	0.079774	0.067736	0.540803	0.459197	1.4080
4.1791	8.4495	0.069594	0.070778	0.495781	0.504219	1.4110
3.8976	9.1586	0.064906	0.076718	0.458298	0.541702	1.4140
3.4150	9.9046	0.056869	0.082967	0.406685	0.593315	1.4175
2.9462	10.6012	0.049062	0.088802	0.355874	0.644126	1.4210
2.3502	11.5622	0.039137	0.096852	0.287797	0.712203	1.4250
2.0396	12.6795	0.033965	0.106211	0.242302	0.757698	1.4290
1.6143	12.7502	0.026883	0.106803	0.201087	0.798913	1.4320
1.2132	12.9516	0.020203	0.108491	0.156986	0.843014	1.4350
0.8350	13.4476	0.013905	0.112645	0.109878	0.890122	1.4385
0.4860	14.3820	0.008093	0.120472	0.062950	0.937050	1.4415
0.0000	15.0000	0.000000	0.125649	0.000000	1.000000	1.4455
9.9285	1.2085	0.165337	0.010123	0.942305	0.057695	1.3760
8.9501	2.0698	0.149044	0.017338	0.895795	0.104205	1.3800
8.5098	3.9219	0.141712	0.032852	0.811804	0.188196	1.3855
7.7883	4.6845	0.129697	0.039240	0.767723	0.232277	1.3900
6.9638	4.7486	0.115967	0.039777	0.744599	0.255401	1.3915
6.5802	5.5115	0.109579	0.046168	0.703571	0.296429	1.3950
5.9286	6.9004	0.098728	0.057802	0.630728	0.369272	1.4005
5.3315	7.0245	0.088784	0.058842	0.601415	0.398585	1.4030
4.7923	8.0799	0.079805	0.067682	0.541098	0.458902	1.4075
4.1722	8.4451	0.069479	0.070741	0.495500	0.504500	1.4105
3.8899	9.1574	0.064778	0.076708	0.457839	0.542161	1.4135
3.4104	9.9035	0.056793	0.082958	0.406386	0.593614	1.4175
2.9417	10.6008	0.048988	0.088799	0.355533	0.644467	1.4215
2.3482	11.5589	0.039104	0.096824	0.287681	0.712319	1.4245
2.0185	12.6750	0.033614	0.106174	0.240463	0.759537	1.4285
1.6099	12.7449	0.026809	0.106759	0.200716	0.799284	1.4315
1.2103	12.9485	0.020155	0.108465	0.156702	0.843298	1.4350
0.8323	13.4401	0.013860	0.112583	0.109616	0.890384	1.4380
0.4845	14.3779	0.008068	0.120438	0.062785	0.937215	1.4410

