

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Química-Física



TESIS DOCTORAL

**Potenciales químicos de exceso en disoluciones de no
electrolitos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Isabel Escudero Alcoceba

DIRECTOR:

Mateo Díaz Peña

Madrid, 2015

Isabel Escudero Alcoceba

TP
1980

075



x-53-044024-4

POTENCIALES QUIMICOS DE EXCESO EN DISOLUCIONES DE NO ELECTROLITOS

Departamento de Química-Física
Facultad de Ciencias Químicas
Universidad Complutense de Madrid
1980



BIBLIOTECA

© Isabel Escudero Alcoceba
Edita e imprime la Editorial de la Universidad
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografia
Noviciado, 3 Madrid-8
Madrid, 1980
Xerox 9200 XB 480
Depósito Legal: M-14665-1980

ISABEL ESCUDERO ALCOCEBA

POTENCIALES QUIMICOS DE EXCESO EN DISOLUCIONES
DE NO ELECTROLITOS

DIRECTOR

MATEO DIAZ PEÑA

CATEDRATICO DE QUIMICA FISICA

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

DEPARTAMENTO DE QUIMICA FISICA

1979

A mis padres y a José Angel.

Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química-Física de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Prof. Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química-Física y Director del mencionado Departamento, a quien expreso mi agradecimiento.

Igualmente agradezco al Instituto Nacional de Asistencia y Promoción del Estudiante, la concesión de una beca para la realización de esta tesis.

Asimismo a todas aquellas personas que de una u otra manera han colaborado en la elaboración de este trabajo.

INDICE

| | Página |
|--|--------|
| CAPITULO I.- INTRODUCCION | 1 |
| CAPITULO II.- TECNICA EXPERIMENTAL | 5 |
| 2.1.- DESCRIPCION DEL APARATO | 5 |
| 2.1.1.- Sistema de vacio | 5 |
| 2.1.2.- Ebulómetro | 5 |
| 2.1.3.- Sistema manométrico | 9 |
| 2.2.- MEDIDA DE LA PRESION | 9 |
| 2.3.- REGULACION DE LA TEMPERATURA | 11 |
| 2.4.- DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE LAS FASES LIQUIDA Y DE VAPOR | 13 |
| 2.5.- METODO GENERAL DE OPERACION | 14 |
| 2.5.1.- Método de medida | 14 |
| 2.5.2.- Obtención de mezclas de composición conocida | 17 |
| CAPITULO III.- SUSTANCIAS PURAS | 20 |
| 3.1.- CARACTERIZACION DE LAS SUSTANCIAS ESTUDIADAS | 20 |
| 3.2.- VOLUMEN MOLAR | 26 |
| 3.3.- SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL | 27 |
| 3.4.- RESULTADOS | 27 |
| CAPITULO IV.- DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO | 29 |
| 4.1.- FUNCIONES TERMODINAMICAS | 29 |
| 4.1.1.- Índice de refracción de exceso, n^E | 29 |

| | Página |
|--|--------|
| 4.1.2.- Función de Gibbs de exceso, G^E | 30 |
| 4.2.- ESTIMACION DEL ERROR | 34 |
| 4.2.1.- Composición | 35 |
| 4.2.2.- Temperatura | 38 |
| 4.2.3.- Presión | 38 |
| 4.2.4.- Volumen molar | 40 |
| 4.2.5.- Segundo coeficiente del virial | 40 |
| 4.2.6.- Potencial químico de exceso | 40 |
| 4.3.- CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS | 42 |
| 4.3.1.- Fundamento del método | 47 |
| 4.3.2.- Resultados | 55 |
| CAPITULO V.- DATOS EXPERIMENTALES | 68 |
| 5.1.- RESULTADOS DE LOS SISTEMAS MEDIDOS | 71 |
| 5.1.1.- Benceno(1) + Ciclohexano(2) | 71 |
| 5.1.2.- Clorobenceno(1) + Metilciclohexano(2) | 81 |
| 5.1.3.- Fluorobenceno(1) + Metilciclohexano(2) | 91 |
| 5.1.4.- Tiofeno(1) + Metilciclohexano(2) | 101 |
| 5.1.5.- Clorobenceno(1) + Ciclohexano(2) | 111 |
| 5.1.6.- Fluorobenceno(1) + Ciclohexano(2) | 121 |
| 5.1.7.- Tiofeno(1) + Ciclohexano(2) | 131 |
| 5.1.8.- Clorobenceno(1) + Benceno(2) | 141 |
| 5.1.9.- Fluorobenceno(1) + Benceno(2) | 151 |
| 5.1.10.- Tiofeno(1) + Benceno(2) | 161 |
| 5.1.11.- Fluorobenceno(1) + Tiofeno(2) | 171 |
| 5.1.12.- Tiofeno(1) + Tolueno(2) | 181 |

| | Página |
|--|--------|
| CAPITULO VI.- PREDICCIONES TEORICAS | 191 |
| 6.1.- INTRODUCCION | 191 |
| 6.2.- TEORIA | 195 |
| 6.3.- NUMERO DE CONTACTOS | 197 |
| 6.4.- ECUACIONES PARA LAS X | 199 |
| a) Tiofeno + fluorobenceno, tolueno | 199 |
| b) Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + ciclohexano, metilciclohexano | 201 |
| c) Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + benceno | 202 |
| d) Ciclohexano + benceno | 202 |
| 6.5.- POTENCIALES QUIMICOS | 203 |
| a) Tiofeno + fluorobenceno, tolueno | 203 |
| b) Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + ciclohexano, metilciclohexano | 203 |
| c) Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + benceno | 204 |
| d) Ciclohexano + benceno | 204 |
| 6.6.- METODO DE CALCULO | 204 |
| 6.7.- RESULTADOS DE LA TEORIA | 207 |
| RESUMEN Y CONCLUSIONES | 225 |
| BIBLIOGRAFIA | 228 |

CAPITULO I

INTRODUCCION

El trabajo desarrollado en la presente Memoria está incluido dentro de un estudio sistemático de propiedades termodinámicas de exceso de mezclas binarias que se lleva a cabo en el Departamento de Química Física de la Facultad de Químicas de la Universidad Complutense de Madrid.

Hasta el momento actual las medidas se han hecho en mezclas de hidrocarburos, aromáticos y no aromáticos, y cetonas. Para ampliar más el estudio de mezclas binarias se ha empezado a trabajar con mezclas formadas por hidrocarburos aromáticos con derivados halogenados aromáticos y heterociclos, siendo este estudio el objetivo fundamental de este trabajo que comprende el cálculo de potenciales químicos de exceso y en consecuencia de la energía libre de Gibbs de exceso de sistemas binarios formados por combinaciones de clorobenceno, fluorobenceno y tiofeno con benceno, ciclohexano, metilciclohexano y tolueno.

Para cada sistema, el estudio del equilibrio líquido-vapor se ha llevado a cabo mediante la medida de presiones de vapor en todo el intervalo de fracciones molares.

De las diversas técnicas experimentales, se ha utilizado la ebulloimetría dinámica que permite, a una temperatura constante, la medida de la presión de vapor de un compuesto ó sistema dado y, debido a que se pueden aislar en cualquier momento la fase líquida y la fase de

vapor, se puede también determinar la composición de ambas fases para cada presión de vapor.

Aunque la ebulloimetría dinámica es una técnica muy laboriosa, ya que la determinación del equilibrio líquido-vapor para cada composición puede llevar varias horas, da unas medidas bastante precisas, lo que lleva a obtener errores experimentales muy pequeños. Frente a un método estático presenta la ventaja de poder determinar la composición de la fase de vapor.

Mediante un tratamiento termodinámico de las magnitudes experimentales se calculan los coeficientes de actividad y, a partir de ellos la energía libre de Gibbs de exceso en función de la temperatura y composición.

A partir de esta magnitud se pueden obtener otras como son la entalpía de exceso, el volumen de exceso, la capacidad calorífica, la compresibilidad isotérmica y el coeficiente de expansión entre otras con esto se llega a obtener una información muy completa del comportamiento termodinámico del estado líquido.

Se ha comprobado analíticamente la consistencia termodinámica de los resultados experimentales siguiendo un método iterativo basado en los aproximantes de Padé, poniendo a punto un método adecuado de cálculo.

La elección hecha de la magnitud a determinar, energía libre de Gibbs de exceso en función de la temperatura y composición, no ha sido arbitraria sino que se debe a que esta magnitud es la que con mayor asiduidad se utiliza para comprobar la concordancia con las predicciones teóricas de las teorías del estado líquido.

El estudio teórico de las disoluciones no es un tema reciente, algunos artículos en los primeros volúmenes de *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, que datan de 1890, están relacionados con las propiedades de mezclas líquidas y desde entonces se han ido elaborando trabajos para lograr una teoría de disoluciones adecuada.

Uno de los primeros intentos sistemáticos para describir cuantitativamente las propiedades de disoluciones fué realizado por van der Waal y colaboradores en los inicios del presente siglo.

Diferentes teorías fueron apareciendo a lo largo de los años siguientes, pero la mayor parte de ellas se relacionaban con disoluciones cuyas moléculas sean esféricas y no polares. Una de ellas es la teoría de disoluciones regulares de Scatchard-Hildebrand que, para mezclas no polares, da una buena aproximación para la energía libre de Gibbs de exceso.

Otro tipo de disoluciones frecuentemente estudiadas, son las formadas por moléculas muy diferentes en tamaño. Al aplicar la teoría de disoluciones regulares a estas mezclas no se obtiene una buena concordancia entre datos experimentales y predicciones teóricas. En estos casos se obtienen mejores resultados utilizando la teoría desarrollada por Flory, como demostró él mismo aplicandola al estudio de disoluciones de polímeros.

Por otra parte, si las moléculas de los componentes que forman la mezcla presentan una cierta polaridad, la aplicación de las teorías citadas anteriormente pierde toda validez, siendo necesario utilizar alguna otra aproximación. En estos casos se debe utilizar una teoría basada en interacciones de grupos, fundamentandose estas teorías

en que los efectos producidos por la interacción de un grupo con otro sólo dependen del tipo de grupo y no de la molécula que los contenga.

La teoría de Barker, que supone un modelo cuasi-cristalino para el estado líquido, es la más utilizada cuando los componentes de una disolución presentan una cierta polaridad. Aunque esta teoría fué originalmente formulada para tener en cuenta interacciones moleculares fuertemente dirigidas (como el caso de sistemas que presenten enlace de hidrógeno) ó bien, los efectos originados por el diferente tamaño de las moléculas que constituyen la mezcla, se puede extender al caso más general de mezclas de no electrolitos que presentan una cierta polaridad. Diferentes autores han aplicado esta teoría para obtener calores de mezcla y funciones de exceso, como pueden ser la energía libre de Gibbs ó la entalpía, de diversos sistemas.

Las sustancias utilizadas en el desarrollo de este trabajo, presentan una cierta polaridad debida a la presencia del Cl, F y S. Debido a esto y para estudiar los resultados, se ha utilizado la teoría de red de Barker generalizada. Para ello se han dado valores a los parámetros de la red, basandose unicamente en la geometría de las moléculas. De esta forma se ha obtenido información cualitativa acerca de la energía libre de Gibbs de exceso.

CAPITULO II

TECNICA EXPERIMENTAL

2.1.- DESCRIPCION DEL APARATO

De los dos tipos de técnicas experimentales, para la determinación de los equilibrios líquido vapor, a temperatura constante, hemos utilizado la ebulloimetría dinámica, midiendo la presión y composición de ambas fases, siguiendo las ideas de Brown¹.

Estructuralmente, el aparato está formado por un sistema de vacío, un ebulómetro y tres manómetros. En los siguientes apartados describiremos cada uno de ellos.

2.1.1.- Sistema de vacío

Está formado por una bomba de alto vacío EDWARDS, modelo ED 50 y una bomba difusora de mercurio. Entre estas bombas y el sistema va instalada una "trampa", es decir un recipiente de vidrio que es enfriado con N₂ líquido. Su finalidad es la condensación de los vapores de mercurio que pudieran pasar de la difusora y los de las sustancias medidas, evitando de esta forma su condensación en la bomba de alto vacío.

Todo el sistema está conectado al ebulómetro por medio de la llave L₄ (Figura 2.1).

2.1.2.- Ebulómetro

Su esquema se da en la Figura 2.2. Fundamentalmente consta

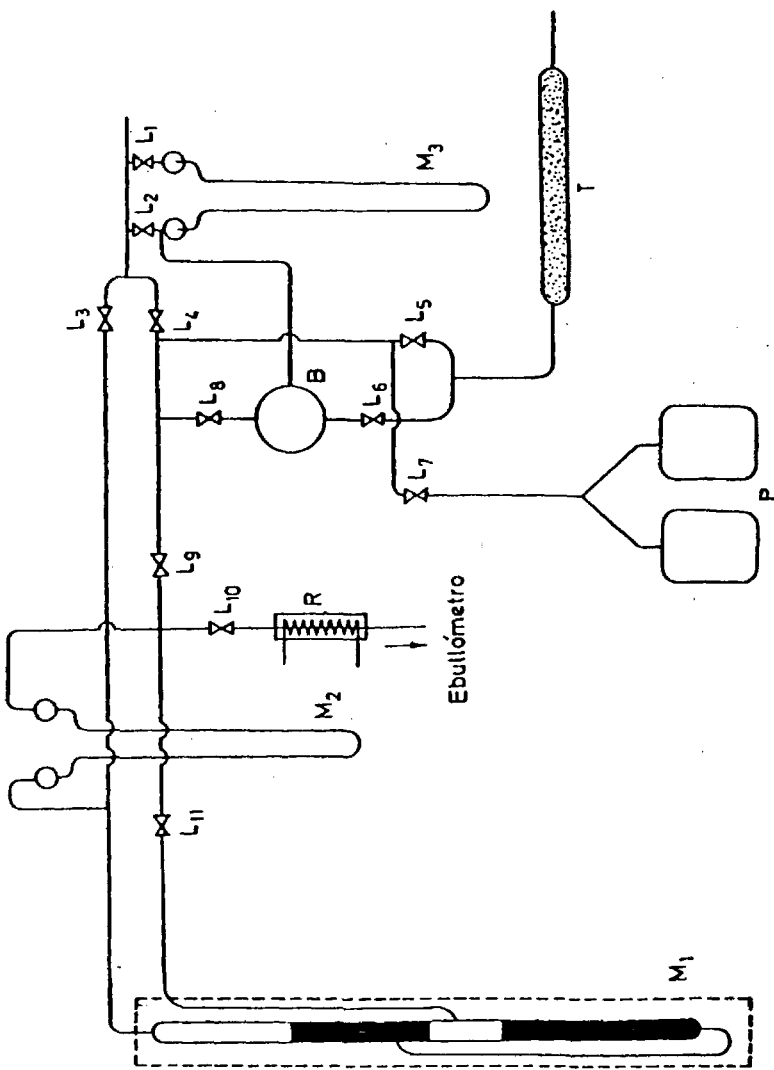


Figura 2.1.- ESQUEMA DE VACIO

de un vaso de mezcla VM, unido a una cámara de separación S la cual es está unida directamente al vaso de toma de muestra L y por medio del refrigerante R₁ al vaso de toma de muestra V.

Toda esta parte conecta al resto del sistema por medio del refrigerante R₂.

El vaso de mezcla lleva adosadas dos resistencias, regulables por medio de dos autotransformadores. Una de ellas está enrollada exteriormente, su misión es poner a la mezcla en ebullición. La otra se introduce en el interior del vaso VM, evitándose de esta forma que se produzcan ebulliciones tumultuosas del líquido situado en el vaso de mezcla.

Toda esta zona comprendida por el vaso de mezcla, VM, y la cámara de separación, S, va recubierta de un sistema aislante. De esta forma se logra una buena estabilización de la temperatura.

En la cámara de separación S se produce la separación de las fases líquida y de vapor en equilibrio. La fase líquida cae al vaso de toma de muestra L, la fase de vapor condensada en el refrigerante R₁ se sitúa en el vaso V. Se produce un reciclado continuo y el líquido rebosante vuelve al vaso VM. Los vasos L y V se aíslan del sistema mediante unos cierres de imán I₁ e I₂, accionados exteriormente; su conexión con el ebullómetro es por medio de dos cierres herméticos de teflón. La cámara de separación lleva adosada un pozo termométrico, P, en el cual se coloca la soldadura caliente del termopar, que se describirá después.

Para introducir las sustancias a medir se utiliza la llave C₁, que lleva adaptado un cierre de seguridad de mercurio. Para vaciar el aparato se utiliza la llave de teflón, C₂.

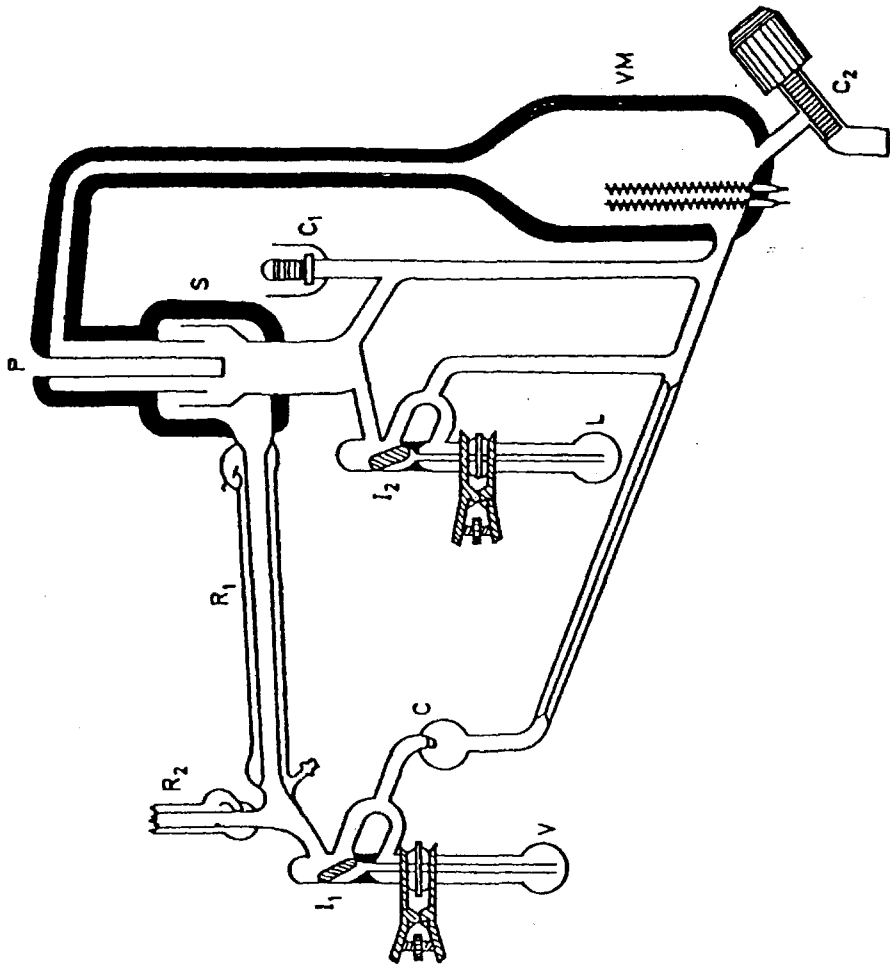


Figura 2.2.- EBULLOMETRO

2.1.3.- Sistema manométrico

Está formado por tres manómetros M_1 , M_2 y M_3 . El más importante es el manómetro M_1 de precisión, tiene sus ramas en la misma vertical para evitar desplazamientos angulares del catetómetro y está termostaticado, con lo que se obtienen medidas muy precisas.

De los otros dos manómetros, el M_2 se utiliza para, en una primera aproximación, poner el sistema a la temperatura deseada y el M_3 tiene una de sus ramas conectada al balón B, con lo cual nos indica la presión existente en éste, se utiliza para introducir pequeñas modificaciones en la temperatura.

La línea de vacío conecta por las llaves L_4 , L_5 y L_{10} al ebullómetro y a una de las ramas de cada uno de los manómetros M_2 y M_1 respectivamente; por la llave L_3 a la rama superior del manómetro de precisión M_1 y a la otra rama del manómetro M_2 .

2.2.- MEDIDA DE LA PRESION

La determinación de la presión se realiza cuando se ha alcanzado el equilibrio de temperatura y composición del sistema, leyendo la diferencia de alturas en las ramas del manómetro M_1 .

Estas medidas de presión se reducen a valores standard, con objeto de universalizarlas, es decir referidas a 0 °C y a una aceleración de la gravedad constante, $g_0 = 980,665 \text{ cm. seg}^{-2}$.

Si en el estado standard, a 0 °C la densidad del mercurio es ρ_0 y la aceleración de la gravedad g_0 , en un momento determinado le correspondería una altura h_0 . En nuestro caso, si la temperatura del manómetro es t_1 le corresponderá una densidad ρ_1 , aceleración de la gravedad g_1 y diferencia de alturas h_1 , teniendo en cuenta esto se cumplirá

rá que:

$$h_0 g_0 \rho_0 = h_1 g_1 \rho_1 \quad (2.1)$$

Si para una temperatura t_0 está calibrada la escala del catetómetro, cuyo material posee un coeficiente de expansión lineal α_1 , la diferencia de nivel que se establece entre las ramas del manómetro es h_1^i , por lo cual cuando la escala del catetómetro esté a una temperatura t_2 , se cumple que:

$$h_1 = h_1^i \{1 + \alpha_1(t_2 - t_0)\} \quad (2.2)$$

A la temperatura t_1 la densidad ρ_1 del mercurio se puede expresar mediante la ecuación:

$$\rho_0 = \rho_1(1 + \alpha_M t_1) \quad (2.3)$$

donde α_M es el coeficiente de dilatación cúbica medio del mercurio a temperatura ambiente. Sustituyendo las ecuaciones (2.2) y (2.3) en la (2.1), tenemos que:

$$h_0 = h_1^i \{1 + \alpha_1(t_2 - t_0)\} \frac{1}{1 + \alpha_M t_1} \frac{g_1}{g_0} \quad (2.4)$$

y como:

$$\frac{1}{1 + \alpha_M t_1} = 1 - \alpha_M t_1 \quad (2.5)$$

podemos poner:

$$h_0 = h_1^i \{1 + \alpha_1(t_2 - t_0)\} (1 - \alpha_M t_1) \frac{g_1}{g_0} \quad (2.6)$$

donde

h_0 = altura ó presión standard

h_1 = altura ó presión medida con el catetómetro.

$\alpha_1 = 1,84 \cdot 10^{-5}$ grado $^{-1}$. Para el latón².

$\alpha_M = 1,818 \cdot 10^{-4}$ (grado $^{-1}$)³.

$t_0 = 20,0^\circ\text{C}$, temperatura de calibrado del catetómetro.

t_2 = temperatura a la cual se encuentra el catetómetro en el intervalo de medida.

t_1 = temperatura del manómetro durante la medida

$g_1 = 979,953$ cm. seg $^{-2}$, en Madrid

$g_0 = 980,665$ cm. seg $^{-2}$, standard.

En este caso las temperaturas del manómetro y de la escala del catetómetro son la misma, $t_1 = t_2$, por lo tanto la ecuación (2.6) se transforma en:

$$h_0 = h_1 \{1 + t_1(\alpha_1 - \alpha_M) - \alpha_1 t_0\} \frac{g_1}{g_0} \quad (2.7)$$

Para mayor comodidad se ha tabulado en función de t_1

$$f = \{1 + t_1(\alpha_1 - \alpha_M) - \alpha_1 t_0\} \frac{g_1}{g_0} \quad (2.8)$$

recogiendose estos valores en la Tabla 2.1. La ecuación (2.7) adopta la forma:

$$h_0 = h_1 f \quad (2.9)$$

permitiéndonos de esta forma reducir todas las presiones a valores standard.

2.3.- REGULACION DE LA TEMPERATURA

Para la determinación de la temperatura se utilizó un termopar de cobre-constantan de cinco soldaduras, que fué previamente cali-

Tabla 2.1

| t°C | f | t°C | f | t°C | f | t°C | f | t°C | f |
|------|---------|------|---------|------|---------|------|---------|------|---------|
| 16,0 | 0,99626 | 17,0 | 0,99613 | 18,0 | 0,99596 | 19,0 | 0,99580 | 20,0 | 0,99564 |
| 1 | 0,99627 | 1 | 0,99611 | 1 | 0,99595 | 1 | 0,99578 | 1 | 0,99562 |
| 2 | 0,99626 | 2 | 0,99609 | 2 | 0,99593 | 2 | 0,99577 | 2 | 0,99560 |
| 3 | 0,99624 | 3 | 0,99608 | 3 | 0,99591 | 3 | 0,99575 | 3 | 0,99559 |
| 4 | 0,99623 | 4 | 0,99606 | 4 | 0,99590 | 4 | 0,99573 | 4 | 0,99557 |
| 5 | 0,99621 | 5 | 0,99605 | 5 | 0,99588 | 5 | 0,99572 | 5 | 0,99555 |
| 6 | 0,99619 | 6 | 0,99603 | 6 | 0,99587 | 6 | 0,99570 | 6 | 0,99554 |
| 7 | 0,99618 | 7 | 0,99601 | 7 | 0,99585 | 7 | 0,99568 | 7 | 0,99552 |
| 8 | 0,99616 | 8 | 0,99600 | 8 | 0,99583 | 8 | 0,99567 | 8 | 0,99550 |
| 9 | 0,99614 | 9 | 0,99598 | 9 | 0,99582 | 9 | 0,99565 | 9 | 0,99549 |
| 21,0 | 0,99547 | 22,0 | 0,99531 | 23,0 | 0,99515 | 24,0 | 0,99498 | 25,0 | 0,99482 |
| 1 | 0,99546 | 1 | 0,99529 | 1 | 0,99513 | 1 | 0,99497 | 1 | 0,99481 |
| 2 | 0,99544 | 2 | 0,99528 | 2 | 0,99511 | 2 | 0,99495 | 2 | 0,99479 |
| 3 | 0,99542 | 3 | 0,99526 | 3 | 0,99510 | 3 | 0,99493 | 3 | 0,99477 |
| 4 | 0,99541 | 4 | 0,99524 | 4 | 0,99508 | 4 | 0,99492 | 4 | 0,99476 |
| 5 | 0,99539 | 5 | 0,99523 | 5 | 0,99506 | 5 | 0,99490 | 5 | 0,99474 |
| 6 | 0,99537 | 6 | 0,99521 | 6 | 0,99505 | 6 | 0,99488 | 6 | 0,99472 |
| 7 | 0,99536 | 7 | 0,99519 | 7 | 0,99503 | 7 | 0,99487 | 7 | 0,99471 |
| 8 | 0,99534 | 8 | 0,99518 | 8 | 0,99502 | 8 | 0,99485 | 8 | 0,99469 |
| 9 | 0,99533 | 9 | 0,99516 | 9 | 0,99500 | 9 | 0,99484 | 9 | 0,99468 |
| 26,0 | 0,99466 | 27,0 | 0,99450 | 28,0 | 0,99433 | 29,0 | 0,99417 | 30,0 | 0,99401 |
| 1 | 0,99464 | 1 | 0,99448 | 1 | 0,99432 | 1 | 0,99416 | 1 | 0,99399 |
| 2 | 0,99463 | 2 | 0,99446 | 2 | 0,99430 | 2 | 0,99414 | 2 | 0,99398 |
| 3 | 0,99461 | 3 | 0,99445 | 3 | 0,99429 | 3 | 0,99412 | 3 | 0,99396 |
| 4 | 0,99459 | 4 | 0,99443 | 4 | 0,99427 | 4 | 0,99411 | 4 | 0,99394 |
| 5 | 0,99458 | 5 | 0,99441 | 5 | 0,99425 | 5 | 0,99409 | 5 | 0,99393 |
| 6 | 0,99456 | 6 | 0,99440 | 6 | 0,99424 | 6 | 0,99407 | 6 | 0,99391 |
| 7 | 0,99454 | 7 | 0,99438 | 7 | 0,99422 | 7 | 0,99405 | 7 | 0,99389 |
| 8 | 0,99453 | 8 | 0,99437 | 8 | 0,99420 | 8 | 0,99404 | 8 | 0,99388 |
| 9 | 0,99451 | 9 | 0,99435 | 9 | 0,99419 | 9 | 0,99402 | 9 | 0,99386 |

brado en el rango de temperaturas en el que se han realizado las medidas experimentales.

Los extremos del termopar están situados, uno en el pozo termométrico, P, y el otro, la soldadura fría, en un vaso Dewar que contiene una mezcla de hielo finamente triturado y agua bidestilada, obtenido el primero a partir de agua bidestilada, para que la mezcla esté a una temperatura de referencia de 0 °C.

En serie con el termopar está intercalado un potenciómetro VERNIER con un galvanómetro KIPP A-70-1774, cuya sensibilidad es de 0,5 μ V. Como pila de referencia se ha utilizado una WESTON CAMBRIDGE, cuyo potencial es de 1,01860 \pm 0,00005 voltios a 20,0 °C.

Para el conocimiento de la temperatura correspondiente a un potencial leído, Adams³ ha elaborado unas tablas, para los sistemas termopares cobre-constantan, que dan los valores de la f.e.m., E_A , correspondiente a cada temperatura.

La desviación en la medida de la fuerza electromotriz, ΔE , será la diferencia entre la f.e.m. en el potenciómetro, E_{ob} , y la correspondiente E_A . Los valores de ΔE , proporcionados por el calibrado, están relacionados con E_A por la expresión:

$$\Delta E = \frac{E_{ob}}{n} - E_A \quad (2.10)$$

donde n es el número de soldaduras del termopar. Entonces, utilizando esta ecuación podemos calcular E_{ob} , para la temperatura requerida en la parte experimental.

2.4.- DETERMINACION DE LA COMPOSICION DE LAS FASES LIQUIDA Y DE VAPOR

Para el análisis de la composición de las fases líquida y de

vapor, se ha utilizado como técnica experimental la refractometría, empleándose un refractómetro BAUSCH & LAMB, termostatzado, con lámpara de sódio como fuente luminosa.

Las medidas de los índices de refracción se efectuaron a 30,0 °C, controlado por medio de un reciclaje de agua proveniente de un termostato acoplado al refractómetro. La apreciación del índice es de 0,00003 y en la temperatura de 0,05 °C.

El calibrado del refractómetro se hace tomando como patron de referencia un prisma, cuyo índice de refracción se conoce previamente.

La determinación de la composición de ambas fases, se ha realizado por medidas de sus índices de refracción, los cuales una vez hallados se comparan con los de sus mezclas de composición conocida, utilizando los coeficientes de ajuste proporcionados por estas últimas.

2.5.- METODO GENERAL DE OPERACION

Vamos a describir los procesos necesarios, partiendo de medida de presiones de vapor, para el estudio del equilibrio liquido-vapor.

2.5.1.- Método de medida

El primer paso es fijar la temperatura de medida. Una vez establecida ésta, se calcula la E_{ob} correspondiente, que vendrá dada por la ecuación (2.10), que pondremos en el potenciómetro y mantendremos constante durante la medida de todo el sistema.

Posteriormente, se efectúa alto vacío en la rama superior del manómetro M_1 ; conseguido esto, se le aísla totalmente cerrando la llave L_3 .

Llenamos el ebulómetro con el componente 1, por el cierre

C₁. Una vez lleno, procederemos a calcular su presión de vapor a diferentes temperaturas. Para ello fijamos en el potenciómetro la E_{ob} que corresponde a la temperatura de medida, calculada como se indicó anteriormente. Una vez cerrado el ebullómetro se hace vacío por la llave L₁₀ para ponerlo, en una primera aproximación, a la presión deseada, con la ayuda del manómetro M₂. Se conectan ahora las resistencias interna y externa; cuando el líquido recicla uniformemente, se comprueba si la E_{ob} es la que corresponde a la temperatura de medida, por referencial del spot del galvanómetro. Si no ocurre así, se procede a introducir, a través del balón B, aire mediante el sistema de llaves L₆, L₈ ó hacer vacío mediante las llaves L₂, L₄.

Una vez conseguido el equilibrio, el spot del galvanómetro marcará cero, se procede a medir la presión en el manómetro M₁, utilizando un catetómetro y, teniendo en cuenta su temperatura, calculamos el valor de la presión. Este valor se contrasta con el correspondiente en la Bibliografía sirviendonos, por tanto, como criterio de pureza para las sustancias medidas.

Se desconectan ahora ambas resistencias y por medio del tubo T se hace llegar aire al ebullómetro, hasta ponerlo a presión atmosférica, cerrando previamente la llave L₇ que comunica a los pulmones, G.

Utilizando el cierre C₁ se adiciona un pequeño volumen del componente 2, realizando sucesivamente todas las operaciones descritas en los párrafos anteriores, haciendo, al principio, frecuentes ajustes que se van espaciando hasta que se alcanza el equilibrio de la mezcla, transcurriendo, aproximadamente, de tres a cuatro horas dependiendo de la naturaleza del sistema.

Conseguido el equilibrio, se aísla el manómetro M_1 , se independizan los vasos de toma de muestra L y V, por medio de los cierres magnéticos I_1 e I_2 y se desconectan las resistencias. Realizadas estas operaciones, se procede a medir la diferencia de altura creada en las ramas del manómetro M_1 , utilizando el catetómetro. Con este valor y la correspondiente temperatura obtenemos el valor de la presión referida a condiciones standard.

Determinada la presión, ponemos el ebullómetro a presión atmosférica y enfriamos exteriormente los vasos de toma de muestra con una mezcla agua-hielo, con el fin de evitar posibles alteraciones en la composición, sobre todo en el vaso L que se encuentra prácticamente a la temperatura de medida. Se separan ahora los vasos del ebullómetro y se procede, rápidamente, a la medida del índice de refracción correspondiente a cada fase.

Se colocan de nuevo los vasos en el aparato, y se introduce otro pequeño volumen del componente 2 en el ebullómetro. Se repiten todas las operaciones, descritas anteriormente, hasta alcanzar aproximadamente la composición equimolecular del sistema. Se retira ahora el líquido del ebullómetro y se seca este último.

De forma análoga a como se hizo anteriormente, se llena con el componente 2, del que se calculan sus presiones de vapor a diferentes temperaturas. Hecho esto se va adicionando componente 1 hasta aproximarnos a la fracción molar 0,5. De esta forma conseguimos un amplio conocimiento de las presiones de vapor en todo el rango de fracciones molares.

2.5.2.- Obtención de mezclas de composición conocida

Para la preparación de las mezclas de composición conocida, se han utilizado veinte matraces calibrados, con una distribución de volúmenes de forma que cubramos todo el rango de fracciones molares.

Primero se ha procedido a la pesada del matraz vacío, a continuación se introduce, con una jeringa hipodérmica, el componente menos volátil a fin de evitar al máximo pérdidas por evaporación al introducir el segundo componente. Se deja destapado alrededor de una hora para que se establezca el equilibrio líquido-vapor a temperatura ambiente. Pasado este tiempo, se tapa el matraz y se pesa, se llena con el componente 2 y nuevamente se pesa.

A continuación se determina rápidamente el índice de refracción, colocando una pequeña cantidad de disolución en el refractómetro, agitando la mezcla previamente con objeto de homogeneizarla.

Estas operaciones se repiten sucesivas veces, aumentando progresivamente la cantidad de componente 1 en la mezcla, hasta cubrir todo el rango de fracciones molares.

Para el cálculo de las fracciones molares se definen:

M_0 = pesas que equilibran en la balanza al matraz vacío.

M_1 = pesas que equilibran al matraz con el componente 1.

M_2 = pesas que equilibran al matraz con ambos componentes.

σ = densidad del aire a temperatura ambiente.

ρ_M = densidad de las pesas a temperatura ambiente.

P_V^1 = peso del componente 1 en fase vapor.

P_V^M = peso de ambos componentes en fase vapor.

P_L^M = peso de ambos componentes en fase líquida.

V_T = volumen total del matraz.

Considerando el empuje del aire, tenemos:

$$(M_1 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M} \right) = P_L^1 + P_V^1 - V_T \sigma \quad (2.11)$$

$$(M_2 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M} \right) = P_V^M + P_V^1 - V_T \sigma \quad (2.12)$$

donde P_V^1 lo hemos calculado suponiendo que el gas se comporta como ideal a temperatura ambiente. El volumen ocupado por la fase de vapor de este componente, se dedujo restando al volumen total, V_T , el ocupado por el líquido y éste a partir de su peso no corregido, $M_1 - M_0$ y del valor de su densidad a la temperatura ambiente. P_V^M es insignificante, ya que el volumen ocupado por las fases de vapor de ambos componentes es despreciable.

$$\text{Si llamamos } f = \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M} \right) \quad (2.13)$$

de las ecuaciones (2.11) y (2.12) se puede deducir el peso de ambos componentes:

$$P_L^1 = f (M_1 - M_0) + V_T \sigma - P_V^1 \quad (2.14)$$

$$P_L^2 = f (M_2 - M_0) + P_V^1 \quad (2.15)$$

Para calcular las fracciones molares x_1 y $x_2 = 1 - x_1$, solo hace falta conocer el número de moles de cada componente, que se obtiene dividiendo los pesos por los correspondientes pesos moleculares P_{m_1} y P_{m_2} .

$$x_1 = \frac{\frac{P_L^1}{P_{m_1}}}{\frac{P_L^1}{P_{m_1}} + \frac{P_L^1}{P_{m_2}}} \quad (2.16)$$

De esta forma se dispone de una tabla de índices de refracción de mezcla frente a la composición. Por comparación de estos valores con los índices de refracción de las muestras de las fases líquida y de vapor, se pueden calcular las fracciones molares de estas.

CAPITULO III

SUSTANCIAS PURAS

3.1.- CARACTERIZACION DE LAS SUSTANCIAS ESTUDIADAS

Para la realización de este trabajo, hemos utilizado las sustancias que se detallan en la Tabla 3.1 en la que se indica la procedencia y grado de pureza.

Tabla 3.1

Procedencia y grado de pureza

| Sustancia | Procedencia | Grado de pureza | % |
|------------------|-------------|------------------|-------|
| Benceno | C. Erba | p. cromatografía | 99,5 |
| Ciclohexano | Merck | p. análisis | 99,5 |
| Metilciclohexano | Fluka | purum | >99,0 |
| Tolueno | Fluka | puriss p.a. | >99,5 |
| Tiofeno | Fluka | purum | >99,0 |
| Clorobenceno | Fluka | puriss p.a. | >99,5 |
| Fluorobenceno | Fluka | puriss | >99,5 |

De las sustancias utilizadas, se han purificado previamente: ciclohexano, metilciclohexano, tolueno y clorobenceno, destilándolas por fraccionamiento en una columna de 35 platos teóricos, con relación de reflujo 120/1, recogiendo únicamente la porción central. Todas fueron sometidas a un tratamiento con sodio hilado, excepto el cloro-

benceno que fué tratada con cloruro cálcico.

Tiofeno, fluorobenceno y benceno se utilizaron sin purificar, los dos primeros debido a su facil descomposición y el último por tener una pureza adecuada.

La pureza de estas sustancias ha sido verificada por medidas de densidad, índice de refracción y presiones de vapor a diferentes temperaturas, cuyos valores han sido comprobados con los existentes en la Bibliografía (Tablas 3.2 a 3.9) y complementados mediante un análisis de cromatografía de gases.

Tabla 3.2

Densidad e índice de refracción de las sustancias puras

| Sustancia | ρ^{25° (g.cm ⁻³) | | $n_D^{30^\circ}$ | |
|-----------------------|---|---|------------------|---|
| | Este trabajo | Bibliografía | Este trabajo | Bibliografía |
| Benceno | 0,87369 | 0,87370 ⁵ 0,87369 ⁷ 0,87366 ⁹ | 1,49481 | 1,49481 ⁴ 1,49478 ¹³ 1,49468 ⁶ |
| Ciclohexano | 0,77385 | 0,77386 ⁴ 0,77389 ⁵ 0,77383 ⁹ 0,77390 ¹⁰ | 1,42075 | 1,42076 ⁴ 1,42084 ⁶ 1,4210 ¹⁴ |
| Metil- ciclohexano | 0,76498 | 0,76512 ⁴ 0,76506 ⁵ 0,76501 ¹¹ | 1,41820 | 1,4182 ¹⁵ 1,41803 ⁶ 1,41800 ⁴ |
| Tolueno | 0,86198 | 0,86230 ⁵ 0,86231 ⁴ 0,86232 ¹² | 1,49118 | 1,49126 ¹⁶ 1,49139 ⁴ 1,49129 ⁶ |
| Tiofeno | 1,05808 | 1,05887 ⁵ | 1,52215 | 1,52257 ⁵ |
| Clorobenceno | 1,10038 | 1,10037 ⁶ | 1,51897 | 1,51837 ⁶ |
| Fluorobenceno | 1,01665 | 1,0165 ⁶ | 1,46053 | 1,46256 ⁶ |

Tabla 3.3

Presiones de vapor del benceno

| t°C | p(mm.Hg) | |
|------|--------------|--------------------------|
| | Este trabajo | Willingham ¹⁷ |
| 40,0 | 182,67 | 182,49 |
| 45,0 | 223,32 | 223,45 |
| 50,0 | 271,23 | 271,24 |
| 55,0 | 327,26 | 326,93 |
| 60,0 | 392,04 | 391,45 |
| 65,0 | 465,48 | 465,74 |
| 70,0 | 550,78 | 550,82 |
| 75,0 | 647,02 | 647,74 |

Los valores de Willingham se han calculado a partir de la ecuación:

$$\log p = 6,89272 + \frac{1203,531}{t + 219,888} \quad (3.1)$$

Tabla 3.4

Presiones de vapor del ciclohexano

| t°C | p(mm.Hg) | |
|------|--------------|--------------------------|
| | Este trabajo | Willingham ¹⁷ |
| 40,0 | 184,53 | 184,68 |
| 45,0 | 224,49 | 224,85 |
| 50,0 | 271,50 | 271,78 |
| 55,0 | 326,19 | 326,27 |
| 60,0 | 389,49 | 389,18 |
| 65,0 | 461,45 | 461,38 |
| 70,0 | 543,60 | 543,80 |
| 75,0 | 636,93 | 637,43 |

Los valores de Willingham se han calculado por medio de la ecuación:

$$\log p = 6,84941 - \frac{1206,001}{t + 223,148} \quad (3.2)$$

Tabla 3.5

Presiones de vapor del metilciclohexano

| t°C | p(mm.Hg) | |
|------|--------------|---------------------|
| | Este trabajo | A.P.I. ⁵ |
| 40,0 | 91,32 | 91,57 |
| 45,0 | 112,64 | 112,98 |
| 50,0 | 138,37 | 138,32 |
| 55,0 | 167,83 | 168,10 |
| 60,0 | 202,97 | 202,89 |
| 65,0 | 242,98 | 243,27 |
| 70,0 | 289,78 | 289,89 |
| 75,0 | 343,46 | 343,40 |
| 80,0 | 404,23 | 404,23 |

Los valores A.P.I. se han calculado mediante la ecuación:

$$\log p = 6,82827 - \frac{1346,773}{t + 221,723} \quad (3.3)$$

Tabla 3.6

Presiones de vapor del tolueno

| t°C | p(mm.Hg) | |
|------|--------------|--------------------------|
| | Este trabajo | Willingham ¹⁷ |
| 45,0 | 73,90 | 74,13 |
| 50,0 | 91,96 | 92,11 |
| 55,0 | 113,90 | 113,56 |
| 60,0 | 138,24 | 138,95 |
| 65,0 | 168,78 | 168,82 |
| 70,0 | 203,95 | 203,74 |
| 75,0 | 244,03 | 244,32 |
| 80,0 | 290,56 | 291,21 |

Los valores de Willingham se han calculado mediante la ecuación:

ec. 16:

$$\log p = 6,95805 - \frac{1346,773}{t + 219,693} \quad (3.4)$$

Tabla 3.7

Presiones de vapor del tiofeno

| t°C | p(mm.Hg) | |
|------|--------------|---------------------|
| | Este trabajo | A.P.I. ⁵ |
| 40,0 | 155,60 | 155,47 |
| 45,0 | 191,18 | 191,04 |
| 50,0 | 233,19 | 232,99 |
| 55,0 | 282,23 | 282,11 |
| 60,0 | 339,67 | 339,27 |
| 65,0 | 406,05 | 405,39 |
| 70,0 | 482,10 | 481,44 |
| 75,0 | 568,56 | 568,46 |
| 80,0 | 668,47 | 667,52 |

Los valores A.P.I. se han calculado según la ecuación:

$$\log p = 6,95926 - \frac{1246,038}{t + 221,354} \quad (3.5)$$

Tabla 3.8

Presiones de vapor del clorobenceno

| t°C | p(mm.Hg) | |
|------|--------------|--------------------|
| | Este trabajo | Brown ¹ |
| 55,0 | 53,71 | 53,61 |
| 60,0 | 66,42 | 66,38 |
| 65,0 | 81,57 | 81,90 |
| 70,0 | 100,52 | 100,31 |
| 75,0 | 122,34 | 122,02 |
| 80,0 | 147,39 | 147,44 |

Los valores de Brown se han calculado mediante la ecuación:

$$\log p = 6,97808 - \frac{1431,053}{t + 217,550} \quad (3.6)$$

Tabla 3.9

Presiones de vapor del fluorobenceno

| t°C | p(mm.Hg) | |
|------|--------------|---------------------|
| | Este trabajo | Scott ¹⁸ |
| 40,0 | 152,47 | 153,19 |
| 45,0 | 187,43 | 188,18 |
| 50,0 | 228,63 | 229,41 |
| 55,0 | 278,26 | 277,68 |
| 60,0 | 332,61 | 333,84 |
| 65,0 | 397,82 | 398,78 |
| 70,0 | 472,43 | 473,47 |
| 75,0 | 558,01 | 558,90 |

Las presiones de Scott se han calculado haciendo uso de la ecuación:

$$\log p = 6,95208 - \frac{1248,083}{t + 221,827} \quad (3.7)$$

3.2.- VOLUMEN MOLAR

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , se necesita conocer el volumen molar, v , a la temperatura de medida, 75°C . Para calcularlo se han utilizado las siguientes ecuaciones:

*Benceno*¹⁹

$$V_e = 1,11062 + 1,3105 \cdot 10^{-3}t + 1,477 \cdot 10^{-6}t^2 + 7,65 \cdot 10^{-9}t^3 \quad (3.8)$$

*Ciclohexano*²⁰

$$V_e = 1,25459 + 1,4362 \cdot 10^{-3}t + 2,529 \cdot 10^{-6}t^2 + 5,37 \cdot 10^{-9}t^3 \quad (3.9)$$

*Metilciclohexano*²¹

$$\rho = 0,78657 - 8,64535 \cdot 10^{-4}t - 5,70465 \cdot 10^{-8}t^2 - 1,21213 \cdot 10^{-9}t^3 - 4,90787 \cdot 10^{-12}t^4 \quad (3.10)$$

*Tolueno*⁵

$$\rho = 0,88538 - 9,23082 \cdot 10^{-4}t + 2,22183 \cdot 10^{-9}t^2 + 3,20339 \cdot 10^{-11}t^3 - 6,85275 \cdot 10^{-13}t^4 \quad (3.11)$$

*Clorobenceno*²¹

$$\rho = 1,12775 - 1,08029 \cdot 10^{-3}t + 3,14365 \cdot 10^{-7}t^2 - 1,35801 \cdot 10^{-9}t^3 - 2,14385 \cdot 10^{-11}t^4 \quad (3.12)$$

*Fluorobenceno*²¹

$$\rho = 1,04877 - 1,23941 \cdot 10^{-3}t - 1,81547 \cdot 10^{-7}t^2 \quad (3.13)$$

*Tiofeno*²¹

$$\rho = 1,08460 - 7,79358 \cdot 10^{-4}t - 1,59324 \cdot 10^{-5}t^2 + 2,57016 \cdot 10^{-7}t^3 - 1,52371 \cdot 10^{-9}t^4 \quad (3.14)$$

donde:

V_e = volumen específico ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)

ρ = densidad ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)

3.3.- SEGUNDO COEFICIENTE DEL VIRIAL

Para el cálculo de la energía libre de Gibbs de exceso, en sistemas binarios, se necesita conocer el valor del segundo coeficiente del virial de las sustancias puras, B_{11} y B_{12} y su coeficiente de interacción B_{12} , todos ellos a la temperatura de medida.

Para el benceno, tolueno y ciclohexano, los valores del segundo coeficiente del virial, a la temperatura de medida, se han calculado utilizando los coeficientes dados por R. Cheda²² y Sáez Diaz²³ a partir de datos experimentales ajustados a la ecuación:

$$B = \sum_{i=0} C_i / T^i \quad (3.15)$$

Para el tiofeno y fluorobenceno, se han obtenido de la representación gráfica de los valores experimentales de Waddington²⁴, para el primero y de Scott¹⁸ y Douslin²⁵ para el fluorobenceno.

El cálculo del segundo coeficiente del virial para el metilciclohexano y clorobenceno se ha verificado a partir de sus constantes críticas²⁶.

3.4.- RESULTADOS

En la Tabla 3.10, se recogen los valores calculados para el volumen molar, v , y el segundo coeficiente del virial, B , de las sustancias puras a la temperatura de medida.

Tabla 3.10

Valores del volumen molar, v , y segundo coeficiente del virial, B , en función de la temperatura

| Sustancia | $t^{\circ}\text{C}$ | $v(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ | $-B(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$ |
|------------------|---------------------|--|---|
| Benceno | 70,0 | 94,692 | 1036,0 |
| | 75,0 | 95,335 | 999,9 |
| Ciclohexano | 70,0 | 115,249 | 1163,0 |
| | 75,0 | 116,043 | 1123,0 |
| Metilciclohexano | 75,0 | 136,234 | 1463,8 |
| Tolueno | 75,0 | 112,897 | 1657,3 |
| Tiofeno | 75,0 | 84,415 | 992,3 |
| Clorobenceno | 75,0 | 107,482 | 1536,1 |
| Fluorobenceno | 75,0 | 100,649 | 1183,5 |

CAPITULO IV

DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO

El objetivo fundamental de este trabajo es la determinación de la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , en sistemas binarios, partiendo de medidas de presión de vapor, basandonos en un estudio termodinámico comparativo de sus mezclas, que presentan un comportamiento no ideal, frente al que adoptarían en la idealidad.

En este Capítulo, se definen las principales funciones termodinámicas que nos van a permitir calcular G^E .

4.1.- FUNCIONES TERMODINAMICAS

4.1.1.- Índice de refracción de exceso n^E

Para calcular el índice de refracción de exceso, n^E , se requiere el conocimiento de los valores del índice de refracción y de la fracción molar de las mezclas de composición conocida, datos especificados en el Capítulo II.

Para una temperatura dada, el índice de refracción de exceso viene dado por la ecuación:

$$n^E = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (4.1)$$

donde:

n = índice de refracción de la mezcla.

x_1 = fracción molar del componente 1.

n_1 = índice de refracción del componente 1 puro.

x_2 = fracción molar del componente 2.

n_2 = índice de refracción del componente 2 puro

4.1.2.- Función de Gibbs de exceso G^E

En una mezcla de dos gases, tomando T y V como variables independientes, se puede demostrar por consideraciones termodinámicas²⁷ que el potencial químico de exceso de cada componente adopta la forma:

$$\mu_1^V = \mu_1^* + RT \ln \frac{n_1 RT}{V p^*} + \frac{2RT}{V} (B_{11} n_1 + B_{12} n_2) \quad (4.2)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^* + RT \ln \frac{n_2 RT}{V p^*} + \frac{2RT}{V} (B_{22} n_2 + B_{12} n_1) \quad (4.3)$$

donde:

μ_1^* = potencial químico standard del componente 1.

μ_2^* = potencial químico standard del componente 2.

p^* = presión de referencia. Usualmente se toma el valor de 1 atm.

B_{11} = segundo coeficiente del virial de la sustancia 1 pura.

B_{22} = segundo coeficiente del virial de la sustancia 2 pura.

B_{12} = segundo coeficiente del virial de las sustancias 1 y 2.

El cálculo de B_{12} se ha efectuado según la ecuación:

$$B_{12} = \left[\frac{B_{11}^{1/3} + B_{22}^{1/3}}{2} \right]^3 \quad (4.4)$$

Suponiendo que la mezcla gaseosa siga una ecuación de estado de la forma:

$$\frac{p V}{(n_1 + n_2) RT} = \frac{B^M (n_1 + n_2)}{V} + \dots \quad (4.5)$$

donde B^M , es el segundo coeficiente del virial de la mezcla que se puede expresar como:

$$B^M = B_{11}y_1^2 + B_{22}y_2^2 + 2B_{12}y_1y_2 \quad (4.6)$$

siendo y_1 e y_2 , las fracciones molares de los componentes 1 y 2 en la mezcla en la fase de vapor.

Sustituyendo el valor de B^M en la ecuación (4.5) y haciendo el cambio de variable V por p , los potenciales químicos expresados en función de p y T tendrán las expresiones:

$$\mu_1^V = \mu_1^* + RT \ln y_1 + RT \ln \frac{p}{p^*} + p \{ B_{11} - y_2^2 (B_{11} - 2B_{12} + B_{22}) \} \quad (4.7)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^* + RT \ln y_2 + RT \ln \frac{p}{p^*} + p \{ B_{22} - y_1^2 (B_{11} - 2B_{12} + B_{22}) \} \quad (4.8)$$

Llamando δ_{12} a la expresión $(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})$ y teniendo en cuenta que las presiones parciales de cada componente vienen definidas por:

$$p_1 = py_1 \quad y \quad p_2 = py_2 \quad (4.9)$$

podemos expresar las ecuaciones (4.7) y (4.8) en la forma:

$$\mu_1^V = \mu_1^* + RT \ln \frac{p_1}{p^*} + p (B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (4.10)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^* + RT \ln \frac{p_2}{p^*} + p (B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (4.11)$$

Los potenciales químicos de los componentes puros antes de la mezcla serían:

$$\mu_1^{\circ}(p_1^{\circ}) = \mu_1^* + RT \ln \frac{p_1^{\circ}}{p^*} + p_1^{\circ} B_{11} \quad (4.12)$$

$$\mu_2^{\circ}(p_2^{\circ}) = \mu_2^* + RT \ln \frac{p_2^{\circ}}{p^*} + p_2^{\circ} B_{22} \quad (4.13)$$

restando (4.12) de (4.10) y (4.13) de (4.11) tenemos:

$$\mu_1(p) - \mu_1^{\circ}(p_1^{\circ}) = RT \ln \frac{p_1}{p_1^{\circ}} + (p - p_1^{\circ}) B_{11} + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.14)$$

$$\mu_2(p) - \mu_2^{\circ}(p_2^{\circ}) = RT \ln \frac{p_2}{p_2^{\circ}} + (p - p_2^{\circ}) B_{22} + p y_1^2 \delta_{12} \quad (4.15)$$

donde hemos escrito $\mu(p) - \mu^{\circ}(p^{\circ})$ para resaltar la dependencia de μ con la presión, siendo p_1° y p_2° las presiones de vapor de los componentes 1 y 2 puros.

Una vez obtenidos los potenciales químicos en fase gaseosa, pasamos a calcularlos en la fase líquida, siendo deseable que todos los potenciales químicos estén relacionados con la misma presión de referencia p^* .

A temperatura constante se tiene:

$$\frac{\partial \mu_1}{\partial p} = \frac{\partial^2 G}{\partial p \partial n_1} = \frac{\partial V_1}{\partial n_1} = v_1 \quad (4.16)$$

donde v_1 es el volumen molar parcial. De la ecuación (4.16) para el componente 1 en la mezcla se obtiene:

$$\int_{p^*}^p d\mu_1 = \int_{p^*}^p v_1 dp \quad (4.17)$$

$$\mu_1(p) - \mu_1(p^*) = \int_{p^*}^p v_1 dp \approx v_1(p - p^*) \quad (4.18)$$

y para el componente 1 puro:

$$\int_{p^*}^{p_i^o} d\mu_1 = \int_{p^*}^{p_i^o} v_i^o dp \quad (4.19)$$

$$\mu_i^o(p_i^o) - \mu_i^o(p^*) = \int_{p^*}^{p_i^o} v_i^o dp = v_i^o(p_i^o - p^*) \quad (4.20)$$

con expresiones análogas para el componente 2.

En la resolución de las integrales anteriores, se supone independencia del volumen con la presión, en el intervalo de integración. Esto se cumple siempre que la presión de referencia p^* no exceda a la presión medida en varias atmósferas. Para la mayoría de las mezclas líquidas, se puede suponer que el volumen molar parcial de cada componente es el mismo que el del componente puro, ó lo que es lo mismo, que el volumen de mezcla es cero. Según esto la ecuación (4.18) toma la forma:

$$\mu_1(p) - \mu_1(p^*) = v_i^o(p - p^*) \quad (4.21)$$

Si definimos el potencial químico de mezcla cómo:

$$\mu_1^M = \mu_1(p^*) - \mu_i^o(p^*) \quad (4.22)$$

y sustituyendo $\mu_1(p^*)$ y $\mu_i^o(p^*)$ por sus valores dados en (4.20) y (4.21) se obtiene:

$$\mu_1^M = \mu_1(p) - \mu_i^o(p_i^o) - v_i^o(p - p_i^o) \quad (4.23)$$

expresión que nos da el potencial químico de la mezcla en fase líquida.

La condición de equilibrio exige que:

$$\begin{aligned}\mu_1^L &= \mu_1^V \\ \mu_2^L &= \mu_2^V\end{aligned}\quad (4.24)$$

por lo tanto podemos sustituir en (4.23) $\mu_1(p) - \mu_1^o(p_1^o)$ por su valor en la fase gaseosa dado por (4.14) con lo que se obtiene:

$$\mu_1^M = RT \ln \frac{p_1}{p_1^o} + (B_{11} - v_1^o)(p - p_1^o) + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.25)$$

y como:

$$\mu_1^E = \mu_1^M - \mu_1^{M,id} \quad (4.26)$$

y

$$\mu_1^{M,id} = RT \ln x_1 \quad (4.27)$$

se obtiene finalmente:

$$\mu_1^E = RT \ln \frac{p y_1}{x_1 p_1^o} + (B_{11} - v_1^o)(p - p_1^o) + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.28)$$

de forma análoga:

$$\mu_2^E = RT \ln \frac{p y_2}{x_2 p_2^o} + (B_{22} - v_2^o)(p - p_2^o) + p y_1^2 \delta_{12} \quad (4.29)$$

y para la energía libre de Gibbs de exceso:

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad (4.30)$$

4.2.- ESTIMACION DEL ERROR

Procederemos a describir brevemente el cálculo de errores llevado a cabo en las medidas experimentales, así como en el cálculo de las funciones termodinámicas utilizadas.

4.2.1.- Composición

El cálculo de la composición viene afectado por tres tipos de errores:

- a) En las mezclas de composición conocida.
- b) En la medida del índice de refracción.
- c) En la determinación de la fracción molar de las fases líquida y de vapor.

a) Cuando se preparan las mezclas de composición conocida, para determinar la fracción molar, hay que tener en cuenta la precisión de la balanza en la que se realizan las pesadas, esta precisión es de 0,00005 g.; las diferencias de pesada $M_1 - M_0$ y $M_2 - M_0$ son del orden de 10 g., en consecuencia el error cometido es:

$$\frac{\Delta(M_1 - M_0)}{(M_1 - M_0)} = \frac{\Delta(M_2 - M_0)}{(M_2 - M_0)} = \frac{0,0001}{10} = 0,00001$$

Considerando condiciones extremas de presión y temperatura, en el laboratorio, tomamos para la densidad del aire, σ , el valor:

$$\sigma = (0,00111 \pm 0,00001) \text{ g.cm}^{-3}$$

con el dato de la densidad de las pesas de la balanza, $\rho_M = 7,70 \text{ g.cm}^{-3}$ y el valor anterior de σ obtenemos:

$$\frac{\sigma}{\rho_M} = 0,000144 \pm 0,000002$$

con lo cual el error que se comete en el cálculo de los primeros términos de las ecuaciones (2.11) y (2.12) es del orden de 10^{-5} .

El error que se comete al determinar P_V^1 es despreciable, sin

embargo el producto $V_T \cdot \sigma$ vale, aproximadamente $3 \cdot 10^{-2}$, afectado de un error del 1%. Con estos valores se puede considerar que el error absoluto en la determinación de P_L^1 es de $\pm 0,0004$ g. y para P_L^2 de $\pm 0,0001$ g. siendo:

$$n_1 = \frac{P_L^1}{P_{m1}} \quad \text{y} \quad n_2 = \frac{P_L^2}{P_{m2}}$$

donde P_{m1} y P_{m2} son los pesos moleculares de los componentes 1 y 2 respectivamente.

$$\frac{\Delta n_1}{n_1} = \frac{\Delta n_2}{n_2} = \frac{2}{10000}$$

De aquí se puede deducir para las fracciones molares un error relativo menor de $4 \cdot 10^{-4}$.

b) En la determinación del índice de refracción hemos utilizado un refractómetro que nos permite apreciar 0,00003 en la medida del índice; teniendo en cuenta que el aparato se calibra con un prisma de índice de refracción conocido, cometemos un error que es aproximadamente igual al anterior, por lo que el error absoluto se duplica.

Las medidas de índice de refracción se realizan a temperatura constante, por lo que hay que tener en cuenta la variación que experimenta n , debido a una fluctuación de $\pm 0,05$ °C en la temperatura.

Considerando esto, el error en la determinación del índice de refracción es $\leq 0,0001$.

c) Error cometido en la determinación de la fracción molar de las fases líquida y vapor, a través de los coeficientes de ajuste.

En la preparación de las mezclas de composición conocida,

los valores experimentales del índice de refracción y fracción molar, se ajustan a un polinomio del tipo:

$$n = \sum_{i=0}^n A_i x_1^i \quad (4.31)$$

que diferenciando queda de la forma:

$$dn = \sum_{i=0}^n dA_i x_1^i + \sum_{i=0}^n i A_i x_1^{i-1} dx_1 \quad (4.32)$$

donde:

$dn = \sigma$, desviación standard del ajuste.

$dx_1 = \Delta x_1$, error experimental en la determinación de x_1 .

dándose los valores de los coeficientes A_i , en las tablas para los diversos sistemas.

La determinación de la fracción molar de las fases líquida y vapor, se lleva a cabo por medidas de índice de refracción de ambas fases, utilizando los coeficientes A_i . Para ello se ha empleado el método de la bisectriz. Se puede escribir:

$$\Delta n = \sum_{i=0}^n dA_i x_1^i + \sum_{i=0}^n i A_i x_1^{i-1} dx_1 + \Lambda \quad (4.33)$$

donde:

$\Delta n = 0,0001$, error experimental en la medida de n .

$\Lambda = 0,00001$, error de redondeo.

Despejando dx_1 de la ecuación (4.33) queda:

$$dx_1 = \frac{1}{\sum_{i=0}^n i A_i x_1^{i-1}} \left[\Lambda + \Delta n + \sum_{i=0}^n dA_i x_1^i \right] \quad (4.34)$$

de la ecuación (4.32) tenemos:

$$\sum_{i=0}^n dA_i x_i^i = \sigma + \sum_{i=0}^n i A_i x_i^{i-1} \Delta x_1$$

valor que sustituimos en (4.34):

$$dx_1 = \frac{1}{\sum_{i=0}^n i A_i x_i^{i-1}} \left[\Lambda + \Delta n + \sigma + \sum_{i=0}^n i A_i x_i^{i-1} \Delta x_1 \right] \quad (4.35)$$

donde el valor de todos los símbolos ya ha sido definido.

Aplicando la ecuación (4.35), se puede calcular el error cometido en la determinación de las fracciones molares.

4.2.2.- Temperatura

En el calibrado del termopar esta el error máximo en la medida de la temperatura, tiene un valor de 0,02 °C.

El equipo de medida de temperatura, potenciómetro-galvanómetro, detecta oscilaciones de 0,5 μ V lo que equivale a una apreciación de la variación de la temperatura de $\pm 0,01$ °C.

Durante el tiempo de medida de los sistemas, una vez alcanzado el equilibrio, nunca se han observado oscilaciones, en el galvanómetro, superiores a 1 μ V, por lo que los errores en la temperatura fueron siempre inferiores a 0,02 °C.

4.2.3.- Presión

Las posibles fuentes de errores son:

a) Error en la lectura del catetómetro, en nuestro caso es $\leq 0,007$ kPa. Como la medida se realiza por diferencias de alturas en las dos ramas del manómetro, el error cometido será:

$$\leq 0,01 \text{ kPa}$$

b) Error derivado de la apreciación de $\pm 0,1$ °C en el termómetro del manómetro:

$$\leq 0,0001 \text{ kPa}$$

c) Error debido a la presión ejercida por la columna de aire entre la línea de condensación del vapor y la rama inferior del manómetro:

$$\leq 0,004 \text{ kPa}$$

d) Error debido a la fijación de la temperatura de equilibrio $\pm 0,02$ °C. El valor de dicho error dependerá de la naturaleza de la sustancia y en el caso de los sistemas, de los componentes y de su fracción molar.

Suponiendo que el sistema se comporta como una mezcla ideal, se debe cumplir:

$$p = x_1 p_1^0 + x_2 p_2^0 \quad (4.36)$$

El error cometido en p_1^0 y p_2^0 se ha calculado diferenciando las ecuaciones correspondientes.

Teniendo en cuenta la ecuación (4.36), el error cometido en la presión de equilibrio será:

$$\Delta p = \Delta x_1 p_1^0 + x_1 \Delta p_1^0 + \Delta x_2 p_2^0 + x_2 \Delta p_2^0 \quad (4.37)$$

Con todo esto, queda un error medio en la presión de vapor en el equilibrio, debido a la fijación de la temperatura de $\Delta p = \pm 0,01$ kPa.

Teniendo en cuenta los cuatro efectos fundamentales, mencionados hasta ahora, se puede decir que el error total en la medida de la presión para todos los sistemas es aproximadamente igual a 0,1 kPa.

4.2.4.- Volumen molar

Los volúmenes molares se han calculado a partir de las ecuaciones mencionadas en el párrafo 3.2. Las densidades ó volúmenes específicos de las medidas experimentales de las que se dedujeron dichas ecuaciones, vienen afectadas con una precisión de $0,0001 \text{ g.cm}^{-3}$, por tanto el volumen molar tiene una precisión de $\leq 0,02 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

4.2.5.- Segundo coeficiente del virial

Puede considerarse que la precisión en conjunto de los coeficientes del virial es, aproximadamente, del orden de $\pm 50 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$.

4.2.6.- Potencial químico de exceso

Analizados ya los errores de la composición, temperatura, presión, volumen molar y coeficiente del virial, vamos a estudiar su influencia en los potenciales químicos de exceso.

La temperatura se puede suponer que sólo influye en los potenciales químicos de exceso a través de la presión, error que ya se ha calculado anteriormente.

Los potenciales químicos de exceso, μ^E , a temperatura constante, y desde el punto de vista de la teoría de errores, se pueden considerar como una función de las variables: presión total del sistema, presión de los componentes puros, p_i^0 ; componentes de la fases líquida y vapor, x e y ; coeficientes del virial, B_{ij} ; volúmenes molares de los

componentes puros, v_i^o y factor δ . Esto se puede expresar cómo:

$$\mu^E = \mu^E(p, p_i^o, x, y, B_{ij}, v_i^o, \delta) \quad (4.38)$$

El error ó variación en los potenciales químicos de exceso, $\Delta\mu^E$, debido a los errores en las variables dependientes, tiene el mismo valor que la diferencial total de dicha función, que expresado abreviadamente sería:

$$\Delta\mu^E = \sum \psi_j(z) \Delta z \quad (4.39)$$

donde:

$$\psi_j(z) = \left[\frac{\partial \mu^E}{\partial z} \right]_{j,k}$$

y z representa cualquiera de las variables de la función (4.38) y, por consiguiente, $\psi_j(z)$ la variación que experimenta el valor de μ^E , al modificarse una de las variables permaneciendo constantes las restantes.

Diferenciando las ecuaciones (4.28) y (4.29) y ordenando convenientemente cada término:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_i^E = & \left\{ \frac{RT}{p} - (v_i^o - B_{11}) + \delta_{12}(1 - y_1)^2 \right\} \Delta p - \\ & - \left\{ \frac{RT}{p_i^o} - (v_i^o - B_{11}) \right\} \Delta p_i^o - \frac{RT}{x_1} \Delta x_1 + \\ & + \left\{ \frac{RT}{y_1} - 2p\delta_{12}(1 - y_1) \right\} \Delta y_1 + (p_i^o - p) \Delta v_i^o - \\ & - (p_i^o - p) \Delta B_{11} + p(1 - y_1)^2 \Delta \delta_{12} + \\ & + R \ln \left(\frac{p y_1}{x_1 p_i^o} \right) \Delta T \end{aligned} \quad (4.40)$$

de forma análoga:

$$\begin{aligned}
 \Delta \mu_2^E = & \left[\frac{RT}{p} - (v_2^g - B_{22}) + \delta_{12} y^2 \right] \Delta p - \\
 & - \left[\frac{RT}{p_2^g} - (v_2^g - B_{22}) \right] \Delta p_2^g + \frac{RT}{1-x_1} \Delta x_1 \\
 & + \left[\frac{RT}{1-y_1} - 2p\delta_{12} y_1 \right] \Delta y_1 + (p_2^g - p) \Delta v_2^g - \\
 & - (p_2^g - p) \Delta B_{22} + p y_1^2 \Delta \delta_{12} + \\
 & + R \ln \left[\frac{p(1-y_1)}{(1-x_1)p_2^g} \right] \Delta T
 \end{aligned} \tag{4.42}$$

Cada coeficiente Δp , Δx_1 , ..., será precisamente la función $\psi(z)$ correspondiente, es decir $\psi(p)$, $\psi(x_1)$, ..., y estas funciones tendrán un valor numérico concreto.

El error debido al volumen molar, $(\Delta \mu^E) v^o$, es muy pequeño en comparación con los demás por lo que se le puede considerar despreciable.

En general para los sistemas medidos el error máximo de los potenciales químicos de exceso es menor del 1% excepto en los sistemas ideales en los que es superior.

4.3.- CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS

En todos los sistemas estudiados se han medido experimentalmente cuatro magnitudes temperatura, T , presión total, p , composición de la fase líquida, x , y composición de la fase de vapor, y .

Estas cuatro magnitudes están relacionadas por la ecuación

de Gibbs-Duhem, por lo que sólo se necesitan tres de las variables, pudiéndose determinar la cuarta y compararla con los resultados experimentales, de tal forma que si ambas coinciden se dice que las medidas son consistentes. En nuestro caso, aparte de la temperatura que es constante, el problema queda reducido a utilizar dos variables para calcular la tercera que es comparada con los resultados experimentales.

De las tres variables que se determinan, p , x , y , la que se conoce con menor precisión es la composición de la fase de vapor, y , por lo que es mejor utilizar p , x junto con la ecuación de Gibbs-Duhem para calcular la composición de la fase de vapor y las energías libres de Gibbs de exceso.

Para la realización de este cálculo hay dos métodos independientes que han sido discutidos por Marsh²⁸. Uno de ellos se basa en el cálculo del cociente dy/dp , integrando la ecuación correspondiente. El segundo procedimiento se basa en la suposición de una forma funcional para G^E . Para este último procedimiento se han propuesto diversas ecuaciones, como las ecuaciones de Margules de 2, 3 y 4 constantes ó la ecuación de van Laar. Barker²⁹ propuso una ecuación del tipo:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{j=1}^n C_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (4.43)$$

y Díaz Peña³⁰ otra del tipo:

$$G^E = x_1 x_2 / \sum_{j=1}^n B_j (x_1 - x_2)^{j-1} \quad (4.44)$$

que en ciertos casos conduce a mejores resultados que la propuesta por Barker, especialmente con sustancias altamente polares como son los alcoholes.

Recientemente Marsh ha propuesto una ecuación del tipo:

$$G^E / RT x_1 x_2 = \frac{\sum_{j=1}^m A_j (x_1 - x_2)^{j-1}}{\sum_{k=1}^n B_k (x_1 - x_2)^{k-1}} \quad (4.45)$$

con $B_1 = 1$, que no es más que un aproximante de Padé³¹. Esta ecuación es más general que las anteriores, pudiéndose obtener estas como casos particulares de ella.

El principio en el que se basan los aproximantes de Padé es muy simple. Dada una serie de potencias:

$$\sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k \quad (4.46)$$

Padé buscó la mejor aproximación a la suma, definiendo una fracción racional:

$$[m/n] = P_m(x) / Q_n(x) \quad (4.47)$$

que se conoce, actualmente, como aproximante de Padé $[m/n]$, donde $P_m(x)$ y $Q_n(x)$ son polinómios de grado m y n respectivamente. Puesto que se puede multiplicar el numerador y el denominador de (4.47) sin que $[m/n]$ varíe, se suele utilizar la condición de normalización:

$$Q_n(0) = 1 \quad (4.48)$$

con lo que:

$$P_m(x) = \sum_{k=0}^m a_k x^k \quad (4.49)$$

$$Q_n(x) = 1 + \sum_{k=1}^n b_k x^k \quad (4.50)$$

Estos dos últimos polinómios se determinan por la identidad:

$$Q_n(x) \sum_{k=0}^{\infty} c_k x^k - P_m(x) = x^{m+n+1} \sum_{k=0}^{\infty} \gamma_k x^k \quad (4.51)$$

que conduce a $m+n+1$ ecuaciones lineales de las que se pueden determinar las $m+n+1$ incógnitas a_k y b_k ($b_0=1$). Los resultados obtenidos por Padé fueron:

$$AP_m(x) = \begin{pmatrix} c_{m-n+1} & c_{m-n+2} & \dots & c_{m+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_m & c_{m+1} & \dots & c_{m+n} \\ \sum_{j=0}^m c_{j-n} x^j & \sum_{j=0}^m c_{j-n+1} x^j & \dots & \sum_{j=0}^m c_j x^j \end{pmatrix} \quad (4.52)$$

$$AQ_n(x) = \begin{pmatrix} c_{m-n+1} & c_{m-n+2} & \dots & c_{m+1} \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ c_m & c_{m+1} & \dots & c_{m+n} \\ x^n & x^{n-1} & \dots & 1 \end{pmatrix} \quad (4.53)$$

En las formulas anteriores es necesario hacer $c_j = 0$ cuando j es negativo, siendo A el menor complementario que se obtiene por eliminación de la última fila y de la última columna.

La aproximación racional de Padé se emplea ampliamente en operaciones con calculadoras, ya que, en general, es más eficaz que las aproximaciones mediante polinómios debido a que el número de operaciones necesario se reduce casi a la mitad. Estas aproximaciones son de especial interés en el caso de que $m = n$, ya que en este caso los coeficientes γ_k del segundo miembro de la ecuación (4.51) decrece con tanta rapidez que el primer término $\gamma_0 x^{2n+1}$, dividido por $Q_n(x)$, constituye un valor aproximado excelente al error absoluto que se comete.

si se utiliza $P_m(x)/Q_n(x)$ en lugar de la serie dada por la ecuación (4.46). Para $|x| < 1$, $Q_n(x)$ difiere muy poco de la unidad, ya que los coeficientes b_k disminuyen muy rápidamente, por lo tanto es suficiente calcular γ_0 , es decir:

$$\gamma_0 = \Delta_n / \delta_n \quad (4.54)$$

con:

$$\Delta_n = \begin{pmatrix} c_1 & c_2 & \dots & c_{n+1} \\ c_2 & c_3 & \dots & c_{n+2} \\ \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ c_{n+1} & c_{n+2} & \dots & c_{2n+1} \end{pmatrix} \quad (4.55)$$

siendo δ_n el menor complementario obtenido por eliminación de la última fila y la última columna.

Es posible, por tanto, dados los coeficientes c_k de la serie de Taylor calcular los coeficientes a_k y b_k de las series del aproximante de Padé y viceversa^{32, 33, 34}.

Se suele definir como Tabla de Padé a la distribución:

| | | | | | |
|-------|-------|-------|-------|-------|------|
| [0/0] | [0/1] | [0/2] | [0/3] | [0/4] | |
| [1/0] | [1/1] | [1/2] | [1/3] | [1/4] | |
| [2/0] | [2/1] | [2/2] | [2/3] | [2/4] | |
| [3/0] | [3/1] | [3/2] | [3/3] | [3/4] | |
| [4/0] | [4/1] | [4/2] | [4/3] | [4/4] | |
| ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | ⋮ | |

La ecuación de Margules de dos constantes es el aproximante de Padé [1/0], la de cuatro constantes es el aproximante [3/0]. La

ecuación de van Laar es el [0/1]. La primera ecuación de Margules modificada es el aproximante [2/1] y la segunda modificada es el [2/2]. La ecuación de Redlich-Kister es un aproximante [m/0], mientras que la utilizada por Diaz Peña³⁰ es un aproximante [0/n].

4.3.1.- Fundamento del método

Se han propuesto diversos métodos en la literatura para obtener las constantes de la ecuación dada, $G^E = f(x)$, a partir de medidas del equilibrio líquido-vapor, todas ellas basadas en el método de mínimos cuadrados, según el cual los parámetros de una función se determinan minimizando la suma de los cuadrados de las desviaciones de los valores experimentales y calculados.

No existe un criterio uniforme sobre cual ha de ser la suma de los cuadrados de las desviaciones, que de ahora en adelante se abreviará por SCD, que se ha de minimizar, Barker²⁹, Marsh²⁸ y Höpfner³⁵, utilizan el valor absoluto de p , es decir:

$$\sum_i [p_i(\text{exp}) - p_i(\text{cal})]^2 = \sum \Delta p_i^2 = \text{mínima} \quad (4.56)$$

mientras que Prausnitz³⁶ y Bruin³⁷ minimizan su SCD relativa. Marina³⁸ y Deak³⁹ minimizan la SCD de los coeficientes de actividad. Ma et al⁴⁰ y Renon⁴¹ utilizan el criterio:

$$\sum_i (\Delta y_{1i}^2 + \Delta y_{2i}^2) = \text{mínima} \quad (4.57)$$

Wichterle⁴², Mertl⁴³, van Ness⁴⁴ y Hála⁴⁵ utilizan $\ln \gamma_1 / \gamma_2$ para el cálculo de las SCD, Nagahama⁴⁶ usa G^E , mientras que van Ness⁴⁴ utiliza G^E/RT .

El criterio seguido en la presente memoria será el de minimizar:

$$\sum_i [\Delta p_i^2 + (G^E/RT)^2] = \text{minima} \quad (4.58)$$

La energía libre de Gibbs de exceso, G^E , y los potenciales químicos de exceso, μ_i^E vienen dados por las ecuaciones (4.30), (4.28) y (4.29) respectivamente. Las presiones parciales vienen dadas por las expresiones:

$$p_1 = y_1 p = x_1 p_1^0 \exp(\mu_1^E/RT - Q_1) \quad (4.59)$$

$$p_2 = y_2 p = x_2 p_2^0 \exp(\mu_2^E/RT - Q_2) \quad (4.60)$$

donde:

$$Q_1 = -[(v_1^0 - B_{11})(p - p_1^0) - p\delta_{12}y_1^2]/RT \quad (4.61)$$

$$Q_2 = -[(v_2^0 - B_{22})(p - p_2^0) - p\delta_{12}y_2^2]/RT \quad (4.62)$$

La relación entre los coeficientes de actividad, γ_i , y la G^{E15} , viene dada por la expresión:

$$\ln \gamma_1 = g + x_2 \frac{dg}{dx_1} \quad (4.63)$$

$$\ln \gamma_2 = g - x_1 \frac{dg}{dx_2} \quad (4.64)$$

donde $g = G^E/RT$.

Si se admite que g se puede representar por un aproximante de Padé, es decir:

$$g = \frac{G^E}{RT} = x_1 x_2 \frac{A}{B} = \frac{1-z^2}{4} \cdot \frac{A}{B} \quad (4.65)$$

donde:

$$A = \sum_{j=1}^M A_j z^{j-1} \quad (4.66)$$

y

$$B = 1 + \sum_{k=2}^N B_k z^{k-1} \quad (4.67)$$

siendo:

$$z = x_1 - x_2 = 1 - 2x_2 = 2x_1 - 1 \quad (4.68)$$

con lo que G^E viene representada por un aproximante de Padé $[M-1/N-1]$.

Si definimos:

$$A' = dA/dz = \sum_{j=1}^M (j-1)A_j z^{j-2} \quad (4.69)$$

$$B' = dB/dz = \sum_{k=1}^N (k-1)B_k z^{k-2} \quad (4.70)$$

entonces a partir de (4.63), (4.64) y (4.65) se obtiene:

$$\ln \gamma_1 = \frac{E}{RT} = (1-z)^2 \{AB + (1+z)(A'B - AB')\} / 4B^2 \quad (4.71)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{E}{RT} = (1+z)^2 \{AB - (1-z)(A'B - AB')\} / 4B^2 \quad (4.72)$$

El método de cálculo se basa en las ecuaciones anteriores y utiliza una técnica de corrección lineal basada en un ajuste por mini-

mos cuadrados⁴⁶.

Si se conociera el valor de los parámetros A_j y B_k , se podría calcular la presión total $p = p_1 + p_2$, mediante las ecuaciones (4.59), (4.60), (4.71) y (4.72), así como la g , con la ecuación (4.65), y se podrían hallar las desviaciones verdaderas, r_i , entre los valores calculados $p_i(x_i, A_j, B_k)$ y los experimentales $p_i(\text{exp})$, ó también se podría hallar $g_i(x_i, A_j, B_k) - g_i(\text{exp})$:

$$r_{p_i} = p_i(x_i, A_j, B_k) - p_i(\text{exp}) \quad (4.73)$$

$$r_{g_i} = g_i(x_i, A_j, B_k) - g_i(\text{exp}) \quad (4.74)$$

Sin embargo no se conocen ni las A_j ni las B_k . Si de alguna manera fuese posible obtener unos valores aproximados A_j^0 y B_k^0 , bien a partir de consideraciones teóricas ó de medidas experimentales, sería posible definir unas desviaciones calculadas, R_i , por:

$$R_{p_i} = p_i(x_i, A_j^0, B_k^0) - p_i(\text{exp}) \quad (4.75)$$

$$R_{g_i} = g_i(x_i, A_j^0, B_k^0) - g_i(\text{exp}) \quad (4.76)$$

El problema consiste en mejorar los valores de A_j^0 y B_k^0 , haciendo uso del par de valores experimentales (x, p) . Si los valores de los parámetros A_j^0 y B_k^0 , no se desvían demasiado de los verdaderos valores, basta con un desarrollo lineal de Taylor de las funciones $p_i(x, A_j, B_k)$ y $g_i(x, A_j, B_k)$ alrededor de A_j^0 y B_k^0 , lo que conduce a:

$$p_i(x_i, A_j, B_k) = p_i(x_i, A_j^0, B_k^0) + \sum_j \frac{\partial p_i}{\partial A_j} \delta A_j + \sum_k \frac{\partial p_i}{\partial B_k} \delta B_k \quad (4.77)$$

$$g_i(x_i, A_i, B_i) = g_i(x_i, A_i^0, B_i^0) + \sum_j \frac{\partial g_i}{\partial A_j} \delta A_j + \sum_k \frac{\partial g_i}{\partial B_k} \delta B_k \quad (4.78)$$

donde:

$$\delta A_j = A_j - A_j^0 \quad (4.79)$$

$$\delta B_k = B_k - B_k^0 \quad (4.80)$$

Llamemos, para abreviar:

$$\alpha_{ij} = \partial p_i / \partial A_j \quad (4.81)$$

$$\beta_{ik} = \partial p_i / \partial B_k \quad (4.82)$$

$$\gamma_{ij} = \partial g_i / \partial A_j \quad (4.83)$$

$$\eta_{ik} = \partial g_i / \partial B_k \quad (4.84)$$

El subíndice i se refiere al número de datos y los j y k a los coeficientes A y B del aproximante de Padé, respectivamente; varían entre $1 \leq i \leq n$, $1 \leq j \leq M$ y $1 \leq k \leq N$, donde n es el número de puntos experimentales. Las expresiones anteriores se pueden expresar en función de las sumas A y B y de sus derivadas A' y B' , obteniéndose:

$$\alpha_j = \partial p / \partial A_j = p_1(1-z)^2 \{ z^{j-1} B + (1+z) [B(j-1)z^{j-2} - B'z^{j-1}] \} / 4B^2 + p_2(1+z)^2 \{ z^{j-1} B - (1-z) [B(j-1)z^{j-2} - B'z^{j-1}] \} / 4B^2 \quad (4.85)$$

$$\beta_k = \partial p / \partial B_k = p_1(1-z)^2 \{ -Az^{k-1} + (1+z) [-A'z^{k-1} - A(k-1)z^{k-2} + 2AB'z^{k-1}/B] \} / 4B^2 + p_2(1+z)^2 \{ -Az^{k-1} - (1-z) [-A'z^{k-1} - A(k-1)z^{k-2} + 2AB'z^{k-1}/B] \} / 4B^2 \quad (4.86)$$

$$\gamma_j = (1-z^2)A'B/4B^2 \quad (4.87)$$

$$\eta_k = -(1-z^2)AB'/4B^2 \quad (4.88)$$

La suma de los cuadrados de las desviaciones vienen dadas, respectivamente por:

$$Q_p = \sum_i r_{p_i}^2 = \sum_i (R_{p_i} + \sum_j \alpha_{ij} \delta A_j + \sum_k \beta_{ik} \delta B_k)^2 \quad (4.89)$$

$$Q_g = \sum_i r_{g_i}^2 = \sum_i (R_{g_i} + \sum_j \gamma_{ij} \delta A_j + \sum_k \eta_{ik} \delta B_k)^2 \quad (4.90)$$

La función a minimizar es:

$$Q = Q_p + Q_g \quad (4.91)$$

sujeta a las condiciones:

$$\partial Q / \partial (\delta A_m) = 0 \quad (4.92)$$

$$\partial Q / \partial (\delta B_n) = 0 \quad (4.93)$$

que conduce a las ecuaciones:

$$\sum_{ij} (\alpha_{ij} \alpha_{im} + \gamma_{ij} \gamma_{im}) \delta A_j + \sum_{ik} (\beta_{ik} \alpha_{im} + \eta_{ik} \gamma_{im}) \delta B_k = - \sum_i (R_{p_i} \alpha_{im} + R_{g_i} \gamma_{im}) \quad (4.94)$$

$$\sum_{ij} (\alpha_{ij} \beta_{in} + \gamma_{ij} \eta_{in}) \delta A_j + \sum_{ik} (\beta_{ik} \beta_{in} + \eta_{ik} \eta_{in}) \delta B_k = - \sum_i (R_{p_i} \beta_{in} + R_{g_i} \eta_{in})$$

ó en forma matricial:

$$C \cdot \delta D = S \quad (4.95)$$

los elementos de la matriz C valen:

| | | columna | |
|------|---|--|--|
| | | 1 2 M | M+1 M+N-1 |
| Fila | j | $C_{ij} = \sum_j (\alpha_{ij} \alpha_{im} + \gamma_{ij} \gamma_{im})$ para $\begin{cases} j < m \\ k < m \end{cases}$ | $C_{ij} = \sum_{ik} (\beta_{ik} \alpha_{im} + \eta_{ik} \gamma_{im})$ para $\begin{cases} j < m \\ k > m \end{cases}$ |
| | k | $C_{ij} = \sum_{ij} (\alpha_{ij} \beta_{in} + \gamma_{ij} \eta_{in})$ para $\begin{cases} j > m \\ k < m \end{cases}$ | $C_{ij} = \sum_{ik} (\beta_{ik} \beta_{in} + \eta_{ik} \eta_{in})$ para $\begin{cases} j > m \\ k > m \end{cases}$ |

$\underbrace{\hspace{10em}}_{k < m} \qquad \underbrace{\hspace{10em}}_{k > m}$

(4.96)

mientras que los de las S:

$$-S_j = \sum_i (R_{p_i} \alpha_{im} + R_{g_i} \gamma_{im}) \quad \text{para } j < m \quad (4.97)$$

$$-S_j = \sum_i (R_{p_i} \beta_{in} + R_{g_i} \eta_{in}) \quad \text{para } j > m$$

y los de la δD :

$$\delta d_j = \delta A_j \quad \text{para } j < m \quad (4.98)$$

$$\delta d_j = \delta B_{1-m+j} \quad \text{para } j > m$$

La solución de este sistema de ecuaciones ($\delta A_1^0, \delta A_2^0, \dots, \delta A_m^0, \delta B_2^0, \dots, \delta B_n^0$) es una primera aproximación al cambio de las A_j^0 y B_k^0 necesario para obtener los parámetros A_j y B_k . Se fija un límite de error ϵ para las δd_j y si alguna de ellas es $|\delta d_j| > \epsilon$ se sustituye d_j^0 por $d_j^0 + \delta d_j$ y se repite el proceso de nuevo, con los nuevos parámetros mejorados hasta que todos los δd_j sean menores que ϵ . En general si los valores iniciales de las distintas A_j^0 y B_k^0 no difieren mucho de los verdaderos, el proceso converge rápidamente.

Para calcular la primera aproximación, se supone que la disolución se comporta como una disolución regular, en cuyo caso:

$$\begin{aligned} A_2 &= A_3 = \dots A_m = 0 \\ B_2 &= B_3 = \dots B_n = 0 \\ B_1 &= 1 \\ A_1 &= 4 \ln [2\bar{p} / (p_1^0 + p_2^0)] \end{aligned} \quad (4.99)$$

La última expresión se obtiene despreciando correcciones de no idealidad en la fase de vapor. \bar{p} es la presión para $x = 0,5$ que se puede calcular por interpolación de los datos experimentales. Con este valor de las A_j y B_k se calcula $\ln \gamma_1$ mediante (4.71) y con él se calcula un primer valor de y_1 mediante la expresión:

$$\ln y_1 = \ln \gamma_1 + \ln \frac{p_1^0 x_1}{p} - \frac{(v_1^0 - B_{11})(p_1^0 - p)}{RT} \quad (4.100)$$

en la que se ha omitido el término $p(1 - y_1)^2 \delta_{12} / RT$. Mediante un método iterativo de Newton-Raphson, e introduciendo a partir de la segunda iteración el término $p(1 - y_1)^2 \delta_{12} / RT$, se calcula el nuevo valor de y_1 . El proceso se repite hasta que la diferencia entre dos valores sucesivos

vos de y sea menor que $5 \cdot 10^{-5}$. Análogamente se calcula y_2 . Estos valores de y_1 e y_2 se utilizan para calcular p_1 y p_2 mediante las ecuaciones (4.59) y (4.60) y para calcular las α_j y β_k por las ecuaciones (4.85) y (4.86). De esta manera se obtienen los elementos de la matriz (4.96) y (4.97). Por inversión de la matriz cuadrada se obtienen los distintos δd_j . El proceso se repite con la nueva serie de parámetros obtenidos por suma de los distintos δd_j a los parámetros primitivos.

4.3.2.- Resultados

En las Tablas 4.1 a 4.12 se dan los resultados obtenidos para cada uno de los sistemas. En ellas se dan para cada uno de los aproximantes los valores de los A_j y B_k junto con las correspondientes desviaciones standard de la composición del vapor $\sigma(y)$, de la presión $\sigma(p)$, en kPa, y de la energía libre de Gibbs de exceso $\sigma(G^E)$, en J/mol. La desviación standard se ha estimado segun la expresión:

$$\sigma = \frac{\sum [x_i(\text{exp}) - x_i(\text{cal})]^2}{n - (M+N-1)} \quad (4.101)$$

donde cada uno de los símbolos ya ha sido definido previamente.

De la Tabla de Padé, ya definida, solo se dan aquellos aproximantes que ajustaban los datos experimentales, el resto se comprobó que no ajustaban dichos valores, dandose cada A como A.R.T.

De todos ellos, se ha elegido para cada sistema el aproximante de grado (3/0) para compararlo con los datos experimentales, ya que es el que teniendo menor grado, presentaba una menor desviación standard. Los valores obtenidos para cada sistema se dan en el siguiente Capítulo.

TABLA 4.1
TABLA DE PADE

BENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| | | | |
|---|---|---|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 1015,81$ | $\sigma(y) = 0,0022$ $\sigma(p) = 0,171$ $\sigma(G^E) = 6,35$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 1013,55$ $A_1 = 91,78$ | $\sigma(y) = 0,0011$ $\sigma(p) = 0,035$ $\sigma(G^E) = 1,37$ | $A_0 = 1012,74$ $B_1 = 1$ $B_2 = -9,16 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,030$ $\sigma(G^E) = 1,21$ |
| (2/0) | | (0/2) | |
| $A_0 = 1010,60$ $A_1 = 90,24$ $A_2 = 32,35$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,023$ $\sigma(G^E) = 1,06$ | $A_0 = 1010,26$ $B_0 = 1$ $B_1 = -8,83 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -2,74 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0013$ $\sigma(p) = 0,022$ $\sigma(G^E) = 1,03$ |
| (3/0) | | (0/3) | |
| $A_0 = 1010,86$ $A_1 = 81,67$ $A_2 = 29,53$ $A_3 = 31,27$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,019$ $\sigma(G^E) = 0,87$ | $A_0 = 1010,79$ $B_0 = 1$ $B_1 = -7,86 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -2,19 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = -3,57 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,020$ $\sigma(G^E) = 0,87$ |
| (4/0) | | (0/4) | |
| $A_0 = 1009,94$ $A_1 = 80,98$ $A_2 = 53,07$ $A_3 = 35,18$ $A_4 = -50,35$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,019$ $\sigma(G^E) = 0,91$ | $A_0 = 1010,66$ $B_0 = 1$ $B_1 = -7,83 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -2,51 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = -3,68 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = 7,05 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,020$ $\sigma(G^E) = 0,88$ |
| (5/0) | | (0/5) | |
| $A_0 = 1009,77$ $A_1 = 85,59$ $A_2 = 56,55$ $A_3 = -6,87$ $A_4 = -58,75$ $A_5 = 64,19$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,017$ $\sigma(G^E) = 0,87$ | $A_0 = 1009,84$ $B_0 = 1$ $B_1 = -9,33 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -4,36 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = 1,03 \cdot 10^{-1}$ $B_4 = 5,01 \cdot 10^{-2}$ $B_5 = -2,17 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,021$ $\sigma(G^E) = 0,90$ |

TABLA 4.2

TABLA DE PADE

CLOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

| | | | |
|---|---|---|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 1307,85$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,014$ $\sigma(G^E) = 1,87$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 1308,77$ $A_1 = 3,99$ | $\sigma(y) = 0,0005$ $\sigma(p) = 0,013$ $\sigma(G^E) = 1,96$ | $A_0 = 1308,80$ $B_0 = 1$ $B_1 = -3,13 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0005$ $\sigma(p) = 0,013$ $\sigma(G^E) = 1,97$ |
| (2/0) | | (0/2) | |
| $A_0 = 1307,95$ $A_1 = 6,24$ $A_2 = 11,20$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,00$ | $A_0 = 1307,96$ $B_0 = 1$ $B_1 = -4,94 \cdot 10^{-3}$ $B_2 = -8,94 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,01$ |
| (3/0) | | (0/3) | |
| $A_0 = 1307,73$ $A_1 = 7,56$ $A_2 = 10,71$ $A_3 = -7,03$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,02$ | $A_0 = 1307,75$ $B_0 = 1$ $B_1 = -5,78 \cdot 10^{-3}$ $B_2 = -8,42 \cdot 10^{-3}$ $B_3 = 4,88 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,03$ |
| (4/0) | | (0/4) | |
| $A_0 = 1307,78$ $A_1 = 7,58$ $A_2 = 10,25$ $A_3 = -6,91$ $A_4 = 1,21$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,06$ | $A_0 = 1307,91$ $B_0 = 1$ $B_1 = -5,82 \cdot 10^{-3}$ $B_2 = -7,38 \cdot 10^{-3}$ $B_3 = 4,55 \cdot 10^{-3}$ $B_4 = -2,70 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,06$ |
| (5/0) | | (0/5) | |
| $A_0 = 1307,74$ $A_1 = 6,45$ $A_2 = 9,68$ $A_3 = 0,64$ $A_4 = 1,13$ $A_5 = -12,12$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,08$ | $A_0 = 1307,81$ $B_0 = 1$ $B_1 = -5,16 \cdot 10^{-3}$ $B_2 = -7,25 \cdot 10^{-3}$ $B_3 = 6,20 \cdot 10^{-3}$ $B_4 = -1,80 \cdot 10^{-3}$ $B_5 = 6,91 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,012$ $\sigma(G^E) = 2,08$ |

TABLA 4.3

TABLA DE PADE

FLUOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

| | | | |
|---|---|---|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 1382,79$ | $\sigma(y) = 0,0031$ $\sigma(p) = 0,184$ $\sigma(G^E) = 6,95$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 1376,79$ $A_1 = 103,93$ | $\sigma(y) = 0,0014$ $\sigma(p) = 0,034$ $\sigma(G^E) = 1,98$ | $A_0 = 1376,16$ $B_0 = 1$ $B_1 = -7,55 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0014$ $\sigma(p) = 0,033$ $\sigma(G^E) = 1,84$ |
| (2/0) | | (0/2) | |
| $A_0 = 1376,06$ $A_1 = 102,94$ $A_2 = 9,67$ | $\sigma(y) = 0,0014$ $\sigma(p) = 0,034$ $\sigma(G^E) = 1,80$ | $A_0 = 1375,96$ $B_0 = 1$ $B_1 = -7,52 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -1,91 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0014$ $\sigma(p) = 0,034$ $\sigma(G^E) = 1,83$ |
| (3/0) | | (0/3) | |
| $A_0 = 1376,99$ $A_1 = 118,76$ $A_2 = 21,31$ $A_3 = -79,53$ | $\sigma(y) = 0,0010$ $\sigma(p) = 0,015$ $\sigma(G^E) = 0,73$ | $A_0 = 1376,47$ $B_0 = 1$ $B_1 = -8,54 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -1,21 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = 5,24 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0011$ $\sigma(p) = 0,015$ $\sigma(G^E) = 0,75$ |
| (4/0) | | (0/4) | |
| $A_0 = 1376,55$ $A_1 = 119,31$ $A_2 = 28,04$ $A_3 = -76,32$ $A_4 = -19,10$ | $\sigma(y) = 0,0011$ $\sigma(p) = 0,015$ $\sigma(G^E) = 0,78$ | $A_0 = 1376,79$ $B_0 = 1$ $B_1 = -8,52 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -8,62 \cdot 10^{-3}$ $B_3 = 5,48 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = -1,00 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0011$ $\sigma(p) = 0,015$ $\sigma(G^E) = 0,76$ |
| (5/0) | | (5/0) | |
| $A_0 = 1376,96$ $A_1 = 110,84$ $A_2 = 28,58$ $A_3 = -21,41$ $A_4 = 6,93$ $A_5 = -104,29$ | $\sigma(y) = 0,0011$ $\sigma(p) = 0,013$ $\sigma(G^E) = 0,80$ | $A_0 = 1376,95$ $B_0 = 1$ $B_1 = -8,31 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -8,83 \cdot 10^{-3}$ $B_3 = 4,11 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = -1,65 \cdot 10^{-2}$ $B_5 = 2,70 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0011$ $\sigma(p) = 0,014$ $\sigma(G^E) = 0,73$ |

TABLA 4.4
TABLA DE PADE

TIOFENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

| | |
|--|---|
| (0/0) | (1/1) |
| $A_0 = 1469,64$ $\sigma(y) = 0,0057$ $\sigma(p) = 0,382$ $\sigma(G^E) = 17,70$ | $A_0 = 1466,61$ $A_1 = 1233,60$ $B_0 = 1$ $B_1 = 7,18 \cdot 10^{-1}$ $\sigma(y) = 0,0016$ $\sigma(p) = 0,070$ $\sigma(G^E) = 3,61$ |
| (1/0) | (0/1) |
| $A_0 = 1458,61$ $A_1 = 196,47$ $\sigma(y) = 0,0019$ $\sigma(p) = 0,099$ $\sigma(G^E) = 4,73$ | $A_0 = 1452,82$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,29 \cdot 10^{-1}$ $\sigma(y) = 0,0023$ $\sigma(p) = 0,119$ $\sigma(G^E) = 5,73$ |
| (2/0) | (0/2) |
| $A_0 = 1466,55$ $A_1 = 204,03$ $A_2 = -92,12$ $\sigma(y) = 0,0010$ $\sigma(p) = 0,058$ $\sigma(G^E) = 2,27$ | $A_0 = 1465,89$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,43 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = 7,32 \cdot 10^{-2}$ $\sigma(y) = 0,0014$ $\sigma(p) = 0,066$ $\sigma(G^E) = 2,85$ |
| (3/0) | (0/3) |
| $A_0 = 1465,55$ $A_1 = 189,95$ $A_2 = -98,50$ $A_3 = 67,51$ $\sigma(y) = 0,0005$ $\sigma(p) = 0,049$ $\sigma(G^E) = 1,83$ | $A_0 = 1465,55$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,26 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = 8,73 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = -7,47 \cdot 10^{-2}$ $\sigma(y) = 0,0005$ $\sigma(p) = 0,054$ $\sigma(G^E) = 2,14$ |
| (4/0) | (0/4) |
| $A_0 = 1461,64$ $A_1 = 194,75$ $A_2 = -36,03$ $A_3 = 85,25$ $A_4 = -164,91$ $\sigma(y) = 0,0009$ $\sigma(p) = 0,040$ $\sigma(G^E) = 1,80$ | $A_0 = 1462,38$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,26 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = 5,14 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = -9,74 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = 9,65 \cdot 10^{-2}$ $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,038$ $\sigma(G^E) = 1,50$ |
| (5/0) | (0/5) |
| $A_0 = 1462,49$ $A_1 = 168,95$ $A_2 = -30,63$ $A_3 = 255,82$ $A_4 = -109,42$ $A_5 = -305,42$ $\sigma(y) = 0,0010$ $\sigma(p) = 0,032$ $\sigma(G^E) = 1,54$ | $A_0 = 1462,57$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,23 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = 5,23 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = -1,19 \cdot 10^{-1}$ $B_4 = 8,59 \cdot 10^{-2}$ $B_5 = 4,12 \cdot 10^{-2}$ $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,036$ $\sigma(G^E) = 1,42$ |

TABLA 4.5

TABLA DE PADE

CLOROBENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| | | | |
|---|---|---|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 1301,49$ | $\sigma(y) = 0,0028$ $\sigma(p) = 0,190$ $\sigma(G^E) = 5,70$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 1292,86$ $A_1 = -34,91$ | $\sigma(y) = 0,0035$ $\sigma(p) = 0,177$ $\sigma(G^E) = 7,72$ | $A_0 = 1292,25$ $B_0 = 1$ $B_1 = 2,86 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0035$ $\sigma(p) = 0,176$ $\sigma(G^E) = 7,83$ |
| (2/0) | | (0/2) | |
| $A_0 = 1289,87$ $A_1 = -18,77$ $A_2 = 110,31$ | $\sigma(y) = 0,0017$ $\sigma(p) = 0,111$ $\sigma(G^E) = 3,94$ | $A_0 = 1290,82$ $B_0 = 1$ $B_1 = 1,18 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -8,21 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0016$ $\sigma(p) = 0,113$ $\sigma(G^E) = 3,76$ |
| (3/0) | | (0/3) | |
| $A_0 = 1295,89$ $A_1 = -45,81$ $A_2 = 126,00$ $A_3 = 151,66$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,017$ $\sigma(G^E) = 1,39$ | $A_0 = 1297,67$ $B_0 = 1$ $B_1 = 3,22 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -9,59 \cdot 10^{-1}$ $B_3 = -1,14 \cdot 10^{-1}$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,021$ $\sigma(G^E) = 1,66$ |
| (4/0) | | (0/4) | |
| $A_0 = 1296,22$ $A_1 = -45,40$ $A_2 = 123,09$ $A_3 = 151,95$ $A_4 = 7,53$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,017$ $\sigma(G^E) = 1,43$ | $A_0 = 1297,76$ $B_0 = 1$ $B_1 = 3,21 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -9,54 \cdot 10^{-1}$ $B_3 = -1,14 \cdot 10^{-1}$ $B_4 = -1,26 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,022$ $\sigma(G^E) = 1,71$ |
| (5/0) | | (0/5) | |
| $A_0 = 1295,13$ $A_1 = -50,83$ $A_2 = 120,26$ $A_3 = 186,78$ $A_4 = 7,11$ $A_5 = -60,31$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,014$ $\sigma(G^E) = 1,45$ | $A_0 = 1296,28$ $B_0 = 1$ $B_1 = 3,67 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -9,31 \cdot 10^{-1}$ $B_3 = -1,40 \cdot 10^{-1}$ $B_4 = -7,40 \cdot 10^{-4}$ $B_5 = 4,46 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,015$ $\sigma(G^E) = 1,44$ |

TABLA 4.6

TABLA DE PADE

FLUOROBENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| | | | |
|--|---|---|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 1475,44$ | $\sigma(y) = 0,0008$ $\sigma(p) = 0,050$ $\sigma(G^E) = 1,56$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 1476,09$ $A_1 = 7,58$ | $\sigma(y) = 0,0008$ $\sigma(p) = 0,048$ $\sigma(G^E) = 1,52$ | $A_0 = 1476,10$ $B_0 = 1$ $B_1 = -5,24 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0008$ $\sigma(p) = 0,046$ $\sigma(G^E) = 1,52$ |
| (2/0) | | (0/2) | |
| $A_0 = 1472,29$ $A_1 = 11,65$ $A_2 = 43,37$ | $\sigma(y) = 0,0005$ $\sigma(p) = 0,025$ $\sigma(G^E) = 0,74$ | $A_0 = 1472,29$ $B_0 = 1$ $B_1 = -7,90 \cdot 10^{-3}$ $B_2 = -2,93 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0005$ $\sigma(p) = 0,025$ $\sigma(G^E) = 0,74$ |
| (3/0) | | (0/3) | |
| $A_0 = 1471,87$ $A_1 = -1,15$ $A_2 = 45,41$ $A_3 = 44,89$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,017$ $\sigma(G^E) = 0,59$ | $A_0 = 1471,86$ $B_0 = 1$ $B_1 = 9,70 \cdot 10^{-4}$ $B_2 = -3,07 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = -3,08 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,016$ $\sigma(G^E) = 0,61$ |
| (4/0) | | (0/4) | |
| $A_0 = 1471,71$ $A_1 = -1,23$ $A_2 = 49,77$ $A_3 = 45,30$ $A_4 = -9,57$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,017$ $\sigma(G^E) = 0,59$ | $A_0 = 1471,77$ $B_0 = 1$ $B_1 = 1,02 \cdot 10^{-3}$ $B_2 = -3,22 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = -3,10 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = 3,28 \cdot 10^{-3}$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,017$ $\sigma(G^E) = 0,62$ |
| (5/0) | | (0/5) | |
| $A_0 = 1471,73$ $A_1 = 5,02$ $A_2 = 52,79$ $A_3 = -7,35$ $A_4 = -18,92$ $A_5 = 80,35$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,015$ $\sigma(G^E) = 0,60$ | $A_0 = 1471,81$ $B_0 = 1$ $B_1 = -4,59 \cdot 10^{-3}$ $B_2 = -3,45 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = 1,61 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = 1,02 \cdot 10^{-2}$ $B_5 = -7,26 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0006$ $\sigma(p) = 0,015$ $\sigma(G^E) = 0,68$ |

TABLA 4.7

TABLA DE PADE

TIOFENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| | | | |
|-------|--|-------|--|
| (0/0) | $A_0 = 1570,43$ $\sigma(y) = 0,0068$ $\sigma(p) = 0,501$ $\sigma(G^E) = 15,26$ | (1/1) | $A_0 = 1546,66$ $A_1 = -90,93$ $B_0 = 1$ $B_1 = -2,00 \cdot 10^{-1}$ $\sigma(y) = 0,0022$ $\sigma(p) = 0,098$ $\sigma(G^E) = 3,73$ |
| (1/0) | $A_0 = 1550,91$ $A_1 = 225,49$ $\sigma(y) = 0,0019$ $\sigma(p) = 0,091$ $\sigma(G^E) = 3,27$ | (0/1) | $A_0 = 1547,76$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,43 \cdot 10^{-1}$ $\sigma(y) = 0,0021$ $\sigma(p) = 0,092$ $\sigma(G^E) = 3,47$ |
| (2/0) | $A_0 = 1549,07$ $A_1 = 223,81$ $A_2 = 18,22$ $\sigma(y) = 0,0020$ $\sigma(p) = 0,091$ $\sigma(G^E) = 3,38$ | (0/2) | $A_0 = 1549,48$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,46 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = 1,27 \cdot 10^{-2}$ $\sigma(y) = 0,0020$ $\sigma(p) = 0,091$ $\sigma(G^E) = 3,37$ |
| (3/0) | $A_0 = 1545,33$ $A_1 = 278,10$ $A_2 = 32,81$ $A_3 = -206,66$ $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,031$ $\sigma(G^E) = 1,10$ | (0/3) | $A_0 = 1544,38$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,74 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = -7,25 \cdot 10^{-3}$ $B_3 = 1,19 \cdot 10^{-1}$ $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,037$ $\sigma(G^E) = 1,31$ |
| (4/0) | $A_0 = 1546,03$ $A_1 = 279,43$ $A_2 = 17,20$ $A_3 = -208,07$ $A_4 = 35,53$ $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,030$ $\sigma(G^E) = 1,09$ | (0/4) | $A_0 = 1547,15$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,81 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = -3,68 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = 1,31 \cdot 10^{-1}$ $B_4 = -1,02 \cdot 10^{-1}$ $\sigma(y) = 0,0008$ $\sigma(p) = 0,031$ $\sigma(G^E) = 1,45$ |
| (5/0) | $A_0 = 1545,95$ $A_1 = 280,76$ $A_2 = 18,42$ $A_3 = -219,46$ $A_4 = 34,65$ $A_5 = 18,26$ $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,030$ $\sigma(G^E) = 1,11$ | (0/5) | $A_0 = 1545,34$ $B_0 = 1$ $B_1 = -1,95 \cdot 10^{-1}$ $B_2 = 1,99 \cdot 10^{-2}$ $B_3 = 2,55 \cdot 10^{-1}$ $B_4 = -8,81 \cdot 10^{-2}$ $B_5 = -2,03 \cdot 10^{-1}$ $\sigma(y) = 0,0018$ $\sigma(p) = 0,039$ $\sigma(G^E) = 2,40$ |

TABLA DE PADE

CLOROBENCENO(1) + BENCENO(2)

| | | | |
|--|---|--|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 94,22$ | $\sigma(y) = 0,0013$ $\sigma(p) = 0,077$ $\sigma(G^E) = 5,79$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 98,59$ $A_1 = 10,24$ | $\sigma(y) = 0,0012$ $\sigma(p) = 0,077$ $\sigma(G^E) = 4,89$ | $A_0 = 102,66$ $B_0 = 1$ $B_1 = -2,05 \cdot 10^{-1}$ | $\sigma(y) = 0,0010$ $\sigma(p) = 0,075$ $\sigma(G^E) = 3,79$ |
| (2/0) | | | |
| $A_0 = 105,66$ $A_1 = 43,16$ $A_2 = 74,93$ | $\sigma(y) = 0,0001$ $\sigma(p) = 0,003$ $\sigma(G^E) = 0,89$ | | |
| (3/0) | | | |
| $A_0 = 105,25$ $A_1 = 43,23$ $A_2 = 73,18$ $A_3 = -4,49$ | $\sigma(y) = 0,0001$ $\sigma(p) = 0,002$ $\sigma(G^E) = 1,00$ | | |
| (4/0) | | | |
| $A_0 = 105,50$ $A_1 = 43,38$ $A_2 = 72,66$ $A_3 = -3,20$ $A_4 = 2,84$ | $\sigma(y) = 0,0001$ $\sigma(p) = 0,002$ $\sigma(G^E) = 0,99$ | | |
| (5/0) | | | |
| $A_0 = 105,15$ $A_1 = 42,55$ $A_2 = 72,67$ $A_3 = -0,66$ $A_4 = 0,04$ $A_5 = -6,68$ | $\sigma(y) = 0,0002$ $\sigma(p) = 0,002$ $\sigma(G^E) = 1,07$ | | |

FLUOROBENCENO(1) + BENCENO(2)

| | | | |
|---|---|---|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 116,45$ | | $\sigma(y) = 0,0019$ $\sigma(p) = 0,126$ $\sigma(G^E) = 4,82$ | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 121,39$ $A_1 = 45,48$ | $\sigma(y) = 0,0015$ $\sigma(p) = 0,089$ $\sigma(G^E) = 3,29$ | $A_0 = 118,59$ $B_0 = 1$ $B_1 = -5,01 \cdot 10^{-1}$ | $\sigma(y) = 0,0011$ $\sigma(p) = 0,066$ $\sigma(G^E) = 2,33$ |
| (2/0) | | | |
| $A_0 = 110,42$ $A_1 = 59,01$ $A_2 = 93,19$ | $\sigma(y) = 0,0005$ $\sigma(p) = 0,021$ $\sigma(G^E) = 0,76$ | | |
| (3/0) | | | |
| $A_0 = 109,49$ $A_1 = 43,44$ $A_2 = 99,40$ $A_3 = 48,31$ | $\sigma(y) = 0,0001$ $\sigma(y) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,31$ | | |
| (4/0) | | | |
| $A_0 = 109,25$ $A_1 = 44,04$ $A_2 = 105,75$ $A_3 = 46,47$ $A_4 = -13,13$ | $\sigma(y) = 0,0002$ $\sigma(p) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,31$ | | |
| (5/0) | | | |
| $A_0 = 109,24$ $A_1 = 43,81$ $A_2 = 105,88$ $A_3 = 48,37$ $A_4 = -13,38$ $A_5 = -2,76$ | $\sigma(y) = 0,0002$ $\sigma(p) = 0,009$ $\sigma(G^E) = 0,32$ | | |

TABLA 4.10

TABLA DE PADE
TIOFENO(1) + BENCENO(2)

| | | | |
|----------------|----------------------|-----------------------------|----------------------|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 85,06$ | $\sigma(y) = 0,0020$ | | |
| | $\sigma(p) = 0,125$ | | |
| | $\sigma(G^E) = 4,25$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 83,83$ | $\sigma(y) = 0,0011$ | $A_0 = 80,23$ | $\sigma(y) = 0,0008$ |
| $A_1 = -60,74$ | $\sigma(p) = 0,052$ | $B_0 = 1$ | $\sigma(p) = 0,032$ |
| | $\sigma(G^E) = 1,94$ | $B_1 = 6,42 \cdot 10^{-1}$ | $\sigma(G^E) = 1,19$ |
| (2/0) | | | |
| $A_0 = 78,09$ | $\sigma(y) = 0,0005$ | | |
| $A_1 = -57,72$ | $\sigma(p) = 0,018$ | | |
| $A_2 = 59,73$ | $\sigma(G^E) = 0,66$ | | |
| (3/0) | | (0/3) | |
| $A_0 = 77,91$ | $\sigma(y) = 0,0003$ | $A_0 = 77,67$ | $\sigma(y) = 0,0005$ |
| $A_1 = -69,95$ | $\sigma(p) = 0,005$ | $B_0 = 1$ | $\sigma(p) = 0,015$ |
| $A_2 = 62,27$ | $\sigma(G^E) = 0,22$ | $B_1 = 7,53 \cdot 10^{-1}$ | $\sigma(G^E) = 0,52$ |
| $A_3 = 44,67$ | | $B_2 = -3,38 \cdot 10^{-1}$ | |
| | | $B_3 = -6,75 \cdot 10^{-1}$ | |
| (4/0) | | (0/4) | |
| $A_0 = 78,02$ | $\sigma(y) = 0,0003$ | $A_0 = 78,15$ | $\sigma(y) = 0,0004$ |
| $A_1 = -69,99$ | $\sigma(p) = 0,006$ | $B_0 = 1$ | $\sigma(p) = 0,010$ |
| $A_2 = 59,64$ | $\sigma(G^E) = 0,22$ | $B_1 = 8,14 \cdot 10^{-1}$ | $\sigma(G^E) = 0,37$ |
| $A_3 = 44,85$ | | $B_2 = -1,45 \cdot 10^{-1}$ | |
| $A_4 = 5,48$ | | $B_3 = -8,13 \cdot 10^{-1}$ | |
| | | $B_4 = -3,76 \cdot 10^{-1}$ | |
| (5/0) | | | |
| $A_0 = 78,02$ | $\sigma(y) = 0,0003$ | | |
| $A_1 = -71,54$ | $\sigma(p) = 0,005$ | | |
| $A_2 = 59,51$ | $\sigma(G^E) = 0,21$ | | |
| $A_3 = 58,05$ | | | |
| $A_4 = 5,96$ | | | |
| $A_5 = -18,36$ | | | |

TABLA 4.11

TABLA DE PADE

FLUOROBENCENO(1) + TIOFENO(2)

| | | | |
|---|---|---|---|
| (0/0) | | | |
| $A_0 = 245,48$ | $\sigma(y) = 0,0009$ $\sigma(p) = 0,048$ $\sigma(G^E) = 1,82$ | | |
| (1/0) | | (0/1) | |
| $A_0 = 245,47$ $A_1 = -10,30$ | $\sigma(y) = 0,0009$ $\sigma(p) = 0,045$ $\sigma(G^E) = 1,71$ | $A_0 = 245,40$ $B_0 = 1$ $B_1 = 4,58 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0009$ $\sigma(p) = 0,044$ $\sigma(G^E) = 1,70$ |
| (2/0) | | (0/2) | |
| $A_0 = 238,66$ $A_1 = -11,86$ $A_2 = 51,13$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,013$ $\sigma(G^E) = 0,48$ | $A_0 = 238,92$ $B_0 = 1$ $B_1 = 4,51 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -1,91 \cdot 10^{-1}$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,011$ $\sigma(G^E) = 0,42$ |
| (3/0) | | (0/3) | |
| $A_0 = 238,65$ $A_1 = -3,51$ $A_2 = 52,04$ $A_3 = -26,14$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,29$ | $A_0 = 239,10$ $B_0 = 1$ $B_1 = 1,85 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -1,88 \cdot 10^{-1}$ $B_3 = 7,58 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,30$ |
| (4/0) | | (0/4) | |
| $A_0 = 238,84$ $A_1 = -3,64$ $A_2 = 48,37$ $A_3 = -25,83$ $A_4 = 6,98$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,30$ | $A_0 = 238,71$ $B_0 = 1$ $B_1 = 1,64 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -2,17 \cdot 10^{-1}$ $B_3 = 8,17 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = 5,15 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,31$ |
| (5/0) | | (0/5) | |
| $A_0 = 238,84$ $A_1 = -1,54$ $A_2 = 47,93$ $A_3 = -42,68$ $A_4 = 8,34$ $A_5 = 23,40$ | $\sigma(y) = 0,0003$ $\sigma(p) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,30$ | $A_0 = 238,71$ $B_0 = 1$ $B_1 = 1,53 \cdot 10^{-2}$ $B_2 = -2,16 \cdot 10^{-1}$ $B_3 = 9,06 \cdot 10^{-2}$ $B_4 = 4,95 \cdot 10^{-2}$ $B_5 = -1,20 \cdot 10^{-2}$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,008$ $\sigma(G^E) = 0,32$ |

TABLA 4.12

TABLA DE PADE

TIOFENO(1) + TOLUENO(2)

| | |
|---|---|
| (0/0) | |
| $A_0 = 79,31$ | $\sigma(y) = 0,0013$ $\sigma(p) = 0,149$ $\sigma(G^E) = 6,12$ |
| (1/0) | |
| $A_0 = 60,02$ $A_1 = 66,15$ | $\sigma(y) = 0,0015$ $\sigma(p) = 0,111$ $\sigma(G^E) = 3,50$ |
| (2/0) | |
| $A_0 = 54,65$ $A_1 = 28,51$ $A_2 = 111,22$ | $\sigma(y) = 0,0017$ $\sigma(p) = 0,069$ $\sigma(G^E) = 3,66$ |
| (3/0) | |
| $A_0 = 55,29$ $A_1 = 4,96$ $A_2 = 53,10$ $A_3 = 157,43$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,005$ $\sigma(G^E) = 1,15$ |
| (4/0) | |
| $A_0 = 55,50$ $A_1 = 5,12$ $A_2 = 50,55$ $A_3 = 155,34$ $A_4 = 7,02$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,005$ $\sigma(G^E) = 1,19$ |
| (5/0) | |
| $A_0 = 55,57$ $A_1 = 4,62$ $A_2 = 49,94$ $A_3 = 159,20$ $A_4 = 9,04$ $A_5 = -6,87$ | $\sigma(y) = 0,0004$ $\sigma(p) = 0,005$ $\sigma(G^E) = 1,22$ |

CAPITULO V

DATOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se dan los datos experimentales de los sistemas estudiados, a temperatura constante, junto con el cálculo de las funciones termodinámicas que son necesarias para el cálculo de G^E , analizándose finalmente su consistencia.