TABLA A5. Volúmenes molares parciales calculados para ácido acético y cloroformo, en mezclas binarias. La densidad de la solución se calculó empleando la ecuación (3.1) y el $\Delta\bar{V}_{mez}$ se calculó empleando la ecuación (3.3). El $\Delta\bar{V}_{mez}^{ajuste}$ se refiere al calculado empleando la ecuación (1.9). Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	\bar{V}_{sol} mL / mol	ρ g / mL	$\Delta\bar{V}_{mez}$ mL/mol	$\Delta\bar{V}_{mez}^{ajuste}$ mL/mol	$\frac{\partial\Delta\bar{V}_{mez}^{ajuste}}{\partial\chi_{CH_3COOH}}$	\bar{V}_{CHCl_3} mL/mol	\bar{V}_{CH_3COOH} mL/mol
1.000000	0.000000	57.2449952	1.0490	0.000000	0.000000	-14.530800	80.174614	71.775796
0.942173	0.057827	58.7350199	1.0808	0.164066	0.195449	-0.737891	80.327393	58.135665
0.895635	0.104365	59.9297084	1.1053	0.291666	0.298853	-3.389475	80.119725	60.579582
0.811920	0.188080	62.0754115	1.1471	0.517824	0.519240	-0.879009	80.528530	58.477920
0.767695	0.232305	62.9955349	1.1720	0.423872	0.522444	0.488232	80.810477	57.392627
0.744505	0.255495	63.594714	1.1826	0.491307	0.509161	0.590495	80.834643	57.314529
0.703836	0.296164	64.5104346	1.2032	0.474500	0.494087	0.046830	80.682570	57.706122
0.630804	0.369196	66.2367347	1.2373	0.526224	0.534331	-0.904265	80.375094	58.349741
0.601510	0.398490	66.8753126	1.2515	0.493105	0.559250	-0.740957	80.438601	58.249939
0.540803	0.459197	68.2789351	1.2785	0.504734	0.575824	0.254364	80.867241	57.683258
0.495781	0.504219	69.3538015	1.2972	0.547252	0.550738	0.763728	81.110438	57.417092
0.458298	0.541702	70.1640039	1.3139	0.497978	0.522366	0.667415	81.058521	57.461487
0.406685	0.593315	71.3588938	1.3348	0.509406	0.504707	-0.036837	80.657465	57.764683
0.355874	0.644126	72.5112127	1.3552	0.496658	0.521382	-0.487636	80.381896	57.939914
0.287797	0.712203	74.1361165	1.3800	0.560583	0.528184	0.637739	81.156998	57.589640
0.242302	0.757698	75.0049116	1.4000	0.386196	0.466536	2.055085	82.198283	57.213579
0.201087	0.798913	75.876739	1.4161	0.312984	0.364027	2.750127	82.735752	57.056006
0.156986	0.843014	76.8313942	1.4326	0.256419	0.250002	2.202467	82.281325	57.149239
0.109878	0.890122	77.7940399	1.4508	0.138882	0.176649	0.990030	81.232511	57.312862
0.062950	0.937050	78.8164931	1.4673	0.085307	0.127020	1.587475	81.789177	57.272083
0.000000	1.000000	80.1746138	1.4890	0.000000	0.000000	-0.717724	79.456889	57.244995
0.942305	0.057695	58.7998894	1.0795	0.231976	0.195352	-0.730345	80.327829	58.128556
0.895795	0.104205	59.9239607	1.1053	0.289575	0.298313	-3.385525	80.120137	60.576043
0.811804	0.188196	62.1511177	1.1458	0.590865	0.519342	-0.873673	80.529534	58.473588
0.767723	0.232277	63.0662105	1.1707	0.495189	0.522458	0.487857	80.810390	57.392914
0.744599	0.255401	63.6634321	1.1813	0.562183	0.509216	0.590856	80.834735	57.314261
0.703571	0.296429	64.5919436	1.2020	0.549951	0.494075	0.041770	80.681071	57.709682
0.630728	0.369272	66.3124071	1.2360	0.600155	0.534400	-0.904293	80.375084	58.349758
0.601415	0.398585	66.951824	1.2501	0.567417	0.559321	-0.739898	80.439023	58.249302
0.541098	0.458902	68.3427434	1.2770	0.575308	0.575898	0.249397	80.864961	57.685945
0.495500	0.504500	69.4375896	1.2959	0.624595	0.550524	0.764891	81.111025	57.416515
0.457839	0.542161	70.2538919	1.3126	0.577356	0.522061	0.663305	81.056293	57.463370
0.406386	0.593614	71.36879	1.3349	0.512459	0.504718	-0.041296	80.654818	57.766496
0.355533	0.644467	72.447084	1.3567	0.424695	0.521548	-0.487474	80.382001	57.939856
0.287681	0.712319	74.2162938	1.3786	0.638101	0.528110	0.641226	81.159481	57.588636
0.240463	0.759537	75.1409666	1.3989	0.480078	0.462709	2.105351	82.236415	57.201446
0.200716	0.799284	75.9653931	1.4147	0.393122	0.363005	2.751316	82.736702	57.055767
0.156702	0.843298	76.8405072	1.4326	0.259001	0.249375	2.195151	82.275156	57.150387
0.109616	0.890384	77.8796162	1.4494	0.218452	0.176390	0.986064	81.228980	57.313297
0.062785	0.937215	78.8993502	1.4659	0.164373	0.126757	1.594211	81.795489	57.271660