5.1.- RESULTADOS DE LOS SISTEMAS MEDIDOS

Los sistemas medidos se han recopilado en tablas y gráficas, que se dan en este capítulo.

Para las mezclas de composición conocida, realizadas a una temperatura de 30,0 °C, se recogen los datos experimentales y calculados en las Tablas 5.1, 5.6, 5.11, 5.16, 5.21, 2.26, 5.31, 5.36, 5.41, 5.46, 5.51 y 5.56. En cada una de ellas queda reflejado en el recuadro superior, los valores de la fracción molar del componente 1, x_1 , y de la fracción molar del componente 2, x_2 ; los índices de refracción, n , y de exceso, n^E , este último deducido de la ecuación (4.1), así como la diferencia entre el índice de refracción experimental y el calculado, para el grado de ajuste elegido en cada sistema.

Los valores de n y n^E se han ajustado a polinómios de la forma:

$$n = \sum_{i=0}^n A_i x_1^i \quad (5.1)$$

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (5.2)$$

de todos ellos, hemos elegido para cada caso el que, teniendo menor grado se aproxime más a nuestros valores experimentales. Con los coeficientes respectivos se calculan los índices de refracción y de exceso. En cada Tabla se adjuntan los valores de los coeficientes de ajuste para n y n^E , y sus correspondientes desviaciones estándar, σ .

En las Figuras 5.1, 5.5, 5.9, 5.13, 5.17, 5.21, 5.25, 5.29, 5.33, 5.37, 5.41 y 5.45, se representan gráficamente nuestros datos experimentales en círculos blancos, y sus ajustes en trazo continuo.

Con los coeficientes del ajuste del índice de refracción de las mezclas de composición conocida, hemos determinado las fracciones molares de las fases líquida y de vapor.

En las Tablas 5.2, 5.7, 5.12, 5.17, 5.22, 5.27, 5.32, 5.37, 5.42, 5.47, 5.52 y 5.57, se dan las fracciones molares de ambas fases, x_1 e y_1 , las presiones de vapor medidas experimentalmente, p , y las presiones parciales de los componentes, p_1 y p_2 .

En las Figuras 5.2, 5.6, 5.10, 5.14, 5.18, 5.22, 5.26, 5.30, 5.34, 5.38, 5.42 y 5.46, representamos la fase de vapor, y_1 , frente a la fase líquida, x_1 , y en las Figuras 5.3, 5.7, 5.11, 5.15, 5.19, 5.23, 5.27, 5.31, 5.35, 5.39, 5.43 y 5.47, los valores de las presiones de vapor en función de la composición, en fase líquida, del componente 1. En estas gráficas el trazo discontinuo representa la idealidad.

Seguidamente, en las Tablas 5.3, 5.8, 5.13, 5.18, 5.23, 5.28, 5.33, 5.38, 5.43, 5.48, 5.53 y 5.58, se reseñan los valores de los coeficientes de actividad, γ_1 y γ_2 , y la energía libre de Gibbs de exceso,

G^E , junto a sus fracciones molares y presiones correspondientes.

Los valores de G^E , se han ajustado a un polinomio del tipo:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i \quad (5.3)$$

Los coeficientes de este nuevo ajuste, para los cinco primeros grados del polinomio, se dan en las Tablas 5.4, 5.9, 5.14, 5.19, 5.24, 5.29, 5.34, 5.39, 5.44, 5.49, 5.54 y 5.59, indicandose sus desviaciones standard. El grado del polinomio elegido en cada caso se encuentra enmarcado en negro en las respectivas Tablas.

Para cada sistema, el ajuste tomado viene indicado por una línea de trazo continuo en las Figuras 5.4, 5.8, 5.12, 5.16, 5.20, 5.24, 5.28, 5.32, 5.36, 5.40 y 5.44, representandose los valores experimentales por puntos blancos. Para el sistema Tiofeno(1) + Tolueno(2) representamos en la Figura 5.48 la diferencia $G_{exp}^E - G_{cal}^E$ frente a la fracción molar x_1 . En la Figura 5.4 además de nuestros valores experimentales, se representan los valores de Scatchard⁹.

Siguiendo un método basado en los aproximantes de Padé, se ha puesto a punto un programa de cálculo, que nos permite conocer además de G^E , los Δy , Δp , y ΔG^E para distintos grados de ajuste, de los que hemos elegido el grado (3/0) para todos los sistemas. Estos valores para el grado indicado anteriormente, vienen reseñados en las Tablas 5.5, 5.10, 5.15, 5.20, 5.25, 5.30, 5.35, 5.40, 5.45, 5.50, 5.55 y 5.60 junto a las correspondientes desviaciones standard, σ .

5.1.1.- Resultados experimentales del sistema Benceno(1) +
Ciclohexano(2) a 70,0 °C.

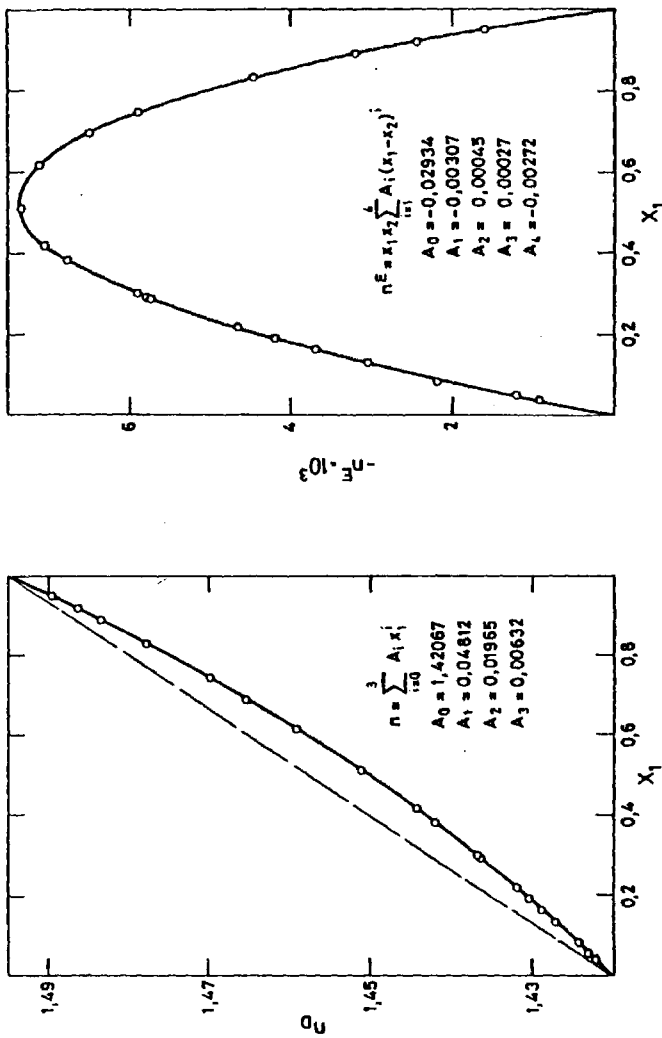
Tabla 5.1

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
BENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| Nº | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} - n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|-------------------------------------|
| | | | 1,42075 | | 0,00008 |
| 1 | 0,0346 | 0,9654 | 1,42238 | -0,00093 | 0,00002 |
| 2 | 0,0477 | 0,9523 | 1,42307 | -0,00121 | 0,00006 |
| 3 | 0,0773 | 0,9227 | 1,42425 | -0,00222 | -0,00026 |
| 4 | 0,1292 | 0,8703 | 1,42727 | -0,00305 | 0,00004 |
| 5 | 0,1590 | 0,8410 | 1,42884 | -0,00368 | -0,00001 |
| 6 | 0,1880 | 0,8120 | 1,43048 | -0,00419 | 0,00002 |
| 7 | 0,2158 | 0,7842 | 1,43209 | -0,00464 | 0,00005 |
| 8 | 0,2895 | 0,7105 | 1,43642 | -0,00577 | 0,00002 |
| 9 | 0,2923 | 0,7077 | 1,43664 | -0,00576 | 0,00007 |
| 10 | 0,2977 | 0,7023 | 1,43691 | -0,00589 | 0,00000 |
| 11 | 0,3811 | 0,6189 | 1,44219 | -0,00678 | -0,00002 |
| 12 | 0,4149 | 0,5851 | 1,44441 | -0,00707 | -0,00006 |
| 13 | 0,5119 | 0,4881 | 1,45131 | -0,00735 | 0,00001 |
| 14 | 0,6149 | 0,3851 | 1,45917 | -0,00712 | 0,00001 |
| 15 | 0,6887 | 0,3113 | 1,46526 | -0,00649 | 0,00006 |
| 16 | 0,7428 | 0,2572 | 1,46985 | -0,00591 | 0,00000 |
| 17 | 0,8296 | 0,1704 | 1,47771 | -0,00448 | -0,00002 |
| 18 | 0,8902 | 0,1098 | 1,48349 | -0,00319 | -0,00005 |
| 19 | 0,9169 | 0,0831 | 1,48622 | -0,00244 | 0,00003 |
| 20 | 0,9496 | 0,0504 | 1,48946 | -0,00162 | -0,00004 |
| | | | 1,49481 | | 0,00005 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,42067 | 0,04812 | 0,01965 | 0,00632 | --- | 0,00007 |
| n ^E | -0,02934 | -0,00307 | 0,00045 | 0,00027 | -0,00272 | 0,00007 |



BENCENO (1) - CICLOHEXANO (2)
30,0 °C

FIG. 3.1

Tabla 5.2

SISTEMA

BENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 70.0 °C

| x_1 | y_1 | p | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0748 | 0,0976 | 74,596 | 7,282 | 67,315 |
| 0,1247 | 0,1591 | 75,748 | 12,052 | 63,696 |
| 0,1815 | 0,2203 | 76,952 | 16,949 | 60,003 |
| 0,2035 | 0,2428 | 77,350 | 18,777 | 58,572 |
| 0,2565 | 0,2936 | 78,166 | 22,947 | 55,218 |
| 0,3020 | 0,3364 | 78,740 | 26,486 | 52,524 |
| 0,3327 | 0,3656 | 79,020 | 28,892 | 50,129 |
| 0,3585 | 0,3847 | 79,293 | 30,505 | 48,788 |
| 0,3741 | 0,4000 | 79,383 | 31,757 | 47,626 |
| 0,4063 | 0,4273 | 79,641 | 34,028 | 45,613 |
| 0,4224 | 0,4428 | 79,720 | 35,301 | 44,419 |
| 0,4570 | 0,4715 | 79,880 | 37,664 | 42,216 |
| 0,4818 | 0,4908 | 79,993 | 39,264 | 40,730 |
| 0,5029 | 0,5085 | 80,000 | 40,679 | 39,321 |
| 0,5266 | 0,5274 | 80,061 | 42,223 | 37,838 |
| 0,5524 | 0,5487 | 80,060 | 43,925 | 36,135 |
| 0,5711 | 0,5639 | 80,040 | 45,138 | 34,902 |
| 0,5882 | 0,5787 | 79,997 | 46,292 | 33,706 |
| 0,5986 | 0,5871 | 79,963 | 46,943 | 33,020 |
| 0,6127 | 0,5988 | 79,913 | 47,855 | 32,058 |
| 0,6379 | 0,6203 | 79,809 | 49,508 | 30,302 |
| 0,6637 | 0,6424 | 79,677 | 51,187 | 28,490 |
| 0,6959 | 0,6711 | 79,444 | 53,312 | 26,132 |
| 0,7360 | 0,7049 | 79,069 | 55,739 | 23,331 |
| 0,7885 | 0,7546 | 78,446 | 59,199 | 19,247 |
| 0,8231 | 0,7886 | 77,912 | 61,445 | 16,467 |
| 0,8568 | 0,8231 | 77,331 | 63,647 | 13,684 |
| 0,8856 | 0,8557 | 76,695 | 65,625 | 11,070 |
| 0,9252 | 0,9012 | 75,790 | 68,301 | 7,489 |
| 0,9552 | 0,9385 | 74,976 | 70,364 | 4,612 |

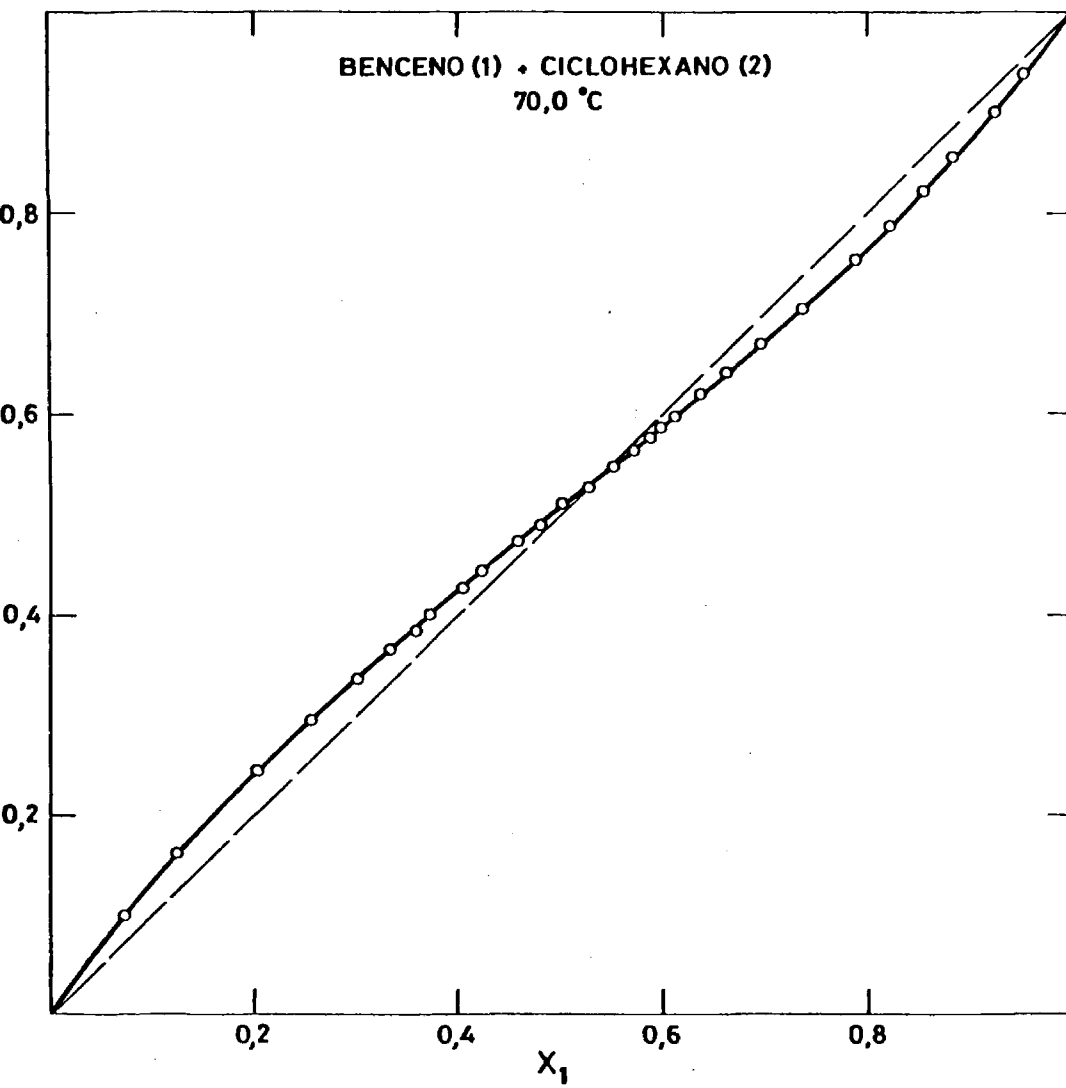


FIG. 5.2

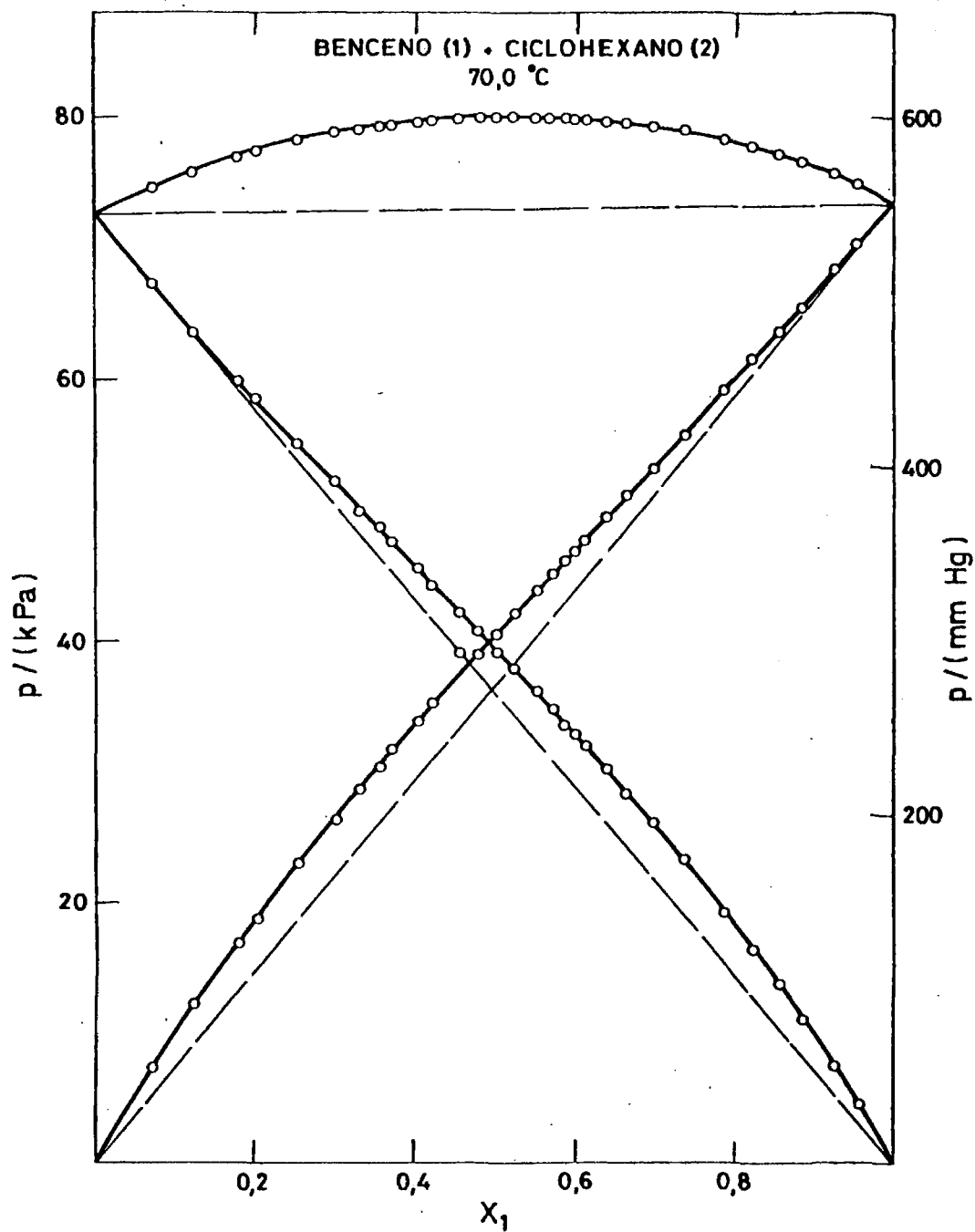


FIG. 5.3

Tabla 5.3

SISTEMA

BENCENO(1)+CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 70,0 °C

$V_1 = 94,692$ $B_{11} = -1036,0$
 $V_2 = 115,294$ $B_{22} = -1163,0$
 $B_{12} = -1098,3$

VALORES EXPERIMENTALES ($J \cdot mol^{-1}$)

| x_1 | y_1 | P | γ_1 | γ_2 | G^E |
|--------|--------|--------|------------|------------|--------|
| 0,0000 | | 72,547 | | | |
| 0,0748 | 0,0976 | 74,596 | 1,3240 | 1,0020 | 65,14 |
| 0,1247 | 0,1591 | 75,748 | 1,3140 | 1,0017 | 101,29 |
| 0,1815 | 0,2203 | 76,952 | 1,2694 | 1,0084 | 143,15 |
| 0,2035 | 0,2428 | 77,350 | 1,2540 | 1,0114 | 157,20 |
| 0,2565 | 0,2936 | 78,166 | 1,2153 | 1,0211 | 187,03 |
| 0,3020 | 0,3364 | 78,740 | 1,1911 | 1,0290 | 207,66 |
| 0,3327 | 0,3656 | 79,020 | 1,1791 | 1,0325 | 217,33 |
| 0,3585 | 0,3847 | 79,293 | 1,1553 | 1,0452 | 228,54 |
| 0,3741 | 0,4000 | 79,383 | 1,1524 | 1,0457 | 231,26 |
| 0,4063 | 0,4273 | 79,641 | 1,1370 | 1,0556 | 240,55 |
| 0,4224 | 0,4428 | 79,720 | 1,1345 | 1,0567 | 242,88 |
| 0,4570 | 0,4715 | 79,880 | 1,1187 | 1,0682 | 248,42 |
| 0,4818 | 0,4908 | 79,993 | 1,1061 | 1,0799 | 252,22 |
| 0,5029 | 0,5085 | 80,000 | 1,0980 | 1,0867 | 252,00 |
| 0,5266 | 0,5274 | 80,061 | 1,0883 | 1,0980 | 253,47 |
| 0,5524 | 0,5487 | 80,060 | 1,0794 | 1,1090 | 252,47 |
| 0,5711 | 0,5639 | 80,040 | 1,0727 | 1,1181 | 250,91 |
| 0,5882 | 0,5787 | 79,997 | 1,0683 | 1,1244 | 248,62 |
| 0,5986 | 0,5871 | 79,963 | 1,0645 | 1,1301 | 246,81 |
| 0,6127 | 0,5988 | 79,913 | 1,0601 | 1,1373 | 244,26 |
| 0,6379 | 0,6203 | 79,809 | 1,0535 | 1,1499 | 239,06 |
| 0,6637 | 0,6424 | 79,677 | 1,0469 | 1,1642 | 232,64 |
| 0,6959 | 0,6711 | 79,444 | 1,0401 | 1,1808 | 222,25 |
| 0,7360 | 0,7049 | 79,069 | 1,0283 | 1,2148 | 205,07 |
| 0,7885 | 0,7546 | 78,446 | 1,0196 | 1,2514 | 178,99 |
| 0,8231 | 0,7886 | 77,912 | 1,0140 | 1,2804 | 157,46 |
| 0,8568 | 0,8231 | 77,331 | 1,0094 | 1,3140 | 134,48 |
| 0,8856 | 0,8557 | 76,695 | 1,0072 | 1,3311 | 111,39 |
| 0,9252 | 0,9012 | 75,790 | 1,0037 | 1,3780 | 78,16 |
| 0,9552 | 0,9385 | 74,976 | 1,0019 | 1,4173 | 49,67 |
| 1,0000 | | 73,485 | | | |

Tabla 5.4

BENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 70,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 1017,30 | 1009,05 | 1010,28 | 1011,98 | 1011,42 |
| A ₁ | 106,23 | 102,28 | 71,18 | 72,63 | 84,19 |
| A ₂ | | 36,99 | 29,13 | 3,05 | 11,78 |
| A ₃ | | | 64,19 | 59,73 | -11,77 |
| A ₄ | | | | 38,07 | 23,37 |
| A ₅ | | | | | 80,70 |
| σ | 1,81 | 1,25 | 0,83 | 0,86 | 0,76 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| J,05 | 43,78 | 44,98 | 42,84 | 44,20 | 42,77 |
| 0,10 | 83,91 | 85,58 | 84,52 | 84,63 | 84,67 |
| 0,15 | 120,22 | 121,84 | 121,47 | 121,29 | 121,68 |
| J,20 | 152,57 | 153,76 | 154,27 | 153,85 | 154,31 |
| 0,25 | 180,78 | 181,34 | 182,62 | 182,13 | 182,38 |
| J,30 | 204,71 | 204,55 | 206,30 | 205,92 | 205,83 |
| 0,35 | 224,18 | 223,33 | 225,18 | 225,03 | 224,66 |
| J,40 | 239,05 | 237,62 | 239,21 | 239,32 | 238,84 |
| J,45 | 249,15 | 247,30 | 248,34 | 248,66 | 248,28 |
| 0,50 | 254,32 | 252,26 | 252,57 | 253,00 | 252,86 |
| J,55 | 254,41 | 252,36 | 251,89 | 252,29 | 252,44 |
| 0,60 | 249,25 | 247,44 | 246,29 | 246,52 | 246,89 |
| J,65 | 238,68 | 237,30 | 235,69 | 235,68 | 236,10 |
| J,70 | 222,56 | 221,73 | 219,98 | 219,73 | 220,01 |
| 0,75 | 200,70 | 200,52 | 198,97 | 198,54 | 198,56 |
| 0,80 | 172,97 | 173,40 | 172,37 | 171,92 | 171,67 |
| 0,85 | 139,19 | 140,09 | 139,79 | 139,48 | 139,14 |
| J,90 | 99,21 | 100,31 | 100,69 | 100,64 | 100,47 |
| J,95 | 52,86 | 53,73 | 54,38 | 54,55 | 54,68 |

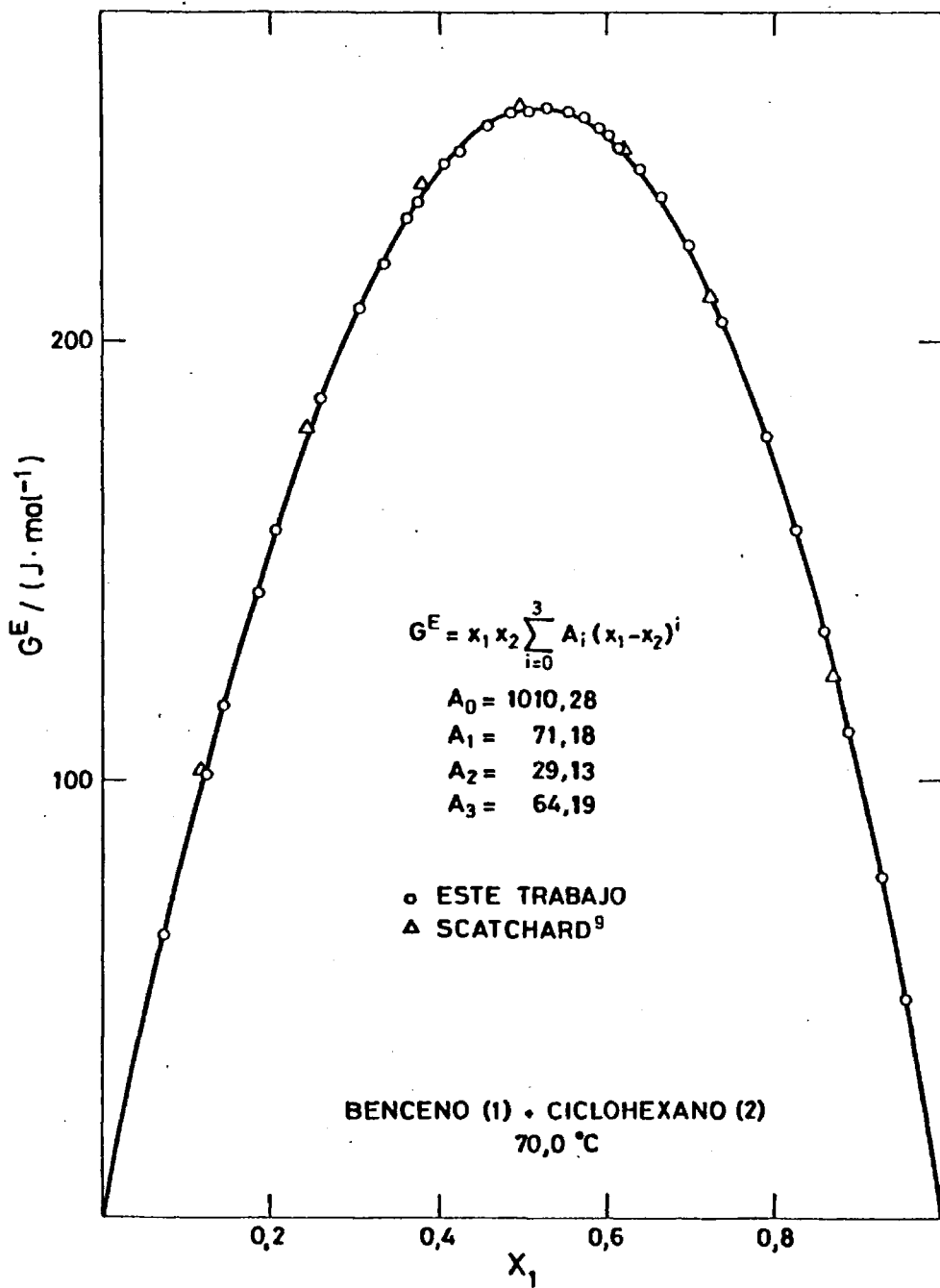


FIG. 5.4

Tabla 5.5

APROXIMANTE DE PADE(3/2)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 3,5431E-01 \quad (-4,037E-07) & A_0.RT &= 1010,86 \\
 A_1 &= 2,8627E-02 \quad (-5,906E-07) & A_1.RT &= 81,67 \\
 A_2 &= 1,0351E-02 \quad (3,060E-07) & A_2.RT &= 29,53 \\
 A_3 &= 1,0759E-02 \quad (5,979E-06) & A_3.RT &= 31,27 \\
 B_0 &= 1,00000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | ΔY_1 | ΔY_2 | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| 0,0748 | -0,0006 | 0,017 | -0,0091 | 0,0005 | -0,16 | 65,30 |
| 0,1247 | 0,0018 | 0,037 | 0,0146 | -0,0027 | -2,73 | 104,02 |
| 0,1815 | 0,0011 | -0,023 | 0,0069 | -0,0012 | 0,13 | 143,02 |
| 0,2035 | 0,0009 | -0,031 | 0,0053 | -0,0003 | 0,58 | 156,62 |
| 0,2565 | -0,0005 | -0,026 | -0,0015 | 0,0010 | 1,19 | 185,84 |
| 0,3020 | -0,0002 | -0,021 | -0,0002 | 0,0005 | 0,53 | 206,83 |
| 0,3327 | 0,0014 | 0,026 | 0,0040 | -0,0026 | -1,69 | 218,83 |
| 0,3585 | -0,0023 | -0,007 | -0,0068 | 0,0040 | 0,99 | 227,54 |
| 0,3741 | -0,0006 | 0,031 | -0,0021 | 0,0006 | -0,94 | 232,20 |
| 0,4063 | -0,0009 | 0,001 | -0,0024 | 0,0016 | 0,20 | 240,35 |
| 0,4224 | 0,0010 | 0,016 | 0,0022 | -0,0020 | -0,80 | 243,68 |
| 0,4570 | 0,0006 | 0,018 | 0,0012 | -0,0015 | -0,73 | 249,15 |
| 0,4818 | -0,0007 | -0,014 | -0,0014 | 0,0017 | 0,57 | 251,65 |
| 0,5029 | -0,0005 | 0,024 | -0,0014 | 0,0008 | -0,82 | 252,83 |
| 0,5266 | -0,0012 | -0,010 | -0,0023 | 0,0029 | 0,37 | 253,11 |
| 0,5524 | -0,0012 | -0,010 | -0,0023 | 0,0032 | 0,32 | 252,15 |
| 0,5711 | -0,0015 | -0,011 | -0,0028 | 0,0041 | 0,29 | 250,62 |
| 0,5882 | -0,0009 | -0,003 | -0,0017 | 0,0026 | 0,02 | 248,61 |
| 0,5986 | -0,0012 | 0,003 | -0,0022 | 0,0033 | -0,28 | 247,09 |
| 0,6127 | -0,0013 | 0,006 | -0,0024 | 0,0036 | -0,43 | 244,69 |
| 0,6379 | -0,0010 | 0,003 | -0,0018 | 0,0031 | -0,31 | 239,37 |
| 0,6637 | -0,0009 | -0,009 | -0,0014 | 0,0031 | 0,10 | 232,55 |
| 0,6959 | -0,0001 | -0,006 | -0,0001 | 0,0004 | 0,20 | 222,05 |
| 0,7360 | -0,0019 | -0,001 | -0,0028 | 0,0079 | -0,76 | 205,82 |
| 0,7885 | -0,0009 | -0,010 | -0,0011 | 0,0047 | -0,09 | 179,08 |
| 0,8231 | -0,0006 | 0,002 | -0,0008 | 0,0038 | -0,43 | 157,90 |
| 0,8568 | -0,0007 | -0,013 | -0,0006 | 0,0051 | 0,06 | 134,42 |
| 0,8350 | 0,0009 | 0,034 | 0,0006 | -0,0036 | -0,64 | 112,03 |
| 0,9252 | 0,0007 | -0,002 | 0,0008 | -0,0093 | 0,59 | 77,57 |
| 0,9552 | 0,0005 | -0,020 | 0,0008 | -0,0108 | 1,17 | 48,50 |
| σ | 0,0012 | 0,019 | 0,0044 | 0,0045 | 0,87 | |

5.1.2.- *Resultados experimentales del sistema Clorobenceno(1) + Metilciclohexano(2) a 75,0 °C.*

Tabla 5.6

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
CLOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

| N° | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} -n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|------------------------------------|
| 1 | 0,0606 | 0,9394 | 1,41820 | | 0,00008 |
| 2 | 0,1055 | 0,8945 | 1,42276 | -0,00155 | -0,00009 |
| 3 | 0,1402 | 0,8598 | 1,42643 | -0,00240 | -0,00003 |
| 4 | 0,1791 | 0,8209 | 1,42929 | -0,00304 | -0,00002 |
| 5 | 0,2378 | 0,7622 | 1,43256 | -0,00369 | -0,00000 |
| 6 | 0,2845 | 0,7155 | 1,43760 | -0,00456 | -0,00000 |
| 7 | 0,2852 | 0,7148 | 1,44165 | -0,00522 | -0,00008 |
| 8 | 0,3472 | 0,6528 | 1,44183 | -0,00511 | 0,00004 |
| 9 | 0,4161 | 0,5839 | 1,44763 | -0,00556 | 0,00020 |
| 10 | 0,4246 | 0,5754 | 1,45389 | -0,00624 | -0,00002 |
| 11 | 0,4246 | 0,5754 | 1,45473 | -0,00626 | 0,00001 |
| 12 | 0,5195 | 0,4805 | 1,46404 | -0,00651 | -0,00004 |
| 13 | 0,5542 | 0,4458 | 1,46758 | -0,00647 | -0,00003 |
| 14 | 0,5655 | 0,4345 | 1,46882 | -0,00637 | 0,00004 |
| 15 | 0,6380 | 0,3620 | 1,47638 | -0,00611 | -0,00004 |
| 16 | 0,6748 | 0,3252 | 1,48039 | -0,00581 | -0,00001 |
| 17 | 0,6971 | 0,3029 | 1,48288 | -0,00557 | 0,00003 |
| 18 | 0,7255 | 0,2745 | 1,48604 | -0,00527 | 0,00002 |
| 19 | 0,7577 | 0,2423 | 1,48948 | -0,00507 | -0,00018 |
| 20 | 0,7890 | 0,2110 | 1,49334 | -0,00437 | 0,00009 |
| | 0,8640 | 0,1360 | 1,50217 | -0,00309 | 0,00008 |
| | | | 1,51897 | | -0,00002 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,41812 | 0,07689 | 0,02047 | 0,00351 | 0,00007 |
| n ^E | -0,02581 | -0,00276 | -0,00027 | 0,00437 | 0,00007 |

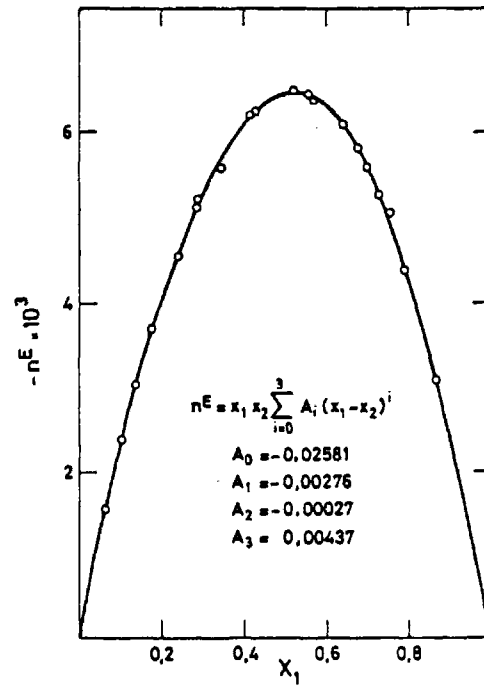
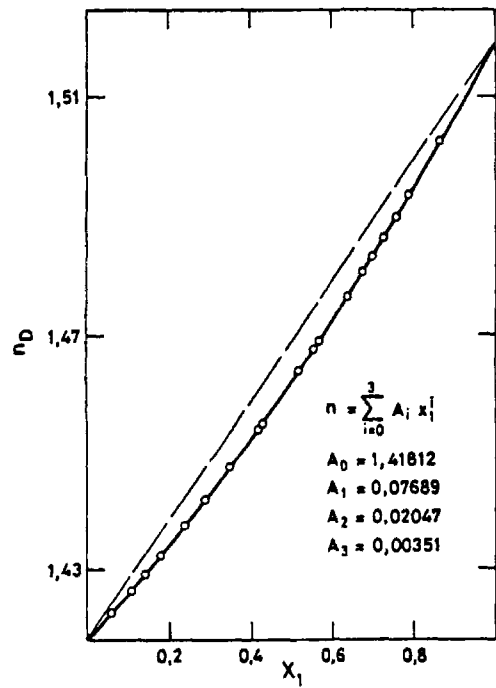


FIG. 5.5

CLOROBENCENO (1) + METILCICLOHEXANO (2)
 30,0 °C

Tabla 5.7

SISTEMA

CLOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75.0 °C

| x_1 | y_1 | p | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0468 | 0,0269 | 44,840 | 1,205 | 43,636 |
| 0,0727 | 0,0405 | 44,332 | 1,796 | 42,536 |
| 0,1112 | 0,0610 | 43,508 | 2,656 | 40,853 |
| 0,1437 | 0,0773 | 42,838 | 3,313 | 39,525 |
| 0,1790 | 0,0960 | 42,089 | 4,039 | 38,049 |
| 0,2179 | 0,1158 | 41,259 | 4,776 | 36,483 |
| 0,2467 | 0,1309 | 40,605 | 5,313 | 35,291 |
| 0,2766 | 0,1451 | 39,981 | 5,802 | 34,179 |
| 0,3025 | 0,1584 | 39,403 | 6,243 | 33,160 |
| 0,3233 | 0,1693 | 38,935 | 6,591 | 32,344 |
| 0,3406 | 0,1784 | 38,526 | 6,874 | 31,653 |
| 0,3582 | 0,1877 | 38,139 | 7,160 | 30,979 |
| 0,3725 | 0,1939 | 37,813 | 7,330 | 30,483 |
| 0,3944 | 0,2064 | 37,296 | 7,697 | 29,599 |
| 0,4221 | 0,2217 | 36,625 | 8,119 | 28,506 |
| 0,4246 | 0,2232 | 36,564 | 8,161 | 28,403 |
| 0,4456 | 0,2349 | 36,053 | 8,471 | 27,582 |
| 0,4871 | 0,2587 | 35,017 | 9,058 | 25,959 |
| 0,5255 | 0,2813 | 34,031 | 9,574 | 24,457 |
| 0,5669 | 0,3092 | 32,921 | 10,178 | 22,744 |
| 0,6207 | 0,3464 | 31,409 | 10,881 | 20,528 |
| 0,6646 | 0,3815 | 30,074 | 11,474 | 18,600 |
| 0,6872 | 0,4019 | 29,334 | 11,790 | 17,543 |
| 0,7164 | 0,4299 | 28,432 | 12,224 | 16,209 |
| 0,7403 | 0,4535 | 27,611 | 12,522 | 15,089 |
| 0,7809 | 0,5001 | 26,197 | 13,100 | 13,096 |
| 0,8106 | 0,5393 | 25,046 | 13,507 | 11,539 |
| 0,8336 | 0,5733 | 24,142 | 13,841 | 10,301 |
| 0,8614 | 0,6184 | 23,002 | 14,225 | 8,777 |
| 0,8854 | 0,6630 | 21,966 | 14,564 | 7,403 |
| 0,9188 | 0,7363 | 20,446 | 15,054 | 5,392 |
| 0,9316 | 0,7691 | 19,840 | 15,258 | 4,581 |
| 0,9645 | 0,8658 | 18,208 | 15,764 | 2,444 |
| 0,9939 | 0,9740 | 16,653 | 16,220 | 0,433 |

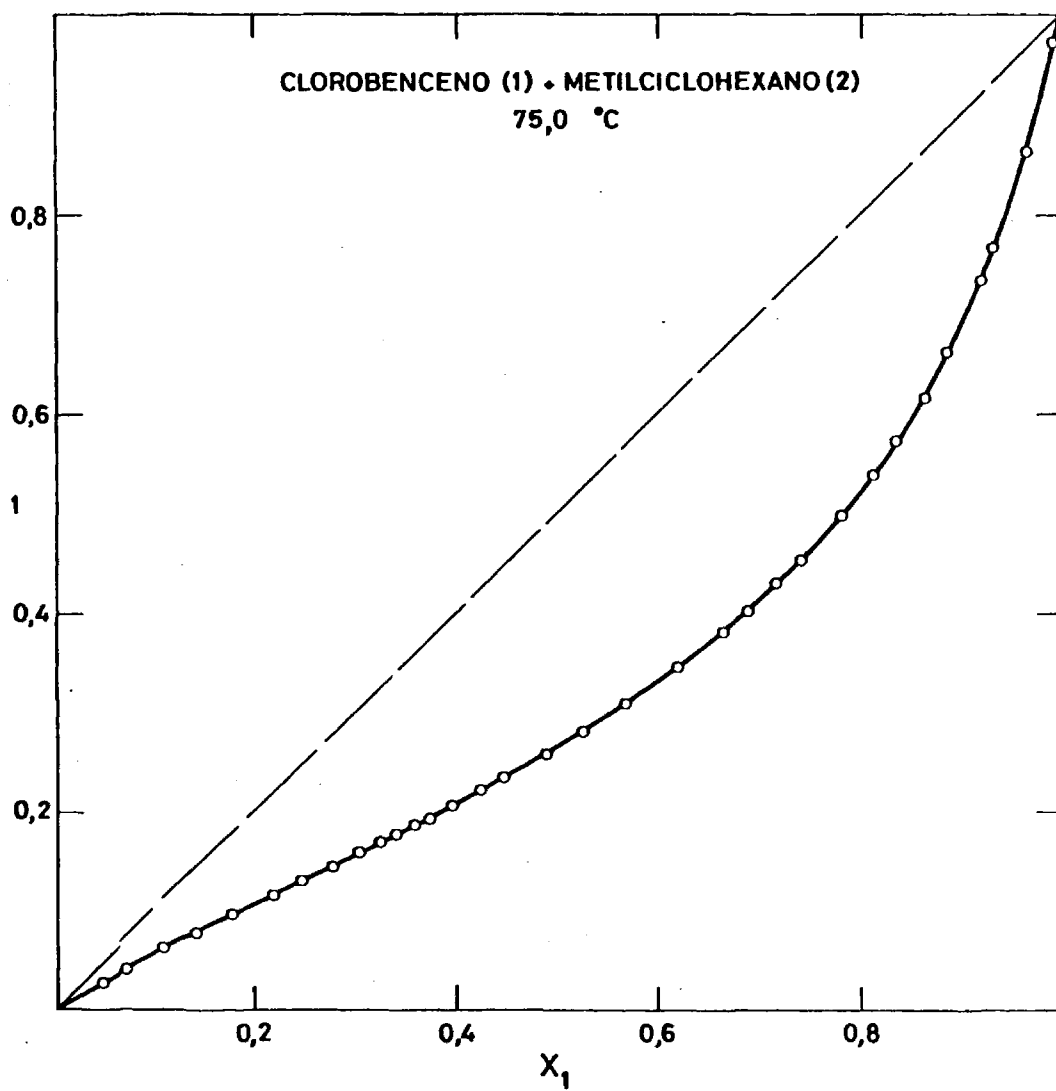


FIG. 5.6

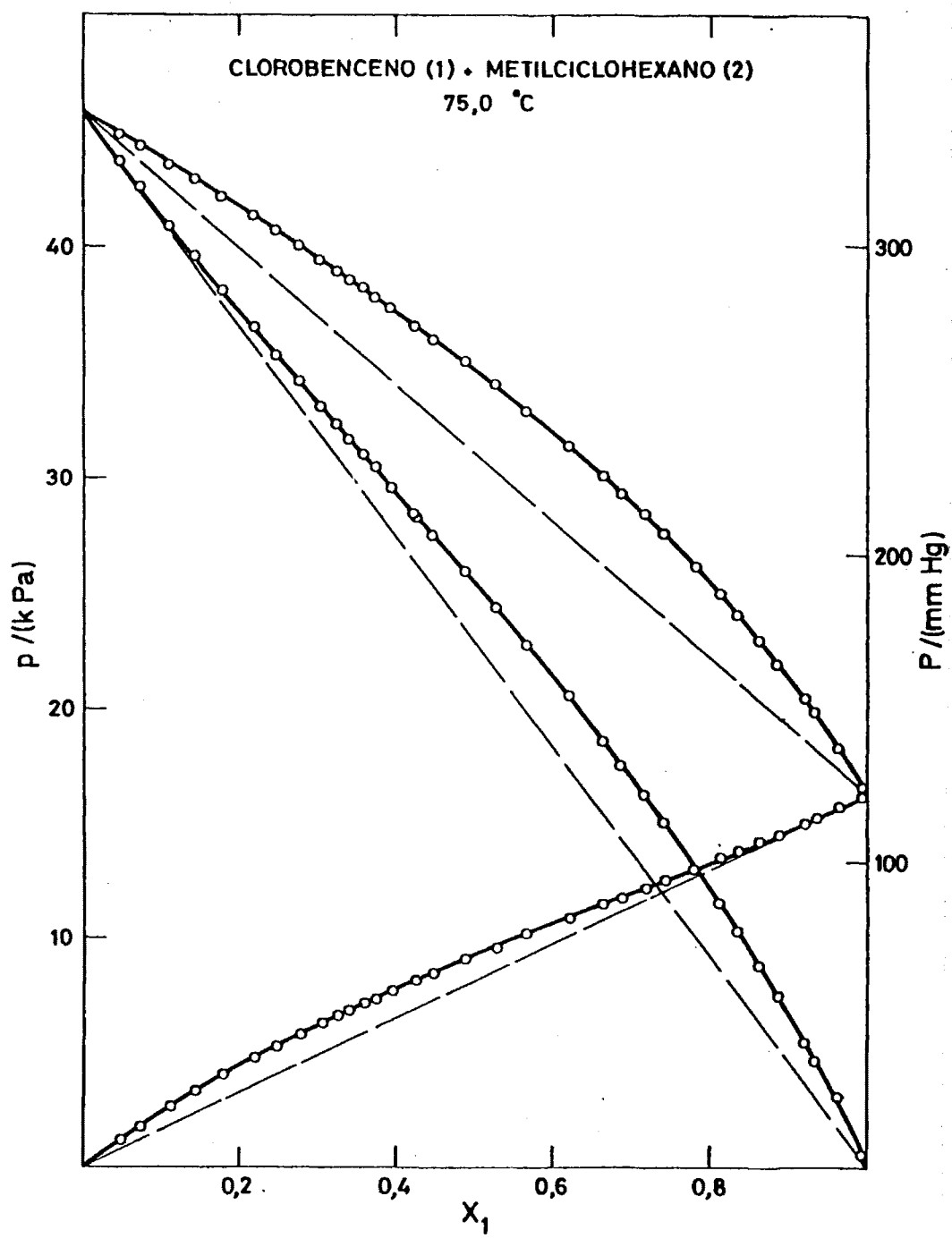


FIG. 5.7

Tabla 5.8

SISTEMA

CLOROBENCENO (1)+METILCICLOHEXANO (2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 107,482$ $B_{11} = -1536,1$
 $V_2 = 136,234$ $B_{22} = -1463,8$
 $B_{12} = -1499,7$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

| X ₁ | Y ₁ | P | Y ₁ | Y ₂ | G ^E |
|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|
| 0,0000 | | 45,791 | | | |
| 0,0468 | 0,0269 | 44,840 | 1,5548 | 1,0002 | 60,37 |
| 0,0727 | 0,0405 | 44,332 | 1,4903 | 1,0026 | 90,85 |
| 0,1112 | 0,0610 | 43,508 | 1,4409 | 1,0051 | 130,62 |
| 0,1437 | 0,0773 | 42,838 | 1,3917 | 1,0097 | 161,40 |
| 0,1790 | 0,0960 | 42,089 | 1,3638 | 1,0141 | 194,14 |
| 0,2179 | 0,1158 | 41,259 | 1,3254 | 1,0212 | 225,23 |
| 0,2467 | 0,1309 | 40,605 | 1,3028 | 1,0260 | 244,85 |
| 0,2766 | 0,1451 | 39,981 | 1,2687 | 1,0351 | 262,89 |
| 0,3025 | 0,1584 | 39,403 | 1,2485 | 1,0420 | 277,34 |
| 0,3233 | 0,1693 | 38,935 | 1,2341 | 1,0478 | 288,22 |
| 0,3406 | 0,1784 | 38,526 | 1,2217 | 1,0525 | 295,12 |
| 0,3582 | 0,1877 | 38,139 | 1,2102 | 1,0586 | 303,70 |
| 0,3725 | 0,1939 | 37,813 | 1,1921 | 1,0655 | 304,71 |
| 0,3944 | 0,2064 | 37,296 | 1,1825 | 1,0723 | 313,77 |
| 0,4221 | 0,2217 | 36,625 | 1,1659 | 1,0827 | 320,36 |
| 0,4246 | 0,2232 | 36,564 | 1,1649 | 1,0835 | 321,19 |
| 0,4456 | 0,2349 | 36,053 | 1,1522 | 1,0924 | 324,65 |
| 0,4871 | 0,2587 | 35,017 | 1,1282 | 1,1119 | 327,46 |
| 0,5255 | 0,2813 | 34,031 | 1,1057 | 1,1330 | 324,29 |
| 0,5669 | 0,3092 | 32,921 | 1,0905 | 1,1549 | 322,80 |
| 0,6207 | 0,3464 | 31,409 | 1,0655 | 1,1914 | 306,32 |
| 0,6646 | 0,3815 | 30,074 | 1,0502 | 1,2217 | 288,53 |
| 0,6872 | 0,4019 | 29,334 | 1,0440 | 1,2361 | 277,63 |
| 0,7164 | 0,4299 | 28,432 | 1,0389 | 1,2602 | 268,96 |
| 0,7403 | 0,4535 | 27,611 | 1,0304 | 1,2817 | 250,69 |
| 0,7809 | 0,5001 | 26,197 | 1,0228 | 1,3195 | 226,82 |
| 0,8106 | 0,5393 | 25,046 | 1,0166 | 1,3458 | 201,37 |
| 0,8336 | 0,5733 | 24,142 | 1,0134 | 1,3682 | 183,21 |
| 0,8614 | 0,6184 | 23,002 | 1,0086 | 1,4006 | 156,46 |
| 0,8854 | 0,6630 | 21,966 | 1,0052 | 1,4294 | 131,85 |
| 0,9188 | 0,7363 | 20,446 | 1,0022 | 1,4705 | 96,50 |
| 0,9316 | 0,7691 | 19,840 | 1,0022 | 1,4837 | 84,00 |
| 0,9645 | 0,8658 | 18,208 | 1,0010 | 1,5262 | 46,24 |
| 0,9939 | 0,9740 | 16,653 | 1,0004 | 1,5753 | 9,09 |
| 1,0000 | | 16,311 | | | |

Tabla 5.9

CLOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO (2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| CJEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 1320,37 | 1299,92 | 1295,49 | 1318,08 | 1317,92 |
| A ₁ | 8,45 | 0,14 | -46,32 | -27,37 | 30,77 |
| A ₂ | | 65,54 | 59,01 | -125,97 | -92,12 |
| A ₃ | | | 82,56 | 42,17 | -254,44 |
| A ₄ | | | | 226,67 | 165,36 |
| A ₅ | | | | | 288,61 |
| σ | 2,54 | 2,24 | 2,19 | 2,20 | 2,23 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 62,36 | 64,26 | 63,12 | 64,54 | 63,74 |
| 0,10 | 118,22 | 120,76 | 119,98 | 119,75 | 120,55 |
| 0,15 | 167,59 | 169,82 | 169,89 | 167,72 | 169,66 |
| 0,20 | 210,45 | 211,75 | 212,91 | 209,51 | 211,22 |
| 0,25 | 246,78 | 246,79 | 248,83 | 245,47 | 246,16 |
| 0,30 | 276,57 | 275,17 | 277,66 | 275,51 | 274,79 |
| 0,35 | 299,81 | 297,06 | 299,50 | 299,31 | 297,56 |
| 0,40 | 316,48 | 312,60 | 314,51 | 316,45 | 314,47 |
| 0,45 | 326,58 | 321,89 | 322,90 | 326,58 | 325,26 |
| 0,50 | 330,09 | 324,98 | 324,87 | 329,52 | 329,48 |
| 0,55 | 327,00 | 321,90 | 320,64 | 325,25 | 326,66 |
| 0,60 | 317,30 | 312,62 | 310,38 | 313,98 | 316,49 |
| 0,65 | 300,96 | 297,08 | 294,19 | 296,09 | 298,55 |
| 0,70 | 277,99 | 275,20 | 272,09 | 272,05 | 274,26 |
| 0,75 | 248,36 | 246,82 | 244,01 | 242,31 | 243,39 |
| 0,80 | 212,07 | 211,78 | 209,72 | 207,17 | 206,82 |
| 0,85 | 169,10 | 169,85 | 168,85 | 166,52 | 165,27 |
| 0,90 | 119,44 | 120,78 | 120,82 | 119,70 | 118,55 |
| 0,95 | 63,08 | 64,27 | 64,87 | 65,12 | 64,53 |

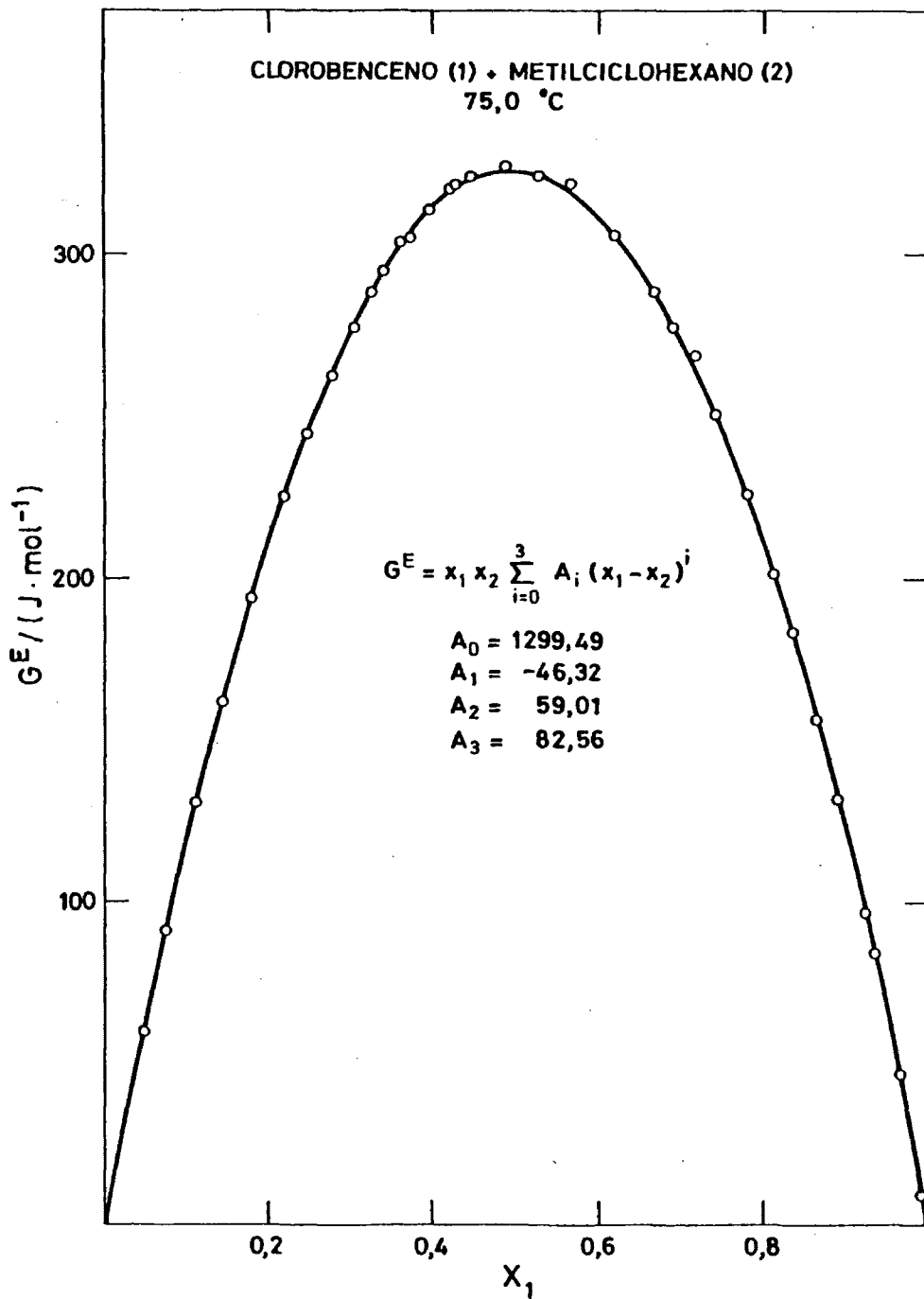


FIG. 5.8

Tabla 5.10

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 4,5178E-01 \quad (-2,229E-05) & A_0.RT &= 1307,73 \\
 A_1 &= 2,6121E-03 \quad (-2,621E-05) & A_1.RT &= 7,56 \\
 A_2 &= 3,7015E-03 \quad (-6,750E-05) & A_2.RT &= 10,71 \\
 A_3 &= -2,4303E-03 \quad (-9,224E-05) & A_3.RT &= -7,33 \\
 B_0 &= 1,0000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | $\Delta \gamma_1$ | $\Delta \gamma_2$ | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|-------------------|-------------------|--------------|--------|
| J,0468 | J,0003 | 0,001 | 0,0451 | -0,0008 | 1,71 | 58,66 |
| J,0727 | J,0004 | -0,021 | 0,0147 | 0,0001 | 2,31 | 88,55 |
| J,1112 | 0,0005 | 0,006 | 0,0123 | -0,0007 | 0,98 | 129,64 |
| J,1437 | -0,0000 | -0,003 | -0,0001 | 0,0001 | 0,16 | 161,24 |
| J,1790 | J,0006 | 0,000 | 0,0001 | -0,0007 | 1,75 | 192,39 |
| 0,2179 | J,0007 | -0,003 | 0,0003 | -0,0008 | 2,30 | 222,93 |
| J,2467 | 0,0013 | 0,027 | 0,0117 | -0,0022 | 1,86 | 243,00 |
| J,2766 | J,0003 | -0,005 | 0,0009 | -0,0002 | 1,34 | 261,54 |
| J,3025 | 0,0004 | -0,004 | 0,0034 | -0,0004 | 1,60 | 275,74 |
| J,3233 | 0,0006 | -0,004 | 0,0049 | -0,0007 | 2,34 | 285,88 |
| J,3406 | 0,0008 | 0,012 | 0,0050 | -0,0013 | 1,66 | 293,46 |
| J,3532 | 0,0009 | -0,006 | 0,0059 | -0,0010 | 3,32 | 300,38 |
| J,3725 | -0,0005 | -0,011 | -0,0005 | 0,0009 | -0,70 | 305,41 |
| J,3944 | 0,0003 | -0,007 | 0,0021 | -0,0003 | 1,57 | 312,10 |
| J,4221 | 0,0005 | 0,003 | 0,0027 | -0,0008 | 1,58 | 318,78 |
| J,4246 | 0,0006 | 0,004 | 0,0033 | -0,0010 | 1,90 | 319,28 |
| J,4456 | J,0006 | 0,003 | 0,0028 | -0,0010 | 1,76 | 322,89 |
| J,4871 | 0,0003 | 0,004 | 0,0013 | -0,0006 | 0,79 | 326,67 |
| J,5255 | -0,0006 | -0,001 | -0,0022 | 0,0009 | -1,90 | 326,19 |
| J,5669 | J,0003 | -0,004 | 0,0012 | -0,0004 | 1,43 | 321,37 |
| 0,6207 | -0,0010 | -0,014 | -0,0005 | 0,0023 | -2,12 | 308,43 |
| J,6346 | -0,0010 | 0,004 | -0,0028 | 0,0017 | -3,73 | 292,26 |
| J,6872 | -0,0003 | 0,035 | -0,0019 | -0,0009 | -4,33 | 281,96 |
| J,7164 | 0,0003 | -0,012 | 0,0012 | -0,0001 | 2,31 | 266,65 |
| J,7403 | -0,0005 | 0,001 | -0,0012 | 0,0011 | -1,75 | 252,44 |
| 0,7809 | -0,0003 | -0,026 | 0,0004 | 0,0021 | 1,98 | 224,84 |
| J,8106 | 0,0001 | 0,006 | -0,0001 | -0,0005 | -0,50 | 201,87 |
| J,8336 | 0,0004 | 0,006 | 0,0006 | -0,0018 | 0,74 | 182,47 |
| 0,8614 | -0,0002 | 0,002 | -0,0003 | 0,0005 | -0,67 | 157,13 |
| 0,8854 | -0,0005 | 0,003 | -0,0009 | 0,0019 | -1,75 | 133,60 |
| 0,9188 | -0,0005 | 0,003 | -0,0008 | 0,0027 | -1,79 | 98,29 |
| 0,9316 | 0,0000 | 0,001 | 0,0000 | -0,0003 | 0,03 | 83,97 |
| 0,9545 | 0,0001 | -0,005 | 0,0004 | -0,0012 | 1,10 | 45,14 |
| 0,9939 | -0,0001 | -0,008 | 0,0004 | 0,0066 | 1,09 | 8,00 |
| σ | 0,0006 | 0,012 | 0,0098 | 0,0017 | 2,02 | |

5.1.3.- *Resultados experimentales del sistema Fluorobenceno(1) + Metilciclohexano(2) a 75,0 °C.*

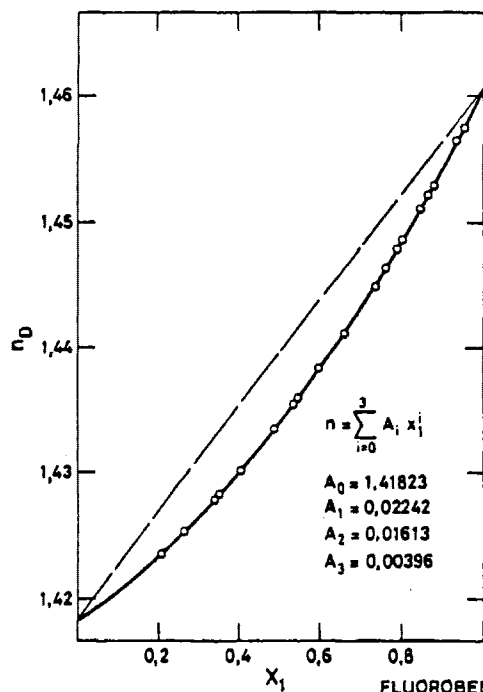
Tabla 5.11

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
FLUOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

| N° | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} - n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|-------------------------------------|
| | | | 1,41820 | | -0,00003 |
| 1 | 0,2057 | 0,7943 | 1,42357 | -0,00334 | 0,00002 |
| 2 | 0,2632 | 0,7368 | 1,42532 | -0,00402 | 0,00001 |
| 3 | 0,3385 | 0,6615 | 1,42780 | -0,00473 | -0,00001 |
| 4 | 0,3395 | 0,6605 | 1,42786 | -0,00471 | 0,00001 |
| 5 | 0,3489 | 0,6511 | 1,42823 | -0,00474 | 0,00005 |
| 6 | 0,4047 | 0,5953 | 1,43022 | -0,00511 | 0,00002 |
| 7 | 0,4876 | 0,5124 | 1,43342 | -0,00542 | -0,00003 |
| 8 | 0,5374 | 0,4626 | 1,43558 | -0,00537 | 0,00004 |
| 9 | 0,5450 | 0,4550 | 1,43588 | -0,00539 | 0,00001 |
| 10 | 0,5999 | 0,4001 | 1,43828 | -0,00531 | -0,00005 |
| 11 | 0,6603 | 0,3397 | 1,44115 | -0,00500 | -0,00005 |
| 12 | 0,7344 | 0,2656 | 1,44487 | -0,00442 | -0,00008 |
| 13 | 0,7611 | 0,2389 | 1,44633 | -0,00409 | -0,00004 |
| 14 | 0,7840 | 0,2160 | 1,44760 | -0,00379 | -0,00002 |
| 15 | 0,8013 | 0,1987 | 1,44857 | -0,00355 | -0,00001 |
| 16 | 0,8457 | 0,1543 | 1,45111 | -0,00289 | 0,00000 |
| 17 | 0,8624 | 0,1376 | 1,45220 | -0,00250 | 0,00011 |
| 18 | 0,8757 | 0,1243 | 1,45298 | -0,00229 | 0,00010 |
| 19 | 0,9316 | 0,0684 | 1,45647 | -0,00116 | 0,00017 |
| 20 | 0,9472 | 0,0528 | 1,45731 | -0,00098 | 0,00002 |
| | | | 1,46053 | | -0,00019 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,41823 | 0,02242 | 0,01613 | 0,00396 | 0,00007 |
| n ^E | -0,02175 | -0,00366 | 0,00080 | 0,00741 | 0,00006 |



FLUOROBENCENO (1) - METILCICLOHEXANO (2)
30,0 °C

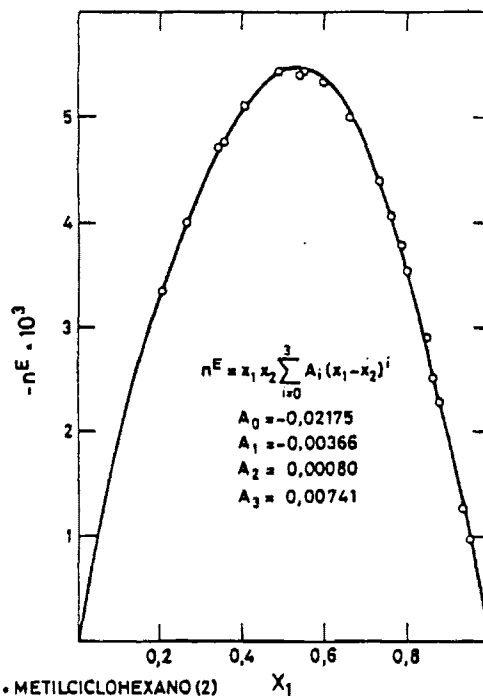


FIG. 5.9

Tabla 5.12

SISTEMA

FLUOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75.0 °C

| x_1 | y_1 | P | P_1 | P_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,1024 | 0,2081 | 52,386 | 10,903 | 41,484 |
| 0,1287 | 0,2492 | 53,802 | 13,407 | 40,395 |
| 0,1583 | 0,2914 | 55,335 | 16,124 | 39,211 |
| 0,1894 | 0,3324 | 56,877 | 18,906 | 37,971 |
| 0,2148 | 0,3635 | 58,073 | 21,108 | 36,965 |
| 0,2454 | 0,3973 | 59,380 | 23,590 | 35,790 |
| 0,2710 | 0,4257 | 60,495 | 25,750 | 34,745 |
| 0,3014 | 0,4557 | 61,687 | 28,110 | 33,576 |
| 0,3307 | 0,4833 | 62,783 | 30,344 | 32,439 |
| 0,3677 | 0,5168 | 64,079 | 33,114 | 30,964 |
| 0,3967 | 0,5406 | 65,057 | 35,172 | 29,886 |
| 0,4275 | 0,5659 | 66,013 | 37,356 | 28,658 |
| 0,4577 | 0,5892 | 66,884 | 39,410 | 27,474 |
| 0,4899 | 0,6131 | 67,777 | 41,552 | 26,225 |
| 0,5222 | 0,6362 | 68,608 | 43,647 | 24,961 |
| 0,5717 | 0,6695 | 69,742 | 46,696 | 23,046 |
| 0,6066 | 0,6940 | 70,498 | 48,924 | 21,574 |
| 0,6441 | 0,7188 | 71,211 | 51,188 | 20,023 |
| 0,6950 | 0,7258 | 72,091 | 54,273 | 17,819 |
| 0,7453 | 0,7873 | 72,843 | 57,347 | 15,496 |
| 0,8010 | 0,8271 | 73,491 | 60,786 | 12,705 |
| 0,8559 | 0,8690 | 74,003 | 64,306 | 9,697 |
| 0,9041 | 0,9060 | 74,273 | 67,294 | 6,978 |
| 0,9473 | 0,9481 | 74,389 | 70,528 | 3,861 |
| 0,9824 | 0,9844 | 74,393 | 73,234 | 1,158 |

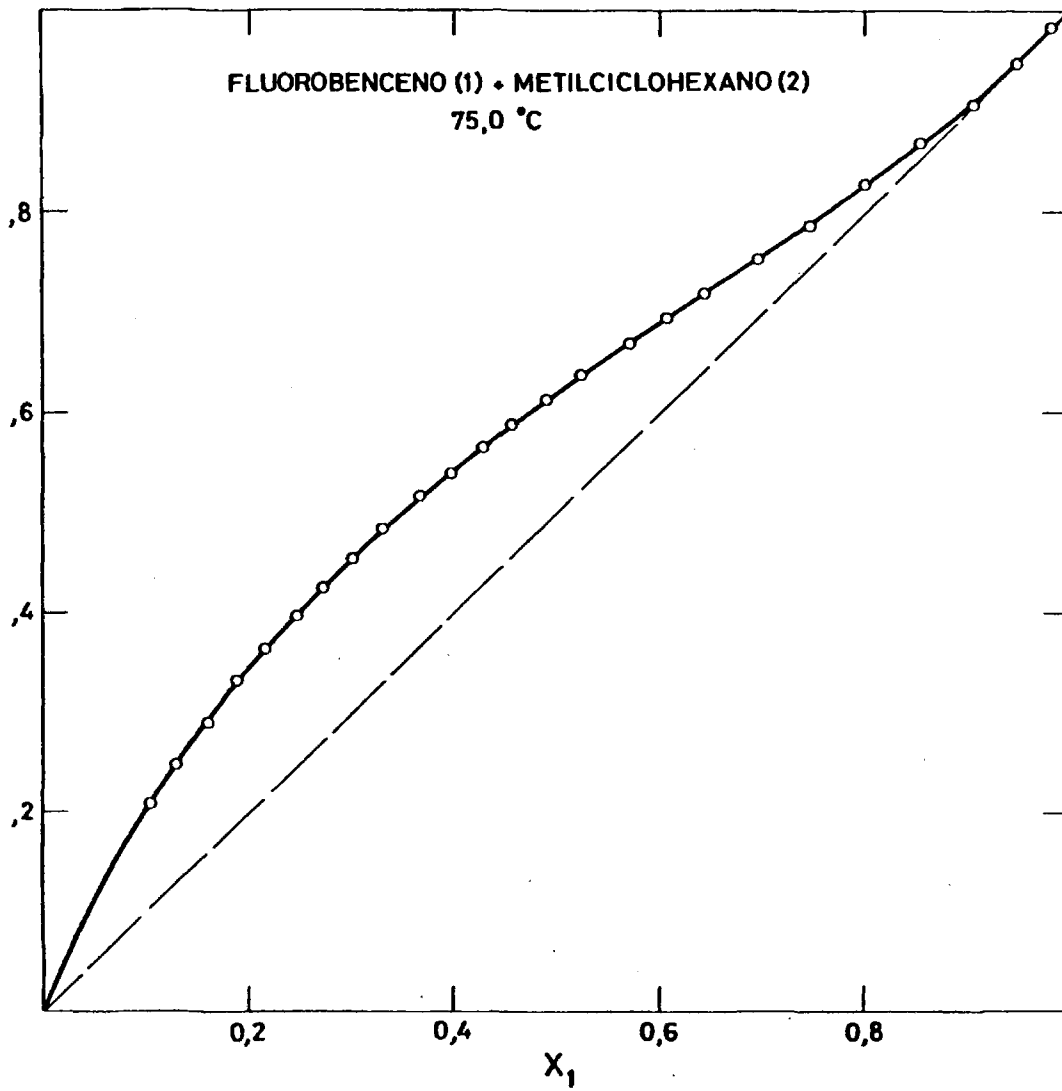


FIG. 5.10

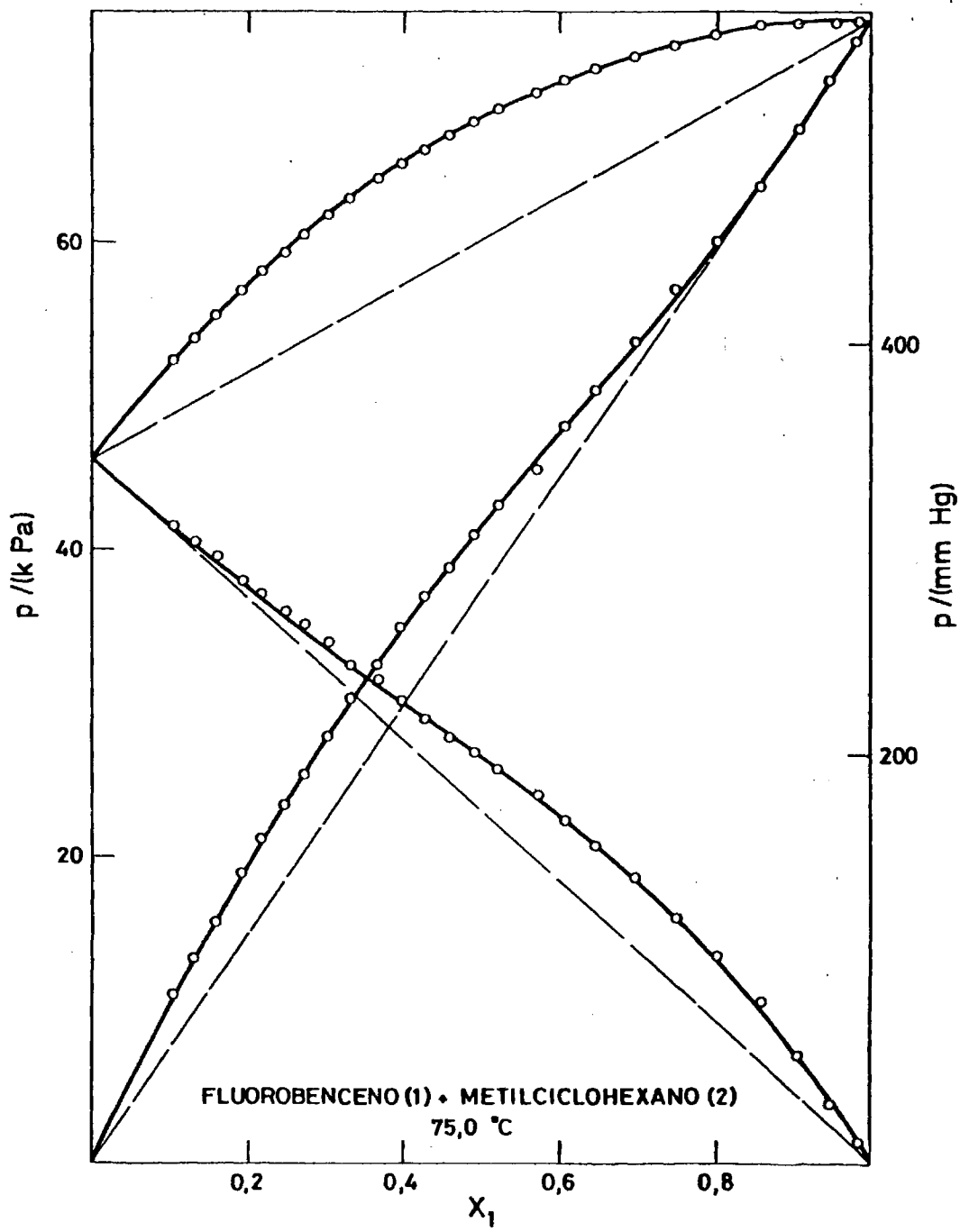


FIG. 5.11

Tabla 5.13

SISTEMA

FLUOROBENCENO(1)+METILCICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 100,649$ $B_{11} = -1183,5$
 $V_2 = 136,234$ $B_{22} = -1463,8$
 $B_{12} = -1318,7$

VALORES EXPERIMENTALES ($J \cdot mol^{-1}$)

| x_1 | y_1 | P | γ_1 | γ_2 | G^E |
|--------|--------|--------|------------|------------|--------|
| 0,0000 | | 45,791 | | | |
| 0,1024 | 0,2081 | 52,386 | 1,4452 | 1,0956 | 123,79 |
| 0,1287 | 0,2492 | 53,802 | 1,4133 | 1,0980 | 148,96 |
| 0,1583 | 0,2914 | 55,335 | 1,3810 | 1,0120 | 176,98 |
| 0,1894 | 0,3324 | 56,877 | 1,3523 | 1,0167 | 204,44 |
| 0,2148 | 0,3635 | 58,073 | 1,3307 | 1,0211 | 225,12 |
| 0,2454 | 0,3973 | 59,380 | 1,3010 | 1,0280 | 247,25 |
| 0,2710 | 0,4257 | 60,495 | 1,2853 | 1,0324 | 264,15 |
| 0,3014 | 0,4557 | 61,687 | 1,2608 | 1,0405 | 282,42 |
| 0,3307 | 0,4833 | 62,783 | 1,2398 | 1,0486 | 297,73 |
| 0,3677 | 0,5168 | 64,079 | 1,2162 | 1,0587 | 312,74 |
| 0,3967 | 0,5406 | 65,057 | 1,1967 | 1,0705 | 325,13 |
| 0,4275 | 0,5659 | 66,013 | 1,1790 | 1,0810 | 332,93 |
| 0,4577 | 0,5892 | 66,884 | 1,1612 | 1,0937 | 338,67 |
| 0,4899 | 0,6131 | 67,777 | 1,1435 | 1,1092 | 343,22 |
| 0,5222 | 0,6362 | 68,608 | 1,1265 | 1,1266 | 344,87 |
| 0,5717 | 0,6695 | 69,742 | 1,1001 | 1,1599 | 341,85 |
| 0,6066 | 0,6940 | 70,498 | 1,0861 | 1,1814 | 334,80 |
| 0,6441 | 0,7188 | 71,211 | 1,0697 | 1,2117 | 323,56 |
| 0,6950 | 0,7528 | 72,091 | 1,0507 | 1,2578 | 301,99 |
| 0,7453 | 0,7873 | 72,843 | 1,0350 | 1,3089 | 272,79 |
| 0,8010 | 0,8271 | 73,491 | 1,0205 | 1,3735 | 229,75 |
| 0,8559 | 0,8690 | 74,003 | 1,0101 | 1,4467 | 179,03 |
| 0,9041 | 0,9060 | 74,273 | 1,0005 | 1,5654 | 125,72 |
| 0,9473 | 0,9481 | 74,389 | 1,0008 | 1,5751 | 71,39 |
| 0,9824 | 0,9844 | 74,393 | 1,0020 | 1,4178 | 23,47 |
| 1,0000 | | 74,395 | | | |

Tabla 5.14

FLUOROBENCENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 1377,37 | 1383,82 | 1381,08 | 1373,03 | 1375,38 |
| A ₁ | 66,99 | 70,22 | 146,36 | 134,05 | 91,83 |
| A ₂ | | -22,79 | 9,76 | 109,00 | 56,86 |
| A ₃ | | | -151,34 | -109,28 | 131,45 |
| A ₄ | | | | -144,07 | -39,84 |
| A ₅ | | | | | -276,44 |
| σ | 2,36 | 2,48 | 1,24 | 0,95 | 0,78 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 62,56 | 61,85 | 64,96 | 62,98 | 65,55 |
| 0,10 | 119,14 | 118,18 | 121,29 | 119,92 | 120,07 |
| 0,15 | 169,64 | 168,75 | 170,25 | 170,28 | 169,67 |
| 0,20 | 213,95 | 213,36 | 212,71 | 213,88 | 212,59 |
| 0,25 | 251,98 | 251,82 | 249,24 | 250,86 | 249,01 |
| 0,30 | 283,62 | 283,94 | 279,09 | 281,43 | 281,64 |
| 0,35 | 308,78 | 309,56 | 305,34 | 305,85 | 306,07 |
| 0,40 | 327,35 | 328,53 | 324,82 | 324,29 | 325,98 |
| 0,45 | 339,24 | 340,70 | 338,26 | 336,80 | 338,24 |
| 0,50 | 344,34 | 345,96 | 345,27 | 343,26 | 343,84 |
| 0,55 | 342,56 | 344,18 | 345,43 | 343,38 | 342,85 |
| 0,60 | 333,78 | 335,27 | 338,29 | 336,74 | 335,26 |
| 0,65 | 317,92 | 319,15 | 323,45 | 322,81 | 320,91 |
| 0,70 | 294,81 | 295,74 | 300,61 | 300,01 | 295,41 |
| 0,75 | 264,54 | 264,98 | 269,58 | 270,87 | 270,15 |
| 0,80 | 226,81 | 226,84 | 230,36 | 232,07 | 232,43 |
| 0,85 | 181,59 | 181,28 | 183,14 | 184,64 | 185,71 |
| 0,90 | 128,79 | 128,29 | 128,42 | 129,15 | 130,11 |
| 0,95 | 68,29 | 67,86 | 66,99 | 66,87 | 67,00 |

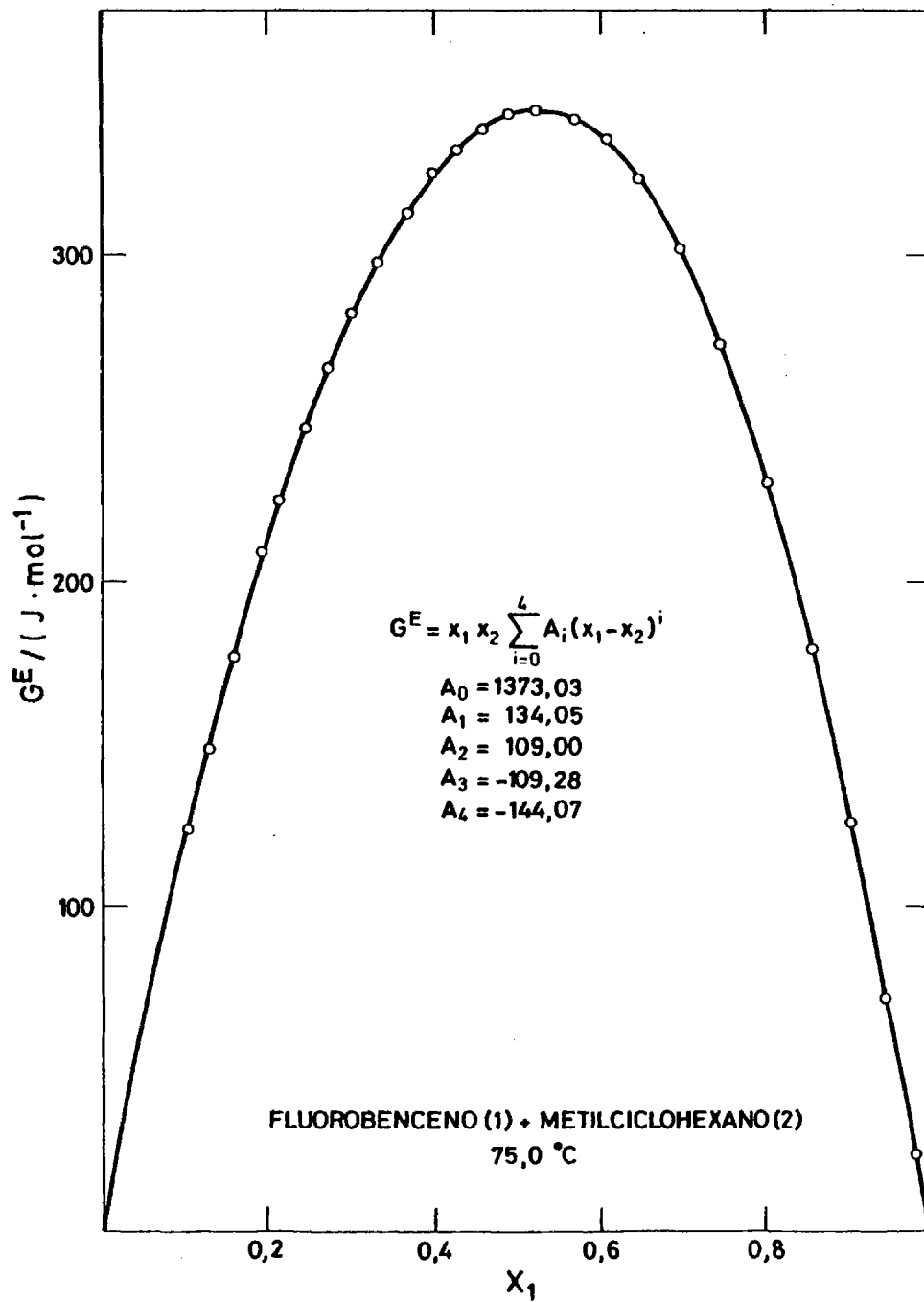


FIG. 5.12

Tabla 5.15

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 4,7571E-01 \quad (\quad 1,628E-07) & A_0 \cdot RT &= 1376,99 \\
 A_1 &= 4,1029E-02 \quad (\quad 1,350E-06) & A_1 \cdot RT &= 118,76 \\
 A_2 &= 7,3632E-03 \quad (\quad -2,143E-07) & A_2 \cdot RT &= 21,31 \\
 A_3 &= -2,7476E-02 \quad (\quad -6,725E-06) & A_3 \cdot RT &= -79,53 \\
 B_0 &= 1,00000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | $\Delta \gamma_1$ | $\Delta \gamma_2$ | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|-------------------|-------------------|--------------|--------|
| 0,1024 | -0,0000 | -0,017 | 0,0002 | 0,0004 | 0,99 | 122,80 |
| 0,1287 | -0,0001 | 0,014 | -0,0010 | -0,0001 | -0,53 | 149,49 |
| 0,1583 | -0,0003 | 0,018 | -0,0018 | 0,0001 | -0,38 | 177,37 |
| 0,1894 | -0,0001 | -0,001 | -0,0003 | 0,0001 | 0,17 | 204,27 |
| 0,2148 | 0,0001 | -0,018 | 0,0009 | 0,0001 | 0,64 | 224,48 |
| 0,2454 | -0,0008 | 0,021 | -0,0032 | 0,0010 | 0,50 | 246,76 |
| 0,2710 | 0,0003 | -0,022 | 0,0014 | -0,0002 | 0,47 | 263,68 |
| 0,3014 | -0,0002 | -0,006 | -0,0005 | 0,0005 | 0,66 | 281,76 |
| 0,3307 | -0,0003 | -0,001 | -0,0008 | 0,0007 | 0,63 | 297,10 |
| 0,3677 | 0,0002 | 0,009 | 0,0003 | -0,0006 | -0,79 | 313,53 |
| 0,3967 | -0,0004 | -0,008 | -0,0008 | 0,0011 | 1,06 | 324,07 |
| 0,4275 | 0,0001 | -0,003 | 0,0003 | -0,0002 | -0,04 | 332,96 |
| 0,4577 | 0,0001 | 0,011 | 0,0000 | -0,0005 | -0,67 | 339,34 |
| 0,4899 | 0,0001 | 0,002 | 0,0002 | -0,0004 | -0,29 | 343,51 |
| 0,5222 | 0,0001 | -0,002 | 0,0002 | -0,0002 | -0,03 | 344,89 |
| 0,5717 | -0,0009 | 0,017 | -0,0018 | 0,0030 | 0,47 | 341,39 |
| 0,6066 | -0,0000 | -0,002 | -0,0000 | 0,0002 | 0,11 | 334,69 |
| 0,6441 | -0,0004 | 0,007 | -0,0006 | 0,0014 | 0,09 | 323,47 |
| 0,6950 | -0,0005 | -0,003 | -0,0007 | 0,0027 | 0,60 | 301,39 |
| 0,7453 | -0,0005 | -0,020 | -0,0004 | 0,0035 | 1,15 | 271,64 |
| 0,8010 | -0,0006 | -0,002 | -0,0007 | 0,0049 | 0,40 | 229,35 |
| 0,8559 | -0,0008 | -0,018 | -0,0006 | 0,0087 | 0,98 | 178,05 |
| 0,9041 | -0,0037 | 0,001 | -0,0041 | 0,0613 | 0,44 | 125,28 |
| 0,9473 | -0,0003 | 0,018 | -0,0006 | 0,0091 | -0,67 | 72,06 |
| 0,9824 | 0,0022 | 0,027 | 0,0019 | -0,1997 | -1,43 | 24,90 |
| σ | 0,0010 | 0,015 | 0,0015 | 0,0457 | 0,73 | |

5.1.4.- *Resultados experimentales del sistema Tiofeno(1) +
Metilciclohexano(2) a 75,0 °C.*

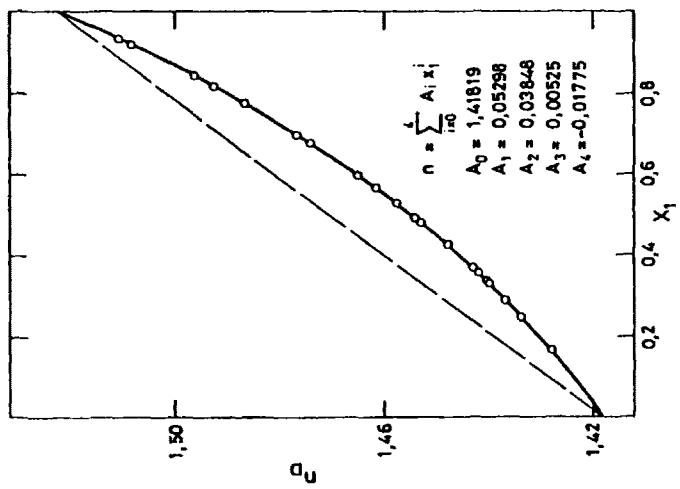
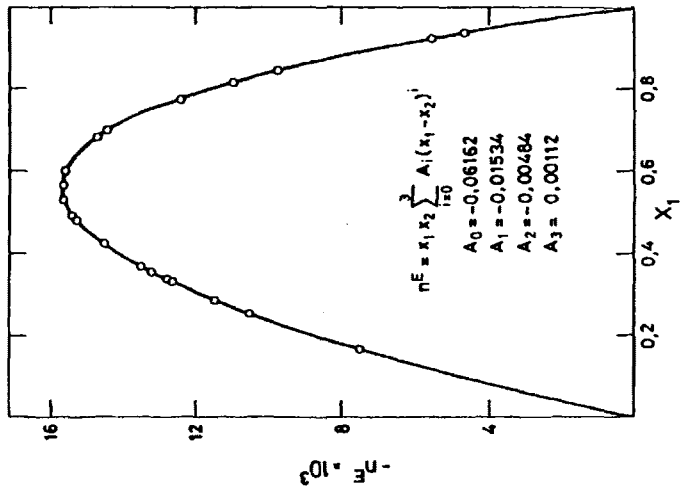
Tabla 5.16

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
TIOFENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

| Nº | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} -n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|------------------------------------|
| 1 | 0,1678 | 0,8322 | 1,41820 | | 0,00001 |
| 2 | 0,2542 | 0,7458 | 1,42811 | -0,00753 | -0,00005 |
| 3 | 0,2894 | 0,7106 | 1,43410 | -0,01052 | -0,00004 |
| 4 | 0,3323 | 0,6677 | 1,43681 | -0,01147 | 0,00006 |
| 5 | 0,3360 | 0,6640 | 1,44005 | -0,01269 | -0,00002 |
| 6 | 0,3572 | 0,6428 | 1,44036 | -0,01277 | -0,00001 |
| 7 | 0,3682 | 0,6318 | 1,44213 | -0,01320 | 0,00005 |
| 8 | 0,4266 | 0,5734 | 1,44299 | -0,01348 | 0,00001 |
| 9 | 0,4821 | 0,5179 | 1,44803 | -0,01451 | 0,00005 |
| 10 | 0,4923 | 0,5077 | 1,45304 | -0,01527 | -0,00001 |
| 11 | 0,5311 | 0,4689 | 1,45401 | -0,01536 | -0,00001 |
| 12 | 0,5668 | 0,4332 | 1,45778 | -0,01563 | -0,00003 |
| 13 | 0,6000 | 0,4000 | 1,46148 | -0,01564 | 0,00002 |
| 14 | 0,6791 | 0,3209 | 1,46499 | -0,01558 | -0,00001 |
| 15 | 0,6972 | 0,3028 | 1,47411 | -0,01468 | 0,00006 |
| 16 | 0,7765 | 0,2235 | 1,47621 | -0,01446 | -0,00004 |
| 17 | 0,8170 | 0,1830 | 1,48650 | -0,01242 | -0,00003 |
| 18 | 0,8453 | 0,1547 | 1,49220 | -0,01093 | -0,00001 |
| 19 | 0,9218 | 0,0782 | 1,49639 | -0,00968 | 0,00002 |
| 20 | 0,9364 | 0,0636 | 1,50849 | -0,00553 | 0,00006 |
| | | | 1,51086 | -0,00468 | -0,00002 |
| | | | 1,52215 | | -0,00001 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,41819 | 0,05298 | 0,03848 | -0,00525 | 0,01775 | 0,00003 |
| n ^E | -0,06162 | -0,01534 | -0,00484 | 0,00112 | --- | 0,00003 |



TIOFENO (1) + METILCICLOHEXANO (2)
30,0 °C

FIG. 5.13

Tabla 5.17

SISTEMA

TIOFENO(1) + METILCICLOHEXANO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75.0 °C

| x_1 | y_1 | p | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0931 | 0,1957 | 51,820 | 10,143 | 41,677 |
| 0,1155 | 0,2346 | 53,200 | 12,479 | 40,721 |
| 0,1384 | 0,2722 | 54,611 | 14,863 | 39,748 |
| 0,1699 | 0,3186 | 56,417 | 17,976 | 38,441 |
| 0,2067 | 0,3675 | 58,429 | 21,472 | 36,956 |
| 0,2385 | 0,4051 | 60,003 | 24,310 | 35,693 |
| 0,2747 | 0,4445 | 61,712 | 27,429 | 34,283 |
| 0,3078 | 0,4769 | 63,137 | 30,113 | 33,025 |
| 0,3436 | 0,5092 | 64,567 | 32,875 | 31,692 |
| 0,3821 | 0,5412 | 65,957 | 35,693 | 30,264 |
| 0,4259 | 0,5745 | 67,414 | 38,727 | 28,688 |
| 0,4574 | 0,5979 | 68,378 | 40,884 | 27,494 |
| 0,4916 | 0,6222 | 69,322 | 43,134 | 26,188 |
| 0,5433 | 0,6566 | 70,697 | 46,420 | 24,277 |
| 0,5905 | 0,6883 | 71,783 | 49,410 | 22,374 |
| 0,6452 | 0,7237 | 72,913 | 52,765 | 20,148 |
| 0,7006 | 0,7600 | 73,925 | 56,184 | 17,741 |
| 0,7422 | 0,7879 | 74,562 | 58,746 | 15,816 |
| 0,7855 | 0,8179 | 75,130 | 61,447 | 13,683 |
| 0,8648 | 0,8768 | 75,880 | 66,534 | 9,347 |
| 0,9058 | 0,9102 | 75,960 | 69,136 | 6,824 |
| 0,9421 | 0,9422 | 75,960 | 71,568 | 4,392 |

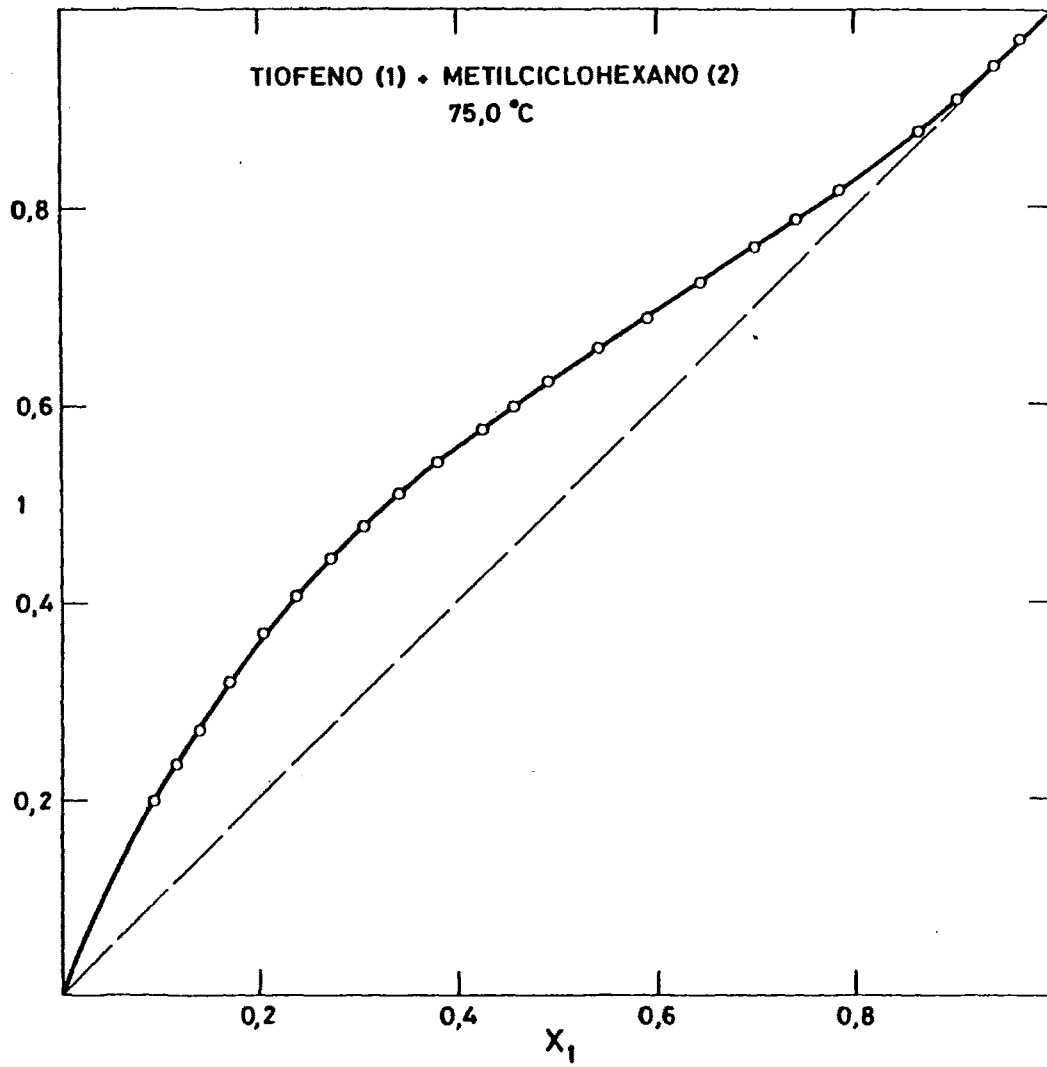


FIG. 5.14

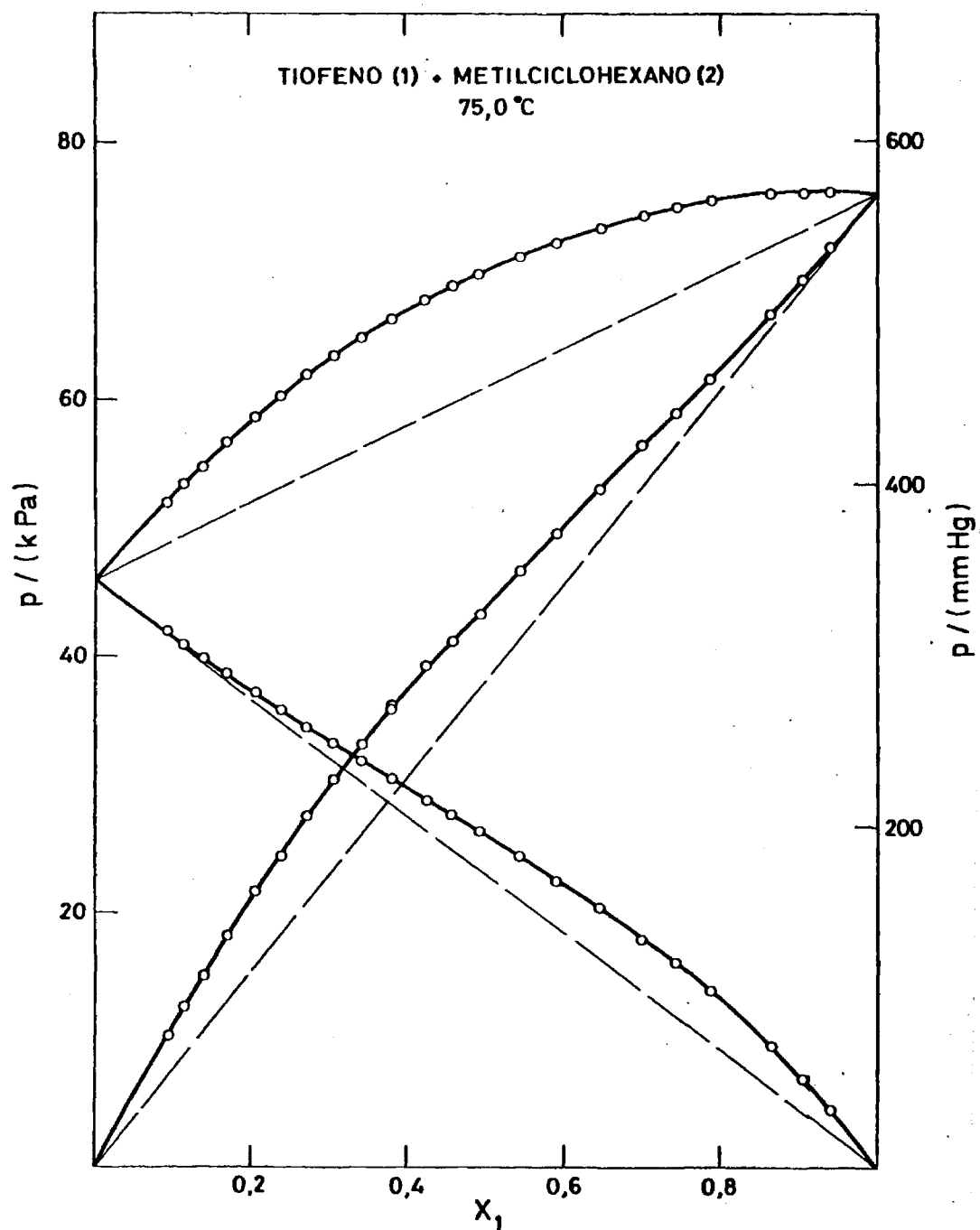


FIG. 5.15

Tabla 5.18

SISTEMA

TIOFENO(1)+METILCICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 84,415$ $B_{11} = -992,3$
 $V_2 = 136,234$ $B_{22} = -1463,8$
 $B_{12} = -1212,8$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

| X ₁ | Y ₁ | P | Y ₁ | Y ₂ | G ^E |
|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|
| 0,0000 | | 45,791 | | | |
| 0,0931 | 0,1957 | 51,820 | 1,4474 | 1,0003 | 100,48 |
| 0,1155 | 0,2346 | 53,200 | 1,4351 | 1,0013 | 124,04 |
| 0,1384 | 0,2722 | 54,611 | 1,4257 | 1,0026 | 148,47 |
| 0,1699 | 0,3186 | 56,417 | 1,4033 | 1,0055 | 179,77 |
| 0,2067 | 0,3675 | 58,429 | 1,3768 | 1,0103 | 214,98 |
| 0,2385 | 0,4051 | 60,003 | 1,3500 | 1,0158 | 241,69 |
| 0,2747 | 0,4445 | 61,712 | 1,3218 | 1,0233 | 270,17 |
| 0,3078 | 0,4769 | 63,137 | 1,2942 | 1,0322 | 293,27 |
| 0,3436 | 0,5092 | 64,567 | 1,2652 | 1,0436 | 315,05 |
| 0,3821 | 0,5412 | 65,957 | 1,2346 | 1,0579 | 333,73 |
| 0,4259 | 0,5745 | 67,414 | 1,2011 | 1,0784 | 351,39 |
| 0,4574 | 0,5979 | 68,378 | 1,1801 | 1,0932 | 359,19 |
| 0,4916 | 0,6222 | 69,322 | 1,1580 | 1,1108 | 363,36 |
| 0,5433 | 0,6566 | 70,697 | 1,1271 | 1,1454 | 367,58 |
| 0,5905 | 0,6883 | 71,783 | 1,1033 | 1,1766 | 360,84 |
| 0,6452 | 0,7237 | 72,913 | 1,0779 | 1,2220 | 346,08 |
| 0,7006 | 0,7600 | 73,925 | 1,0565 | 1,2747 | 321,89 |
| 0,7422 | 0,7879 | 74,562 | 1,0426 | 1,3192 | 296,31 |
| 0,7855 | 0,8179 | 75,130 | 1,0302 | 1,3712 | 263,64 |
| 0,8648 | 0,8768 | 75,880 | 1,0128 | 1,4860 | 186,94 |
| 0,9058 | 0,9102 | 75,960 | 1,0048 | 1,5562 | 133,27 |
| 0,9421 | 0,9422 | 75,960 | 1,0001 | 1,6298 | 82,11 |
| 1,0000 | | 75,962 | | | |

Tabla 5.19

TIOFENO(1)+METILCICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MÍNIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | UNJ | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 1432,42 | 1473,01 | 1472,02 | 1457,43 | 1457,48 |
| A ₁ | 210,30 | 214,20 | 216,01 | 209,16 | 152,15 |
| A ₂ | | -143,64 | -143,41 | 52,85 | 36,19 |
| A ₃ | | | -3,65 | 26,51 | 370,49 |
| A ₄ | | | | -286,82 | -241,06 |
| A ₅ | | | | | -398,69 |
| σ | 5,23 | 2,17 | 2,18 | 1,43 | 1,09 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNJ | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 59,05 | 55,28 | 55,34 | 52,46 | 54,96 |
| 0,10 | 113,78 | 108,87 | 108,93 | 107,36 | 108,10 |
| 0,15 | 163,86 | 159,72 | 159,73 | 160,52 | 159,47 |
| 0,20 | 209,00 | 206,85 | 206,81 | 209,29 | 207,83 |
| 0,25 | 248,36 | 249,38 | 249,30 | 252,16 | 251,54 |
| 0,30 | 283,14 | 286,51 | 286,42 | 288,37 | 289,09 |
| 0,35 | 311,52 | 317,55 | 317,46 | 317,68 | 319,43 |
| 0,40 | 333,69 | 341,86 | 341,79 | 343,09 | 342,07 |
| 0,45 | 349,32 | 358,91 | 358,87 | 355,65 | 356,95 |
| 0,50 | 358,10 | 368,25 | 368,26 | 364,35 | 364,37 |
| 0,55 | 359,73 | 369,52 | 369,56 | 366,02 | 364,67 |
| 0,60 | 353,88 | 362,43 | 362,51 | 360,27 | 358,03 |
| 0,65 | 340,23 | 346,79 | 346,90 | 346,56 | 344,31 |
| 0,70 | 318,47 | 322,50 | 322,61 | 324,22 | 322,89 |
| 0,75 | 288,29 | 289,54 | 289,53 | 292,61 | 292,76 |
| 0,80 | 249,38 | 247,97 | 248,03 | 251,28 | 252,73 |
| 0,85 | 201,40 | 197,95 | 197,97 | 200,17 | 201,95 |
| 0,90 | 144,06 | 139,72 | 139,70 | 139,02 | 140,64 |
| 0,95 | 77,03 | 73,60 | 73,56 | 72,18 | 71,26 |

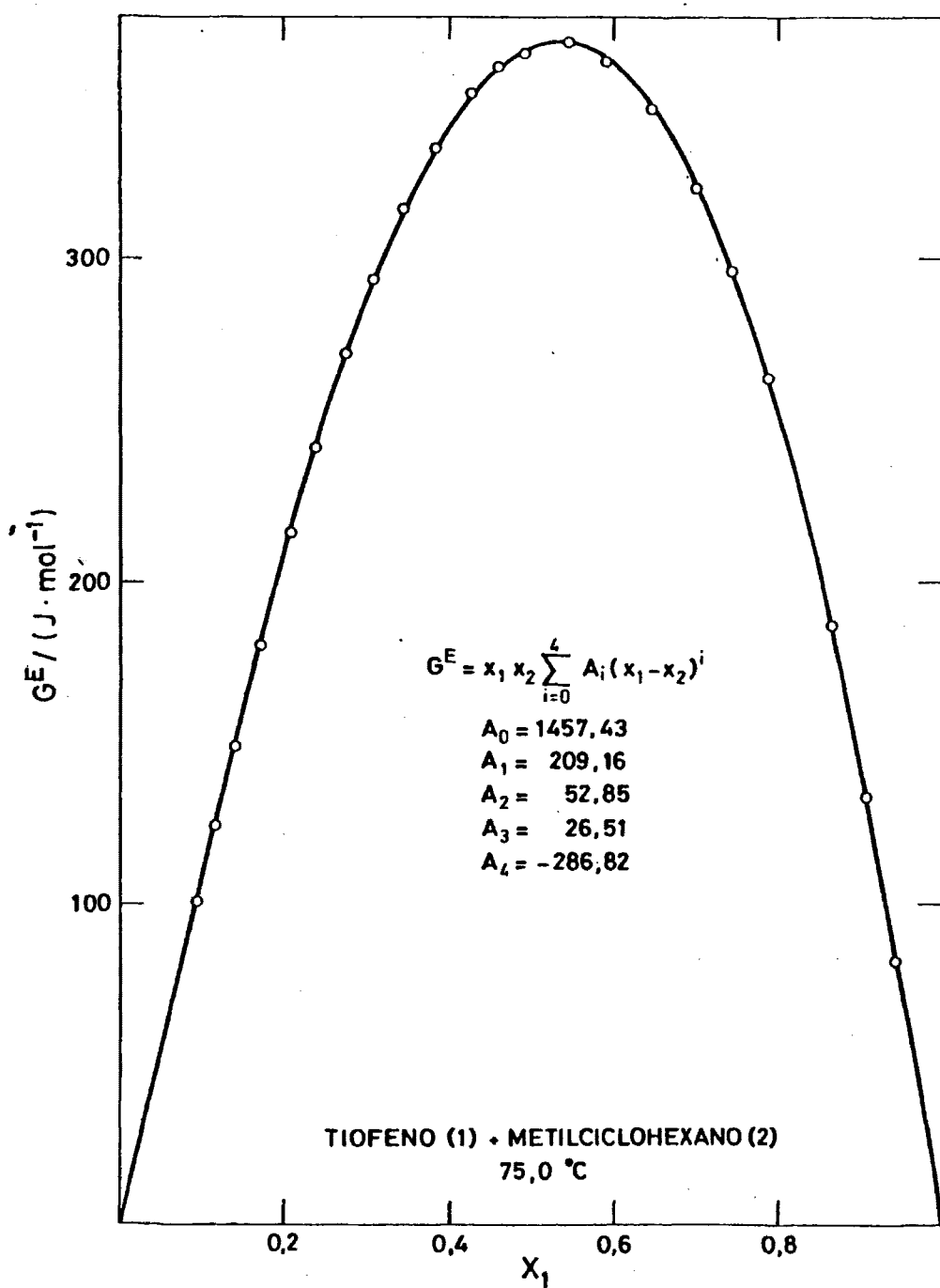


FIG. 5.16

Tabla 5.20

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 5,0630E-01 \quad (\quad 6,344E-07) & A_0 \cdot RT &= 1465,55 \\
 A_1 &= 6,5277E-02 \quad (\quad 3,341E-06) & A_1 \cdot RT &= 188,95 \\
 A_2 &= -3,4029E-02 \quad (\quad -3,184E-06) & A_2 \cdot RT &= -98,50 \\
 A_3 &= 2,3323E-02 \quad (\quad -2,459E-05) & A_3 \cdot RT &= 67,51 \\
 B_0 &= 1,00000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | Δy_1 | Δy_2 | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| 0,0931 | 0,0002 | 0,025 | 0,0005 | -0,0007 | -1,70 | 102,18 |
| 0,1155 | 0,0001 | 0,030 | -0,0004 | -0,0006 | -1,75 | 125,79 |
| 0,1384 | 0,0007 | -0,009 | 0,0006 | -0,0007 | -0,81 | 149,28 |
| 0,1699 | 0,0004 | -0,007 | 0,0021 | -0,0005 | -0,54 | 180,30 |
| 0,2067 | 0,0005 | -0,033 | 0,0027 | -0,0002 | 0,63 | 214,35 |
| 0,2385 | 0,0001 | -0,008 | 0,0006 | -0,0001 | 0,12 | 241,58 |
| 0,2747 | 0,0003 | -0,021 | 0,0014 | -0,0002 | 0,35 | 269,82 |
| 0,3076 | 0,0001 | -0,012 | 0,0005 | 0,0001 | 0,41 | 292,86 |
| 0,3436 | -0,0001 | -0,003 | -0,0003 | 0,0003 | 0,48 | 314,57 |
| 0,3821 | -0,0002 | 0,016 | -0,0009 | 0,0003 | -0,26 | 333,99 |
| 0,4259 | -0,0008 | 0,023 | -0,0021 | 0,0017 | 0,48 | 350,91 |
| 0,4574 | -0,0004 | 0,024 | -0,0012 | 0,0007 | -0,36 | 359,54 |
| 0,4916 | -0,0003 | 0,051 | -0,0009 | -0,0008 | -2,12 | 365,48 |
| 0,5433 | -0,0003 | 0,011 | -0,0008 | 0,0010 | 0,05 | 367,53 |
| 0,5905 | 0,0005 | 0,010 | 0,0007 | -0,0022 | -1,13 | 361,97 |
| 0,6452 | 0,0006 | -0,005 | 0,0009 | -0,0024 | -0,44 | 346,53 |
| 0,7006 | 0,0007 | -0,041 | 0,0015 | -0,0028 | 0,98 | 320,90 |
| 0,7422 | 0,0007 | -0,048 | 0,0016 | -0,0034 | 1,33 | 294,98 |
| 0,7855 | 0,0006 | -0,057 | 0,0015 | -0,0034 | 1,82 | 261,82 |
| 0,8648 | 0,0002 | -0,068 | 0,0011 | -0,0010 | 2,53 | 184,41 |
| 0,9058 | -0,0001 | 0,064 | -0,0009 | 0,0004 | -2,40 | 135,68 |
| 0,9421 | -0,0003 | 0,139 | -0,0021 | 0,0003 | -5,29 | 87,40 |
| σ | 0,0005 | 0,049 | 0,0017 | 0,0021 | 1,83 | |

5.1.5.- Resultados experimentales del sistema Clorobenceno(1) +
Ciclohexano(2) a 75,0 °C.