TABLA A6. Índices de refracción experimentales para mezclas ternarias de agua-ácido acético-cloroformo. Las líneas divisorias separan conjuntos donde la fracción mol del agua se trató de mantener constante.

m_{H_2O} g	m_{CH_3COOH} g	m_{CHCl_3} g	N_{H_2O} mol	N_{CH_3COOH} mol	N_{CHCl_3} mol	χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	η
0.1302	1.9392	3.1271	0.007227	0.032293	0.026192	0.109982	0.491429	0.398589	1.4075
0.1215	2.0580	2.6253	0.006744	0.034271	0.021989	0.107043	0.543948	0.349009	1.4030
0.1046	2.3447	2.3942	0.005806	0.039046	0.020054	0.089456	0.601579	0.308966	1.3990
0.1144	2.5576	2.0663	0.006350	0.042591	0.017307	0.095853	0.642901	0.261246	1.3955
0.1282	2.8892	1.6422	0.007116	0.048113	0.013755	0.103156	0.697452	0.199392	1.3910
0.1243	3.1229	1.1912	0.006900	0.052005	0.009977	0.100167	0.754986	0.144847	1.3865
0.1206	3.4423	0.8789	0.006694	0.057324	0.007362	0.093784	0.803083	0.103133	1.3825
0.1262	3.7542	0.4587	0.007005	0.062518	0.003842	0.095483	0.852148	0.052369	1.3785
0.2321	1.6667	3.2026	0.012883	0.027755	0.026825	0.190970	0.411412	0.397619	1.4080
0.3281	1.8840	2.8041	0.018212	0.031374	0.023487	0.249234	0.429349	0.321417	1.4050
0.3368	2.0805	2.5038	0.018695	0.034646	0.020972	0.251574	0.466219	0.282207	1.4020
0.3048	2.4415	2.2275	0.016919	0.040658	0.018657	0.221934	0.533328	0.244738	1.3980
0.3118	2.6445	1.7832	0.017307	0.044038	0.014936	0.226889	0.577311	0.195800	1.3935
0.3293	3.0076	1.3711	0.018279	0.050085	0.011484	0.228921	0.627253	0.143826	1.3890
0.3346	3.2962	0.8951	0.018573	0.054891	0.007497	0.229407	0.677990	0.092603	1.3855
0.2847	3.5789	0.4760	0.015803	0.059599	0.003987	0.199061	0.750719	0.050220	1.3810
0.4226	1.8802	2.8647	0.023458	0.031311	0.023994	0.297828	0.397530	0.304642	1.4035
0.4126	2.0686	2.4645	0.022903	0.034448	0.020642	0.293650	0.441680	0.264670	1.4005
0.4159	2.3958	1.9438	0.023086	0.039897	0.016281	0.291254	0.503342	0.205404	1.3950
0.4201	2.6988	1.5010	0.023319	0.044943	0.012572	0.288481	0.555987	0.155532	1.3910
0.4240	2.6948	0.8869	0.023535	0.044876	0.007429	0.310331	0.591718	0.097951	1.3865
0.4090	3.0194	0.4618	0.022703	0.050281	0.003868	0.295409	0.654261	0.050330	1.3820
0.6288	2.0608	2.0355	0.034904	0.034318	0.017049	0.404582	0.397795	0.197624	1.3950
0.6263	2.3290	1.5816	0.034765	0.038784	0.013247	0.400532	0.446842	0.152625	1.3905
0.6015	2.4426	1.0484	0.033388	0.040676	0.008781	0.403017	0.490987	0.105996	1.3865
0.6266	2.7071	0.4450	0.034781	0.045081	0.003727	0.416098	0.539311	0.044590	1.3820
0.8845	1.7967	1.2303	0.049097	0.029920	0.010305	0.549664	0.334969	0.115368	1.3845
0.9120	1.2303	0.6265	0.050624	0.020488	0.005248	0.662968	0.268311	0.068722	1.3805
1.2864	1.9956	1.3344	0.071406	0.033232	0.011177	0.616551	0.286943	0.096506	1.3790