Tabla 5.21

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
CLOROBENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| N° | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} -n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|------------------------------------|
| | | | 1,41075 | | -0,00006 |
| 1 | 0,0691 | 0,9309 | 1,42674 | -0,00080 | 0,00000 |
| 2 | 0,0710 | 0,9290 | 1,42705 | -0,00067 | 0,00015 |
| 3 | 0,0761 | 0,9239 | 1,42730 | -0,00092 | -0,00005 |
| 4 | 0,1101 | 0,8899 | 1,43028 | -0,00128 | -0,00005 |
| 5 | 0,1601 | 0,8399 | 1,43477 | -0,00170 | -0,00001 |
| 6 | 0,1748 | 0,8252 | 1,43607 | -0,00185 | -0,00004 |
| 7 | 0,2050 | 0,7950 | 1,43883 | -0,00206 | -0,00002 |
| 8 | 0,2441 | 0,7559 | 1,44244 | -0,00229 | 0,00000 |
| 9 | 0,2677 | 0,7323 | 1,44469 | -0,00235 | 0,00007 |
| 10 | 0,2881 | 0,7119 | 1,44652 | -0,00253 | -0,00001 |
| 11 | 0,3035 | 0,6965 | 1,44797 | -0,00259 | -0,00000 |
| 12 | 0,3154 | 0,6846 | 1,44912 | -0,00261 | 0,00003 |
| 13 | 0,4180 | 0,5820 | 1,45898 | -0,00283 | 0,00006 |
| 14 | 0,4409 | 0,5591 | 1,46121 | -0,00285 | 0,00005 |
| 15 | 0,4515 | 0,5485 | 1,46225 | -0,00285 | 0,00006 |
| 16 | 0,4516 | 0,5484 | 1,46225 | -0,00286 | 0,00005 |
| 17 | 0,5541 | 0,4459 | 1,47229 | -0,00288 | -0,00008 |
| 18 | 0,5605 | 0,4395 | 1,47294 | -0,00286 | -0,00007 |
| 19 | 0,5951 | 0,4049 | 1,47650 | -0,00270 | -0,00001 |
| 20 | 0,6052 | 0,3948 | 1,47749 | -0,00258 | -0,00004 |
| 21 | 0,6417 | 0,3583 | 1,48120 | -0,00258 | -0,00005 |
| 22 | 0,6453 | 0,3547 | 1,48155 | -0,00241 | -0,00007 |
| 23 | 0,6898 | 0,3102 | 1,48609 | -0,00225 | -0,00010 |
| 24 | 0,7063 | 0,2937 | 1,48787 | -0,00216 | -0,00003 |
| 25 | 0,7199 | 0,2801 | 1,48930 | -0,00197 | -0,00001 |
| 26 | 0,7440 | 0,2560 | 1,49186 | -0,00175 | 0,00004 |
| 27 | 0,7707 | 0,2293 | 1,49470 | -0,00165 | 0,00009 |
| 28 | 0,7904 | 0,2096 | 1,49673 | -0,00158 | 0,00005 |
| 29 | 0,7982 | 0,2018 | 1,49757 | -0,00132 | 0,00007 |
| 30 | 0,8401 | 0,1599 | 1,50194 | -0,00114 | 0,00002 |
| 31 | 0,8548 | 0,1452 | 1,50357 | | 0,00009 |
| | | | 1,51897 | | -0,00008 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | A ₅ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,42081 | 0,08457 | 0,01734 | -0,00367 | --- | --- | 0,00006 |
| n ^E | -0,01156 | -0,00005 | 0,00052 | 0,01192 | 0,00057 | -0,01382 | 0,00004 |

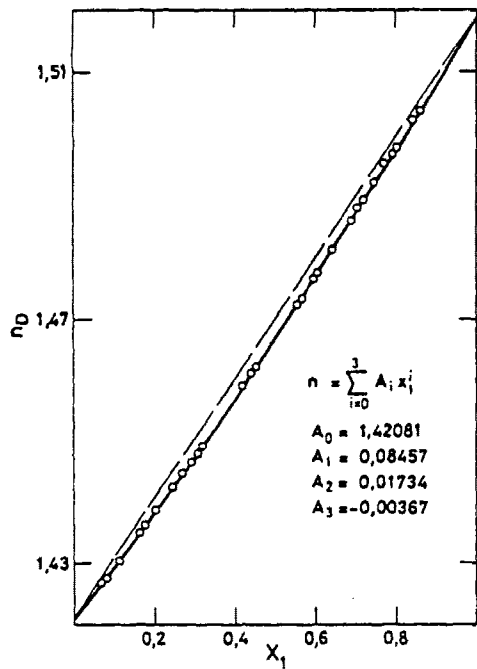


FIG. 5.17

CLOROBENCENO (1) - CICLOHEXANO (2)
30,0 °C

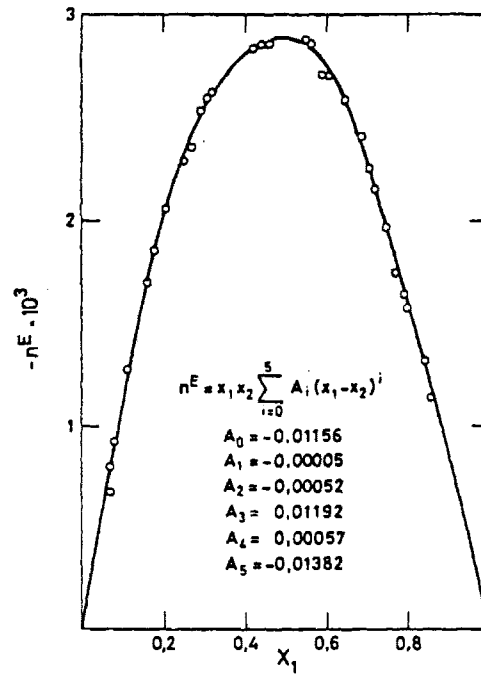


Tabla 5.22

SISTEMA

CLOROBENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75.0 °C

| x_1 | y_2 | P | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0513 | 0,0164 | 81,863 | 1,341 | 80,522 |
| 0,1242 | 0,0380 | 77,666 | 2,953 | 74,713 |
| 0,1621 | 0,0498 | 75,534 | 3,758 | 71,776 |
| 0,2075 | 0,0636 | 73,029 | 4,646 | 68,382 |
| 0,2282 | 0,0695 | 71,871 | 4,995 | 66,877 |
| 0,2801 | 0,0862 | 69,014 | 5,951 | 63,063 |
| 0,3169 | 0,0975 | 66,992 | 6,533 | 60,458 |
| 0,3646 | 0,1133 | 64,353 | 7,292 | 57,062 |
| 0,3939 | 0,1233 | 62,671 | 7,724 | 54,946 |
| 0,4467 | 0,1425 | 59,639 | 8,496 | 51,143 |
| 0,4763 | 0,1545 | 57,847 | 8,939 | 48,908 |
| 0,5055 | 0,1670 | 56,067 | 9,363 | 46,704 |
| 0,5445 | 0,1854 | 53,592 | 9,934 | 43,657 |
| 0,5708 | 0,1987 | 51,890 | 10,310 | 41,580 |
| 0,6162 | 0,2245 | 48,827 | 10,963 | 37,864 |
| 0,6570 | 0,2508 | 46,011 | 11,538 | 34,473 |
| 0,6911 | 0,2758 | 43,582 | 12,022 | 31,560 |
| 0,7483 | 0,3250 | 39,386 | 12,800 | 26,586 |
| 0,7753 | 0,3531 | 37,318 | 13,176 | 24,142 |
| 0,8171 | 0,4044 | 33,995 | 13,746 | 20,248 |
| 0,8456 | 0,4462 | 31,685 | 14,138 | 17,584 |
| 0,8733 | 0,4954 | 29,314 | 14,523 | 14,790 |
| 0,8952 | 0,5422 | 27,314 | 14,811 | 12,503 |
| 0,9291 | 0,6331 | 24,139 | 15,282 | 8,857 |
| 0,9403 | 0,6715 | 23,002 | 15,447 | 7,555 |
| 0,9434 | 0,6830 | 22,663 | 15,479 | 7,185 |

CLOROBENCENO (1) + CICLOHEXANO (2)
75,0 °C

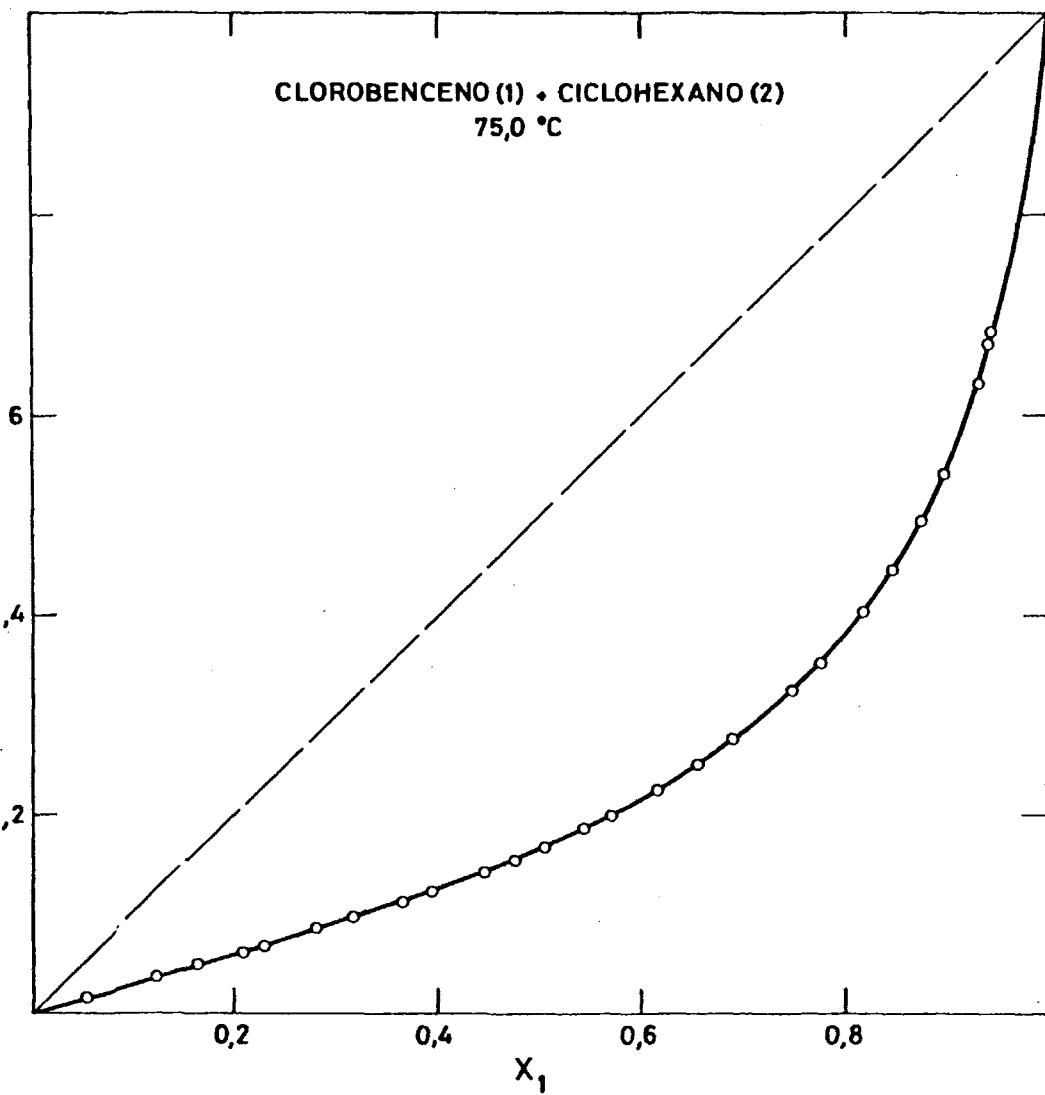


FIG. 5.18

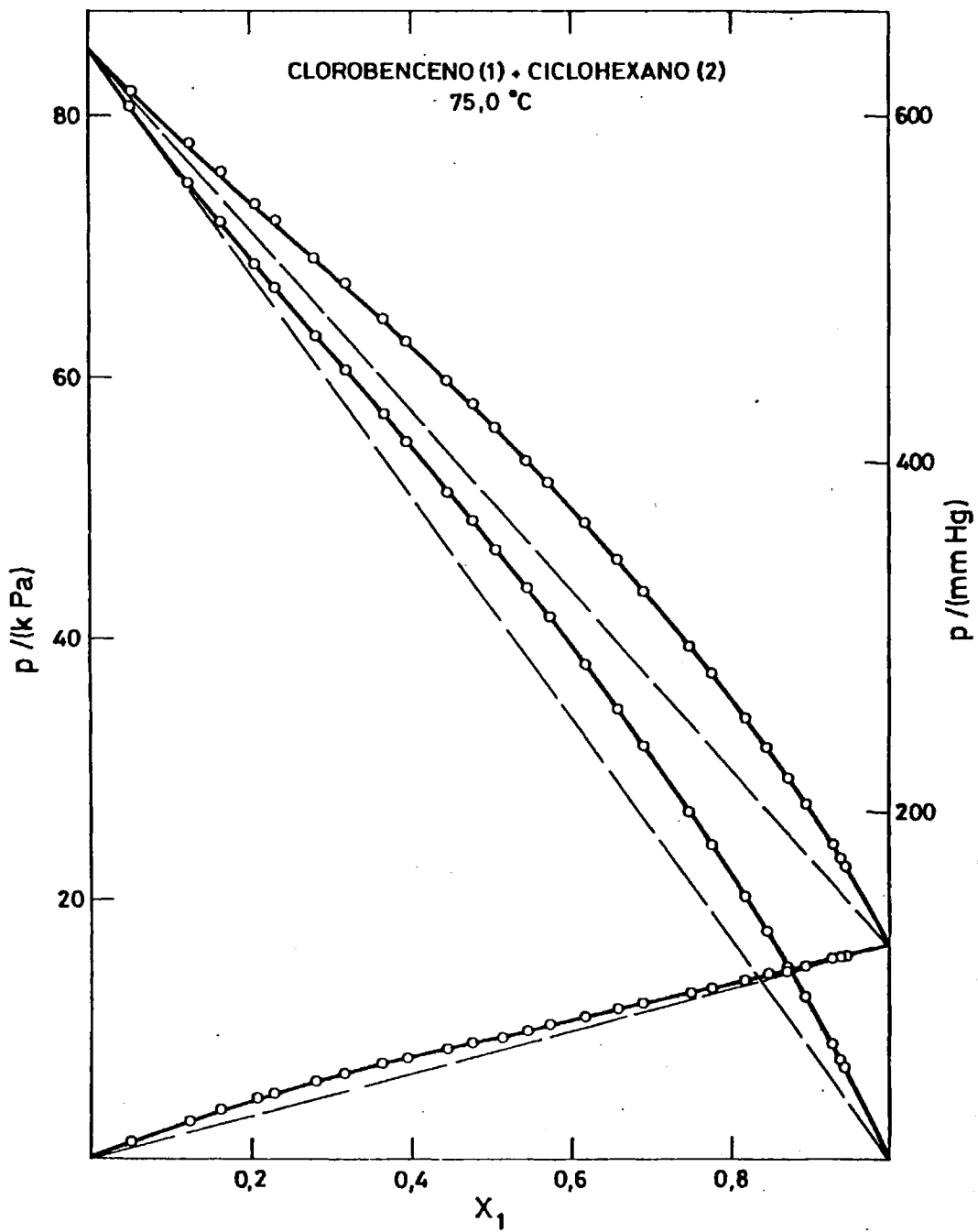


FIG. 5.19

Tabla 5.23

SISTEMA

CLOROBENCENO(1)+CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 107,482$ $B_{11} = -1536,1$
 $V_2 = 116,043$ $B_{22} = -1123,0$
 $B_{12} = -1318,8$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

| X_1 | Y_1 | P | γ_1 | γ_2 | G^E |
|--------|--------|--------|------------|------------|--------|
| 0,0000 | | 84,917 | | | |
| 0,0513 | 0,0164 | 81,863 | 1,5468 | 1,0008 | 66,97 |
| 0,1242 | 0,0380 | 77,666 | 1,4077 | 1,0077 | 142,51 |
| 0,1621 | 0,0498 | 75,534 | 1,3764 | 1,0128 | 180,68 |
| 0,2075 | 0,0636 | 73,029 | 1,3295 | 1,0213 | 219,50 |
| 0,2282 | 0,0695 | 71,871 | 1,3005 | 1,0261 | 231,39 |
| 0,2801 | 0,0862 | 69,014 | 1,2643 | 1,0387 | 269,23 |
| 0,3169 | 0,0975 | 66,992 | 1,2283 | 1,0503 | 285,73 |
| 0,3646 | 0,1133 | 64,353 | 1,1935 | 1,0669 | 305,84 |
| 0,3939 | 0,1233 | 62,671 | 1,1719 | 1,0777 | 312,23 |
| 0,4467 | 0,1425 | 59,639 | 1,1385 | 1,1003 | 320,76 |
| 0,4753 | 0,1545 | 57,847 | 1,1240 | 1,1126 | 322,91 |
| 0,5055 | 0,1670 | 56,067 | 1,1106 | 1,1261 | 323,43 |
| 0,5445 | 0,1854 | 53,592 | 1,0956 | 1,1439 | 321,19 |
| 0,5708 | 0,1987 | 51,890 | 1,0856 | 1,1571 | 316,97 |
| 0,6162 | 0,2245 | 48,827 | 1,0705 | 1,1799 | 306,02 |
| 0,6570 | 0,2508 | 46,011 | 1,0590 | 1,2034 | 292,91 |
| 0,6911 | 0,2758 | 43,582 | 1,0501 | 1,2247 | 279,09 |
| 0,7483 | 0,3250 | 39,386 | 1,0353 | 1,2684 | 248,25 |
| 0,7753 | 0,3531 | 37,318 | 1,0298 | 1,2913 | 232,15 |
| 0,8171 | 0,4044 | 33,995 | 1,0213 | 1,3324 | 201,78 |
| 0,8456 | 0,4462 | 31,685 | 1,0162 | 1,3693 | 179,86 |
| 0,8733 | 0,4954 | 29,314 | 1,0121 | 1,4080 | 155,80 |
| 0,8952 | 0,5422 | 27,314 | 1,0080 | 1,4402 | 131,28 |
| 0,9291 | 0,6331 | 24,139 | 1,0040 | 1,5099 | 95,37 |
| 0,9403 | 0,6715 | 23,002 | 1,0033 | 1,5307 | 82,55 |
| 0,9434 | 0,6830 | 22,653 | 1,0024 | 1,5353 | 76,65 |
| 1,0000 | | 16,311 | | | |

Tabla 5.24

CLORO BENZENO(1)+CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE CE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 1335,42 | 1291,21 | 1292,64 | 1296,24 | 1298,62 |
| A ₁ | 50,91 | 31,45 | -26,81 | -25,26 | -67,14 |
| A ₂ | | 147,53 | 137,28 | 72,05 | 66,69 |
| A ₃ | | | 109,52 | 105,20 | 323,36 |
| A ₄ | | | | 87,15 | 93,60 |
| A ₅ | | | | | -222,01 |
| σ | 6,80 | 2,97 | 1,46 | 1,42 | 1,30 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X _j | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 61,26 | 65,66 | 64,04 | 64,59 | 65,07 |
| 0,10 | 116,52 | 122,44 | 121,13 | 121,18 | 120,65 |
| 0,15 | 165,72 | 171,04 | 170,99 | 170,35 | 169,21 |
| 0,20 | 208,78 | 212,07 | 213,52 | 212,47 | 211,59 |
| 0,25 | 245,62 | 246,07 | 248,75 | 247,72 | 247,73 |
| 0,30 | 276,16 | 273,47 | 276,85 | 276,23 | 277,23 |
| 0,35 | 300,33 | 294,62 | 298,04 | 298,06 | 299,69 |
| 0,40 | 318,00 | 309,80 | 312,63 | 313,31 | 314,56 |
| 0,45 | 329,26 | 319,16 | 320,90 | 322,09 | 323,16 |
| 0,50 | 333,85 | 322,80 | 323,16 | 324,56 | 324,66 |
| 0,55 | 331,78 | 320,72 | 319,63 | 320,90 | 319,99 |
| 0,60 | 322,94 | 312,82 | 310,48 | 311,29 | 309,73 |
| 0,65 | 307,28 | 298,92 | 295,73 | 295,91 | 294,26 |
| 0,70 | 284,71 | 278,75 | 275,29 | 274,81 | 273,68 |
| 0,75 | 255,16 | 251,97 | 248,86 | 247,92 | 247,70 |
| 0,80 | 218,55 | 218,11 | 215,94 | 214,89 | 215,53 |
| 0,85 | 174,81 | 176,65 | 175,79 | 175,04 | 176,00 |
| 0,90 | 123,85 | 126,97 | 127,35 | 127,23 | 127,69 |
| 0,95 | 65,61 | 68,35 | 65,33 | 69,72 | 69,27 |

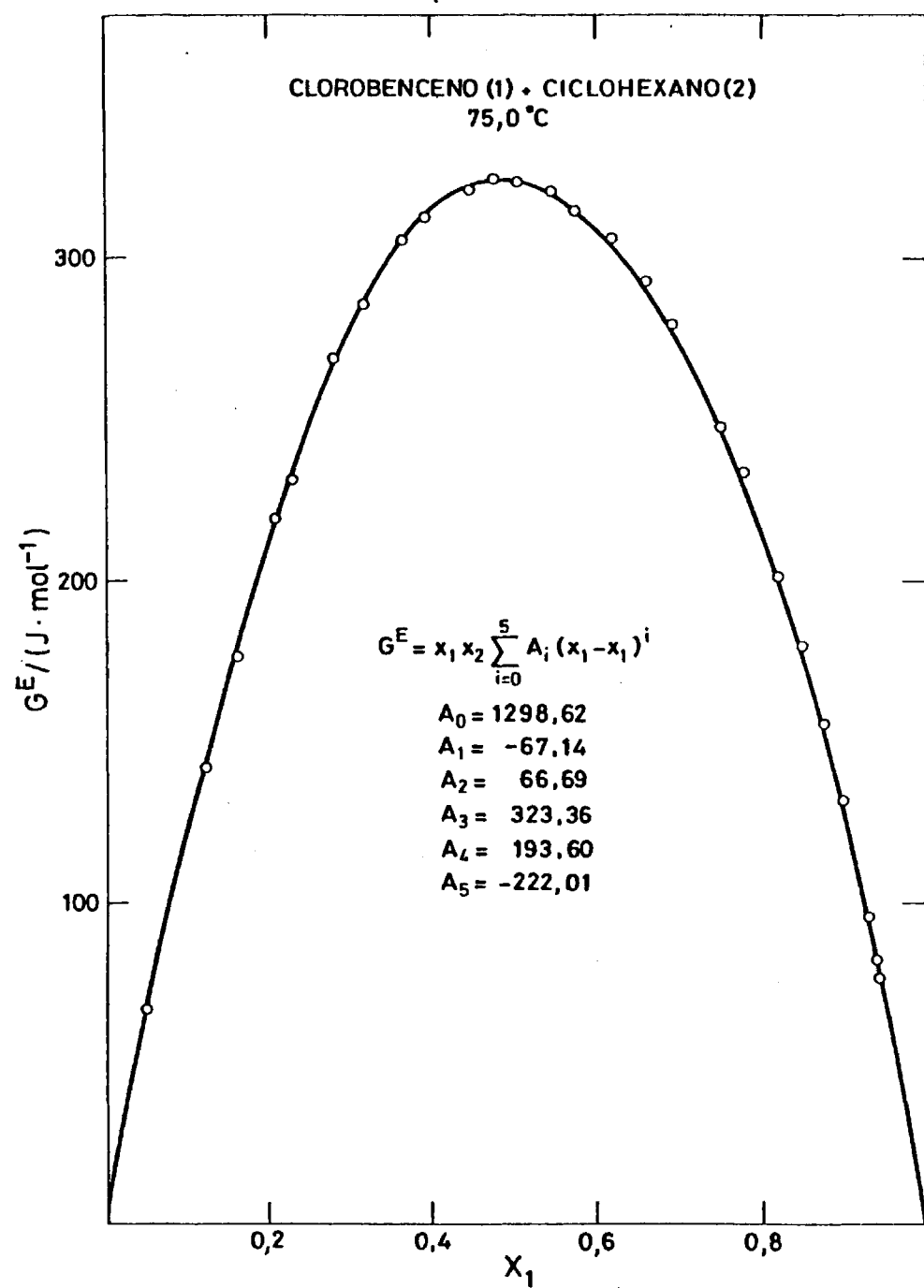


FIG. 5.20

Tabla 5.25

APROXIMANTE DE PANDF(3/0)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 4,4759E-01 (1,141E-06) & A_0.RT &= 1295,89 \\
 A_1 &= -1,5824E-02 (-1,110E-06) & A_1.RT &= -45,81 \\
 A_2 &= 4,3526E-02 (6,068E-06) & A_2.RT &= 126,00 \\
 A_3 &= 5,2392E-02 (1,352E-05) & A_3.RT &= 151,66 \\
 B_0 &= 1,00000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | Δy_1 | Δy_2 | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| J,0513 | 0,0003 | -0,007 | 1,0306 | -0,0002 | 2,30 | 64,67 |
| J,1242 | -0,0005 | -0,019 | -0,0195 | 0,0008 | -2,93 | 145,44 |
| J,1521 | -0,0002 | -0,014 | -0,0060 | 0,0004 | -0,99 | 191,68 |
| J,2075 | -0,0001 | -0,018 | -0,0021 | 0,0004 | -0,11 | 219,61 |
| J,2282 | -0,0005 | 0,004 | -0,0089 | 0,0005 | -3,50 | 234,89 |
| J,2901 | 0,0003 | 0,023 | 0,0047 | -0,0007 | 1,54 | 267,68 |
| J,3169 | 0,0001 | 0,023 | 0,0005 | -0,0004 | -0,48 | 286,20 |
| J,3646 | 0,0002 | 0,004 | 0,0021 | -0,0003 | 1,31 | 304,53 |
| J,3939 | 0,0001 | 0,023 | 0,0003 | -0,0005 | -0,48 | 312,71 |
| J,4467 | -0,0003 | -0,021 | -0,0019 | 0,0008 | -1,05 | 321,81 |
| J,4763 | -0,0002 | -0,007 | -0,0012 | 0,0004 | -0,94 | 323,85 |
| J,5055 | -0,0002 | -0,021 | -0,0010 | 0,0007 | -0,38 | 323,81 |
| J,5445 | 0,0000 | -0,009 | 0,0002 | 0,0002 | 0,52 | 320,67 |
| J,5708 | -0,0001 | -0,015 | -0,0001 | 0,0004 | 0,36 | 316,61 |
| J,6162 | 0,0001 | 0,016 | 0,0004 | -0,0006 | 0,00 | 306,02 |
| J,6570 | 0,0002 | 0,013 | 0,0004 | -0,0006 | 0,27 | 292,65 |
| J,6911 | 0,0003 | 0,016 | 0,0006 | -0,0009 | 0,44 | 278,65 |
| J,7483 | -0,0002 | -0,006 | -0,0006 | 0,0006 | -0,89 | 249,14 |
| J,7753 | -0,0001 | -0,001 | -0,0002 | 0,0002 | -0,28 | 232,43 |
| J,8171 | 0,0001 | 0,018 | -0,0002 | -0,0010 | -0,90 | 202,68 |
| J,8456 | -0,0003 | -0,019 | -0,0007 | 0,0015 | 0,41 | 179,46 |
| J,8733 | -0,0002 | -0,022 | 0,0004 | 0,0015 | 1,45 | 154,36 |
| J,8952 | 0,0002 | 0,019 | -0,0004 | -0,0015 | -1,31 | 132,59 |
| J,9291 | -0,0006 | -0,020 | -0,0001 | 0,0037 | 0,16 | 95,20 |
| J,9403 | 0,0001 | -0,004 | 0,0003 | 0,0000 | 0,77 | 81,78 |
| J,9434 | 0,0003 | 0,017 | -0,0004 | -0,0025 | -1,32 | 77,97 |
| σ | 0,0003 | 0,017 | 0,0082 | 0,0012 | 1,39 | |

5.1.6.- *Resultados experimentales del sistema Fluorobenceno(1) +
Ciclohexano(2) a 75,0 °C.*

Tabla 5.26

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
FLUOROBENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| N° | x_1 | x_2 | n | n^E | $n_{exp} - n_{cal}$ |
|----|--------|--------|---------|----------|---------------------|
| | | | 1,42075 | | -0,00003 |
| 1 | 0,1470 | 0,8530 | 1,42450 | -0,00210 | 0,00001 |
| 2 | 0,1931 | 0,8069 | 1,42581 | -0,00262 | 0,00002 |
| 3 | 0,1967 | 0,8033 | 1,42588 | -0,00270 | -0,00001 |
| 4 | 0,2688 | 0,7312 | 1,42811 | -0,00333 | 0,00003 |
| 5 | 0,3293 | 0,6707 | 1,43005 | -0,00380 | -0,00000 |
| 6 | 0,3435 | 0,6565 | 1,43053 | -0,00388 | -0,00001 |
| 7 | 0,3442 | 0,6558 | 1,43059 | -0,00385 | 0,00003 |
| 8 | 0,4229 | 0,5771 | 1,43336 | -0,00421 | -0,00001 |
| 9 | 0,4495 | 0,5505 | 1,43441 | -0,00422 | 0,00003 |
| 10 | 0,4718 | 0,5282 | 1,43521 | -0,00431 | -0,00003 |
| 11 | 0,4962 | 0,5038 | 1,43619 | -0,00430 | -0,00001 |
| 12 | 0,5411 | 0,4589 | 1,43803 | -0,00425 | 0,00000 |
| 13 | 0,5585 | 0,4415 | 1,43877 | -0,00420 | 0,00001 |
| 14 | 0,6252 | 0,3748 | 1,44165 | -0,00397 | -0,00000 |
| 15 | 0,6485 | 0,3515 | 1,44268 | -0,00387 | -0,00002 |
| 16 | 0,7300 | 0,2700 | 1,44652 | -0,00327 | 0,00001 |
| 17 | 0,7780 | 0,2220 | 1,44881 | -0,00289 | -0,00005 |
| 18 | 0,7970 | 0,2030 | 1,44984 | -0,00261 | 0,00003 |
| 19 | 0,8595 | 0,1405 | 1,45304 | -0,00190 | 0,00004 |
| 20 | 0,9006 | 0,0994 | 1,45521 | -0,00137 | 0,00004 |
| | | | 1,46053 | | -0,00003 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A_0 | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 | σ |
|-------|----------|---------|---------|---------|----------|----------|
| n | 1,42078 | 0,02317 | 0,01301 | 0,00827 | -0,00466 | 0,00003 |
| n^E | -0,01720 | 0,00060 | 0,00190 | --- | --- | 0,00002 |

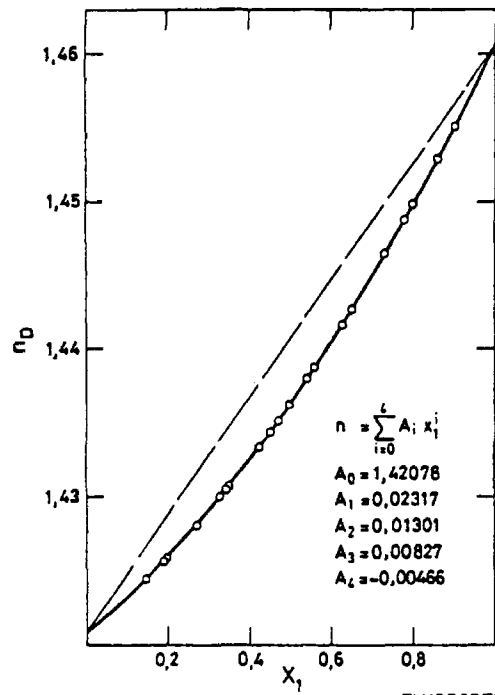


FIG. 5.21

FLUOROBENCENO (1) + CICLOHEXANO (2)
30,0 °C

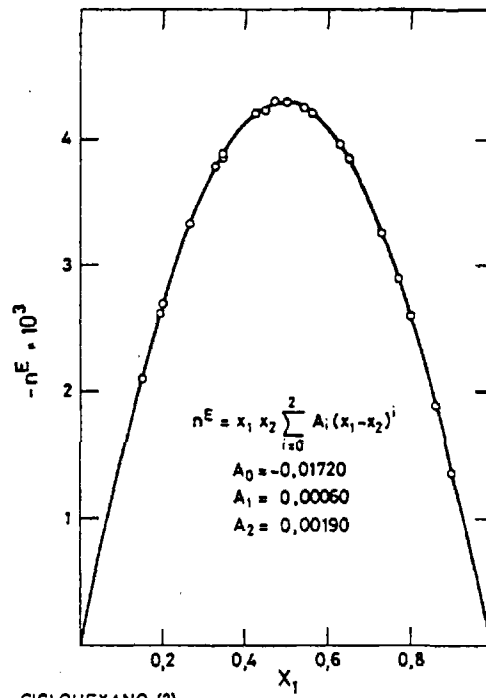


Tabla 5.27

SISTEMA

FLUOROBENCENO(1) + CICLOHEXANO (2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75,0 °C

| x_1 | y_1 | p | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0862 | 0,1123 | 87,875 | 9,868 | 78,007 |
| 0,1082 | 0,1373 | 88,443 | 12,144 | 76,299 |
| 0,1360 | 0,1673 | 89,101 | 14,906 | 74,195 |
| 0,1636 | 0,1952 | 89,687 | 17,508 | 72,179 |
| 0,1992 | 0,2282 | 90,259 | 20,596 | 69,663 |
| 0,2275 | 0,2548 | 90,645 | 23,096 | 67,548 |
| 0,2578 | 0,2809 | 90,984 | 25,558 | 65,426 |
| 0,2890 | 0,3067 | 91,224 | 27,979 | 63,245 |
| 0,3209 | 0,3324 | 91,380 | 30,375 | 61,005 |
| 0,3641 | 0,3659 | 91,460 | 33,464 | 57,997 |
| 0,3920 | 0,3872 | 91,444 | 35,407 | 56,037 |
| 0,4210 | 0,4088 | 91,396 | 37,363 | 54,033 |
| 0,4486 | 0,4294 | 91,254 | 39,183 | 52,070 |
| 0,4740 | 0,4485 | 91,084 | 40,851 | 50,234 |
| 0,4788 | 0,4521 | 91,052 | 41,166 | 49,887 |
| 0,5035 | 0,4705 | 90,836 | 42,737 | 48,100 |
| 0,5050 | 0,4717 | 90,842 | 42,850 | 47,991 |
| 0,5247 | 0,4864 | 90,631 | 44,083 | 46,548 |
| 0,5438 | 0,5010 | 90,405 | 45,293 | 45,112 |
| 0,5830 | 0,5312 | 89,907 | 47,758 | 42,149 |
| 0,6263 | 0,5657 | 89,187 | 50,453 | 38,734 |
| 0,6665 | 0,5990 | 88,373 | 52,934 | 35,438 |
| 0,7185 | 0,6440 | 87,077 | 56,078 | 30,999 |
| 0,7659 | 0,6882 | 85,754 | 59,014 | 26,740 |
| 0,8226 | 0,7465 | 83,770 | 62,533 | 21,237 |
| 0,8808 | 0,8149 | 81,333 | 66,280 | 15,053 |
| 0,9226 | 0,8709 | 79,241 | 69,012 | 10,230 |
| 0,9711 | 0,9466 | 76,412 | 72,332 | 4,080 |

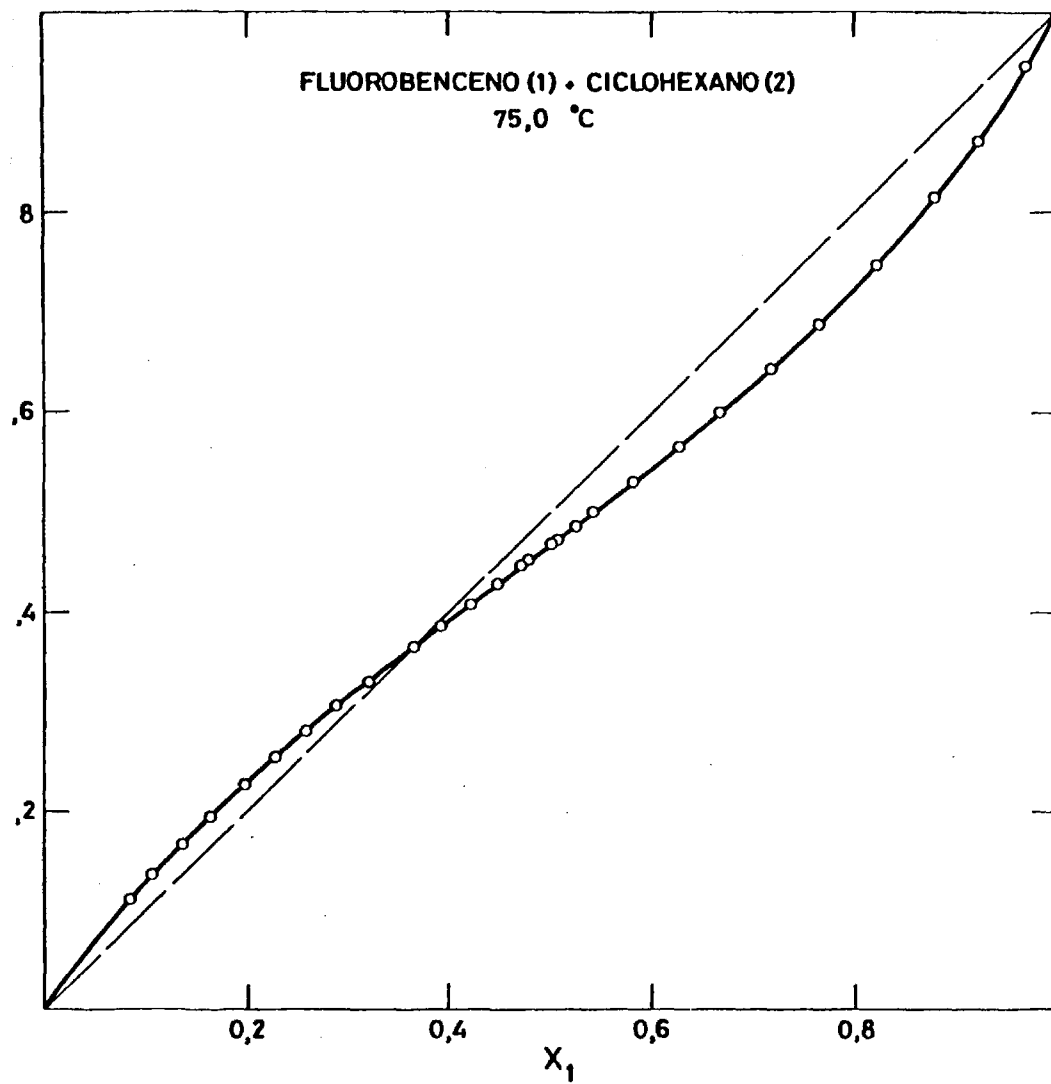


FIG. 5.22

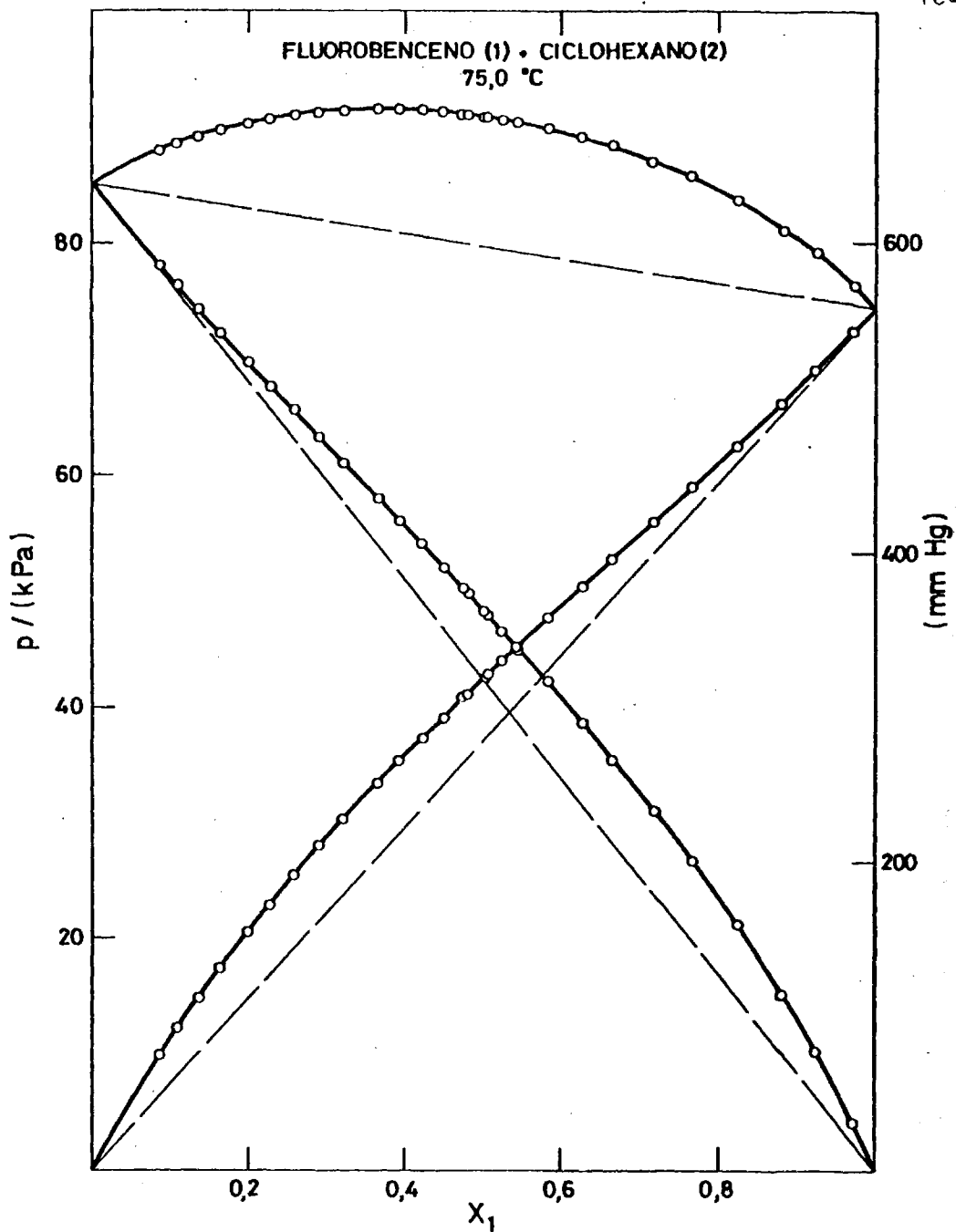


FIG. 5.23

Tabla 5.28

SISTEMA

FLUOROBENCENO (1) + CICLOHEXANO (2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 100,649$ $B_{11} = -1183,5$
 $V_2 = 116,043$ $B_{22} = -1123,0$
 $B_{12} = -1153,0$

VALORES EXPERIMENTALES ($J \cdot mol^{-1}$)

| X_1 | Y_1 | P | Y_1 | Y_2 | G^E |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0000 | | 84,917 | | | |
| 0,0862 | 0,1123 | 87,875 | 1,5297 | 1,0040 | 116,64 |
| 0,1082 | 0,1373 | 88,443 | 1,4992 | 1,0060 | 142,32 |
| 0,1360 | 0,1673 | 89,101 | 1,4637 | 1,0094 | 173,50 |
| 0,1636 | 0,1952 | 89,687 | 1,4287 | 1,0142 | 203,08 |
| 0,1992 | 0,2282 | 90,259 | 1,3801 | 1,0221 | 236,40 |
| 0,2275 | 0,2548 | 90,645 | 1,3548 | 1,0272 | 260,00 |
| 0,2578 | 0,2809 | 90,984 | 1,3228 | 1,0354 | 283,53 |
| 0,2890 | 0,3067 | 91,224 | 1,2916 | 1,0447 | 304,11 |
| 0,3209 | 0,3324 | 91,380 | 1,2628 | 1,0550 | 321,92 |
| 0,3641 | 0,3659 | 91,460 | 1,2262 | 1,0710 | 341,15 |
| 0,3920 | 0,3872 | 91,444 | 1,2050 | 1,0823 | 350,84 |
| 0,4210 | 0,4088 | 91,396 | 1,1840 | 1,0959 | 359,34 |
| 0,4486 | 0,4294 | 91,254 | 1,1654 | 1,1090 | 363,90 |
| 0,4740 | 0,4485 | 91,084 | 1,1499 | 1,1217 | 366,49 |
| 0,4788 | 0,4521 | 91,052 | 1,1471 | 1,1242 | 366,92 |
| 0,5035 | 0,4705 | 90,836 | 1,1327 | 1,1379 | 367,28 |
| 0,5050 | 0,4717 | 90,842 | 1,1323 | 1,1389 | 367,88 |
| 0,5247 | 0,4864 | 90,631 | 1,1212 | 1,1505 | 366,63 |
| 0,5438 | 0,5010 | 90,405 | 1,1116 | 1,1618 | 364,60 |
| 0,5830 | 0,5312 | 89,907 | 1,0936 | 1,1878 | 358,66 |
| 0,6263 | 0,5657 | 89,187 | 1,0758 | 1,2184 | 346,05 |
| 0,6665 | 0,5990 | 88,373 | 1,0610 | 1,2495 | 329,22 |
| 0,7185 | 0,6440 | 87,077 | 1,0432 | 1,2956 | 299,03 |
| 0,7659 | 0,6882 | 85,754 | 1,0305 | 1,3446 | 267,33 |
| 0,8226 | 0,7465 | 83,770 | 1,0176 | 1,4104 | 218,14 |
| 0,8808 | 0,8149 | 81,333 | 1,0084 | 1,4896 | 158,72 |
| 0,9226 | 0,8709 | 79,241 | 1,0033 | 1,5603 | 108,45 |
| 0,9711 | 0,9466 | 76,412 | 1,0003 | 1,6688 | 43,70 |
| 1,0000 | | 74,395 | | | |

Tabla 5.29

FLUOROBENCENO(1)+CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 1483,64 | 1471,15 | 1471,32 | 1471,92 | 1471,64 |
| A ₁ | 22,34 | 19,79 | -8,08 | -7,44 | 8,01 |
| A ₂ | | 50,05 | 44,12 | 34,92 | 45,11 |
| A ₃ | | | 53,69 | 51,31 | -35,61 |
| A ₄ | | | | 13,31 | -8,34 |
| A ₅ | | | | | 95,09 |
| σ | 2,20 | 0,93 | 0,54 | 0,57 | 0,44 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X _i | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 69,52 | 70,96 | 70,07 | 70,22 | 69,60 |
| 0,10 | 131,92 | 133,86 | 133,07 | 133,15 | 133,00 |
| 0,15 | 187,17 | 188,93 | 188,72 | 188,68 | 189,00 |
| 0,20 | 235,24 | 236,37 | 236,87 | 236,74 | 237,17 |
| 0,25 | 276,09 | 276,33 | 277,44 | 277,27 | 277,48 |
| 0,30 | 309,69 | 308,96 | 310,42 | 310,28 | 310,12 |
| 0,35 | 336,00 | 334,36 | 335,85 | 335,79 | 335,33 |
| 0,40 | 355,00 | 352,61 | 353,83 | 353,86 | 353,30 |
| 0,45 | 366,65 | 363,74 | 364,45 | 364,56 | 364,15 |
| 0,50 | 370,91 | 367,79 | 367,83 | 367,98 | 367,91 |
| 0,55 | 367,75 | 364,72 | 364,08 | 364,21 | 364,53 |
| 0,60 | 357,15 | 354,51 | 353,26 | 353,34 | 353,95 |
| 0,65 | 339,05 | 337,06 | 335,41 | 335,41 | 336,09 |
| 0,70 | 313,44 | 312,29 | 310,50 | 310,41 | 310,91 |
| 0,75 | 280,28 | 280,04 | 278,44 | 278,28 | 278,42 |
| 0,80 | 239,53 | 240,17 | 239,03 | 238,85 | 238,61 |
| 0,85 | 191,16 | 192,46 | 191,98 | 191,84 | 191,39 |
| 0,90 | 135,14 | 136,71 | 136,85 | 136,80 | 136,48 |
| 0,95 | 71,43 | 72,65 | 73,10 | 73,13 | 73,16 |