TABLA A7. $\Delta \bar{V}_{mez}^{\eta}$ para mezclas agua-ácido acético y cloroformo. El \bar{V}_{sol}^{η} se calculó a partir de los índices de refracción experimentales de acuerdo a la ecuación (1.6). La densidad de la solución se calculó empleando la ecuación (3.1) Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	\bar{V}_{sol}^{η} mL / mol	ρ^{η} g / mL	$\Delta \bar{V}_{mez}^{\eta}$ mL/mol
0.109982	0.491429	0.398589	62.377155	1.267760	0.193286
0.107043	0.543948	0.349009	61.370701	1.242623	0.222240
0.089456	0.601579	0.308966	61.177901	1.219784	0.269304
0.095853	0.642901	0.261246	59.714029	1.197762	0.163625
0.103156	0.697452	0.199392	57.817691	1.168255	-0.011053
0.100167	0.754986	0.144847	56.555595	1.139317	-0.124546
0.093784	0.803083	0.103133	55.809337	1.115005	-0.152922
0.095483	0.852148	0.052369	54.391080	1.087383	-0.326523
0.190970	0.411412	0.397619	59.227225	1.276733	0.240389
0.249234	0.429349	0.321417	54.755309	1.253694	-0.179362
0.251574	0.466219	0.282207	53.653657	1.234237	-0.279364
0.221934	0.533328	0.244738	53.947006	1.209406	-0.278293
0.226889	0.577311	0.195800	52.554063	1.182241	-0.341329
0.228921	0.627253	0.143826	51.139653	1.152961	-0.469970
0.229407	0.677990	0.092603	49.671376	1.125438	-0.730500
0.199061	0.750719	0.050220	49.850713	1.096526	-0.757082
0.297828	0.397530	0.304642	52.501990	1.249636	-0.138631
0.293650	0.441680	0.264670	51.604836	1.228800	-0.271929
0.291254	0.503342	0.205404	50.225243	1.194537	-0.370100
0.288481	0.555987	0.155532	48.999206	1.166408	-0.547476
0.310331	0.591718	0.097951	46.554876	1.134527	-0.799098
0.295409	0.654261	0.050330	45.893354	1.102974	-0.940400
0.404582	0.397795	0.197624	45.558209	1.202210	-0.414450
0.400532	0.446842	0.152625	44.565209	1.172900	-0.521908
0.403017	0.490987	0.105996	43.185869	1.143872	-0.721750
0.416098	0.539311	0.044590	40.866497	1.106173	-1.103363
0.549664	0.334969	0.115368	37.908247	1.155184	-0.468725
0.662968	0.268311	0.068722	32.010212	1.132773	-0.843053
0.616551	0.286943	0.096506	35.013612	1.138419	-0.303836

TABLA A8. Índices de refracción experimentales para mezclas ternarias de agua-ácido acético-cloroformo. Las líneas divisorias separan conjuntos donde la fracción mol del ácido acético se trató de mantener constante.