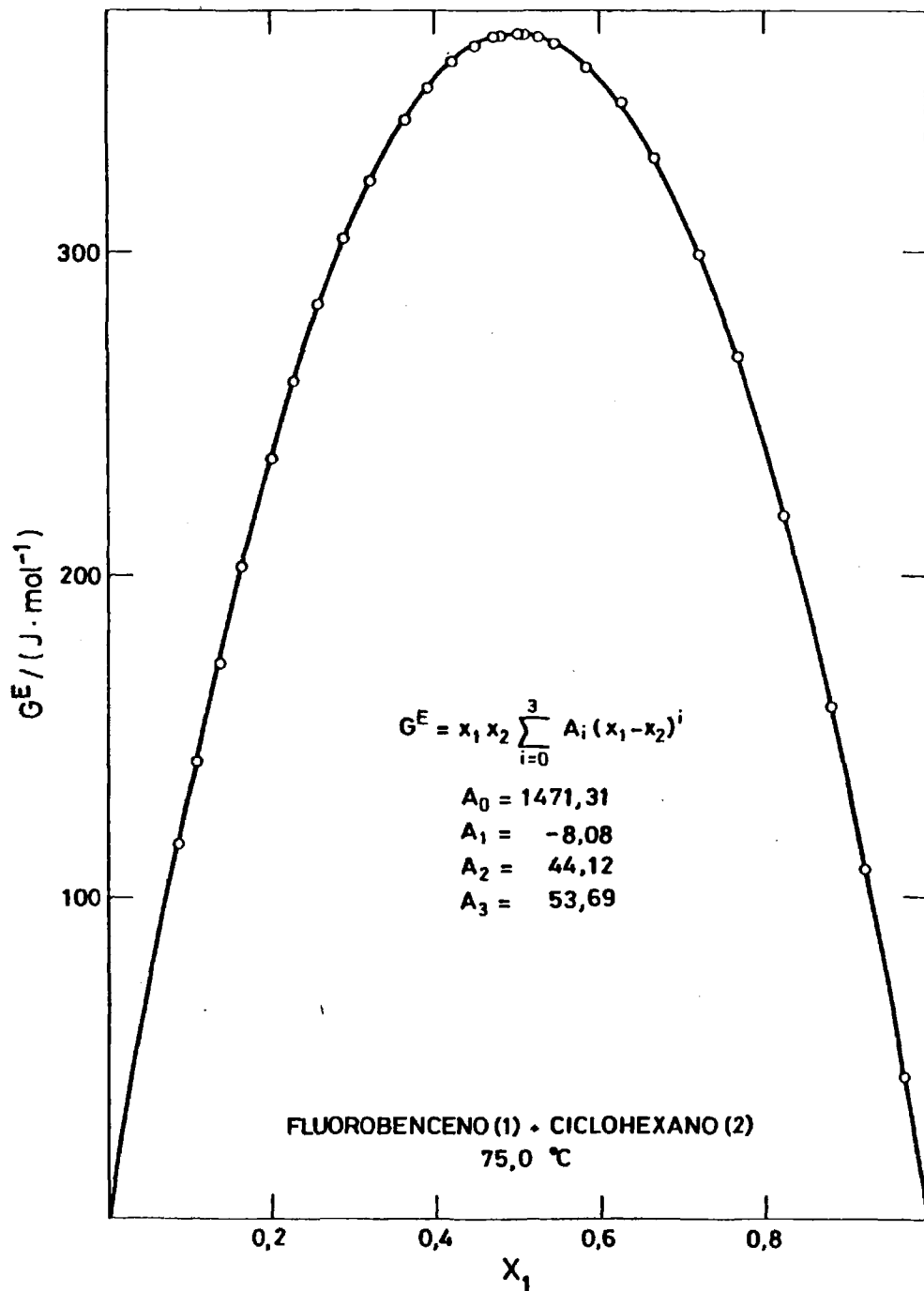


FIG. 5.24

Tabla 5.30

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 5,0849E-01 \quad (-6,817E-08) & A_0.RT &= 1471,87 \\
 A_1 &= -3,9698E-04 \quad (3,228E-06) & A_1.RT &= -1,15 \\
 A_2 &= 1,5689E-02 \quad (-1,149E-06) & A_2.RT &= 45,41 \\
 A_3 &= 1,5507E-02 \quad (-4,937E-06) & A_3.RT &= 44,89 \\
 B_0 &= 1,00000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | Δy_1 | Δy_2 | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| 0,0862 | -0,0003 | 0,000 | -0,0034 | 0,0003 | 0,19 | 116,46 |
| 0,1082 | -0,0003 | 0,018 | -0,0031 | 0,0001 | -0,40 | 142,72 |
| 0,1360 | -0,0001 | 0,013 | -0,0012 | -0,0000 | -0,34 | 173,84 |
| 0,1636 | -0,0002 | -0,017 | -0,0010 | 0,0004 | 0,63 | 202,45 |
| 0,1992 | -0,0011 | 0,003 | -0,0068 | 0,0014 | 0,43 | 235,97 |
| 0,2275 | -0,0001 | -0,003 | -0,0002 | 0,0001 | 0,13 | 259,88 |
| 0,2578 | -0,0001 | -0,022 | -0,0002 | 0,0004 | 0,74 | 282,80 |
| 0,2890 | -0,0002 | -0,017 | -0,0006 | 0,0005 | 0,60 | 303,51 |
| 0,3209 | -0,0001 | -0,008 | -0,0002 | 0,0002 | 0,26 | 321,67 |
| 0,3641 | -0,0001 | 0,009 | -0,0006 | 0,0001 | -0,28 | 341,42 |
| 0,3920 | -0,0001 | 0,013 | -0,0004 | -0,0000 | -0,42 | 351,26 |
| 0,4210 | -0,0003 | -0,010 | -0,0006 | 0,0006 | 0,28 | 359,06 |
| 0,4486 | -0,0003 | 0,008 | -0,0009 | 0,0005 | -0,22 | 364,22 |
| 0,4740 | -0,0002 | 0,015 | -0,0006 | 0,0001 | -0,53 | 367,02 |
| 0,4788 | -0,0001 | 0,012 | -0,0005 | 0,0001 | -0,41 | 367,34 |
| 0,5035 | -0,0002 | 0,018 | -0,0008 | 0,0003 | -0,67 | 367,95 |
| 0,5050 | -0,0002 | -0,001 | -0,0004 | 0,0004 | -0,05 | 367,93 |
| 0,5247 | -0,0003 | 0,010 | -0,0009 | 0,0006 | -0,45 | 367,08 |
| 0,5438 | -0,0002 | 0,016 | -0,0007 | 0,0003 | -0,62 | 365,21 |
| 0,5830 | -0,0003 | -0,021 | -0,0003 | 0,0010 | 0,52 | 358,14 |
| 0,6263 | -0,0002 | -0,028 | 0,0000 | 0,0008 | 0,78 | 345,27 |
| 0,6665 | -0,0001 | -0,021 | 0,0002 | 0,0005 | 0,65 | 328,57 |
| 0,7185 | -0,0004 | 0,022 | -0,0009 | 0,0011 | -1,08 | 300,11 |
| 0,7659 | -0,0006 | -0,018 | -0,0006 | 0,0027 | 0,02 | 267,31 |
| 0,8226 | -0,0006 | 0,011 | -0,0009 | 0,0030 | -1,06 | 219,20 |
| 0,8808 | -0,0002 | 0,007 | -0,0004 | 0,0018 | -0,57 | 159,29 |
| 0,9226 | -0,0004 | 0,010 | -0,0005 | 0,0041 | -0,83 | 109,29 |
| 0,9711 | -0,0006 | -0,028 | -0,0003 | 0,0189 | 0,23 | 43,46 |
| σ | 0,0004 | 0,017 | 0,0018 | 0,0041 | 0,55 | |

5.1.7.- *Resultados experimentales del sistema Tiofeno(1) +
Ciclohexano(2) a 75,0 °C.*

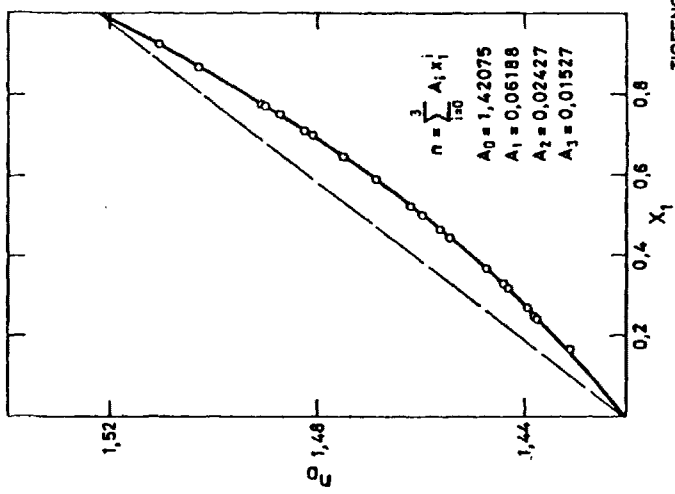
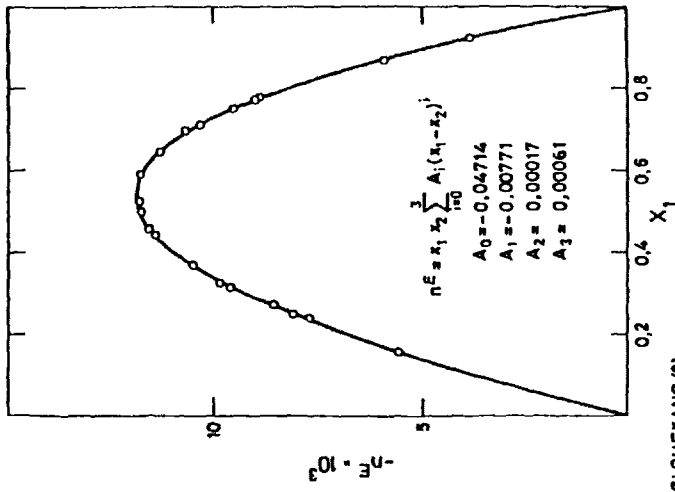
Tabla 5.31

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
TIOFENO(1) + CICLOHEXANO(2)

| N° | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} -n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|------------------------------------|
| 1 | 0,1566 | 0,8434 | 1,42075 | | -0,00000 |
| 2 | 0,2409 | 0,7591 | 1,43107 | -0,00556 | -0,00002 |
| 3 | 0,2467 | 0,7533 | 1,43746 | -0,00772 | 0,00018 |
| 4 | 0,2677 | 0,7323 | 1,43766 | -0,00811 | -0,00006 |
| 5 | 0,2677 | 0,7323 | 1,43932 | -0,00857 | -0,00003 |
| 6 | 0,3160 | 0,6840 | 1,44317 | -0,00962 | -0,00004 |
| 7 | 0,3267 | 0,6733 | 1,44402 | -0,00986 | -0,00007 |
| 8 | 0,3668 | 0,6332 | 1,44742 | -0,01052 | -0,00005 |
| 9 | 0,4453 | 0,5547 | 1,45449 | -0,01141 | 0,00002 |
| 10 | 0,4645 | 0,5355 | 1,45629 | -0,01156 | 0,00003 |
| 11 | 0,5004 | 0,4996 | 1,45975 | -0,02274 | 0,00005 |
| 12 | 0,5228 | 0,4772 | 1,46202 | -0,01174 | 0,00010 |
| 13 | 0,5912 | 0,4088 | 1,46894 | -0,01176 | -0,00003 |
| 14 | 0,6436 | 0,3564 | 1,47469 | -0,01132 | -0,00001 |
| 15 | 0,6973 | 0,3127 | 1,48080 | -0,01066 | -0,00008 |
| 16 | 0,7108 | 0,2892 | 1,48247 | -0,01035 | -0,00001 |
| 17 | 0,7511 | 0,2489 | 1,48736 | -0,00955 | -0,00003 |
| 18 | 0,7724 | 0,2276 | 1,49005 | -0,00902 | -0,00001 |
| 19 | 0,7731 | 0,2269 | 1,49016 | -0,00898 | 0,00001 |
| 20 | 0,8679 | 0,1321 | 1,50284 | -0,00591 | 0,00012 |
| | 0,9226 | 0,0774 | 1,51047 | -0,00383 | -0,00002 |
| | | | 1,52215 | | -0,00002 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,42075 | 0,06188 | 0,02427 | 0,01527 | 0,00006 |
| n ^E | -0,04714 | -0,00771 | 0,00017 | 0,00061 | 0,00006 |



TIOFENO (1) - CICLOHEXANO (2)
30,0 °C

FIG. 5.25

Tabla 5.32

SISTEMA
 TIOFENO(1) + CICLOHEXANO(2)
 PRESIONES DE VAPOR (kPa)
 TEMPERATURA = 75.0 °C

| x_1 | y_1 | P | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0103 | 0,0154 | 85,346 | 1,313 | 84,033 |
| 0,0774 | 0,1019 | 87,726 | 8,940 | 78,786 |
| 0,1406 | 0,1727 | 89,295 | 15,421 | 73,875 |
| 0,2117 | 0,2438 | 90,660 | 22,103 | 68,558 |
| 0,2774 | 0,3045 | 91,458 | 27,849 | 63,609 |
| 0,3273 | 0,3480 | 91,912 | 31,985 | 59,927 |
| 0,3838 | 0,3957 | 92,224 | 36,493 | 55,731 |
| 0,4304 | 0,4319 | 92,371 | 39,894 | 52,477 |
| 0,4761 | 0,4672 | 92,288 | 43,117 | 49,171 |
| 0,5138 | 0,4946 | 92,140 | 45,572 | 46,569 |
| 0,5461 | 0,5184 | 91,994 | 47,689 | 44,305 |
| 0,5831 | 0,5453 | 91,640 | 49,971 | 41,669 |
| 0,6165 | 0,5691 | 91,254 | 51,932 | 39,321 |
| 0,6441 | 0,5890 | 90,842 | 53,506 | 37,336 |
| 0,6712 | 0,6094 | 90,343 | 55,055 | 35,288 |
| 0,6951 | 0,6278 | 89,901 | 56,440 | 33,461 |
| 0,7222 | 0,6501 | 89,310 | 58,060 | 31,250 |
| 0,7499 | 0,6732 | 88,509 | 59,584 | 28,925 |
| 0,7754 | 0,6956 | 87,769 | 61,051 | 26,717 |
| 0,8036 | 0,7223 | 86,831 | 62,718 | 24,113 |
| 0,8280 | 0,7480 | 85,949 | 64,289 | 21,660 |
| 0,8542 | 0,7766 | 84,774 | 65,836 | 18,938 |
| 0,8716 | 0,7978 | 84,018 | 67,030 | 16,989 |
| 0,8965 | 0,8302 | 82,738 | 68,689 | 14,050 |
| 0,9217 | 0,8652 | 81,289 | 70,331 | 10,958 |

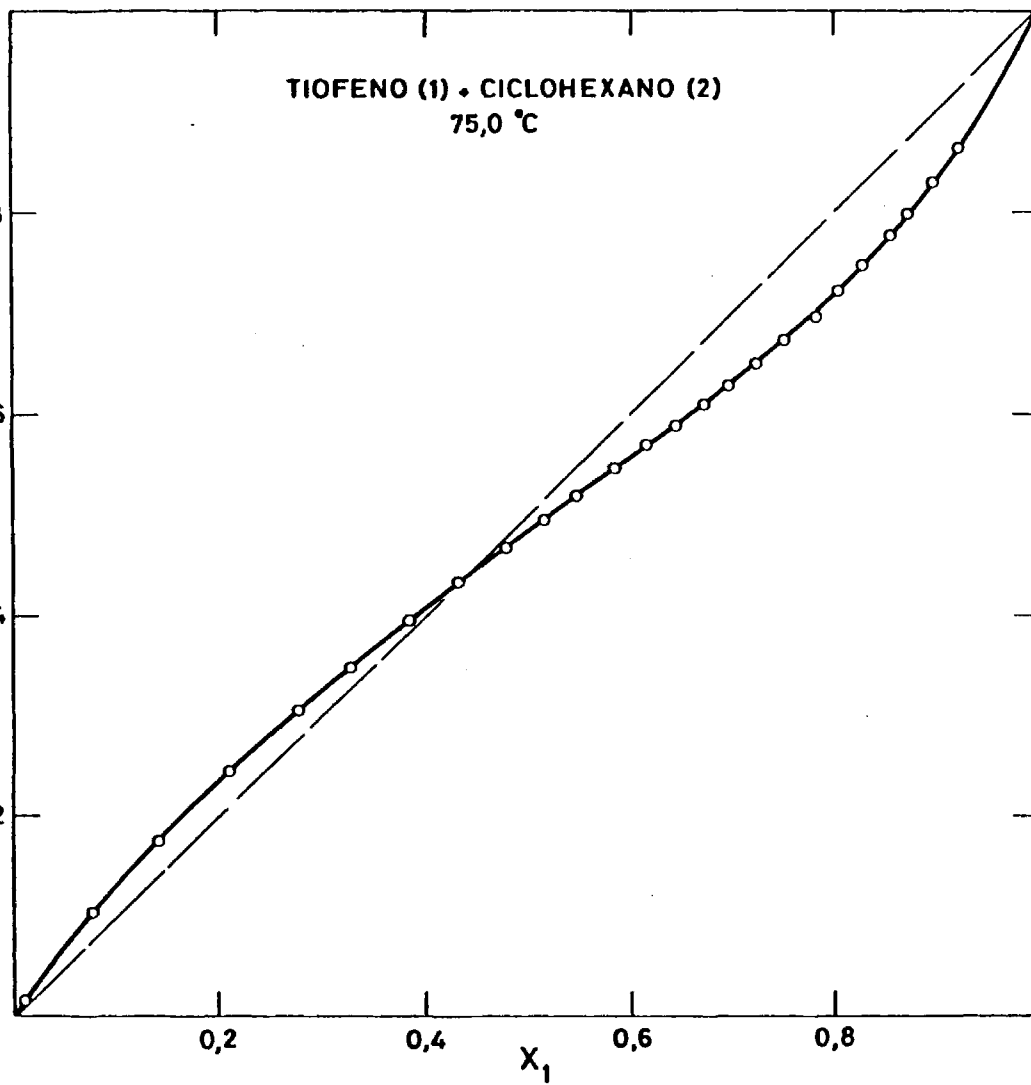


FIG. 5.26

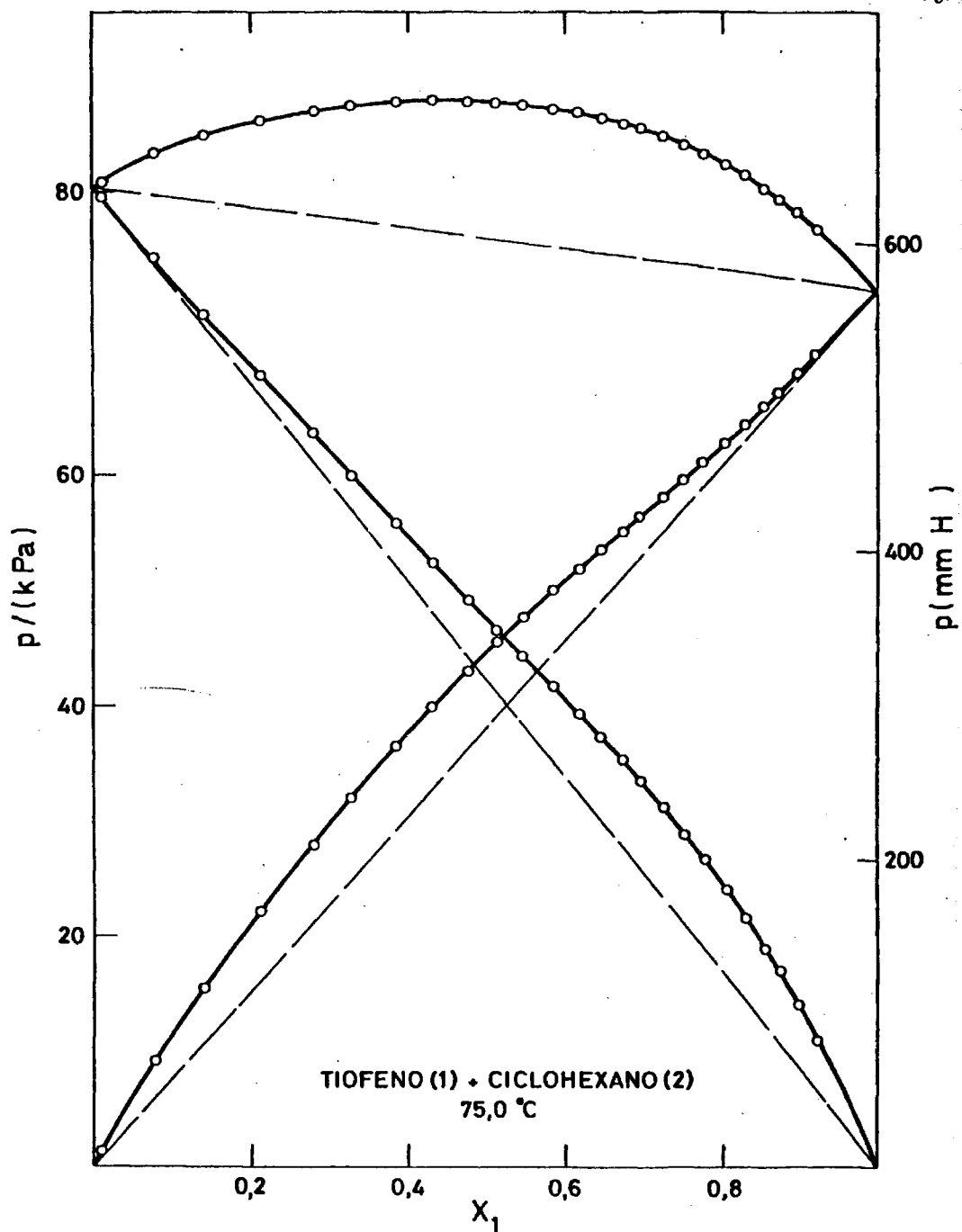


FIG. 5.27

Tabla 5.33

SISTEMA

TIOFENO(1)+CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 84,415$ $B_{11} = -975,0$
 $V_2 = 116,043$ $B_{22} = -1123,0$
 $B_{12} = -1047,3$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

| X ₁ | Y ₁ | P | Y ₁ | Y ₂ | G ^E |
|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|
| 0,0000 | | 84,917 | | | |
| 0,0103 | 0,0154 | 85,346 | 1,6748 | 0,9997 | 14,49 |
| 0,0774 | 0,1019 | 87,726 | 1,5145 | 1,0044 | 104,83 |
| 0,1406 | 0,1727 | 89,295 | 1,4375 | 1,0104 | 173,40 |
| 0,2117 | 0,2438 | 90,660 | 1,3677 | 1,0217 | 240,74 |
| 0,2774 | 0,3045 | 91,458 | 1,3147 | 1,0337 | 289,10 |
| 0,3273 | 0,3480 | 91,912 | 1,2795 | 1,0459 | 321,00 |
| 0,3838 | 0,3957 | 92,224 | 1,2448 | 1,0618 | 350,16 |
| 0,4304 | 0,4319 | 92,371 | 1,2134 | 1,0815 | 370,14 |
| 0,4761 | 0,4672 | 92,288 | 1,1856 | 1,1018 | 381,62 |
| 0,5138 | 0,4946 | 92,140 | 1,1612 | 1,1245 | 387,36 |
| 0,5461 | 0,5184 | 91,994 | 1,1433 | 1,1460 | 390,78 |
| 0,5831 | 0,5453 | 91,640 | 1,1221 | 1,1737 | 387,78 |
| 0,6165 | 0,5691 | 91,254 | 1,1032 | 1,2042 | 381,49 |
| 0,6441 | 0,5890 | 90,842 | 1,0880 | 1,2323 | 372,51 |
| 0,6712 | 0,6094 | 90,343 | 1,0745 | 1,2610 | 360,37 |
| 0,6951 | 0,6278 | 89,901 | 1,0639 | 1,2897 | 349,05 |
| 0,7222 | 0,6501 | 89,310 | 1,0536 | 1,3223 | 333,71 |
| 0,7499 | 0,6732 | 88,509 | 1,0416 | 1,3599 | 310,98 |
| 0,7754 | 0,6956 | 87,769 | 1,0324 | 1,3992 | 289,97 |
| 0,8036 | 0,7223 | 86,831 | 1,0237 | 1,4447 | 263,71 |
| 0,8280 | 0,7480 | 85,949 | 1,0188 | 1,4823 | 240,57 |
| 0,8542 | 0,7766 | 84,774 | 1,0117 | 1,5298 | 208,23 |
| 0,8716 | 0,7978 | 84,018 | 1,0098 | 1,5588 | 189,54 |
| 0,8965 | 0,8302 | 82,738 | 1,0065 | 1,6001 | 157,66 |
| 0,9217 | 0,8652 | 81,289 | 1,0029 | 1,6607 | 121,39 |
| 1,0000 | | 75,935 | | | |

Tabla 5.34

TIJFENO(1) CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|---------|---------|---------|---------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 1559,45 | 1549,62 | 1548,41 | 1542,98 | 1543,81 |
| A ₁ | 175,34 | 176,54 | 255,27 | 258,85 | 308,42 |
| A ₂ | | 33,15 | 17,00 | 78,32 | 44,74 |
| A ₃ | | | -144,38 | -159,98 | -420,27 |
| A ₄ | | | | -80,54 | -8,70 |
| A ₅ | | | | | 265,28 |
| σ | 4,09 | 3,84 | 1,41 | 1,44 | 0,95 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 66,58 | 67,34 | 68,29 | 68,27 | 68,60 |
| 0,10 | 127,73 | 128,66 | 128,61 | 129,14 | 130,42 |
| 0,15 | 183,18 | 183,89 | 182,02 | 183,05 | 184,45 |
| 0,20 | 232,68 | 232,90 | 229,21 | 230,40 | 230,98 |
| 0,25 | 275,96 | 275,56 | 270,58 | 271,52 | 270,82 |
| 0,30 | 312,76 | 311,70 | 306,24 | 306,63 | 304,82 |
| 0,35 | 342,81 | 341,17 | 336,08 | 335,80 | 333,50 |
| 0,40 | 365,85 | 363,75 | 359,81 | 358,92 | 356,92 |
| 0,45 | 381,62 | 379,24 | 376,99 | 375,71 | 374,67 |
| 0,50 | 389,86 | 387,41 | 387,10 | 385,74 | 385,55 |
| 0,55 | 390,30 | 387,98 | 389,56 | 388,45 | 389,73 |
| 0,60 | 382,68 | 380,70 | 383,76 | 383,15 | 384,56 |
| 0,65 | 366,74 | 365,27 | 369,15 | 369,17 | 370,73 |
| 0,70 | 342,21 | 341,36 | 345,24 | 345,82 | 346,49 |
| 0,75 | 308,84 | 308,66 | 311,67 | 312,55 | 312,10 |
| 0,80 | 266,34 | 266,80 | 268,24 | 269,04 | 267,84 |
| 0,85 | 214,48 | 215,40 | 214,95 | 215,26 | 214,28 |
| 0,90 | 152,98 | 154,09 | 152,06 | 151,53 | 151,98 |
| 0,95 | 81,57 | 82,43 | 80,12 | 79,32 | 80,96 |

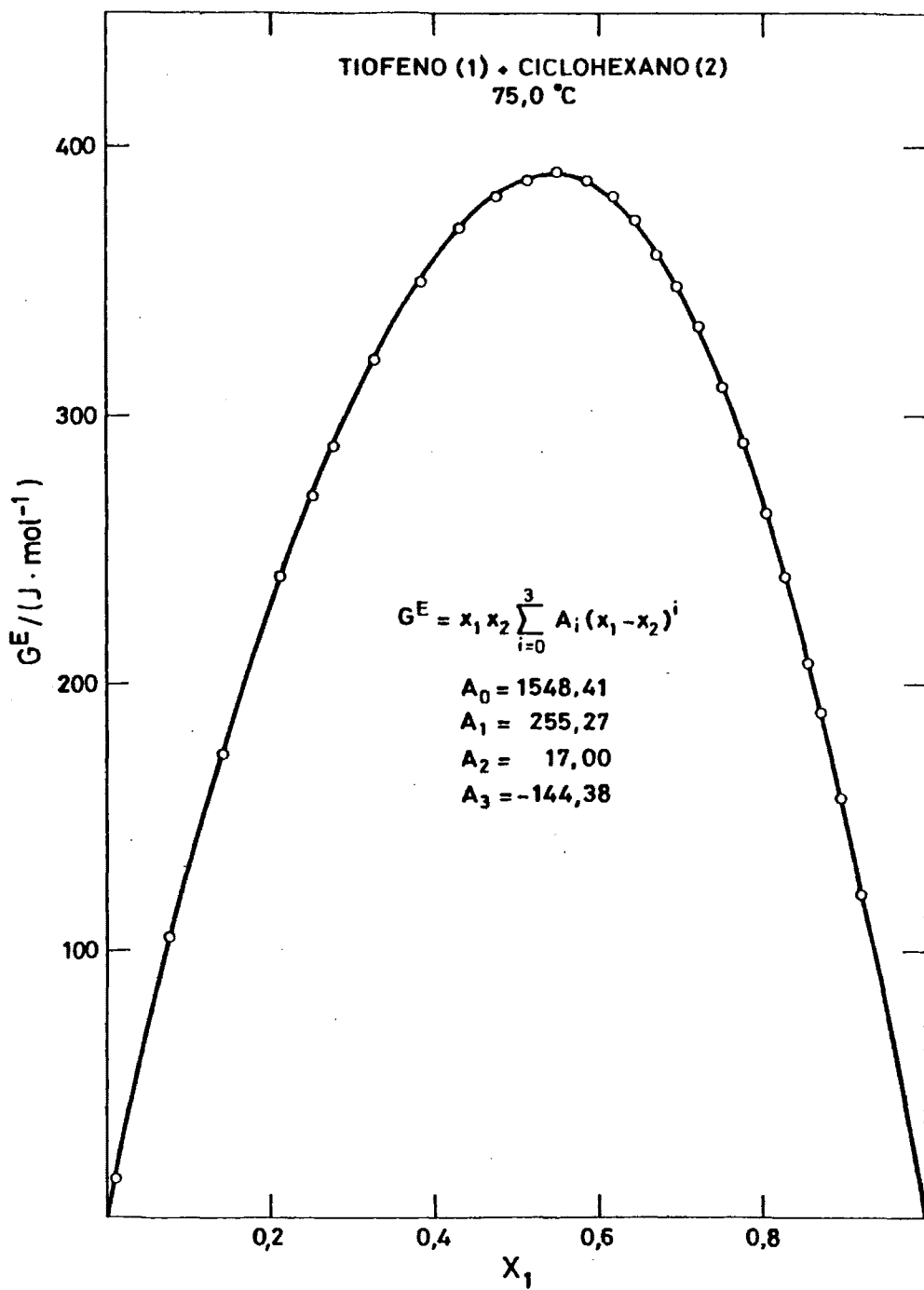


FIG. 5.28

Tabla 5.35

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$A_0 = 5,3386E-01$ ($-3,435E-07$) $A_0.RT = 1545,33$
 $A_1 = 9,6076E-02$ ($-6,148E-06$) $A_1.RT = 278,10$
 $A_2 = 1,1334E-02$ ($3,840E-06$) $A_2.RT = 32,81$
 $A_3 = -7,1394E-02$ ($3,547E-05$) $A_3.RT = -206,66$
 $B_0 = 1,0000$

| x | Δy | Δp | Δy_1 | Δy_2 | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|--------|
| 0,0103 | 0,0002 | 0,018 | 0,0187 | -0,0004 | -0,78 | 15,28 |
| 0,0774 | -0,0004 | -0,011 | -0,0057 | 0,0006 | 0,68 | 104,15 |
| 0,1406 | 0,0004 | 0,008 | 0,0030 | -0,0005 | -0,49 | 173,89 |
| 0,2117 | 0,0003 | -0,042 | 0,0025 | 0,0000 | 1,18 | 239,56 |
| 0,2774 | 0,0001 | 0,024 | 0,0001 | -0,0004 | -0,83 | 289,90 |
| 0,3273 | -0,0001 | 0,027 | -0,0008 | -0,0001 | -0,83 | 321,83 |
| 0,3838 | 0,0006 | 0,031 | 0,0013 | -0,0013 | -1,05 | 351,21 |
| 0,4304 | -0,0002 | -0,016 | -0,0004 | 0,0006 | 0,49 | 369,65 |
| 0,4761 | 0,0002 | 0,018 | 0,0003 | -0,0006 | -0,54 | 382,16 |
| 0,5138 | -0,0003 | 0,017 | -0,0010 | 0,0005 | -0,60 | 387,96 |
| 0,5461 | -0,0000 | -0,043 | 0,0005 | 0,0006 | 1,34 | 389,43 |
| 0,5831 | 0,0002 | -0,025 | 0,0007 | -0,0002 | 0,89 | 386,89 |
| 0,6165 | -0,0001 | -0,034 | 0,0002 | 0,0008 | 1,01 | 380,48 |
| 0,6441 | -0,0004 | -0,022 | -0,0005 | 0,0016 | 0,40 | 372,11 |
| 0,6712 | -0,0003 | 0,015 | -0,0007 | 0,0007 | -0,70 | 361,07 |
| 0,6951 | -0,0003 | -0,010 | -0,0004 | 0,0011 | 0,08 | 348,96 |
| 0,7222 | 0,0004 | -0,027 | 0,0009 | -0,0010 | 1,22 | 232,49 |
| 0,7499 | 0,0002 | 0,055 | -0,0003 | -0,0017 | -1,61 | 312,59 |
| 0,7754 | -0,0001 | 0,042 | -0,0007 | -0,0001 | -1,55 | 291,52 |
| 0,8036 | -0,0004 | 0,031 | -0,0009 | 0,0014 | -1,44 | 265,15 |
| 0,8280 | 0,0002 | -0,016 | 0,0005 | -0,0010 | 0,81 | 239,76 |
| 0,8542 | -0,0004 | 0,034 | -0,0009 | 0,0020 | -1,67 | 209,90 |
| 0,8716 | -0,0000 | -0,029 | 0,0003 | 0,0009 | 0,93 | 188,61 |
| 0,8965 | 0,0002 | -0,034 | 0,0007 | -0,0013 | 1,46 | 156,20 |
| 0,9217 | -0,0004 | -0,022 | -0,0002 | 0,0057 | 0,20 | 121,19 |
| α | 0,0003 | 0,031 | 0,0044 | 0,0016 | 1,10 | |

5.1.8.- *Resultados experimentales del sistema Clorobenceno(1) +
Benceno(2) a 75,0 °C.*

Tabla 5.36

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
CLOROBENCENO(1) + BENCENO(2)

| N° | x_1 | x_2 | n | n^E | $n_{exp} - n_{cal}$ |
|----|--------|--------|---------|---------|---------------------|
| | | | 1,49481 | | 0,00003 |
| 1 | 0,0533 | 0,9467 | 1,49628 | 0,00018 | 0,00000 |
| 2 | 0,0998 | 0,9002 | 1,49741 | 0,00019 | -0,00014 |
| 3 | 0,1417 | 0,8583 | 1,49858 | 0,00035 | -0,00010 |
| 4 | 0,1779 | 0,8221 | 1,49982 | 0,00071 | 0,00018 |
| 5 | 0,2939 | 0,7061 | 1,50270 | 0,00079 | 0,00005 |
| 6 | 0,3172 | 0,6828 | 1,50327 | 0,00080 | 0,00003 |
| 7 | 0,4434 | 0,5566 | 1,50645 | 0,00093 | 0,00005 |
| 8 | 0,5039 | 0,4961 | 1,50794 | 0,00096 | 0,00005 |
| 9 | 0,5563 | 0,4437 | 1,50915 | 0,00090 | -0,00002 |
| 10 | 0,6089 | 0,3911 | 1,51025 | 0,00073 | -0,00019 |
| 11 | 0,6635 | 0,3365 | 1,51179 | 0,00095 | 0,00006 |
| 12 | 0,6678 | 0,3322 | 1,51185 | 0,00091 | 0,00002 |
| 13 | 0,7159 | 0,2841 | 1,51283 | 0,00072 | -0,00013 |
| 14 | 0,7557 | 0,2443 | 1,51387 | 0,00080 | -0,00001 |
| 15 | 0,7736 | 0,2264 | 1,51431 | 0,00081 | 0,00003 |
| 16 | 0,7992 | 0,2008 | 1,51485 | 0,00073 | -0,00001 |
| 17 | 0,8332 | 0,1668 | 1,51572 | 0,00078 | 0,00010 |
| 18 | 0,8522 | 0,1478 | 1,51604 | 0,00064 | 0,00001 |
| 19 | 0,9213 | 0,0787 | 1,51762 | 0,00055 | 0,00012 |
| | | | 1,51897 | | -0,00010 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A_0 | A_1 | A_2 | A_3 | A_4 | σ |
|-------|---------|----------|----------|---------|----------|----------|
| n | 1,49478 | 0,02860 | -0,00838 | 0,00899 | -0,00492 | 0,00009 |
| n^E | 0,00357 | -0,00074 | 0,00219 | 0,00442 | --- | 0,00008 |

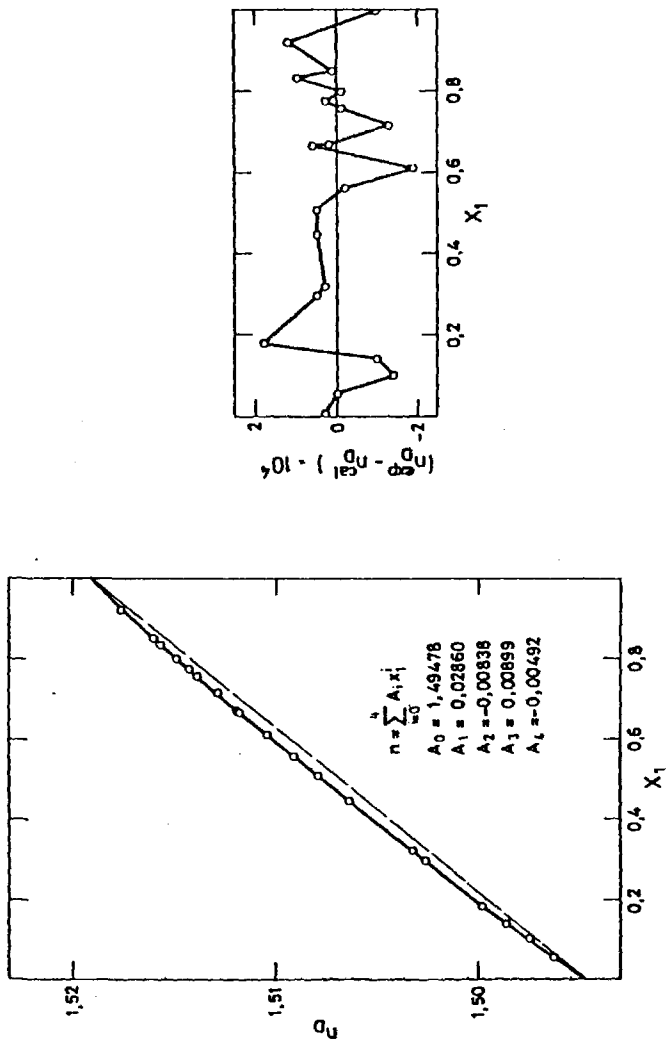


FIG. 5.29 CLOROBENCENO (1) + BENCENO (2) 30,0 °C

Tabla 5.37

SISTEMA
CLOROBENCENO(1) + BENCENO(2)
PRESIONES DE VAPOR (kPa)
TEMPERATURA = 75.0 °C

| x ₁ | y ₁ | P | P ₁ | P ₂ |
|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|
| 0,0655 | 0,0140 | 81,653 | 1,146 | 80,508 |
| 0,1168 | 0,0258 | 78,072 | 2,011 | 76,061 |
| 0,1440 | 0,0325 | 76,166 | 2,474 | 73,692 |
| 0,1825 | 0,0425 | 73,475 | 3,120 | 70,356 |
| 0,2165 | 0,0521 | 71,095 | 3,702 | 67,393 |
| 0,2489 | 0,0619 | 68,826 | 4,258 | 64,568 |
| 0,2969 | 0,0773 | 65,456 | 5,060 | 60,396 |
| 0,3320 | 0,0896 | 62,991 | 5,642 | 57,349 |
| 0,3538 | 0,0978 | 61,460 | 6,010 | 55,450 |
| 0,3784 | 0,1075 | 59,734 | 6,421 | 53,313 |
| 0,3916 | 0,1127 | 58,808 | 6,630 | 52,178 |
| 0,4161 | 0,1232 | 57,089 | 7,034 | 50,055 |
| 0,4654 | 0,1465 | 53,632 | 7,857 | 45,775 |
| 0,5012 | 0,1650 | 51,130 | 8,436 | 42,695 |
| 0,5372 | 0,1859 | 48,619 | 9,038 | 39,580 |
| 0,5897 | 0,2198 | 44,976 | 9,886 | 35,091 |
| 0,6193 | 0,2414 | 42,931 | 10,363 | 32,568 |
| 0,6496 | 0,2658 | 40,839 | 10,854 | 29,985 |
| 0,6890 | 0,3013 | 38,128 | 11,485 | 26,643 |
| 0,7290 | 0,3424 | 35,382 | 12,114 | 23,269 |
| 0,7745 | 0,3975 | 32,267 | 12,825 | 19,441 |
| 0,8182 | 0,4616 | 29,252 | 13,503 | 15,749 |
| 0,8524 | 0,5220 | 26,888 | 14,037 | 12,852 |
| 0,9035 | 0,6356 | 23,311 | 14,817 | 8,494 |

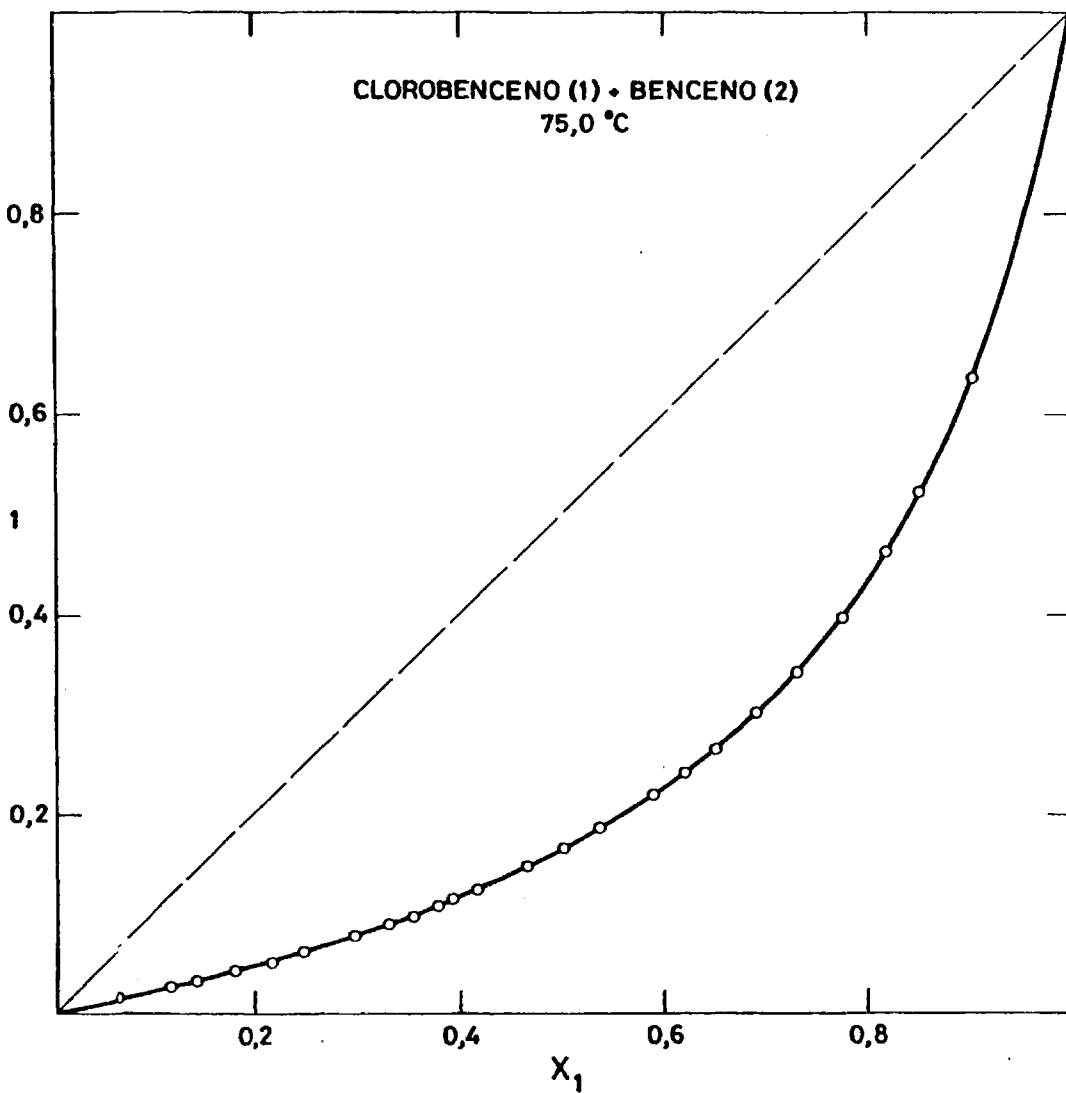


FIG. 5.30

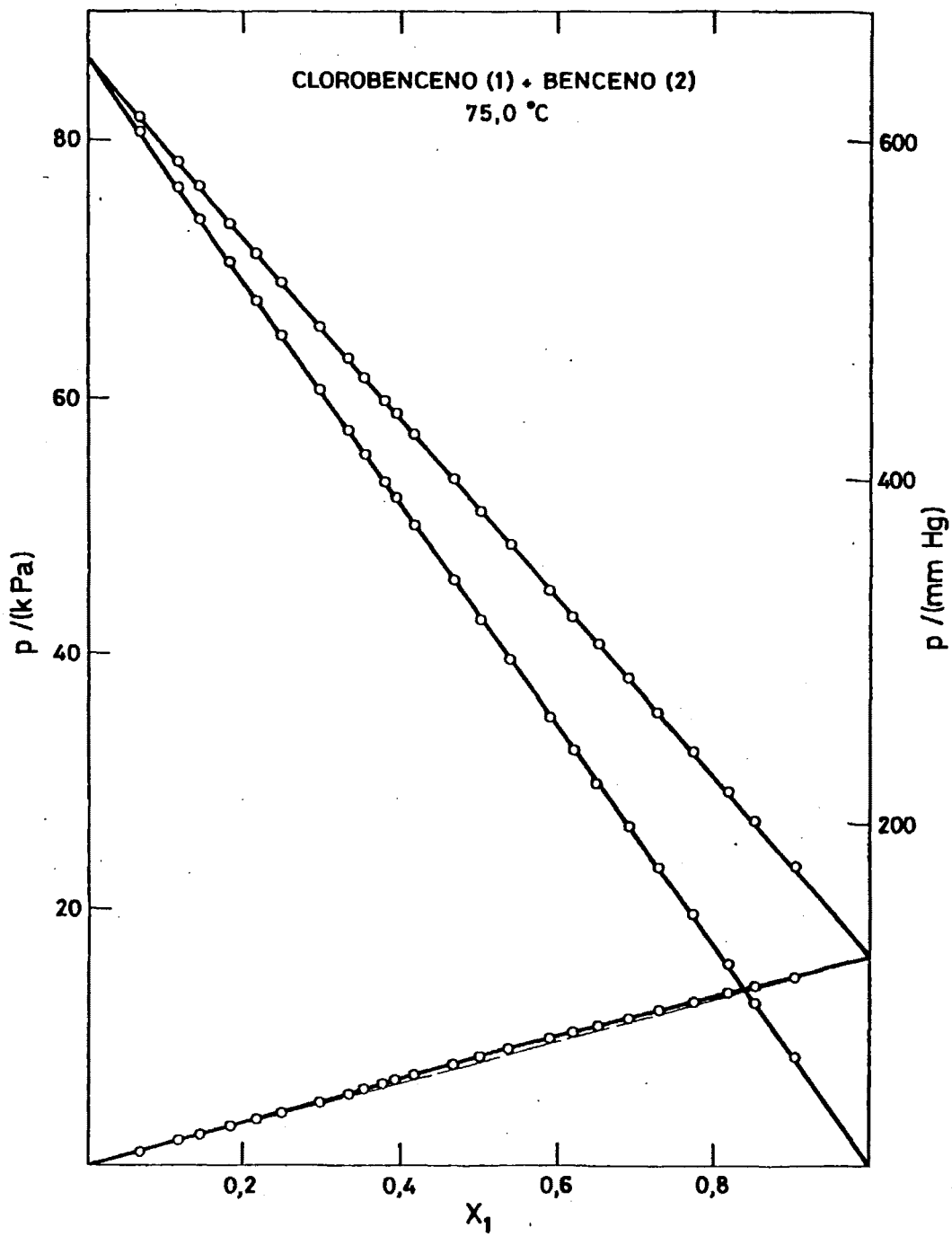


FIG. 5.31

Tabla 5.38

SISTEMA

CLOROBENCENO(1)+BENCENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 107,482$ $B_{11} = -1536,1$
 $V_2 = 95,335$ $B_{22} = -999,9$
 $B_{12} = -1248,9$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

| X ₁ | Y ₁ | P | Y ₁ | Y ₂ | G ^E |
|----------------|----------------|--------|----------------|----------------|----------------|
| 0,0000 | | 86,262 | | | |
| 0,0655 | 0,0140 | 81,653 | 1,0321 | 1,0005 | 7,29 |
| 0,1168 | 0,0258 | 78,072 | 1,0219 | 1,0014 | 10,91 |
| 0,1440 | 0,0325 | 76,166 | 1,0197 | 1,0018 | 12,54 |
| 0,1825 | 0,0425 | 73,475 | 1,0164 | 1,0025 | 14,47 |
| 0,2165 | 0,0521 | 71,095 | 1,0177 | 1,0029 | 17,44 |
| 0,2489 | 0,0619 | 68,826 | 1,0194 | 1,0031 | 20,61 |
| 0,2969 | 0,0773 | 65,456 | 1,0168 | 1,0037 | 21,81 |
| 0,3320 | 0,0896 | 62,991 | 1,0157 | 1,0040 | 22,71 |
| 0,3538 | 0,0978 | 61,460 | 1,0159 | 1,0041 | 23,87 |
| 0,3784 | 0,1075 | 59,734 | 1,0157 | 1,0043 | 24,78 |
| 0,3916 | 0,1127 | 58,808 | 1,0135 | 1,0047 | 23,41 |
| 0,4161 | 0,1232 | 57,089 | 1,0132 | 1,0048 | 23,91 |
| 0,4654 | 0,1465 | 53,632 | 1,0139 | 1,0049 | 26,19 |
| 0,5012 | 0,1650 | 51,130 | 1,0123 | 1,0055 | 25,68 |
| 0,5372 | 0,1859 | 48,619 | 1,0132 | 1,0057 | 27,98 |
| 0,5897 | 0,2198 | 44,976 | 1,0116 | 1,0071 | 28,02 |
| 0,6193 | 0,2414 | 42,931 | 1,0109 | 1,0081 | 28,38 |
| 0,6496 | 0,2658 | 40,839 | 1,0106 | 1,0092 | 29,20 |
| 0,6890 | 0,3012 | 38,128 | 1,0096 | 1,0114 | 29,20 |
| 0,7290 | 0,3424 | 35,382 | 1,0081 | 1,0147 | 28,50 |
| 0,7745 | 0,3975 | 32,267 | 1,0063 | 1,0201 | 27,09 |
| 0,8182 | 0,4616 | 29,252 | 1,0045 | 1,0263 | 24,28 |
| 0,8524 | 0,5220 | 26,888 | 1,0036 | 1,0325 | 22,46 |
| 0,9035 | 0,6356 | 23,311 | 1,0015 | 1,0452 | 16,22 |
| 1,0000 | | 16,311 | | | |

Tabla 5.39

CLOROBENCENO(1)+BENCENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

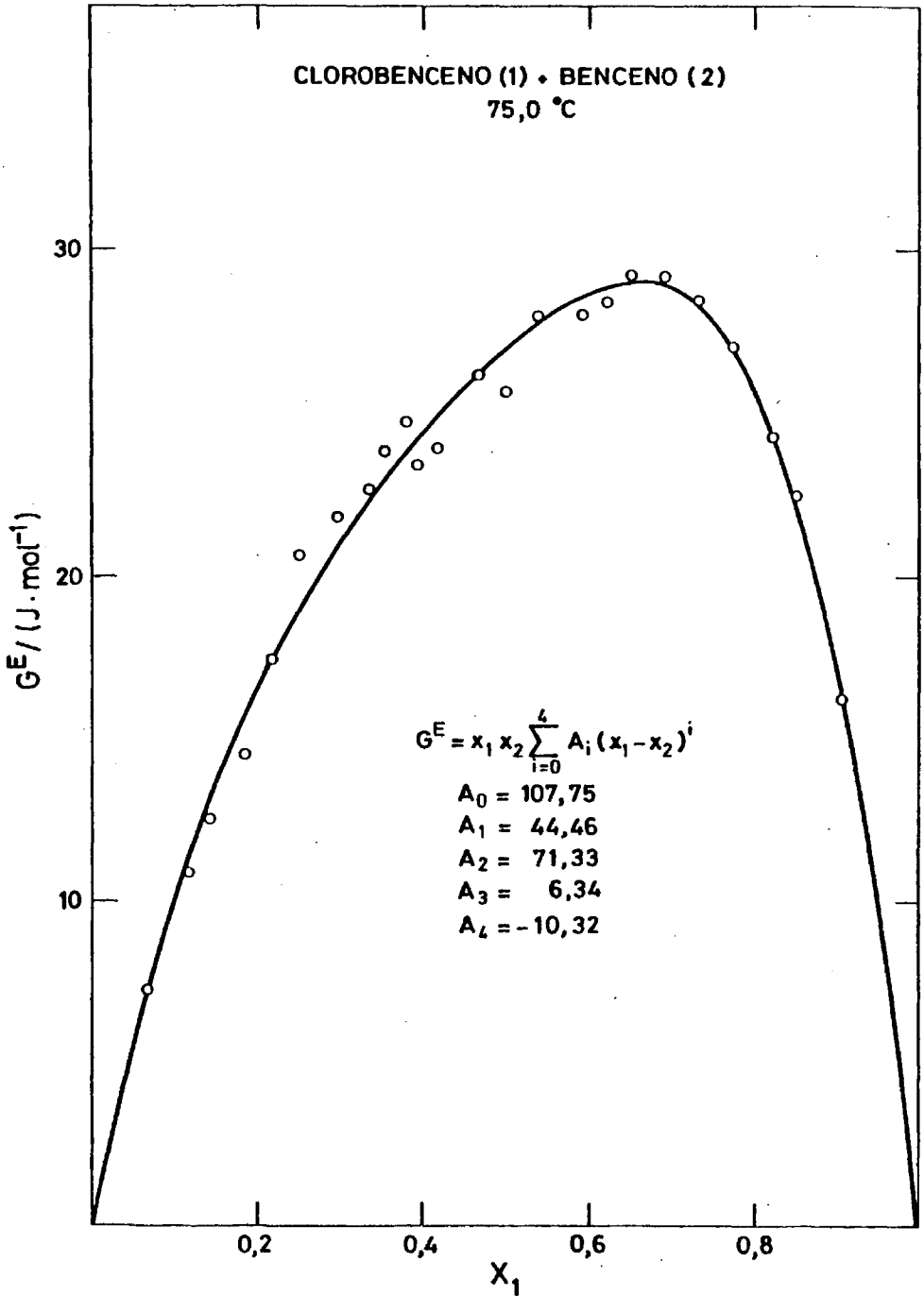
AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------|---------------------|--------|--------|--------|---------|
| | UNJ | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A 0 | 123,40 | 108,41 | 108,22 | 107,75 | 106,93 |
| A 1 | 43,42 | 47,38 | 44,05 | 44,46 | 30,88 |
| A 2 | | 63,91 | 64,76 | 71,33 | 82,39 |
| A 3 | | | 7,58 | 6,34 | 94,67 |
| A 4 | | | | -10,32 | -30,30 |
| A 5 | | | | | -106,44 |
| σ | 2,52 | 0,75 | 0,71 | 0,69 | 0,65 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|-------|-------|--------|-------|
| | UNJ | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 4,01 | 5,58 | 5,49 | 5,42 | 5,75 |
| 0,10 | 7,98 | 10,03 | 9,95 | 9,93 | 9,86 |
| 0,15 | 11,86 | 13,59 | 13,59 | 13,53 | 12,28 |
| 0,20 | 15,58 | 16,48 | 16,56 | 16,55 | 16,24 |
| 0,25 | 19,07 | 18,88 | 19,02 | 19,11 | 19,08 |
| 0,30 | 22,27 | 20,93 | 21,10 | 21,15 | 21,43 |
| 0,35 | 25,11 | 22,74 | 22,89 | 22,88 | 23,33 |
| 0,40 | 27,53 | 24,36 | 24,47 | 24,39 | 24,79 |
| 0,45 | 29,47 | 25,82 | 25,85 | 25,74 | 25,88 |
| 0,50 | 30,85 | 27,10 | 27,06 | 26,94 | 26,73 |
| 0,55 | 31,62 | 28,16 | 28,04 | 27,95 | 27,46 |
| 0,60 | 31,70 | 28,91 | 28,72 | 28,69 | 28,10 |
| 0,65 | 31,04 | 29,21 | 29,00 | 29,03 | 28,59 |
| 0,70 | 29,56 | 28,89 | 28,71 | 28,79 | 28,69 |
| 0,75 | 27,21 | 27,76 | 27,63 | 27,74 | 28,03 |
| 0,80 | 23,91 | 25,58 | 25,54 | 25,52 | 26,11 |
| 0,85 | 19,61 | 22,04 | 22,11 | 22,12 | 22,43 |
| 0,90 | 14,23 | 16,85 | 16,99 | 16,92 | 16,64 |
| 0,95 | 7,72 | 9,63 | 9,78 | 9,66 | 8,86 |

CLOROBENCENO (1) + BENCENO (2)
75,0 °C



$$G^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^4 A_i (x_1 - x_2)^i$$

$A_0 = 107,75$
 $A_1 = 44,46$
 $A_2 = 71,33$
 $A_3 = 6,34$
 $A_4 = -10,32$

FIG. 5.32

Tabla 5.40

APROXIMANTE DE PANE(3/0)

$A_0 = 3,6362E-02$ ($1,625E-06$) $A_0.RT = 105,25$
 $A_1 = 1,4935E-02$ ($1,328E-06$) $A_1.RT = 43,23$
 $A_2 = 2,5282E-02$ ($3,946E-06$) $A_2.RT = 73,18$
 $A_3 = -1,5516E-03$ ($4,513E-06$) $A_3.RT = -4,49$
 $B_0 = 1,00000$

| x | Δy | Δp | $\Delta \gamma_1$ | $\Delta \gamma_2$ | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|-------------------|-------------------|--------------|-------|
| 0,0655 | -0,0000 | 0,000 | -0,0027 | 0,0000 | -0,42 | 7,71 |
| 0,1168 | -0,0001 | -0,006 | -0,0052 | 0,0002 | -1,17 | 12,08 |
| 0,1440 | -0,0001 | -0,000 | -0,0043 | 0,0001 | -1,41 | 13,95 |
| 0,1825 | -0,0002 | -0,000 | -0,0042 | 0,0002 | -1,71 | 16,18 |
| 0,2165 | -0,0000 | 0,001 | -0,0007 | 0,0000 | -0,38 | 17,83 |
| 0,2489 | 0,0002 | -0,000 | 0,0025 | -0,0002 | 1,44 | 19,18 |
| 0,2969 | 0,0001 | 0,003 | 0,0015 | -0,0002 | 0,92 | 20,89 |
| 0,3320 | 0,0001 | 0,003 | 0,0011 | -0,0002 | 0,72 | 21,99 |
| 0,3538 | 0,0002 | 0,002 | 0,0016 | -0,0002 | 1,24 | 22,63 |
| 0,3794 | 0,0002 | -0,000 | 0,0017 | -0,0002 | 1,46 | 23,32 |
| 0,3916 | -0,0000 | -0,002 | -0,0004 | 0,0001 | -0,27 | 23,67 |
| 0,4161 | -0,0001 | -0,002 | -0,0005 | 0,0001 | -0,41 | 24,32 |
| 0,4654 | 0,0001 | -0,000 | 0,0006 | -0,0001 | 0,66 | 25,53 |
| 0,5012 | -0,0001 | -0,002 | -0,0006 | 0,0002 | -0,66 | 26,34 |
| 0,5372 | 0,0001 | 0,001 | 0,0008 | -0,0002 | 0,91 | 27,07 |
| 0,5897 | 0,0000 | -0,001 | 0,0001 | 0,0000 | 0,11 | 27,91 |
| 0,6193 | 0,0000 | -0,002 | 0,0001 | 0,0000 | 0,16 | 28,22 |
| 0,6496 | 0,0002 | 0,000 | 0,0006 | -0,0002 | 0,84 | 28,37 |
| 0,6890 | 0,0002 | 0,003 | 0,0007 | -0,0004 | 0,96 | 28,24 |
| 0,7290 | 0,0002 | 0,003 | 0,0006 | -0,0004 | 0,84 | 27,65 |
| 0,7745 | 0,0001 | -0,004 | 0,0004 | -0,0001 | 0,84 | 26,25 |
| 0,8182 | 0,0001 | 0,003 | 0,0002 | -0,0004 | 0,29 | 23,99 |
| 0,8524 | 0,0002 | -0,001 | 0,0005 | -0,0005 | 1,00 | 21,45 |
| 0,9035 | -0,0000 | -0,002 | -0,0000 | 0,0002 | 0,06 | 16,17 |
| σ | 0,0001 | 0,002 | 0,0021 | 0,0002 | 1,00 | |