m_{H_2O} g	m_{CH_3COOH} g	m_{CHCl_3} g	N_{H_2O} mol	N_{CH_3COOH} mol	N_{CHCl_3} mol	χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	η
0.1386	1.3968	3.6980	0.007693	0.023261	0.030974	0.124232	0.375606	0.500162	1.4155
0.2315	1.5771	3.5296	0.012850	0.026263	0.029564	0.187110	0.382416	0.430474	1.4110
0.3097	1.7070	3.3709	0.017191	0.028426	0.028234	0.232776	0.384911	0.382312	1.4075
0.3173	1.7606	3.0957	0.017613	0.029319	0.025929	0.241731	0.402395	0.355874	1.4060
0.4222	1.9743	2.8449	0.023436	0.032878	0.023829	0.292426	0.410243	0.297331	1.4020
0.5230	1.9758	2.4736	0.029031	0.032903	0.020719	0.351241	0.398085	0.250673	1.3980
0.6007	2.0791	2.0840	0.033344	0.034623	0.017455	0.390342	0.405315	0.204343	1.3935
0.8134	2.3460	1.7034	0.045150	0.039067	0.014268	0.458448	0.396683	0.144869	1.3900
0.8663	2.4410	1.2253	0.048087	0.040649	0.010263	0.485729	0.410604	0.103667	1.3860
1.1002	2.6969	0.6834	0.061070	0.044911	0.005724	0.546709	0.402049	0.051243	1.3800
0.1357	1.8998	3.3650	0.007532	0.031637	0.028185	0.111833	0.469709	0.418457	1.4075
0.1273	2.0326	3.1489	0.007066	0.033848	0.026375	0.105012	0.503027	0.391961	1.4050
0.2299	2.0416	2.8604	0.012761	0.033998	0.023958	0.180454	0.480758	0.338788	1.4030
0.3246	2.0809	2.4715	0.018018	0.034653	0.020701	0.245571	0.472290	0.282139	1.3990
0.3374	2.2104	2.1616	0.018728	0.036809	0.018105	0.254314	0.499833	0.245853	1.3980
0.4288	2.2745	1.7434	0.023802	0.037877	0.014603	0.312029	0.496541	0.191431	1.3945
0.5257	2.6086	1.5386	0.029181	0.043440	0.012887	0.341261	0.508026	0.150713	1.3920
0.7196	2.6363	1.0399	0.039944	0.043902	0.008710	0.431565	0.474328	0.094107	1.3860
0.8119	3.1417	0.6173	0.045067	0.052318	0.005170	0.439441	0.510143	0.050416	1.3840
0.1377	2.2236	2.7407	0.007643	0.037029	0.022956	0.113022	0.547538	0.339441	1.4010
0.1478	2.3457	2.3970	0.008204	0.039062	0.020077	0.121825	0.580047	0.298129	1.3995
0.2275	2.5533	2.1681	0.012628	0.042520	0.018160	0.172262	0.580017	0.247721	1.3960
0.3245	2.8030	1.7431	0.018012	0.046678	0.014600	0.227171	0.588695	0.184134	1.3920
0.4200	2.8979	1.4690	0.023313	0.048258	0.012304	0.277952	0.575352	0.146696	1.3890
0.5281	3.0584	1.0406	0.029314	0.050931	0.008716	0.329515	0.572510	0.097975	1.3850
0.6260	3.3645	0.6341	0.034748	0.056028	0.005311	0.361630	0.583096	0.055274	1.3820
0.1353	2.9032	1.9171	0.007510	0.048346	0.016057	0.104434	0.672280	0.223287	1.3920
0.1487	2.9966	1.6467	0.008254	0.049902	0.013793	0.114722	0.693577	0.191701	1.3900
0.2419	3.2472	1.3334	0.013427	0.054075	0.011168	0.170679	0.687357	0.141964	1.3870
0.3293	3.3624	0.8806	0.018279	0.055993	0.007376	0.223874	0.685789	0.090337	1.3820
0.4171	3.5798	0.4419	0.023152	0.059614	0.003701	0.267760	0.689435	0.042806	1.3790
0.1206	3.3277	1.2106	0.006694	0.055415	0.010140	0.092655	0.767000	0.140345	1.3850
0.1284	3.5635	0.8800	0.007127	0.059342	0.007371	0.096523	0.803656	0.099821	1.3815
0.2406	3.5861	0.4775	0.013355	0.059719	0.003999	0.173280	0.774828	0.051892	1.3790