5.1.9.- *Resultados experimentales del sistema Fluorobenceno(1) +
Benceno(2) a 75,0 °C.*

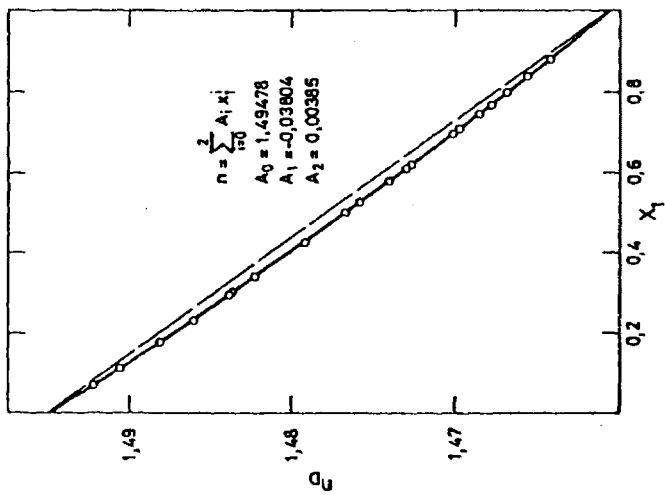
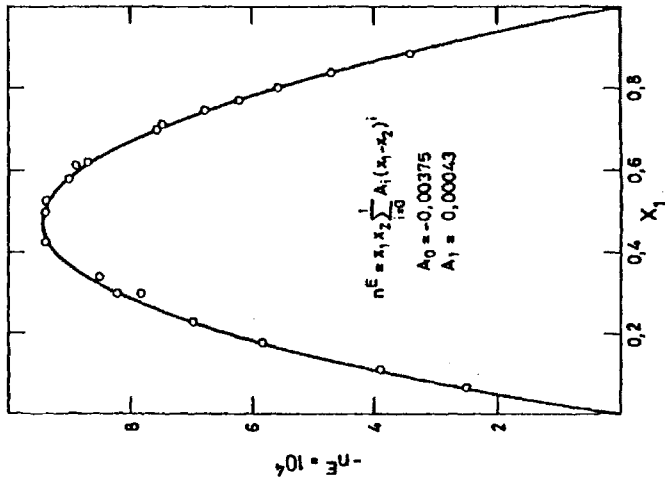
Tabla 5.41

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
FLUOROBENCENO(1) + BENCENO(2)

| N° | x_1 | x_2 | n | n^E | $n_{exp} - n_{cal}$ |
|----|--------|--------|---------|----------|---------------------|
| | | | 1,49481 | | 0,00003 |
| 1 | 0,0672 | 0,9328 | 1,49226 | -0,00025 | 0,00002 |
| 2 | 0,1112 | 0,8888 | 1,49061 | -0,00039 | 0,00001 |
| 3 | 0,1772 | 0,8228 | 1,48816 | -0,00058 | 0,00000 |
| 4 | 0,2322 | 0,7678 | 1,48602 | -0,00083 | -0,00014 |
| 5 | 0,2987 | 0,7013 | 1,48379 | -0,00078 | 0,00003 |
| 6 | 0,3009 | 0,6991 | 1,48368 | -0,00082 | -0,00000 |
| 7 | 0,3401 | 0,6599 | 1,48230 | -0,00085 | 0,00001 |
| 8 | 0,4254 | 0,5746 | 1,47929 | -0,00094 | -0,00000 |
| 9 | 0,5008 | 0,4992 | 1,47670 | -0,00094 | 0,00001 |
| 10 | 0,5268 | 0,4732 | 1,47581 | -0,00094 | 0,00000 |
| 11 | 0,5787 | 0,4213 | 1,47405 | -0,00092 | -0,00000 |
| 12 | 0,6104 | 0,3896 | 1,47300 | -0,00089 | 0,00001 |
| 13 | 0,6210 | 0,3790 | 1,47265 | -0,00087 | 0,00001 |
| 14 | 0,6974 | 0,3026 | 1,47014 | -0,00076 | 0,00002 |
| 15 | 0,7102 | 0,2898 | 1,46971 | -0,00075 | 0,00000 |
| 16 | 0,7453 | 0,2547 | 1,46858 | -0,00068 | 0,00001 |
| 17 | 0,7672 | 0,2328 | 1,46789 | -0,00062 | 0,00003 |
| 18 | 0,7979 | 0,2021 | 1,46690 | -0,00056 | 0,00002 |
| 19 | 0,8367 | 0,1633 | 1,46566 | -0,00047 | 0,00001 |
| 20 | 0,8828 | 0,1172 | 1,46421 | -0,00034 | 0,00001 |
| | | | 1,46053 | | -0,00006 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A_0 | A_1 | A_2 | σ |
|-------|----------|----------|---------|----------|
| n | 1,49478 | -0,03804 | 0,00385 | 0,00003 |
| n^E | -0,00375 | 0,00043 | --- | 0,00003 |



FLUOROBENCENO (1) • BENCENO (2)
30,0 °C

FIG. 5.33

Tabla 5.42

SISTEMA
 FLUOROBENCENO(1) + BENCENO(2)
 PRESIONES DE VAPOR (kPa)
 TEMPERATURA = 75,0 °C

| x_1 | y_1 | P | P_1 | P_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,1017 | 0,0918 | 85,324 | 7,833 | 77,491 |
| 0,1154 | 0,1042 | 85,217 | 8,880 | 76,337 |
| 0,1384 | 0,1252 | 84,998 | 10,642 | 74,356 |
| 0,1603 | 0,1450 | 84,764 | 12,290 | 72,473 |
| 0,1789 | 0,1618 | 84,597 | 13,688 | 70,909 |
| 0,2147 | 0,1944 | 84,228 | 16,374 | 67,853 |
| 0,2403 | 0,2181 | 83,964 | 18,311 | 65,652 |
| 0,2722 | 0,2476 | 83,614 | 20,704 | 62,910 |
| 0,3091 | 0,2820 | 83,230 | 23,470 | 59,760 |
| 0,3431 | 0,3140 | 82,848 | 26,014 | 56,833 |
| 0,3692 | 0,3388 | 82,561 | 27,973 | 54,588 |
| 0,4054 | 0,3736 | 82,169 | 30,697 | 51,472 |
| 0,4440 | 0,4111 | 81,745 | 33,606 | 48,139 |
| 0,4776 | 0,4439 | 81,343 | 36,107 | 45,236 |
| 0,5150 | 0,4810 | 80,921 | 38,925 | 41,996 |
| 0,5168 | 0,4828 | 80,901 | 39,060 | 41,841 |
| 0,5477 | 0,5139 | 80,545 | 41,392 | 39,154 |
| 0,5527 | 0,5190 | 80,488 | 41,775 | 38,713 |
| 0,6070 | 0,5740 | 79,879 | 45,851 | 34,027 |
| 0,6600 | 0,6280 | 79,277 | 49,787 | 29,490 |
| 0,7211 | 0,6915 | 78,564 | 54,328 | 24,237 |
| 0,7685 | 0,7406 | 78,004 | 57,771 | 20,234 |
| 0,8296 | 0,8050 | 77,203 | 62,147 | 15,056 |
| 0,8652 | 0,8434 | 76,720 | 64,704 | 12,016 |
| 0,9223 | 0,9068 | 75,851 | 68,782 | 7,069 |

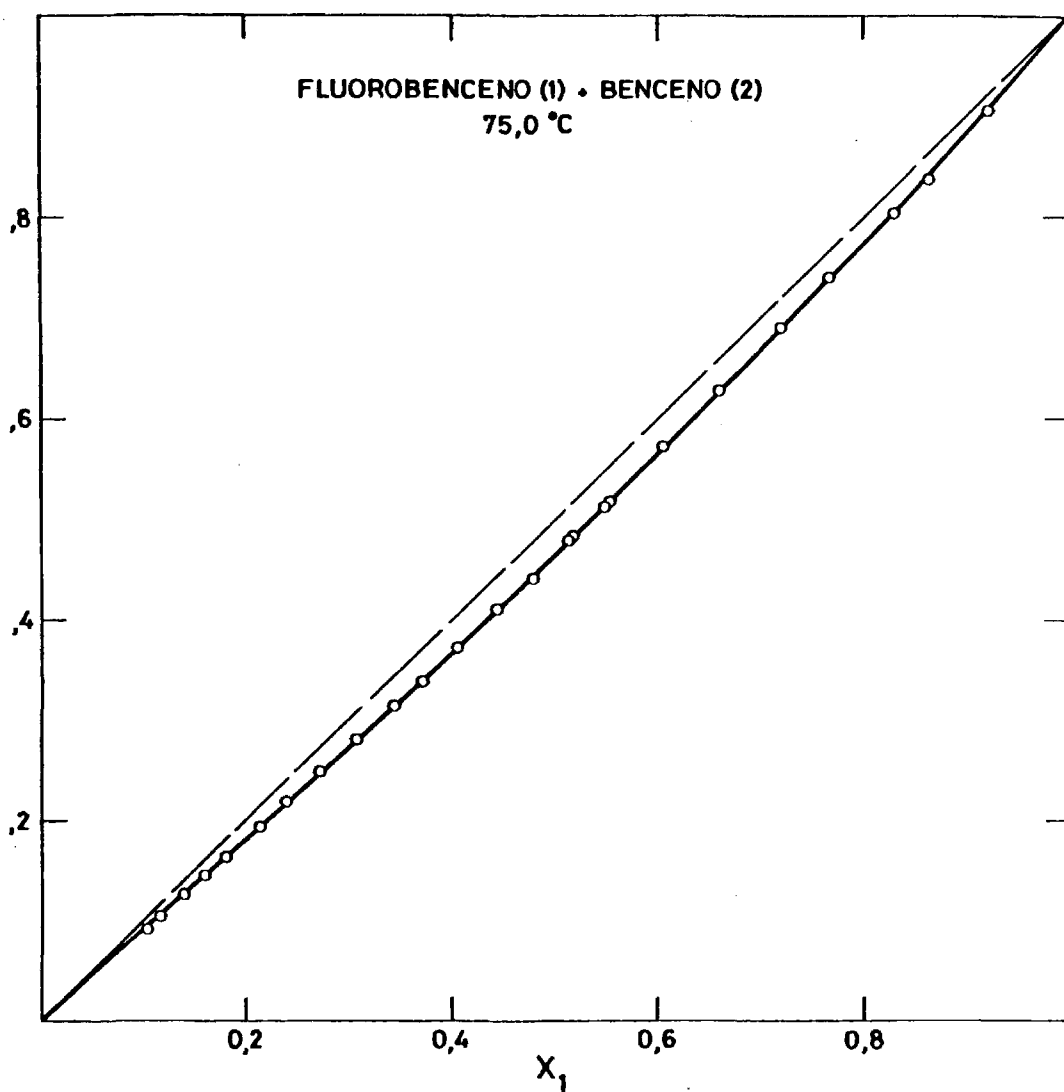


FIG. 5.34

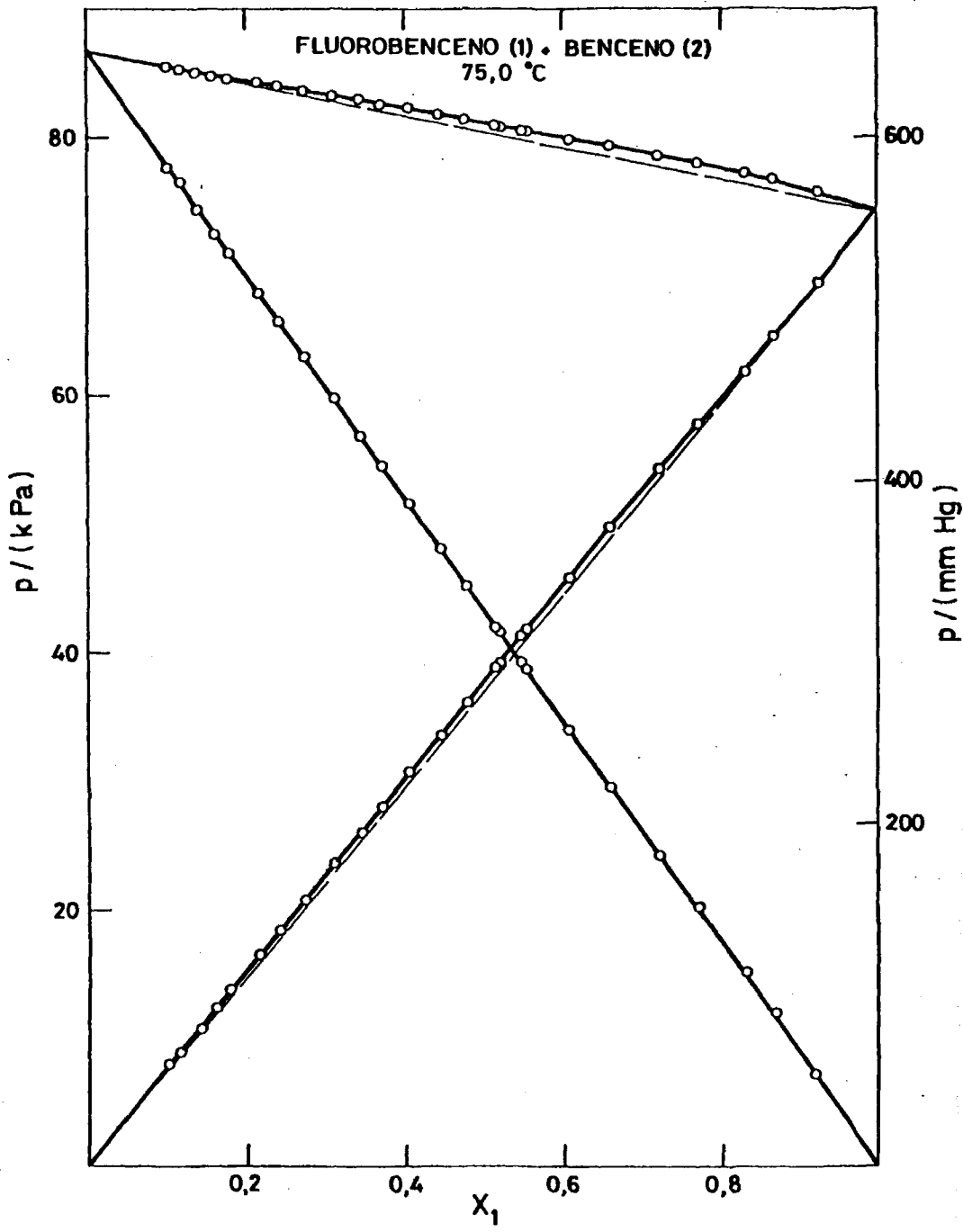


FIG. 5.35

Tabla 5.43

SISTEMA

FLUOROBENCENO(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 100,649$ $B_{11} = -1183,5$
 $V_2 = 95,335$ $B_{22} = -999,9$
 $E_{12} = -1089,1$

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

| x_1 | y_1 | P | γ_1 | γ_2 | G^E |
|--------|--------|--------|------------|------------|-------|
| 0,0000 | | 86,262 | | | |
| 0,1017 | 0,0918 | 85,324 | 1,0304 | 1,0004 | 9,79 |
| 0,1154 | 0,1042 | 85,217 | 1,0295 | 1,0008 | 11,72 |
| 0,1384 | 0,1252 | 84,998 | 1,0288 | 1,0009 | 13,69 |
| 0,1603 | 0,1450 | 84,764 | 1,0260 | 1,0011 | 14,59 |
| 0,1789 | 0,1618 | 84,597 | 1,0239 | 1,0018 | 16,40 |
| 0,2147 | 0,1944 | 84,228 | 1,0208 | 1,0024 | 18,29 |
| 0,2403 | 0,2181 | 83,964 | 1,0201 | 1,0027 | 19,72 |
| 0,2722 | 0,2476 | 83,614 | 1,0183 | 1,0031 | 20,74 |
| 0,3091 | 0,2820 | 83,230 | 1,0168 | 1,0039 | 22,58 |
| 0,3431 | 0,3140 | 82,848 | 1,0154 | 1,0043 | 23,31 |
| 0,3692 | 0,3388 | 82,561 | 1,0148 | 1,0046 | 24,13 |
| 0,4054 | 0,3736 | 82,169 | 1,0144 | 1,0051 | 25,50 |
| 0,4440 | 0,4111 | 81,745 | 1,0141 | 1,0055 | 26,77 |
| 0,4776 | 0,4439 | 81,343 | 1,0132 | 1,0057 | 26,66 |
| 0,5150 | 0,4810 | 80,921 | 1,0130 | 1,0059 | 27,55 |
| 0,5168 | 0,4828 | 80,901 | 1,0130 | 1,0059 | 27,60 |
| 0,5477 | 0,5139 | 80,545 | 1,0131 | 1,0057 | 28,13 |
| 0,5527 | 0,5190 | 80,488 | 1,0132 | 1,0056 | 28,24 |
| 0,6070 | 0,5740 | 79,879 | 1,0129 | 1,0062 | 29,58 |
| 0,6600 | 0,6280 | 79,277 | 1,0118 | 1,0082 | 30,46 |
| 0,7211 | 0,6915 | 78,564 | 1,0108 | 1,0104 | 30,86 |
| 0,7685 | 0,7406 | 78,004 | 1,0088 | 1,0165 | 30,54 |
| 0,8296 | 0,8050 | 77,203 | 1,0057 | 1,0278 | 27,22 |
| 0,8652 | 0,8434 | 76,720 | 1,0042 | 1,0371 | 24,79 |
| 0,9223 | 0,9068 | 75,851 | 1,0018 | 1,0590 | 17,66 |
| 1,0000 | | 74,395 | | | |

Tabla 5.44

FLUOROBENCENO(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 133,84 | 110,20 | 109,75 | 109,27 | 109,24 |
| A ₁ | 60,94 | 65,73 | 42,28 | 42,38 | 46,42 |
| A ₂ | | 98,39 | 98,25 | 106,00 | 107,04 |
| A ₃ | | | 51,13 | 51,38 | 26,04 |
| A ₄ | | | | -12,53 | -15,25 |
| A ₅ | | | | | 31,12 |
| σ | 3,91 | 0,83 | 0,29 | 0,27 | 0,28 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|-------|-------|--------|-------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 3,75 | 6,21 | 5,42 | 5,29 | 5,07 |
| 0,10 | 7,66 | 10,85 | 10,14 | 10,06 | 9,97 |
| 0,15 | 11,63 | 14,33 | 14,12 | 14,14 | 14,20 |
| 0,20 | 15,56 | 16,99 | 17,39 | 17,48 | 17,58 |
| 0,25 | 19,38 | 19,11 | 20,02 | 20,13 | 20,18 |
| 0,30 | 22,99 | 20,93 | 22,11 | 22,19 | 22,14 |
| 0,35 | 26,29 | 22,60 | 23,73 | 23,80 | 23,67 |
| 0,40 | 29,20 | 24,24 | 25,16 | 25,10 | 24,96 |
| 0,45 | 31,62 | 25,89 | 26,35 | 26,24 | 26,15 |
| 0,50 | 33,46 | 27,55 | 27,44 | 27,32 | 27,31 |
| 0,55 | 34,63 | 29,14 | 28,47 | 28,37 | 28,46 |
| 0,60 | 35,05 | 30,55 | 29,41 | 29,37 | 29,52 |
| 0,65 | 34,61 | 31,57 | 30,18 | 30,21 | 30,36 |
| 0,70 | 33,22 | 31,97 | 30,59 | 30,69 | 30,77 |
| 0,75 | 30,81 | 31,44 | 30,35 | 30,49 | 30,47 |
| 0,80 | 27,26 | 29,61 | 29,04 | 29,17 | 29,07 |
| 0,85 | 22,50 | 26,06 | 26,14 | 26,20 | 26,10 |
| 0,90 | 16,43 | 20,32 | 20,94 | 20,90 | 20,89 |
| 0,95 | 8,96 | 11,83 | 12,57 | 12,47 | 12,59 |

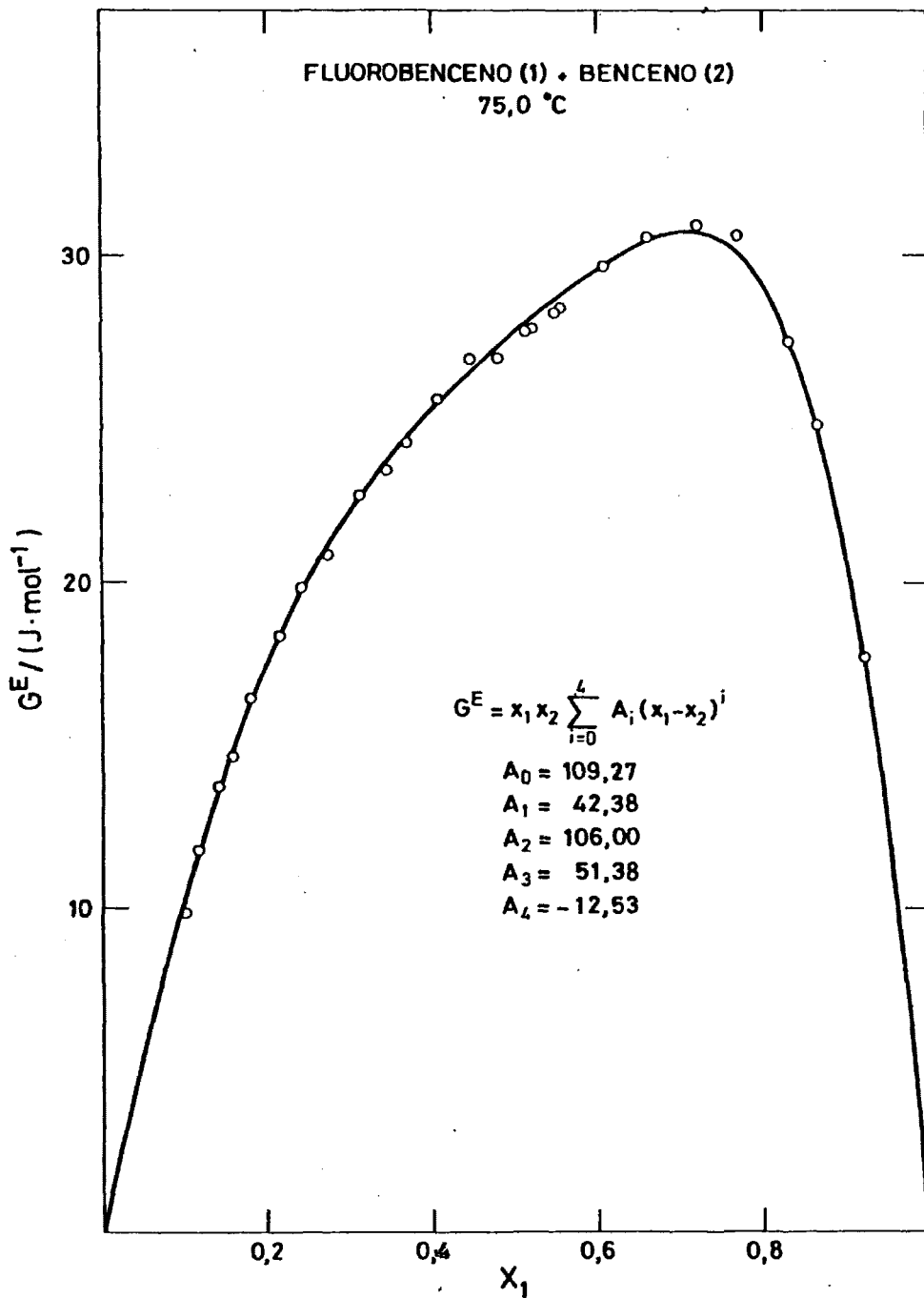


FIG. 5.36

Tabla 5.45

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$A_0 = 3,7827E-02$ ($6,871E-07$) $A_0.RT = 109,49$
 $A_1 = 1,5007E-02$ ($-2,278E-06$) $A_1.RT = 43,44$
 $A_2 = 3,4341E-02$ ($-8,241E-09$) $A_2.RT = 99,40$
 $A_3 = 1,6688E-02$ ($3,348E-06$) $A_3.RT = 48,31$
 $B_0 = 1,00000$

| x | Δy | Δp | $\Delta \gamma_1$ | $\Delta \gamma_2$ | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|-------------------|-------------------|--------------|-------|
| 0,1017 | -0,0000 | 0,017 | -0,0004 | -0,0002 | -0,59 | 10,37 |
| 0,1154 | -0,0000 | -0,006 | -0,0000 | 0,0001 | 0,19 | 11,53 |
| 0,1384 | 0,0002 | -0,009 | 0,0015 | -0,0001 | 0,36 | 13,33 |
| 0,1603 | 0,0001 | 0,010 | 0,0007 | -0,0002 | -0,31 | 14,90 |
| 0,1789 | 0,0000 | -0,008 | 0,0001 | 0,0001 | 0,27 | 16,13 |
| 0,2147 | -0,0001 | -0,003 | -0,0004 | 0,0001 | 0,06 | 18,23 |
| 0,2403 | 0,0001 | -0,005 | 0,0006 | -0,0001 | 0,19 | 19,53 |
| 0,2722 | 0,0001 | 0,007 | 0,0005 | -0,0003 | -0,21 | 20,95 |
| 0,3091 | 0,0001 | -0,005 | 0,0005 | -0,0001 | 0,22 | 22,36 |
| 0,3431 | 0,0001 | 0,006 | 0,0003 | -0,0002 | -0,16 | 23,48 |
| 0,3692 | 0,0001 | 0,004 | 0,0002 | -0,0002 | -0,11 | 24,24 |
| 0,4054 | 0,0001 | -0,007 | 0,0005 | -0,0001 | 0,31 | 25,19 |
| 0,4440 | 0,0001 | -0,017 | 0,0005 | -0,0000 | 0,65 | 26,12 |
| 0,4776 | -0,0001 | 0,005 | -0,0002 | 0,0001 | -0,22 | 26,88 |
| 0,5150 | -0,0001 | 0,003 | -0,0002 | 0,0001 | -0,15 | 27,70 |
| 0,5168 | -0,0001 | 0,003 | -0,0002 | 0,0001 | -0,13 | 27,74 |
| 0,5477 | 0,0001 | 0,008 | 0,0000 | -0,0002 | -0,26 | 28,39 |
| 0,5527 | 0,0001 | 0,008 | 0,0001 | -0,0004 | -0,25 | 28,49 |
| 0,6070 | 0,0001 | 0,000 | 0,0002 | -0,0003 | 0,04 | 29,54 |
| 0,6600 | -0,0001 | -0,005 | -0,0001 | 0,0003 | 0,13 | 30,33 |
| 0,7211 | 0,0003 | -0,003 | 0,0005 | -0,0010 | 0,23 | 30,63 |
| 0,7685 | 0,0001 | -0,013 | 0,0002 | 0,0000 | 0,48 | 30,06 |
| 0,8296 | -0,0001 | 0,009 | -0,0002 | 0,0003 | -0,37 | 27,59 |
| 0,8652 | 0,0000 | 0,002 | 0,0000 | -0,0002 | -0,06 | 24,85 |
| 0,9223 | 0,0001 | 0,000 | 0,0001 | -0,0007 | 0,02 | 17,64 |
| σ | 0,0001 | 0,008 | 0,0005 | 0,0003 | 0,31 | |

5.1.10.- Resultados experimentales del sistema Tiofeno(1) +
Benceno(2) a 75,0 °C.

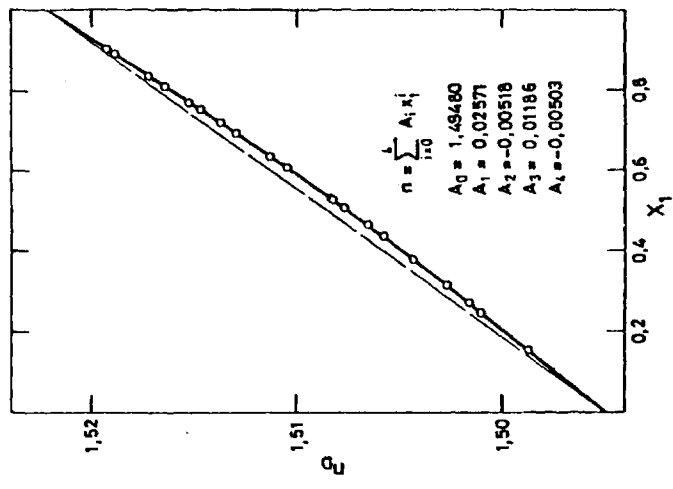
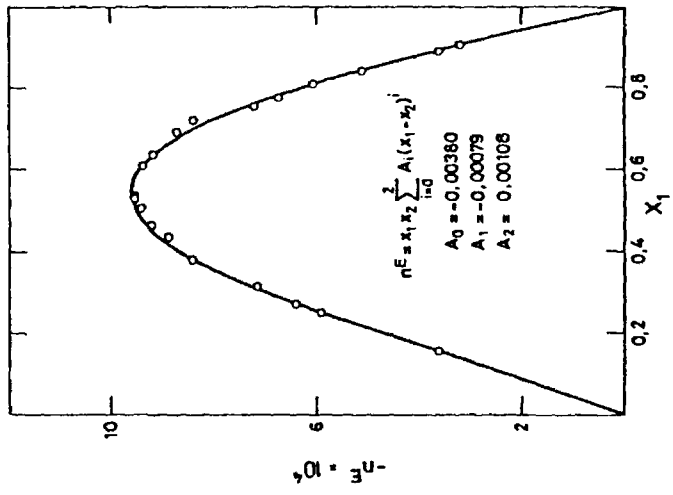
Tabla 5.46

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
TIOFENO(1) + BENCENO(2)

| N° | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} -n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|------------------------------------|
| | | | 1,49481 | | 0,00001 |
| 1 | 0,1534 | 0,8466 | 1,49864 | -0,00036 | -0,00002 |
| 2 | 0,2486 | 0,7514 | 1,50102 | -0,00059 | -0,00001 |
| 3 | 0,2721 | 0,7279 | 1,50161 | -0,00064 | -0,00001 |
| 4 | 0,3135 | 0,6865 | 1,50267 | -0,00071 | 0,00001 |
| 5 | 0,3794 | 0,6206 | 1,50434 | -0,00084 | -0,00001 |
| 6 | 0,4351 | 0,5649 | 1,50581 | -0,00089 | 0,00001 |
| 7 | 0,4634 | 0,5366 | 1,50656 | -0,00092 | 0,00002 |
| 8 | 0,5052 | 0,4948 | 1,50768 | -0,00094 | 0,00002 |
| 9 | 0,5260 | 0,4740 | 1,50824 | -0,00095 | 0,00002 |
| 10 | 0,5263 | 0,4737 | 1,50825 | -0,00095 | 0,00002 |
| 11 | 0,6072 | 0,3928 | 1,51047 | -0,00094 | 0,00000 |
| 12 | 0,6334 | 0,3666 | 1,51121 | -0,00092 | 0,00001 |
| 13 | 0,6926 | 0,3074 | 1,51288 | -0,00087 | -0,00002 |
| 14 | 0,7206 | 0,2794 | 1,51367 | -0,00084 | -0,00004 |
| 15 | 0,7522 | 0,2478 | 1,51465 | -0,00072 | 0,00001 |
| 16 | 0,7717 | 0,2283 | 1,51524 | -0,00067 | 0,00003 |
| 17 | 0,8108 | 0,1892 | 1,51637 | -0,00061 | -0,00001 |
| 18 | 0,8392 | 0,1608 | 1,51724 | -0,00051 | 0,00001 |
| 19 | 0,8916 | 0,1084 | 1,51883 | -0,00036 | 0,00001 |
| 20 | 0,9050 | 0,0950 | 1,51923 | -0,00032 | 0,00000 |
| | | | 1,52215 | | 0,00000 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,49480 | 0,02571 | -0,00518 | 0,01186 | -0,00503 | 0,00002 |
| n ^E | -0,00380 | -0,00079 | 0,00108 | --- | --- | 0,00001 |



TIOFENO (1) - BENCENO (2)
30,0 °C

FIG. 5.37

Tabla 5.47

SISTEMA

TIOFENO(1) + BENCENO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75,0 °C

| x_1 | y_1 | P | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0808 | 0,0746 | 85,748 | 6,397 | 79,350 |
| 0,1276 | 0,1178 | 85,406 | 10,059 | 75,348 |
| 0,1867 | 0,1710 | 84,922 | 14,523 | 70,400 |
| 0,2448 | 0,2242 | 84,390 | 18,921 | 65,470 |
| 0,2938 | 0,2693 | 83,910 | 22,597 | 61,314 |
| 0,3179 | 0,2919 | 83,672 | 24,426 | 59,246 |
| 0,3576 | 0,3289 | 83,257 | 27,383 | 55,874 |
| 0,3855 | 0,3550 | 82,958 | 29,449 | 53,509 |
| 0,4239 | 0,3920 | 82,549 | 32,360 | 50,189 |
| 0,4532 | 0,4204 | 82,223 | 34,567 | 47,656 |
| 0,4766 | 0,4432 | 81,956 | 36,324 | 45,632 |
| 0,4990 | 0,4650 | 81,700 | 37,990 | 43,710 |
| 0,5193 | 0,4855 | 81,467 | 39,551 | 41,916 |
| 0,5377 | 0,5036 | 81,249 | 40,917 | 40,333 |
| 0,5516 | 0,5181 | 81,089 | 42,013 | 39,077 |
| 0,5777 | 0,5446 | 80,791 | 43,997 | 36,794 |
| 0,6053 | 0,5729 | 80,473 | 46,103 | 34,370 |
| 0,6267 | 0,5949 | 80,233 | 47,727 | 32,506 |
| 0,6538 | 0,6234 | 79,924 | 49,823 | 30,101 |
| 0,6807 | 0,6590 | 79,633 | 51,834 | 27,800 |
| 0,7183 | 0,6910 | 79,216 | 54,738 | 24,478 |
| 0,7537 | 0,7289 | 78,824 | 57,455 | 21,369 |
| 0,7884 | 0,7659 | 78,435 | 60,074 | 18,361 |
| 0,8195 | 0,7992 | 78,090 | 62,409 | 15,680 |
| 0,9085 | 0,8961 | 77,088 | 69,078 | 8,010 |
| 0,9543 | 0,9476 | 76,538 | 72,527 | 4,011 |

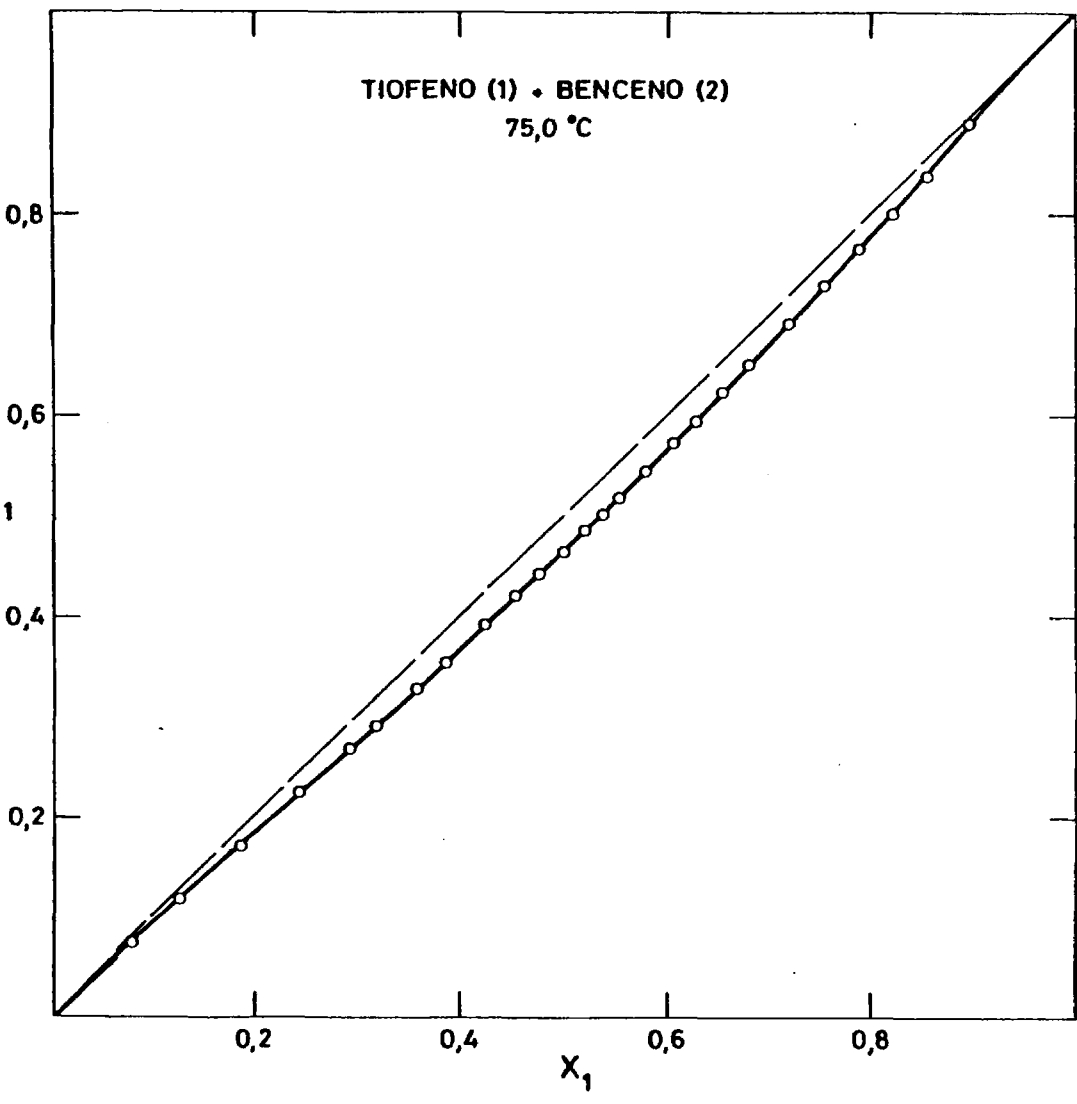


FIG. 5.38

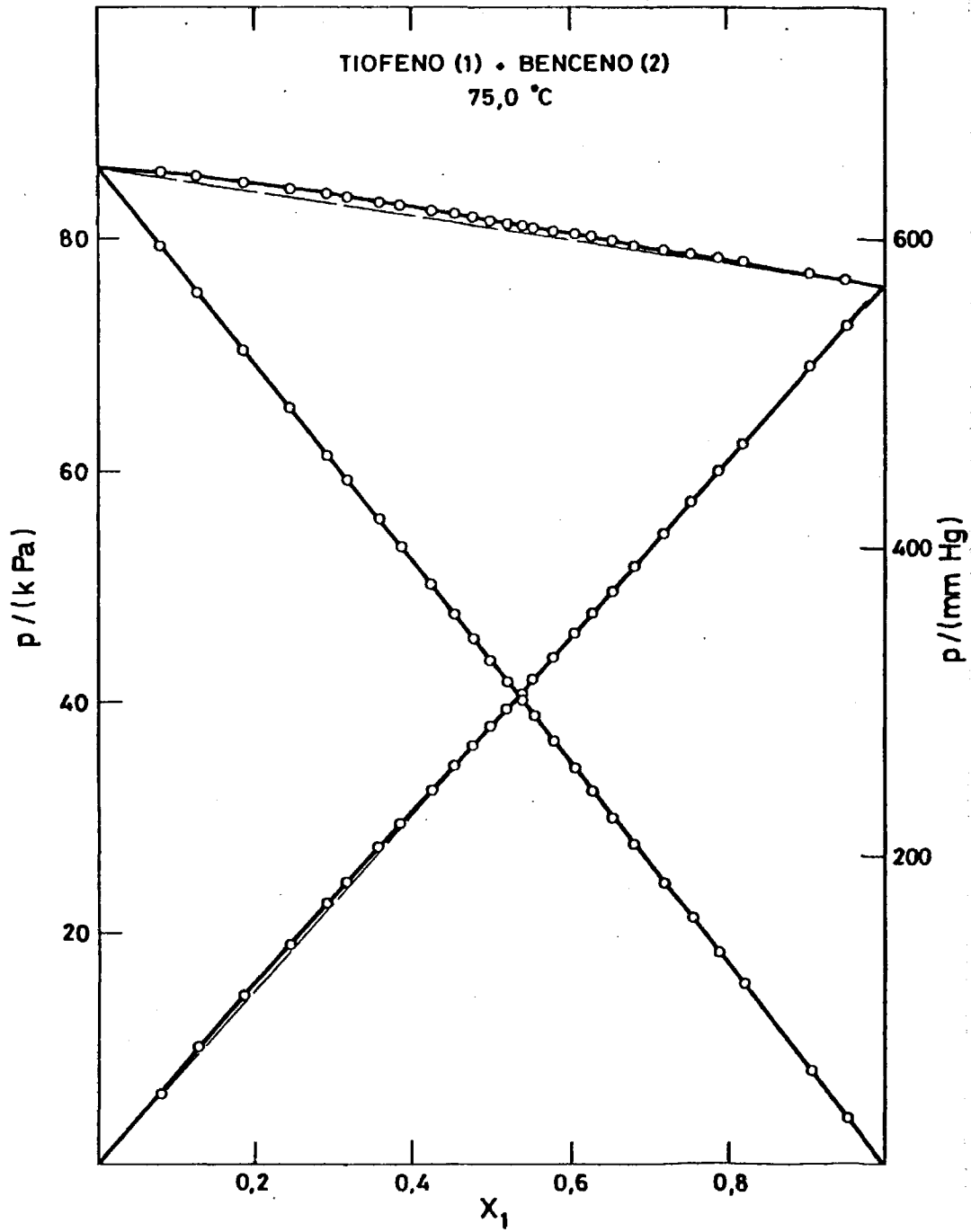


FIG. 5.39

Tabla 5.48

SISTEMA

TIOFENO(1)+BENCENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$$\begin{aligned} V_1 &= 84,415 & B_{11} &= -975,0 \\ V_2 &= 95,335 & B_{22} &= -999,9 \\ & & B_{12} &= -987,4 \end{aligned}$$

VALORES EXPERIMENTALES ($J \cdot mol^{-1}$)

| X_1 | Y_1 | P | Y_1 | Y_2 | G^E |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 0,0000 | | 86,262 | | | |
| 0,0808 | 0,0746 | 85,748 | 1,0388 | 1,0009 | 11,40 |
| 0,1276 | 0,1178 | 85,406 | 1,0348 | 1,0015 | 16,46 |
| 0,1867 | 0,1710 | 84,922 | 1,0209 | 1,0040 | 20,56 |
| 0,2448 | 0,2242 | 84,390 | 1,0147 | 1,0057 | 22,75 |
| 0,2938 | 0,2693 | 83,910 | 1,0099 | 1,0074 | 23,43 |
| 0,3179 | 0,2919 | 83,672 | 1,0089 | 1,0079 | 23,76 |
| 0,3576 | 0,3289 | 83,257 | 1,0057 | 1,0094 | 23,37 |
| 0,3855 | 0,3550 | 82,958 | 1,0035 | 1,0107 | 22,80 |
| 0,4239 | 0,3920 | 82,549 | 1,0029 | 1,0114 | 22,36 |
| 0,4532 | 0,4204 | 82,223 | 1,0021 | 1,0119 | 21,50 |
| 0,4766 | 0,4432 | 81,956 | 1,0014 | 1,0124 | 20,60 |
| 0,4990 | 0,4650 | 81,700 | 1,0005 | 1,0131 | 19,64 |
| 0,5193 | 0,4855 | 81,467 | 1,0010 | 1,0126 | 18,57 |
| 0,5377 | 0,5036 | 81,249 | 1,0002 | 1,0133 | 17,94 |
| 0,5516 | 0,5181 | 81,089 | 1,0011 | 1,0122 | 17,60 |
| 0,5777 | 0,5446 | 80,791 | 1,0012 | 1,0121 | 16,68 |
| 0,6053 | 0,5729 | 80,473 | 1,0014 | 1,0117 | 15,68 |
| 0,6267 | 0,5949 | 80,233 | 1,0014 | 1,0116 | 15,08 |
| 0,6538 | 0,6234 | 79,924 | 1,0021 | 1,0103 | 14,30 |
| 0,6807 | 0,6509 | 79,633 | 1,0014 | 1,0118 | 13,72 |
| 0,7183 | 0,6910 | 79,216 | 1,0024 | 1,0100 | 13,01 |
| 0,7537 | 0,7289 | 78,824 | 1,0028 | 1,0086 | 12,28 |
| 0,7884 | 0,7659 | 78,435 | 1,0025 | 1,0089 | 11,20 |
| 0,8195 | 0,7992 | 78,090 | 1,0021 | 1,0102 | 10,29 |
| 0,9085 | 0,8961 | 77,088 | 1,0009 | 1,0183 | 7,19 |
| 0,9543 | 0,9476 | 76,538 | 1,0006 | 1,0211 | 4,53 |
| 1,0000 | | 75,935 | | | |

Tabla 5.49

TIOFENO(1)+BENCENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| CJEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|--------|--------|--------|--------|
| | JUNJ | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 91,12 | 76,91 | 77,98 | 78,30 | 78,24 |
| A ₁ | -44,21 | -48,07 | -70,63 | -70,24 | -68,75 |
| A ₂ | | 68,68 | 63,45 | 58,49 | 59,52 |
| A ₃ | | | 47,46 | 46,36 | 36,76 |
| A ₄ | | | | 7,23 | 5,29 |
| A ₅ | | | | | 10,89 |
| σ | 2,50 | 0,88 | 0,20 | 0,19 | 0,20 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|-------|-------|--------|-------|
| | JNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 6,22 | 8,35 | 7,52 | 7,59 | 7,53 |
| 0,10 | 11,38 | 14,34 | 13,57 | 13,00 | 13,60 |
| 0,15 | 15,56 | 18,39 | 18,14 | 18,10 | 18,15 |
| 0,20 | 18,82 | 20,88 | 21,27 | 21,19 | 21,25 |
| 0,25 | 21,23 | 22,15 | 23,11 | 23,01 | 22,64 |
| 0,30 | 22,85 | 22,50 | 23,80 | 23,72 | 23,72 |
| 0,35 | 23,75 | 22,18 | 23,57 | 23,53 | 23,49 |
| 0,40 | 23,99 | 21,43 | 22,62 | 22,64 | 22,58 |
| 0,45 | 23,65 | 20,40 | 21,19 | 21,25 | 21,20 |
| 0,50 | 22,78 | 19,23 | 19,50 | 19,57 | 19,56 |
| 0,55 | 21,46 | 18,02 | 17,72 | 17,80 | 17,82 |
| 0,60 | 19,75 | 16,81 | 16,03 | 16,07 | 16,12 |
| 0,65 | 17,71 | 15,62 | 14,51 | 14,51 | 14,57 |
| 0,70 | 15,42 | 14,42 | 13,21 | 13,17 | 13,20 |
| 0,75 | 12,94 | 13,13 | 12,09 | 12,01 | 12,00 |
| 0,80 | 10,33 | 11,65 | 10,99 | 10,91 | 10,86 |
| 0,85 | 7,67 | 9,81 | 9,68 | 9,62 | 9,56 |
| 0,90 | 5,02 | 7,42 | 7,77 | 7,76 | 7,73 |
| 0,95 | 2,44 | 4,24 | 4,77 | 4,80 | 4,81 |

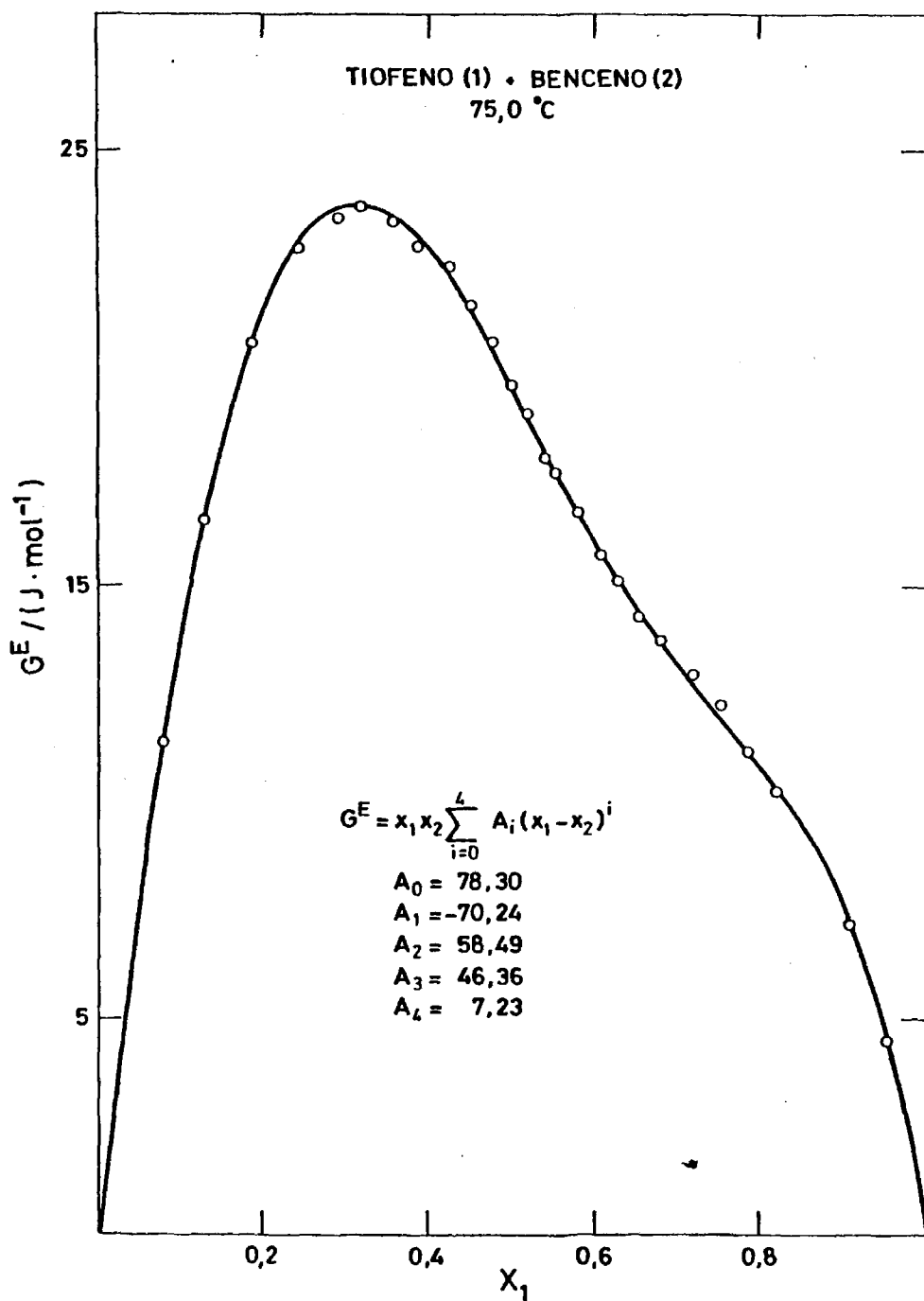


FIG. 5.40

Tabla 5.50

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 2,6914E-02 \quad (\quad 2,902E-07) & A_0.RT &= 77,91 \\
 A_1 &= -2,4164E-02 \quad (-4,615E-07) & A_1.RT &= -69,95 \\
 A_2 &= 2,1513E-02 \quad (-3,310E-06) & A_2.RT &= 62,27 \\
 A_3 &= 1,5430E-02 \quad (-1,748E-07) & A_3.RT &= 44,67 \\
 B_0 &= 1,00000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | $\Delta \gamma_1$ | $\Delta \gamma_2$ | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|-------------------|-------------------|--------------|-------|
| 0,0808 | -0,0002 | -0,001 | -0,0032 | 0,0003 | -0,04 | 11,44 |
| 0,1276 | 0,0002 | -0,004 | 0,0017 | -0,0002 | 0,20 | 16,26 |
| 0,1867 | -0,0004 | -0,004 | -0,0021 | 0,0005 | 0,03 | 20,53 |
| 0,2448 | -0,0001 | 0,004 | -0,0003 | 0,0000 | -0,15 | 22,90 |
| 0,2938 | 0,0001 | 0,008 | 0,0002 | -0,0002 | -0,27 | 23,70 |
| 0,3179 | 0,0004 | 0,003 | 0,0012 | -0,0006 | 0,02 | 23,74 |
| 0,3576 | 0,0003 | 0,004 | 0,0008 | -0,0005 | -0,03 | 23,40 |
| 0,3855 | 0,0000 | 0,003 | 0,0001 | -0,0001 | -0,10 | 22,90 |
| 0,4239 | 0,0003 | -0,008 | 0,0009 | -0,0004 | 0,42 | 21,94 |
| 0,4532 | 0,0003 | -0,009 | 0,0009 | -0,0005 | 0,44 | 21,05 |
| 0,4766 | 0,0002 | -0,007 | 0,0006 | -0,0003 | 0,31 | 20,28 |
| 0,4990 | -0,0001 | -0,005 | -0,0002 | 0,0003 | 0,13 | 19,51 |
| 0,5193 | 0,0002 | -0,003 | 0,0004 | -0,0003 | 0,18 | 18,80 |
| 0,5377 | -0,0002 | 0,003 | -0,0005 | 0,0004 | -0,21 | 18,15 |
| 0,5516 | 0,0003 | 0,004 | 0,0004 | -0,0006 | -0,06 | 17,66 |
| 0,5777 | 0,0002 | 0,004 | 0,0003 | -0,0005 | -0,08 | 16,76 |
| 0,6053 | 0,0002 | 0,007 | 0,0003 | -0,0006 | -0,17 | 15,85 |
| 0,6267 | 0,0001 | 0,004 | 0,0001 | -0,0002 | -0,11 | 15,19 |
| 0,6538 | 0,0004 | 0,006 | 0,0005 | -0,0011 | -0,10 | 14,39 |
| 0,6807 | -0,0003 | -0,005 | -0,0004 | 0,0010 | 0,05 | 13,66 |
| 0,7183 | 0,0001 | -0,006 | 0,0002 | -0,0003 | 0,27 | 12,74 |
| 0,7537 | 0,0004 | -0,006 | 0,0006 | -0,0014 | 0,35 | 11,93 |
| 0,7884 | 0,0003 | 0,002 | 0,0004 | -0,0013 | 0,05 | 11,15 |
| 0,8195 | 0,0001 | 0,004 | 0,0001 | -0,0003 | -0,11 | 10,40 |
| 0,9085 | 0,0000 | 0,001 | 0,0000 | -0,0003 | -0,02 | 7,21 |
| 0,9543 | 0,0003 | -0,002 | 0,0004 | -0,0061 | 0,20 | 4,33 |
| σ | 0,0003 | 0,005 | 0,0010 | 0,0014 | 0,22 | |

5.1.11.- Resultados experimentales del sistema Fluorobenceno(1) +
Tiofeno(2) a 75,0 °C.