TABLA A9. $\Delta \bar{V}_{mez}^{\eta}$ para mezclas agua-ácido acético y cloroformo. El \bar{V}_{sol}^{η} se calculó a partir de los índices de refracción experimentales de acuerdo a la ecuación (1.6). La densidad de la solución se calculó empleando la ecuación (3.1) Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	\bar{V}_{sol}^{η} mL / mol	ρ^{η} g / mL	$\Delta \bar{V}_{mez}^{\eta}$ mL/mol
0.124232	0.375606	0.500162	64.245921	1.315376	0.263467
0.187110	0.382416	0.430474	60.118956	1.292923	0.218386
0.232776	0.384911	0.382312	57.186063	1.275691	0.193142
0.241731	0.402395	0.355874	56.116003	1.265351	0.087627
0.292426	0.410243	0.297331	52.624950	1.242786	-0.057735
0.351241	0.398085	0.250673	49.180688	1.223257	-0.113854
0.390342	0.405315	0.204343	46.505293	1.199172	-0.181449
0.458448	0.396683	0.144869	42.067817	1.173720	-0.569192
0.485729	0.410604	0.103667	39.880586	1.148032	-0.730928
0.546709	0.402049	0.051243	36.065938	1.112131	-0.938749
0.111833	0.469709	0.418457	62.994734	1.272811	0.422375
0.105012	0.503027	0.391961	62.674259	1.258808	0.449394
0.180454	0.480758	0.338788	58.219652	1.246458	0.185866
0.245571	0.472290	0.282139	54.238088	1.225516	0.071336
0.254314	0.499833	0.245853	52.740348	1.212523	-0.241615
0.312029	0.496541	0.191431	48.978424	1.190187	-0.478336
0.341261	0.508026	0.150713	46.657187	1.171277	-0.708808
0.431565	0.474328	0.094107	41.675257	1.139612	-0.837469
0.439441	0.510143	0.050416	39.962199	1.115303	-1.227899
0.113022	0.547538	0.339441	61.076647	1.235195	0.384567
0.121825	0.580047	0.298129	59.487164	1.220769	0.098848
0.172262	0.580017	0.247721	56.213886	1.200927	-0.027631
0.227171	0.588695	0.184134	52.303648	1.174440	-0.309985
0.277952	0.575352	0.146696	49.317645	1.157219	-0.436675
0.329515	0.572510	0.097975	45.956673	1.131779	-0.645905
0.361630	0.583096	0.055274	43.431673	1.108154	-0.921140
0.104434	0.672280	0.223287	58.492517	1.178099	0.159343
0.114722	0.693577	0.191701	57.219454	1.163997	0.022536
0.170679	0.687357	0.141964	53.604541	1.143555	-0.244801
0.223874	0.685789	0.090337	50.213858	1.115232	-0.352294
0.267760	0.689435	0.042806	47.050491	1.091060	-0.692436
0.092655	0.767000	0.140345	56.885334	1.133567	0.015249
0.096523	0.803656	0.099821	55.708680	1.111426	-0.069384
0.173280	0.774828	0.051892	51.182851	1.091098	-0.474269

TABLA A10. Índices de refracción experimentales para mezclas ternarias de agua-ácido acético-cloroformo. Las líneas divisorias separan conjuntos donde la fracción mol del cloroformo se trató de mantener constante.

m_{H_2O} g	m_{CH_3COOH} g	m_{CHCl_3} g	N_{H_2O} mol	N_{CH_3COOH} mol	N_{CHCl_3} mol	χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	η
0.9253	2.3866	1.2076	0.051362	0.039744	0.010115	0.507427	0.392645	0.099928	1.3860
0.8578	2.6320	1.2162	0.047615	0.043830	0.010187	0.468504	0.431264	0.100232	1.3865
0.7360	2.8445	1.1840	0.040854	0.047369	0.009917	0.416284	0.482666	0.101050	1.3870
0.6396	2.9950	1.0581	0.035503	0.049875	0.008863	0.376728	0.529231	0.094042	1.3865
0.5393	2.9638	1.0542	0.029936	0.049356	0.008830	0.339710	0.560088	0.100202	1.3860
0.3968	3.2160	1.0337	0.022026	0.053555	0.008658	0.261466	0.635753	0.102781	1.3855
0.3371	3.2113	0.9043	0.018712	0.053477	0.007574	0.234592	0.670448	0.094960	1.3850
0.2443	3.3183	0.9007	0.013561	0.055259	0.007544	0.177580	0.723628	0.098793	1.3840
0.1279	3.4127	0.9248	0.007100	0.056831	0.007746	0.099049	0.792881	0.108069	1.3835
0.1154	3.5153	0.9143	0.006406	0.058540	0.007658	0.088228	0.806293	0.105479	1.3830
0.6140	2.0634	1.8198	0.034082	0.034361	0.015242	0.407262	0.410599	0.182139	1.3945
0.5205	2.2046	1.8335	0.028892	0.036713	0.015357	0.356859	0.453456	0.189684	1.3950
0.4285	2.4071	1.9293	0.023785	0.040085	0.016160	0.297205	0.500875	0.201920	1.3955
0.3498	2.6124	1.8720	0.019417	0.043504	0.015680	0.247032	0.553481	0.199487	1.3945
0.3142	2.6421	1.8065	0.017441	0.043998	0.015131	0.227774	0.574615	0.197611	1.3940
0.2148	2.7673	1.6093	0.011923	0.046083	0.013479	0.166791	0.644649	0.188560	1.3925
0.1086	2.9388	1.5427	0.006028	0.048939	0.012922	0.088795	0.720872	0.190333	1.3900
0.1228	3.0139	1.6332	0.006816	0.050190	0.013680	0.096433	0.710041	0.193526	1.3905
0.3302	1.9570	2.4852	0.018329	0.032590	0.020816	0.255510	0.454310	0.290180	1.4000
0.3309	2.1325	2.4020	0.018368	0.035512	0.020119	0.248216	0.479901	0.271882	1.4005
0.2103	2.3026	2.6588	0.011673	0.038345	0.022270	0.161484	0.530444	0.308072	1.4010
0.1151	2.3993	2.2703	0.006389	0.039955	0.019016	0.097751	0.611308	0.290940	1.3970
0.1052	2.4906	2.1202	0.005839	0.041475	0.017759	0.089736	0.637363	0.272901	1.3960
0.2340	1.6369	3.3821	0.012989	0.027259	0.028328	0.189409	0.397500	0.413091	1.4095
0.2212	1.7674	3.0713	0.012278	0.029432	0.025725	0.182077	0.436449	0.381475	1.4075
0.1098	1.8796	3.0557	0.006095	0.031301	0.025594	0.096759	0.496916	0.406325	1.4070
0.0912	2.1075	2.9211	0.005062	0.035096	0.024467	0.078334	0.543068	0.378598	1.4040
0.2028	1.3302	3.5112	0.011257	0.022152	0.029409	0.179201	0.352630	0.468169	1.4137
0.1125	1.4685	3.5364	0.006245	0.024455	0.029621	0.103526	0.405416	0.491058	1.4140
0.1086	1.6551	3.4480	0.006028	0.027562	0.028880	0.096497	0.441202	0.462301	1.4115

TABLA A11. $\Delta\bar{V}_{mez}^{\eta}$ para mezclas agua-ácido acético y cloroformo. El \bar{V}_{sol}^{η} se calculó a partir de los índices de refracción experimentales de acuerdo a la ecuación (1.6). La densidad de la solución se calculó empleando la ecuación (3.1) Las líneas divisorias separan conjuntos de experimentos.

χ_{H_2O}	χ_{CH_3COOH}	χ_{CHCl_3}	\bar{V}_{sol}^{η} mL / mol	ρ^{η} g / mL	$\Delta\bar{V}_{mez}^{\eta}$ mL/mol
0.507427	0.392645	0.099928	38.886912	1.148207	-0.787327
0.468504	0.431264	0.100232	40.390472	1.146418	-0.816477
0.416284	0.482666	0.101050	42.433830	1.144087	-0.839014
0.376728	0.529231	0.094042	43.790789	1.137107	-0.869896
0.339710	0.560088	0.100202	45.528492	1.135912	-0.726131
0.261466	0.635753	0.102781	48.772110	1.130941	-0.609326
0.234592	0.670448	0.094960	49.608970	1.125279	-0.644352
0.177580	0.723628	0.098793	52.128357	1.121230	-0.448629
0.099049	0.792881	0.108069	55.650639	1.119472	-0.219810
0.088228	0.806293	0.105479	56.051448	1.116839	-0.183036
0.407262	0.410599	0.182139	44.954130	1.195419	-0.554134
0.356859	0.453456	0.189684	47.124655	1.194819	-0.534345
0.297205	0.500875	0.201920	49.814965	1.195204	-0.466262
0.247032	0.553481	0.199487	51.786051	1.187649	-0.405348
0.227774	0.574615	0.197611	52.525146	1.184229	-0.377580
0.166791	0.644649	0.188560	54.755179	1.173006	-0.327887
0.088795	0.720872	0.190333	58.186083	1.161994	0.004643
0.096433	0.710041	0.193526	57.935764	1.164744	-0.020397
0.255510	0.454310	0.290180	54.020178	1.231558	0.056434
0.248216	0.479901	0.271882	53.596935	1.226746	-0.228097
0.161484	0.530444	0.308072	58.123295	1.230884	0.058789
0.097751	0.611308	0.290940	60.492352	1.210161	0.327226
0.089736	0.637363	0.272901	60.297247	1.201910	0.236609
0.189409	0.397500	0.413091	59.627679	1.284657	0.220605
0.182077	0.436449	0.381475	59.067899	1.270287	0.107119
0.096759	0.496916	0.406325	63.211490	1.267081	0.329801
0.078334	0.543068	0.378598	63.358360	1.250399	0.397930
0.179201	0.352630	0.468169	61.354840	1.308756	0.269476
0.103526	0.405416	0.491058	64.909346	1.307018	0.326551
0.096497	0.441202	0.462301	64.532227	1.292792	0.341253

BIBLIOGRAFÍA

1. Atkins P.W. 1999. Química Física. Sexta edición. Ed. Ediciones Omega, S.A., Barcelona, España.
2. Castellan, Gilbert W. 1998. Fisicoquímica. Segunda edición. Ed. Pearson Education, México.
3. Chang Raymond. 1987. Fisicoquímica con aplicaciones a sistemas biológicos. Segunda edición. Ed. CECSA, México.
4. Cibulka, I. Collection of Czechoslovak Chem. Commun. 1982, 47, 1414-1419.
5. Esteve, X.; Patil, K. R.; Fernández, J.; Coronas, A. J. Chem. Thermodynamics 1995, 27, 281-292.
6. Fucaloro, Anthony F. Partial molar volumes from refractive index measurements. Vol. 79, No. 7, Julio de 2002.
7. Hillert, M. Calphad. Volumen 4, 1-12, 1980.
8. Jasinski, B. Malanowski, S. Chem. Eng. Sci. 1970, 25, 913-920

9. Kohler, F. Monatsh. Chemie. Volumen 91, 738, 1960.
10. Levine, Ira N. 2002. Fisicoquímica. Quinta edición. Volumen 1. Ed. McGraw Hill, España.
11. Lorentz, H. A. The Theory of Electrons, 2nd ed.; Dover: New York, 1952; p 45.
12. Maron, H. Samuel. 1975. Fundamentos de Fisicoquímica. Limusa.
13. Singh, P. P.; Nigam, R. K.; Sharma, S. P.; Aggarwal, S. Fluid Phase Equilibria. 18, 333-334, 1998.
14. Smith J. M. y Van Ness H. C. 2007. Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química. Séptima edición Mc Graw Hill.
15. Tong-Chun Bai. Excess volumes for binary and ternary mixtures of (N,N-dimethylformamide + ethanol + water) at the temperature 298.15 K. Volumen 30, 1998
16. Tsao, C. C.; Smith, J. M. Applied Thermodynamics, Chem. Eng. Prog. Symp. Series. Volumen 40, 107, 1953.

17. Weast, Robert C., 1974. Handbook of Chemistry and Physics. 55^a edición, CRC Press, Cleveland, OH.

18. Zielkiewicz, Jan. Excess volumes of (N,N-dimethylformamide + ethanol + water) at temperature 313.15 K. Volumen 26, Junio de 1994