Tabla 5.51

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
FLUOROBENCENO(1) + TIOFENO(2)

| N° | x ₁ | x ₂ | n | n ^E | n _{exp} -n _{cal} |
|----|----------------|----------------|---------|----------------|------------------------------------|
| | | | 1,52215 | | -0,00000 |
| 1 | 0,0844 | 0,9156 | 1,51604 | -0,00091 | -0,00000 |
| 2 | 0,2617 | 0,7383 | 1,50381 | -0,00221 | 0,00000 |
| 3 | 0,3452 | 0,6548 | 1,49833 | -0,00255 | 0,00001 |
| 4 | 0,3458 | 0,6542 | 1,49825 | -0,00259 | -0,00003 |
| 5 | 0,4477 | 0,5523 | 1,49185 | -0,00271 | 0,00003 |
| 6 | 0,4572 | 0,5428 | 1,49123 | -0,00275 | -0,00000 |
| 7 | 0,4716 | 0,5284 | 1,49035 | -0,00274 | 0,00001 |
| 8 | 0,4847 | 0,5163 | 1,48975 | -0,00271 | 0,00003 |
| 9 | 0,5613 | 0,4387 | 1,48490 | -0,00266 | -0,00001 |
| 10 | 0,6034 | 0,3966 | 1,48244 | -0,00253 | 0,00002 |
| 11 | 0,6066 | 0,3934 | 1,48223 | -0,00254 | -0,00000 |
| 12 | 0,6123 | 0,3877 | 1,48189 | -0,00253 | -0,00001 |
| 13 | 0,6718 | 0,3282 | 1,47845 | -0,00230 | -0,00001 |
| 14 | 0,7304 | 0,2696 | 1,47514 | -0,00200 | 0,00001 |
| 15 | 0,7324 | 0,2676 | 1,47501 | -0,00201 | -0,00001 |
| 16 | 0,7717 | 0,2283 | 1,47283 | -0,00177 | 0,00000 |
| 17 | 0,7996 | 0,2004 | 1,47129 | -0,00159 | 0,00000 |
| 18 | 0,8077 | 0,1923 | 1,47083 | -0,00155 | -0,00001 |
| 19 | 0,8790 | 0,1210 | 1,46698 | -0,00100 | 0,00002 |
| | | | 1,46053 | | 0,00000 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | σ |
|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,52215 | -0,07343 | 0,01255 | 0,00126 | -0,00200 | 0,00001 |
| n ^E | -0,01094 | 0,00140 | 0,00053 | --- | --- | 0,00001 |

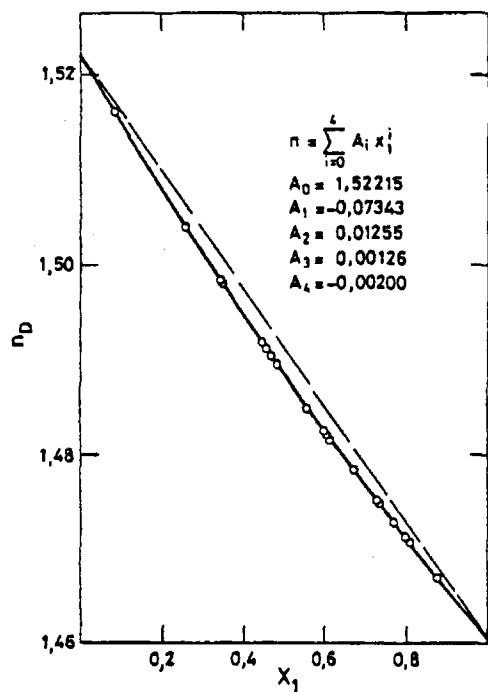


FIG. 5.41

FLUOROBENCENO (1) - TIOFENO (2)
30,0 °C

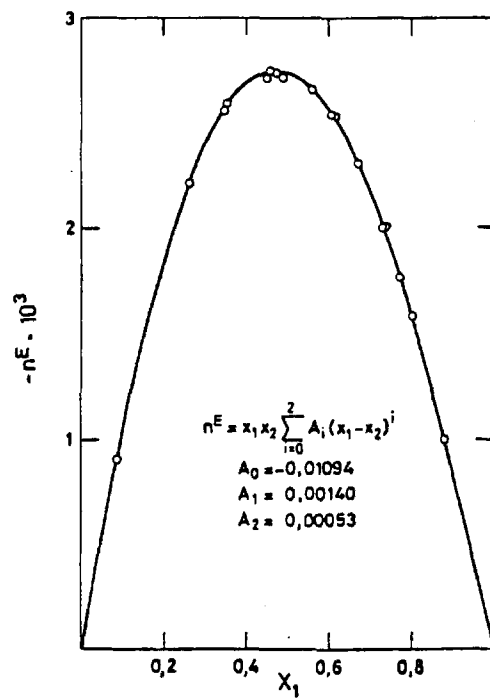


Tabla 5.52

SISTEMA

FLUOROBENCENO(1) + TIOFENO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75,0 °C

| x_1 | y_1 | p | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0474 | 0,0504 | 76,247 | 3,842 | 72,405 |
| 0,0820 | 0,0862 | 76,404 | 6,585 | 69,819 |
| 0,1260 | 0,1311 | 76,596 | 10,041 | 66,555 |
| 0,1692 | 0,1740 | 76,703 | 13,345 | 63,358 |
| 0,2060 | 0,2100 | 76,799 | 16,127 | 60,672 |
| 0,2486 | 0,2516 | 76,843 | 19,334 | 57,509 |
| 0,2931 | 0,2949 | 76,883 | 22,673 | 54,210 |
| 0,2989 | 0,3003 | 76,892 | 23,090 | 53,803 |
| 0,3412 | 0,3408 | 76,914 | 26,211 | 50,703 |
| 0,3463 | 0,3462 | 76,912 | 26,627 | 50,285 |
| 0,3857 | 0,3847 | 76,884 | 29,576 | 47,308 |
| 0,4288 | 0,4271 | 76,858 | 32,825 | 44,033 |
| 0,4663 | 0,4624 | 76,836 | 35,529 | 41,308 |
| 0,4961 | 0,4913 | 76,779 | 37,721 | 39,058 |
| 0,5253 | 0,5192 | 76,728 | 39,838 | 36,891 |
| 0,5560 | 0,5490 | 76,679 | 42,101 | 34,578 |
| 0,5802 | 0,5729 | 76,630 | 43,901 | 32,729 |
| 0,6089 | 0,6002 | 76,555 | 45,948 | 30,607 |
| 0,6422 | 0,6330 | 76,460 | 48,398 | 28,062 |
| 0,6793 | 0,6694 | 76,320 | 51,089 | 25,232 |
| 0,7156 | 0,7050 | 76,199 | 53,720 | 22,479 |
| 0,7539 | 0,7426 | 76,019 | 56,452 | 19,567 |
| 0,7910 | 0,7801 | 75,847 | 59,168 | 16,679 |
| 0,8241 | 0,8137 | 75,666 | 61,568 | 14,098 |
| 0,8556 | 0,8458 | 75,479 | 63,839 | 11,640 |
| 0,8763 | 0,8671 | 75,355 | 65,340 | 10,016 |
| 0,8993 | 0,8912 | 75,200 | 67,018 | 8,182 |
| 0,9169 | 0,9098 | 75,074 | 68,302 | 6,772 |

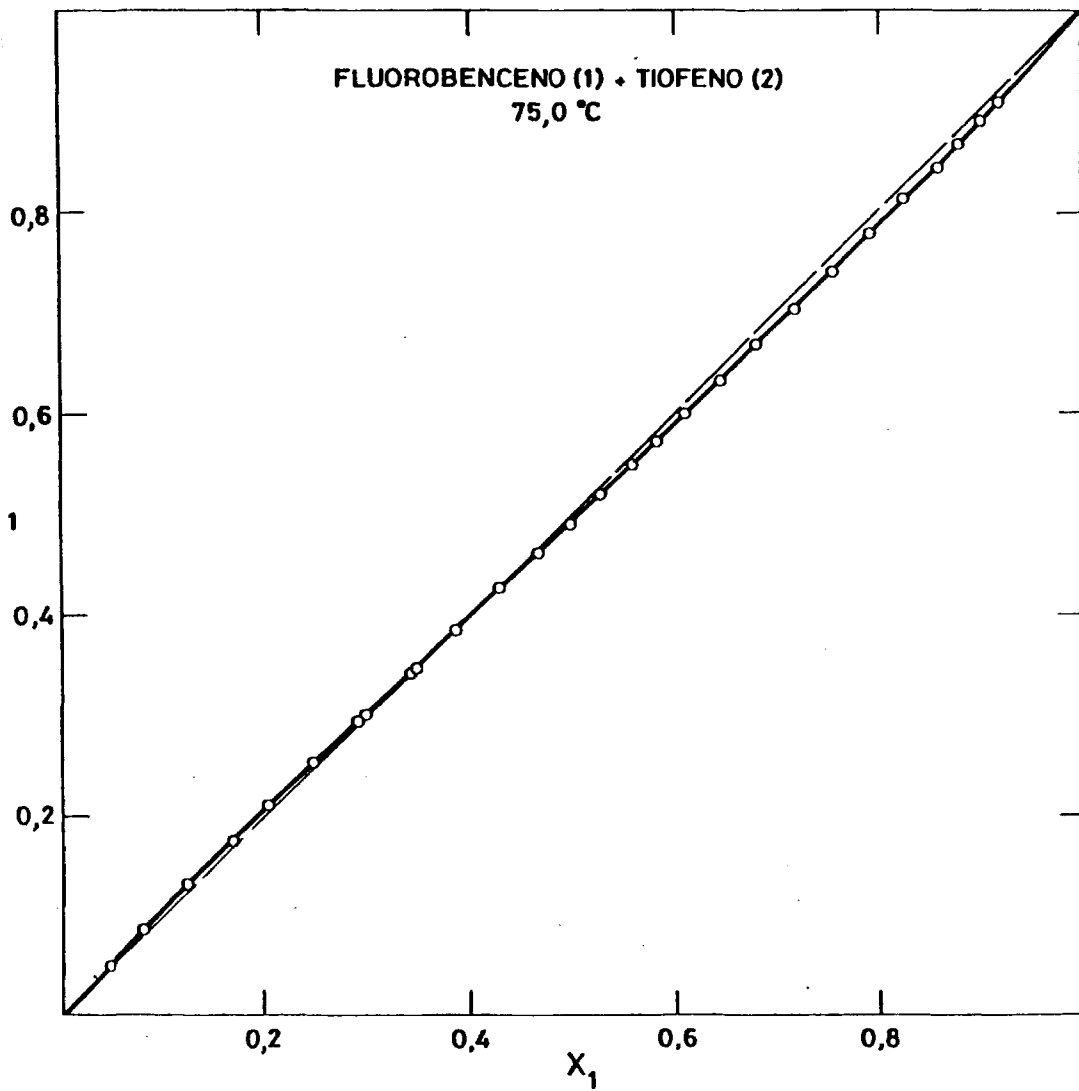


FIG. 5.42

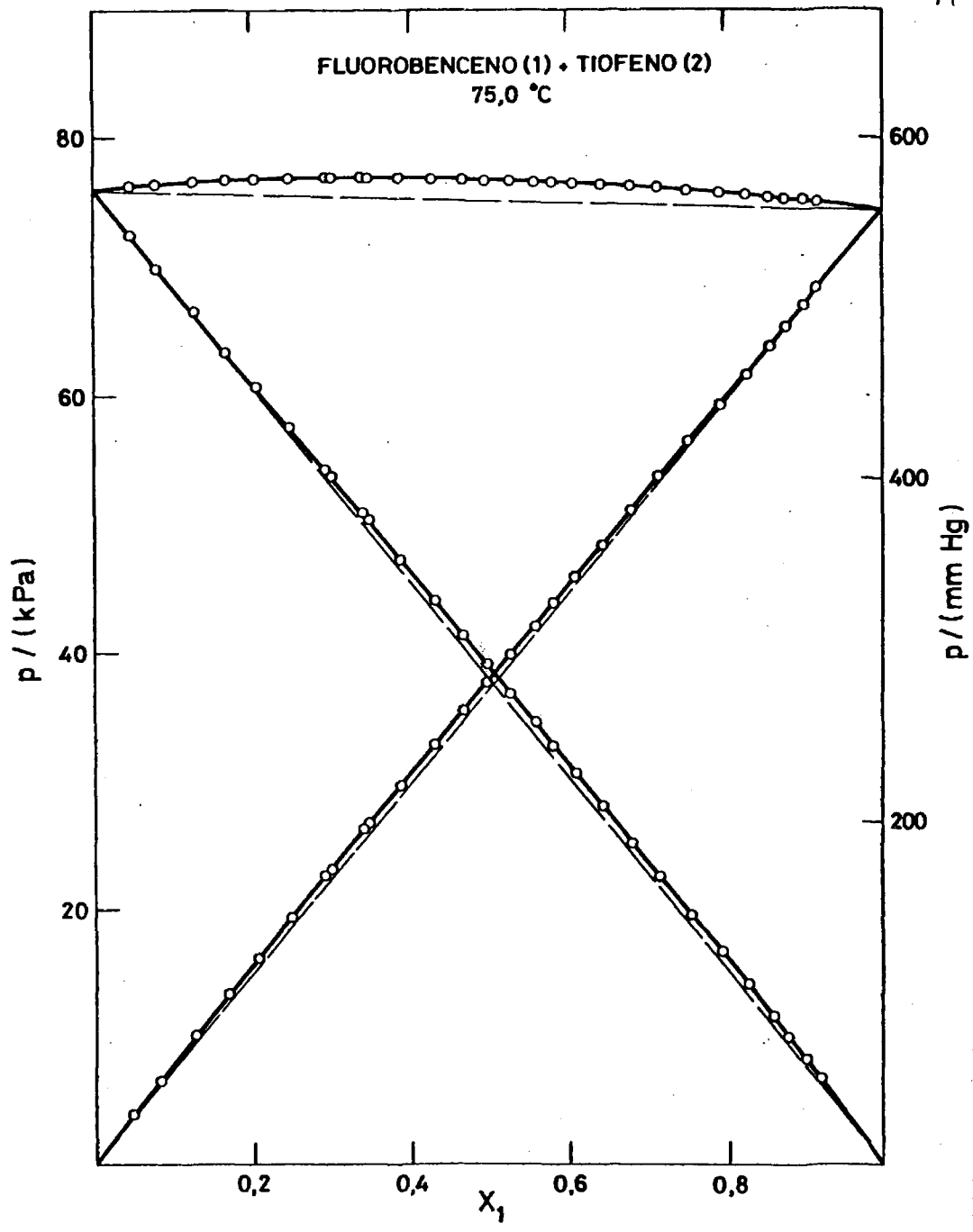


FIG. 5.43

Tabla 5.53

SISTEMA

FLUOROBENCENO(1) + TIOFENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 100,649$ $B_{11} = -1183,5$
 $V_2 = 84,415$ $B_{22} = -975,0$
 $B_{12} = -1075,9$

VALORES EXPERIMENTALES ($J \cdot mol^{-1}$)

| X_1 | Y_1 | P | Y_1 | Y_2 | G^E |
|--------|--------|--------|--------|--------|-------|
| 0,0000 | | 75,935 | | | |
| 0,0474 | 0,0504 | 76,247 | 1,0890 | 1,0008 | 14,00 |
| 0,0820 | 0,0862 | 76,404 | 1,0788 | 1,0014 | 21,74 |
| 0,1260 | 0,1311 | 76,596 | 1,0704 | 1,0026 | 31,32 |
| 0,1692 | 0,1740 | 76,703 | 1,0593 | 1,0040 | 37,82 |
| 0,2060 | 0,2100 | 76,799 | 1,0514 | 1,0060 | 43,54 |
| 0,2486 | 0,2516 | 76,843 | 1,0443 | 1,0076 | 47,67 |
| 0,2931 | 0,2949 | 76,883 | 1,0387 | 1,0096 | 51,73 |
| 0,2989 | 0,3003 | 76,892 | 1,0373 | 1,0102 | 52,41 |
| 0,3412 | 0,3408 | 76,914 | 1,0316 | 1,0132 | 55,63 |
| 0,3463 | 0,3462 | 76,912 | 1,0325 | 1,0127 | 55,87 |
| 0,3857 | 0,3847 | 76,884 | 1,0297 | 1,0138 | 57,10 |
| 0,4288 | 0,4271 | 76,858 | 1,0279 | 1,0149 | 58,58 |
| 0,4663 | 0,4624 | 76,836 | 1,0231 | 1,0190 | 59,87 |
| 0,4961 | 0,4913 | 76,779 | 1,0210 | 1,0205 | 59,44 |
| 0,5253 | 0,5192 | 76,728 | 1,0184 | 1,0232 | 59,17 |
| 0,5560 | 0,5490 | 76,679 | 1,0168 | 1,0255 | 59,05 |
| 0,5802 | 0,5729 | 76,630 | 1,0161 | 1,0265 | 58,60 |
| 0,6089 | 0,6002 | 76,555 | 1,0134 | 1,0304 | 57,36 |
| 0,6422 | 0,6330 | 76,460 | 1,0121 | 1,0327 | 55,73 |
| 0,6793 | 0,6694 | 76,320 | 1,0101 | 1,0360 | 52,59 |
| 0,7156 | 0,7050 | 76,199 | 1,0083 | 1,0409 | 50,06 |
| 0,7539 | 0,7426 | 76,019 | 1,0059 | 1,0471 | 45,43 |
| 0,7910 | 0,7801 | 75,847 | 1,0048 | 1,0511 | 41,17 |
| 0,8241 | 0,8137 | 75,666 | 1,0037 | 1,0556 | 36,32 |
| 0,8556 | 0,8458 | 75,479 | 1,0025 | 1,0618 | 31,16 |
| 0,8763 | 0,8671 | 75,355 | 1,0018 | 1,0665 | 27,74 |
| 0,8993 | 0,8912 | 75,200 | 1,0014 | 1,0704 | 23,38 |
| 0,9169 | 0,9098 | 75,074 | 1,0010 | 1,0736 | 19,76 |
| 1,0000 | | 74,395 | | | |

Tabla 5.54

FLUOROBENCENO(1) + TIOFENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POL INOMIO | | | | |
|----------------|----------------------|--------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 253,20 | 237,87 | 238,31 | 239,11 | 239,11 |
| A ₁ | -16,63 | -16,45 | -3,16 | -3,86 | -4,07 |
| A ₂ | | 55,27 | 54,35 | 43,94 | 44,03 |
| A ₃ | | | -26,60 | -24,64 | -23,38 |
| A ₄ | | | | 14,92 | 14,72 |
| A ₅ | | | | | -1,43 |
| σ | 2,24 | 0,58 | 0,28 | 0,27 | 0,27 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POL INOMIO | | | | |
|----------------|----------------------|-------|-------|--------|-------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | 12,74 | 14,17 | 14,47 | 14,53 | 14,53 |
| 0,10 | 23,98 | 25,83 | 26,03 | 26,01 | 26,01 |
| 0,15 | 33,77 | 35,31 | 35,22 | 35,11 | 35,10 |
| 0,20 | 42,11 | 42,88 | 42,48 | 42,32 | 42,31 |
| 0,25 | 49,03 | 48,78 | 48,15 | 48,01 | 48,01 |
| 0,30 | 54,57 | 53,23 | 52,49 | 52,43 | 52,43 |
| 0,35 | 58,74 | 56,39 | 55,71 | 55,74 | 55,75 |
| 0,40 | 61,57 | 58,42 | 57,92 | 58,05 | 58,05 |
| 0,45 | 63,08 | 59,42 | 59,20 | 59,39 | 59,40 |
| 0,50 | 63,30 | 59,47 | 59,58 | 59,78 | 59,78 |
| 0,55 | 62,26 | 58,61 | 59,03 | 59,19 | 59,18 |
| 0,60 | 59,97 | 56,84 | 57,51 | 57,58 | 57,57 |
| 0,65 | 56,47 | 54,15 | 54,95 | 54,91 | 54,90 |
| 0,70 | 51,78 | 50,46 | 51,25 | 51,12 | 51,11 |
| 0,75 | 45,92 | 45,70 | 46,31 | 46,13 | 46,13 |
| 0,80 | 38,92 | 39,72 | 40,04 | 39,88 | 39,88 |
| 0,85 | 30,80 | 32,38 | 32,33 | 32,27 | 32,27 |
| 0,90 | 21,59 | 23,47 | 23,12 | 23,19 | 23,19 |
| 0,95 | 11,32 | 12,76 | 12,35 | 12,50 | 12,49 |

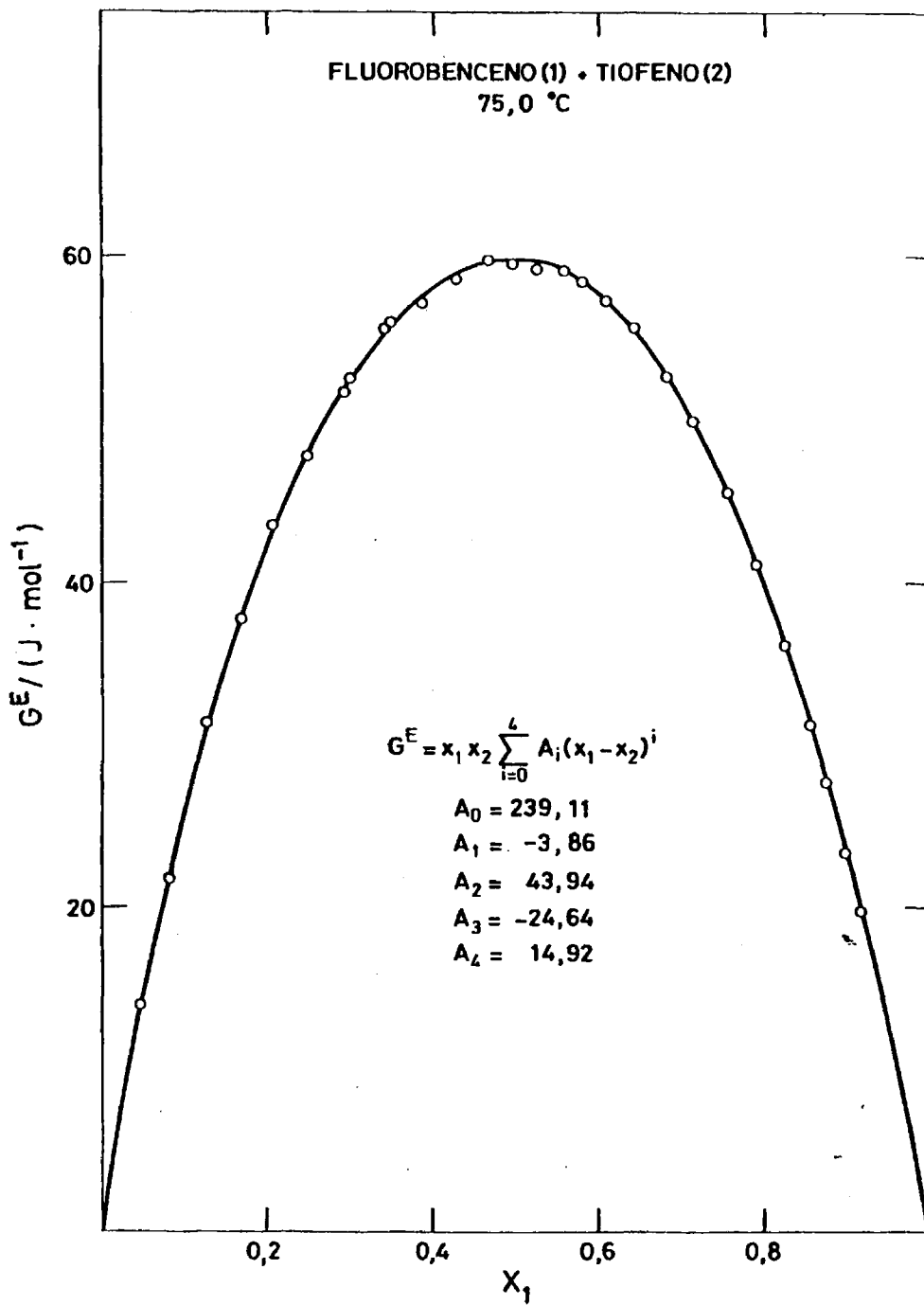


FIG. 5.44

Tabla 5.55

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 8,2445E-02 \quad (-9,372E-06) & A_0.RT &= 238,95 \\
 A_1 &= -1,2139E-03 \quad (1,619E-05) & A_1.RT &= -3,51 \\
 A_2 &= 1,7978E-02 \quad (-8,811E-06) & A_2.RT &= 52,04 \\
 A_3 &= -9,0306E-03 \quad (2,658E-05) & A_3.RT &= -26,14 \\
 B_0 &= 1,00000
 \end{aligned}$$

| x | Δy | Δp | $\Delta \gamma_1$ | $\Delta \gamma_2$ | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|-------------------|-------------------|--------------|-------|
| 0,0474 | -0,0003 | -0,006 | -0,0057 | 0,0004 | 0,28 | 13,72 |
| 0,0820 | -0,0002 | 0,010 | -0,0028 | 0,0001 | -0,33 | 22,07 |
| 0,1260 | 0,0003 | -0,010 | 0,0022 | -0,0002 | 0,34 | 30,98 |
| 0,1692 | 0,0003 | 0,008 | 0,0016 | -0,0005 | -0,32 | 38,14 |
| 0,2060 | 0,0001 | -0,010 | 0,0009 | -0,0001 | 0,36 | 43,18 |
| 0,2486 | 0,0002 | 0,008 | 0,0006 | -0,0004 | -0,32 | 47,99 |
| 0,2931 | 0,0003 | 0,007 | 0,0008 | -0,0004 | -0,25 | 51,98 |
| 0,2989 | 0,0000 | 0,001 | 0,0001 | -0,0000 | -0,02 | 52,43 |
| 0,3412 | -0,0005 | -0,010 | -0,0013 | 0,0008 | 0,37 | 55,26 |
| 0,3463 | 0,0000 | -0,008 | 0,0001 | 0,0001 | 0,32 | 55,55 |
| 0,3857 | 0,0004 | 0,010 | 0,0009 | -0,0007 | -0,35 | 57,45 |
| 0,4288 | 0,0011 | 0,008 | 0,0025 | -0,0020 | -0,27 | 58,85 |
| 0,4663 | 0,0001 | -0,009 | 0,0003 | -0,0001 | 0,36 | 59,51 |
| 0,4961 | 0,0002 | 0,006 | 0,0003 | -0,0004 | -0,23 | 59,67 |
| 0,5253 | -0,0002 | 0,008 | -0,0005 | 0,0003 | -0,32 | 59,50 |
| 0,5560 | -0,0001 | -0,002 | -0,0002 | 0,0003 | 0,08 | 58,97 |
| 0,5802 | 0,0003 | -0,007 | 0,0006 | -0,0006 | 0,31 | 58,29 |
| 0,6089 | -0,0003 | -0,006 | -0,0004 | 0,0008 | 0,19 | 57,17 |
| 0,6422 | 0,0001 | -0,007 | 0,0003 | -0,0002 | 0,29 | 55,44 |
| 0,6793 | 0,0003 | 0,009 | 0,0003 | -0,0009 | -0,32 | 52,91 |
| 0,7156 | 0,0002 | -0,006 | 0,0003 | -0,0006 | 0,26 | 49,80 |
| 0,7539 | -0,0001 | 0,009 | -0,0003 | 0,0004 | -0,37 | 45,80 |
| 0,7910 | 0,0003 | 0,002 | 0,0003 | -0,0013 | -0,01 | 41,18 |
| 0,8241 | 0,0004 | 0,004 | 0,0004 | -0,0024 | -0,08 | 36,40 |
| 0,8556 | 0,0003 | 0,004 | 0,0003 | -0,0019 | -0,10 | 31,27 |
| 0,8763 | 0,0002 | -0,004 | 0,0002 | -0,0011 | 0,17 | 27,57 |
| 0,8993 | 0,0002 | -0,005 | 0,0003 | -0,0019 | 0,23 | 23,16 |
| 0,9169 | 0,0002 | -0,004 | 0,0003 | -0,0023 | 0,20 | 19,56 |
| σ | 0,0003 | 0,008 | 0,0016 | 0,0011 | 0,29 | |

5.1.12.- Resultados experimentales del sistema Tiofeno(1) +
Tolueno(2) a 75,0 °C.

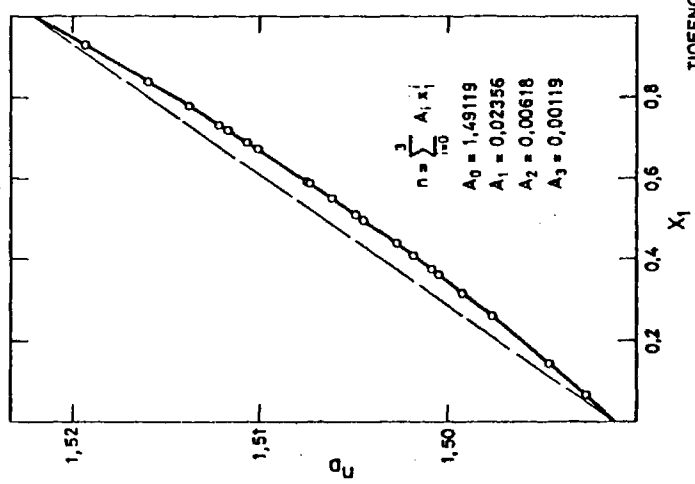
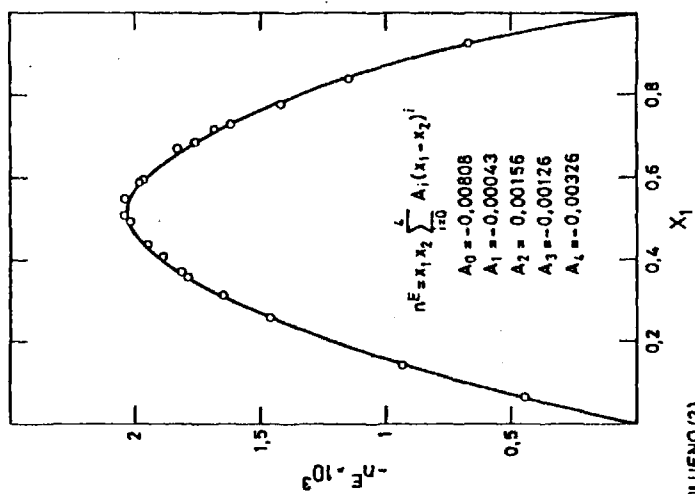
Tabla 5.56

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0 °C DEL SISTEMA
TIOFENO(1) + TOLUENO(2)

| N° | x ₁ | x ₂ | n | $\frac{E}{n}$ | $n_{exp} - n_{cal}$ |
|----|----------------|----------------|---------|---------------|---------------------|
| 1 | 0,0649 | 0,9351 | 1,49118 | | -0,00001 |
| 2 | 0,1425 | 0,8575 | 1,49274 | -0,00045 | -0,00000 |
| 3 | 0,2586 | 0,7414 | 1,49466 | -0,00093 | -0,00001 |
| 4 | 0,3142 | 0,6858 | 1,49773 | -0,00146 | 0,00001 |
| 5 | 0,3605 | 0,6395 | 1,49926 | -0,00165 | 0,00002 |
| 6 | 0,3730 | 0,6270 | 1,50055 | -0,00179 | 0,00001 |
| 7 | 0,4078 | 0,5922 | 1,50092 | -0,00181 | 0,00002 |
| 8 | 0,4078 | 0,5922 | 1,50192 | -0,00189 | 0,00002 |
| 9 | 0,4374 | 0,5626 | 1,50278 | -0,00195 | 0,00001 |
| 10 | 0,4946 | 0,5054 | 1,50448 | -0,00202 | -0,00002 |
| 11 | 0,5081 | 0,4919 | 1,50488 | -0,00204 | -0,00003 |
| 12 | 0,5498 | 0,4502 | 1,50617 | -0,00204 | -0,00004 |
| 13 | 0,5874 | 0,4126 | 1,50739 | -0,00198 | -0,00001 |
| 14 | 0,5893 | 0,4107 | 1,50747 | -0,00196 | 0,00001 |
| 15 | 0,6725 | 0,3275 | 1,51018 | -0,00183 | -0,00001 |
| 16 | 0,6869 | 0,3131 | 1,51069 | -0,00176 | 0,00002 |
| 17 | 0,7181 | 0,2819 | 1,51174 | -0,00168 | 0,00001 |
| 18 | 0,7304 | 0,2696 | 1,51218 | -0,00162 | 0,00002 |
| 19 | 0,7778 | 0,2222 | 1,51385 | -0,00142 | 0,00004 |
| 20 | 0,8385 | 0,1615 | 1,51600 | -0,00115 | 0,00001 |
| | 0,9282 | 0,0718 | 1,51926 | -0,00067 | -0,00007 |
| | | | 1,52215 | | 0,00003 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE
COEFICIENTES

| | A ₀ | A ₁ | A ₂ | A ₃ | A ₄ | σ |
|---------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|---------|
| n | 1,49119 | 0,02356 | 0,00618 | 0,00119 | --- | 0,00002 |
| $\frac{E}{n}$ | -0,00808 | -0,00043 | 0,00156 | -0,00126 | -0,00326 | 0,00002 |



TIOFENO (1) - TOLUENO (2)
30,0 °C

FIG. 5.45

Tabla 5.57

SISTEMA

TIOFENO(1) + TOLUENO(2)

PRESIONES DE VAPOR (kPa)

TEMPERATURA = 75,0 °C

| x_1 | y_1 | P | p_1 | p_2 |
|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0,0589 | 0,1258 | 35,074 | 4,411 | 30,663 |
| 0,1141 | 0,2315 | 37,544 | 8,693 | 28,851 |
| 0,1742 | 0,3310 | 40,226 | 13,315 | 26,911 |
| 0,2111 | 0,3844 | 41,870 | 16,094 | 25,776 |
| 0,2450 | 0,4302 | 43,360 | 18,653 | 24,707 |
| 0,2841 | 0,4792 | 45,072 | 21,598 | 23,475 |
| 0,3250 | 0,5269 | 46,849 | 24,683 | 22,166 |
| 0,3786 | 0,5831 | 49,163 | 28,666 | 20,497 |
| 0,4263 | 0,6306 | 51,220 | 32,299 | 18,291 |
| 0,4713 | 0,6716 | 53,154 | 35,698 | 17,456 |
| 0,5005 | 0,6967 | 54,426 | 37,918 | 16,509 |
| 0,5326 | 0,7226 | 55,849 | 40,355 | 15,494 |
| 0,5609 | 0,7452 | 57,083 | 42,538 | 14,546 |
| 0,5913 | 0,7684 | 58,422 | 44,889 | 13,533 |
| 0,6262 | 0,7935 | 59,972 | 47,587 | 12,385 |
| 0,6544 | 0,8130 | 61,235 | 49,782 | 11,453 |
| 0,6873 | 0,8350 | 62,695 | 52,349 | 10,346 |
| 0,7132 | 0,8507 | 63,837 | 54,305 | 9,533 |
| 0,7420 | 0,8681 | 65,109 | 56,523 | 8,586 |
| 0,7748 | 0,8876 | 66,545 | 59,064 | 7,481 |
| 0,8008 | 0,9015 | 67,680 | 61,012 | 6,668 |
| 0,8280 | 0,9159 | 68,840 | 63,049 | 5,790 |
| 0,8565 | 0,9313 | 70,056 | 65,241 | 4,814 |
| 0,8840 | 0,9442 | 71,209 | 67,233 | 3,976 |
| 0,8958 | 0,9506 | 71,689 | 68,146 | 3,543 |
| 0,9665 | 0,9838 | 74,586 | 73,377 | 1,209 |

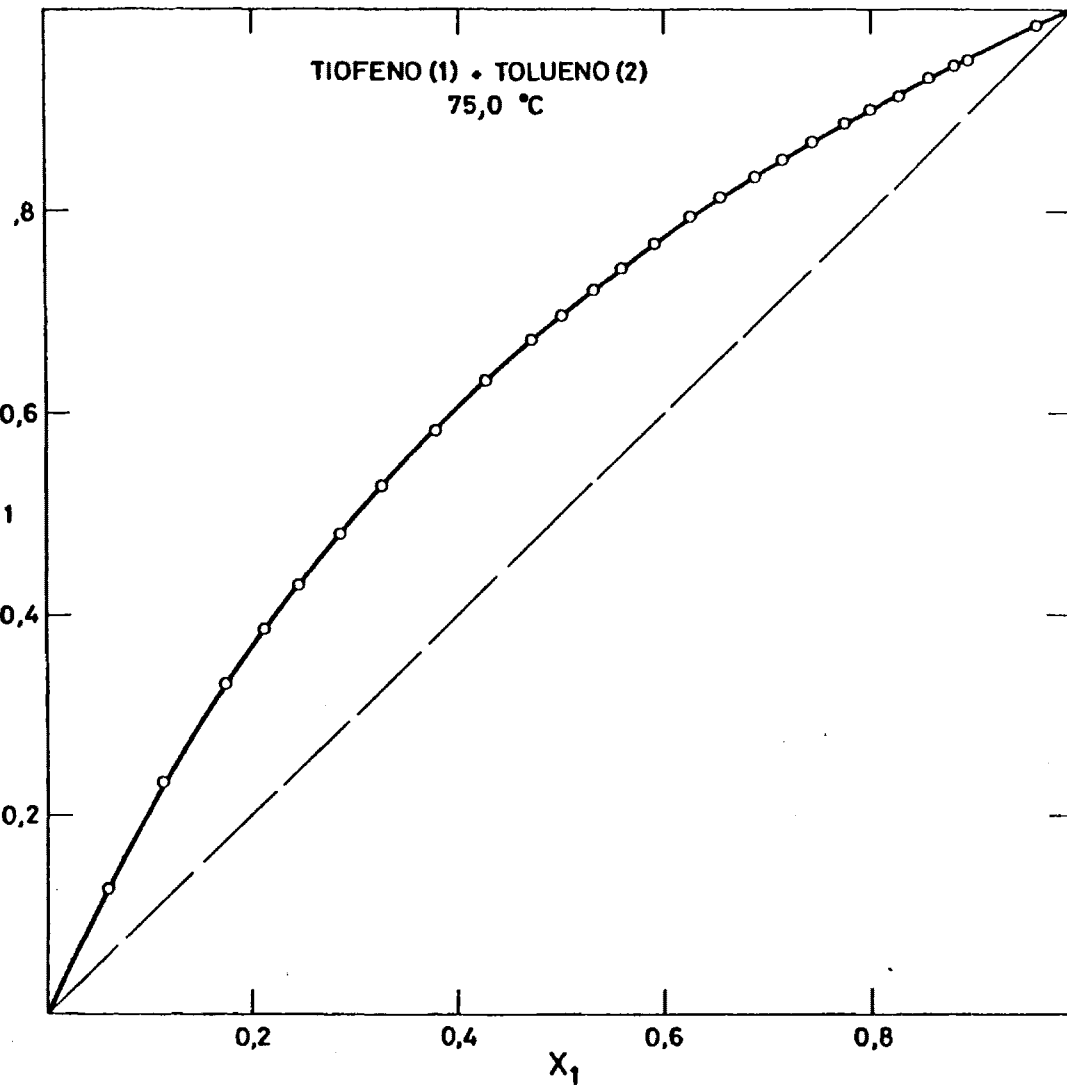


FIG. 5.46

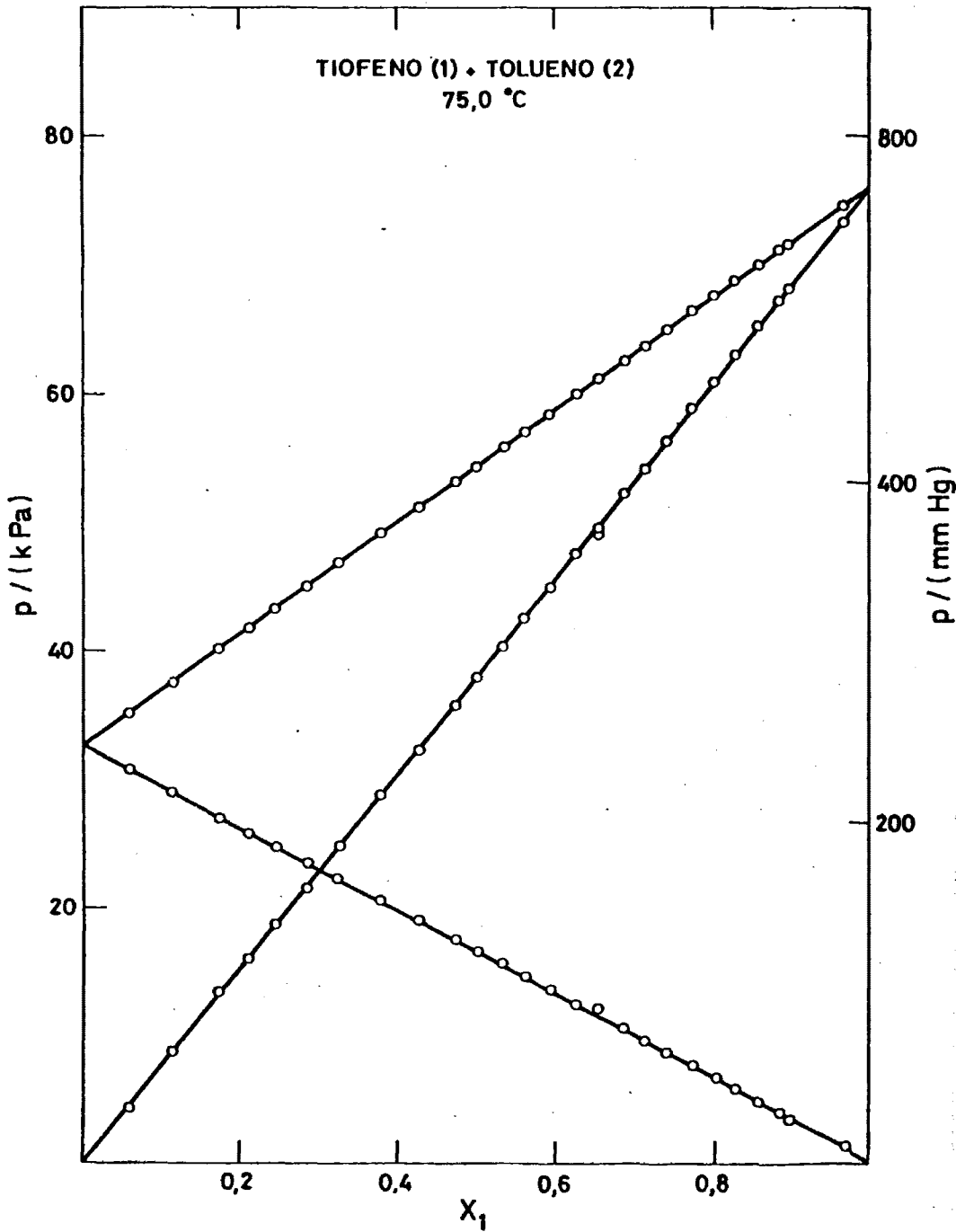


FIG. 5.47

Tabla 5.58

SISTEMA

TIOFENO(1)+TOLUENO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

$V_1 = 84,415$ $B_{11} = -975,0$
 $V_2 = 112,897$ $B_{22} = -1657,3$
 $B_{12} = -1286,1$

VALORES EXPERIMENTALES ($J \cdot mol^{-1}$)

| X_1 | Y_1 | P | γ_1 | γ_2 | G^E |
|--------|--------|--------|------------|------------|-------|
| 0,0000 | | 32,535 | | | |
| 0,0589 | 0,1258 | 35,074 | 1,0020 | 0,9999 | 0,02 |
| 0,1141 | 0,2315 | 37,544 | 1,0178 | 0,9980 | 0,72 |
| 0,1742 | 0,3310 | 40,226 | 1,0202 | 0,9970 | 2,97 |
| 0,2111 | 0,3844 | 41,870 | 1,0170 | 0,9986 | 7,18 |
| 0,2450 | 0,4302 | 43,360 | 1,0150 | 0,9994 | 9,14 |
| 0,2841 | 0,4792 | 45,072 | 1,0128 | 1,0003 | 11,16 |
| 0,3250 | 0,5269 | 46,849 | 1,0112 | 1,0007 | 11,90 |
| 0,3786 | 0,5831 | 49,163 | 1,0071 | 1,0039 | 14,76 |
| 0,4263 | 0,6306 | 51,220 | 1,0070 | 1,0026 | 12,90 |
| 0,4713 | 0,6716 | 53,154 | 1,0060 | 1,0026 | 12,08 |
| 0,5005 | 0,6967 | 54,426 | 1,0057 | 1,0028 | 12,31 |
| 0,5326 | 0,7226 | 55,849 | 1,0053 | 1,0050 | 14,87 |
| 0,5609 | 0,7452 | 57,083 | 1,0057 | 1,0036 | 13,86 |
| 0,5913 | 0,7684 | 58,422 | 1,0063 | 1,0023 | 13,46 |
| 0,6262 | 0,7935 | 59,972 | 1,0067 | 1,0022 | 14,45 |
| 0,6544 | 0,8130 | 61,235 | 1,0073 | 1,0015 | 15,31 |
| 0,6873 | 0,8350 | 62,695 | 1,0080 | 0,9991 | 15,02 |
| 0,7132 | 0,8507 | 63,837 | 1,0072 | 1,0030 | 17,40 |
| 0,7420 | 0,8681 | 65,109 | 1,0072 | 1,0040 | 18,26 |
| 0,7748 | 0,8876 | 66,545 | 1,0074 | 1,0009 | 17,15 |
| 0,8008 | 0,9015 | 67,680 | 1,0064 | 1,0079 | 19,36 |
| 0,8280 | 0,9159 | 68,840 | 1,0054 | 1,0131 | 19,41 |
| 0,8565 | 0,9313 | 70,056 | 1,0053 | 1,0087 | 16,75 |
| 0,8840 | 0,9442 | 71,209 | 1,0034 | 1,0296 | 18,37 |
| 0,8958 | 0,9506 | 71,689 | 1,0034 | 1,0213 | 15,14 |
| 0,9665 | 0,9838 | 74,586 | 1,0003 | 1,0821 | 8,51 |
| 1,0000 | | 75,935 | | | |

Tabla 5.59

TIJECVU(1)+TJLUEMO(2)

TEMPERATURA = 75,0 °C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE GE

| COEF | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|-------|--------|--------|--------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| A ₀ | 71,18 | 48,37 | 53,49 | 56,07 | 56,13 |
| A ₁ | 92,17 | 86,50 | 3,12 | 5,21 | 4,24 |
| A ₂ | | 83,92 | 68,03 | 38,15 | 37,50 |
| A ₃ | | | 166,58 | 162,29 | 167,43 |
| A ₄ | | | | 40,59 | 41,59 |
| A ₅ | | | | | -5,26 |
| σ | 4,46 | 3,24 | 1,00 | 1,08 | 1,08 |

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

| X ₁ | GRADO DEL POLINOMIO | | | | |
|----------------|---------------------|-------|-------|--------|-------|
| | UNO | DOS | TRES | CUATRO | CINCO |
| 0,05 | -3,56 | 1,83 | -0,74 | -0,44 | -0,43 |
| 0,10 | -0,23 | 2,96 | 0,83 | 0,69 | 0,88 |
| 0,15 | 0,85 | 3,69 | 3,51 | 3,22 | 3,19 |
| 0,20 | 2,54 | 4,27 | 6,42 | 5,90 | 5,88 |
| 0,25 | 4,71 | 4,89 | 9,02 | 8,49 | 8,48 |
| 0,30 | 7,21 | 5,71 | 11,02 | 10,66 | 10,68 |
| 0,35 | 9,90 | 6,82 | 12,33 | 12,26 | 12,30 |
| 0,40 | 12,66 | 8,26 | 13,02 | 13,28 | 13,32 |
| 0,45 | 15,34 | 10,04 | 13,29 | 13,80 | 13,84 |
| 0,50 | 17,79 | 12,09 | 13,37 | 14,02 | 14,03 |
| 0,55 | 19,90 | 14,32 | 13,52 | 14,14 | 14,13 |
| 0,60 | 21,51 | 16,57 | 13,96 | 14,40 | 14,37 |
| 0,65 | 22,48 | 18,63 | 14,80 | 14,96 | 14,93 |
| 0,70 | 22,69 | 20,24 | 16,02 | 15,89 | 15,87 |
| 0,75 | 21,99 | 21,11 | 17,41 | 17,07 | 17,06 |
| 0,80 | 20,24 | 20,88 | 18,53 | 18,12 | 18,13 |
| 0,85 | 17,30 | 19,13 | 18,63 | 18,34 | 18,36 |
| 0,90 | 13,04 | 15,42 | 16,63 | 16,60 | 16,61 |
| 0,95 | 7,32 | 9,22 | 11,06 | 11,24 | 11,24 |

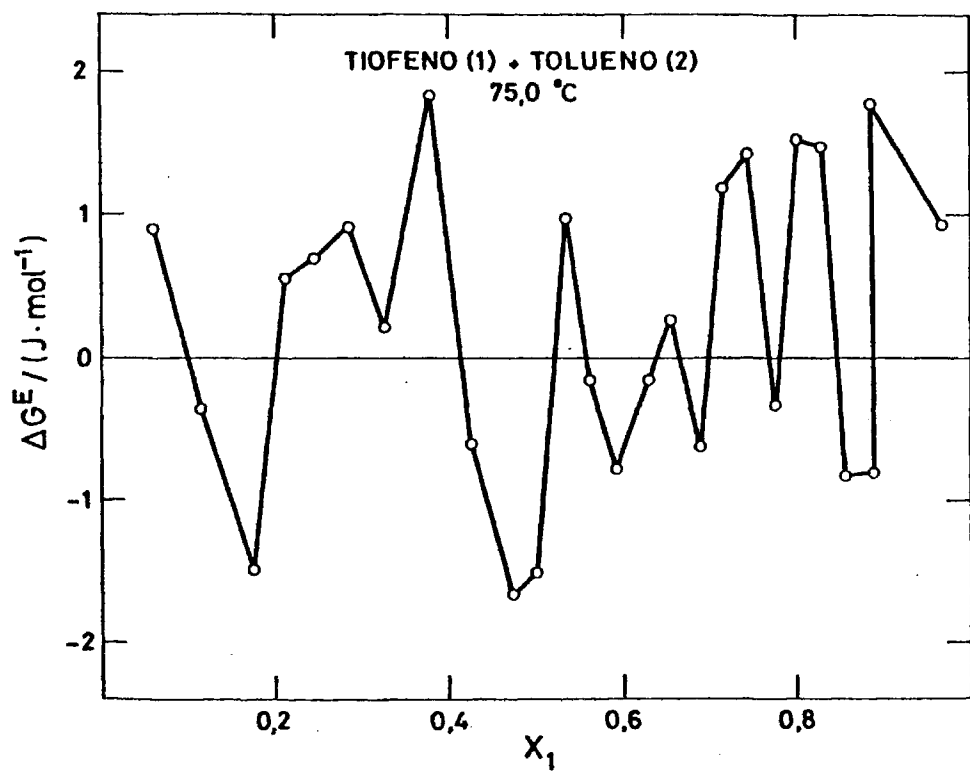


FIG. 5.48

Tabla 5.60

APROXIMANTE DE PADE(3/0)

$A_0 = 1,9099E-02$ ($4,497E-07$) $A_0.RT = 55,29$
 $A_1 = 1,7121E-03$ ($5,782E-09$) $A_1.RT = 4,96$
 $A_2 = 1,8343E-02$ ($-1,203E-07$) $A_2.RT = 53,10$
 $A_3 = 5,4386E-02$ ($-1,213E-06$) $A_3.RT = 157,43$
 $B_0 = 1,00000$

| x | Δy | Δp | ΔY_1 | ΔY_2 | ΔG^E | G^E |
|----------|------------|------------|--------------|--------------|--------------|-------|
| 0,0589 | -0,0004 | -0,002 | -0,0033 | 0,0005 | 0,90 | -0,88 |
| 0,1141 | 0,0004 | -0,006 | 0,0021 | -0,0004 | -0,36 | 1,08 |
| 0,1742 | 0,0005 | 0,005 | 0,0015 | -0,0009 | -1,49 | 4,47 |
| 0,2111 | -0,0003 | 0,002 | -0,0009 | 0,0005 | 0,55 | 6,62 |
| 0,2450 | -0,0005 | 0,005 | -0,0012 | 0,0007 | 0,69 | 8,45 |
| 0,2841 | -0,0004 | 0,001 | -0,0009 | 0,0008 | 0,92 | 10,24 |
| 0,3250 | 0,0000 | -0,004 | 0,0001 | 0,0001 | 0,21 | 11,69 |
| 0,3786 | -0,0006 | -0,006 | -0,0009 | 0,0016 | 1,83 | 12,93 |
| 0,4263 | 0,0004 | -0,007 | 0,0007 | -0,0009 | -0,61 | 13,50 |
| 0,4713 | 0,0005 | 0,007 | 0,0006 | -0,0016 | -1,67 | 13,74 |
| 0,5005 | 0,0004 | 0,007 | 0,0005 | -0,0015 | -1,51 | 13,82 |
| 0,5326 | -0,0002 | -0,010 | -0,0009 | 0,0008 | 0,96 | 13,91 |
| 0,5609 | 0,0001 | 0,000 | 0,0001 | -0,0002 | -0,17 | 14,03 |
| 0,5913 | 0,0002 | 0,005 | 0,0001 | -0,0009 | -0,78 | 14,24 |
| 0,6262 | -0,0000 | 0,004 | -0,0001 | -0,0000 | -0,16 | 14,62 |
| 0,6544 | -0,0000 | -0,005 | 0,0001 | 0,0002 | 0,27 | 15,04 |
| 0,6873 | 0,0002 | -0,002 | 0,0003 | -0,0014 | -0,64 | 15,66 |
| 0,7132 | -0,0004 | 0,003 | -0,0006 | 0,0028 | 1,19 | 16,21 |
| 0,7420 | -0,0005 | 0,002 | -0,0006 | 0,0036 | 1,42 | 16,84 |
| 0,7748 | 0,0001 | 0,003 | 0,0009 | -0,0006 | -0,33 | 17,48 |
| 0,8008 | -0,0004 | -0,004 | -0,0004 | 0,0043 | 1,53 | 17,83 |
| 0,8280 | -0,0005 | 0,003 | -0,0006 | 0,0059 | 1,49 | 17,92 |
| 0,8565 | 0,0003 | -0,004 | 0,0004 | -0,0042 | -0,81 | 17,56 |
| 0,8840 | -0,0005 | -0,006 | -0,0004 | 0,0086 | 1,79 | 16,58 |
| 0,8958 | 0,0002 | 0,003 | 0,0002 | -0,0041 | -0,78 | 15,92 |
| 0,9665 | -0,0002 | -0,005 | -0,0002 | 0,0156 | 0,94 | 7,58 |
| σ | 0,0004 | 0,005 | 0,0011 | 0,0045 | 1,15 | |

CAPITULO VI

PREDICCIONES TEORICAS

6.1.- INTRODUCCION

El inicio de la teoría de fluidos fueron los trabajos de van der Waals y colaboradores⁴⁹, desarrollando una teoría basada en su ecuación de estado. Las contribuciones teóricas que se aportaron fueron escasas, hasta la aparición de la termodinámica estadística y la teoría de fuerzas intermoleculares.

Posteriormente empezaron a aparecer teorías para mezclas de fluidos. Una de las primeras que aparece es la desarrollada por Scatchard-Hildebrand^{50,51} que es esencialmente una elaboración del tratamiento de van Laar y supone para las moléculas una distribución, tanto en posición como en orientación, independiente de la temperatura. Esta aproximación es buena para aplicarla a sistemas no polares, siendo conocida como "teoría de las disoluciones regulares". Guggenheim⁵² y Rushbrooke⁵³ desarrollan la primera teoría estadística conocida con el nombre de "teoría de red", que fué aplicada más tarde por Guggenheim⁵⁴ a mezclas. Este método fué algo más tarde extendido por Barker⁵⁵ y Tompa⁵⁶ a soluciones polares en las que son muy importantes las orientaciones.

Aparecieron nuevas aproximaciones, siendo una de ellas la desarrollada por Prigogine y Mathot⁵⁷ que se conoce como el "modelo del potencial medio de los estados correspondientes". Tanto esta aproximación como la de Kirkwood y colaboradores⁵⁸ están basadas en un modelo

estadístico, el "modelo de celda" del estado líquido.

Simultáneamente Eyring, Ree y colaboradores desarrollan una teoría basada en un concepto abstracto de equilibrio entre grados de libertad de tipo gaseoso y de tipo sólido que existen en un líquido, teoría que predice bastante bien los resultados teóricos. Aplicada a mezclas⁵⁹ produjo un éxito similar.

Longuett-Higgins⁶⁰ amplía el tratamiento de Pitzer⁶¹ de los estados correspondientes para líquidos perfectos, para dar una "teoría de soluciones conformacionales".

Al producirse un avance simultáneo de la teoría estadística de fluidos puros, tratados como un conjunto de esferas rígidas, se abrieron nuevas vías para el desarrollo de una teoría general de mezclas. La de más éxito se debe a Leland, Rowlison y colaboradores⁶² que se conoce como "aproximación de van der Waals" a mezclas; en esencia es una extensión a mezclas de una ecuación de estado basada en la de Longuett-Higgins. La aplicabilidad de diferentes ecuaciones de estado fué comprobada por McGlashan, Marsh y Warr⁶³.

Barker y Henderson⁶⁴ derivaron una ecuación de estado para un fluido de esferas rígidas, en el que hay un potencial intermolecular de atracción que se trata como un "perturbación" del potencial de esferas rígidas. Esta teoría fué comprobada por los autores⁶⁵, extendiendo sus resultados a mezclas, obteniéndose resultados satisfactorios comparando los valores calculados de las funciones de exceso con los valores experimentales. Rogers y Prusnitz⁶⁶ utilizaron esta teoría para explicar el equilibrio líquido-vapor hasta el punto crítico, obteniendo una buena concordancia entre teoría y datos experimentales.

Cuando se trata de aplicar las teorías de esferas rígidas a

mezclas de moléculas de cadena larga, no se obtienen resultados de excesiva validez, de tal forma que es necesario desarrollar independientemente una teoría para este tipo de moléculas. Así, basándose en la ecuación generalizada de van der Waals, Flory y colaboradores⁶⁷ publicaron una teoría aplicable a moléculas de cadena larga y Huggins⁶⁸ desarrolló una teoría para disoluciones de polímeros basada en una estadística de superficies y de energías de interacción de segmentos en contacto.

Todas las teorías citadas en los párrafos anteriores son solo aplicables a moléculas que carecen de momentos dipolares.

En los sistemas estudiados se producen interacciones entre las moléculas de clorobenceno, fluorobenceno y tiofeno con las de hidrocarburo debido a la presencia del Cl, F y S respectivamente, de tal forma que no podemos aplicar las teorías anteriores a nuestras medidas. La única posibilidad es utilizar teorías basadas en "interacciones de grupos", que se fundamentan en el hecho de que grupos específicos de una molécula interaccionan con grupos de otras moléculas siempre de la misma forma con independencia del tipo de molécula que los posea.

Uno de los métodos basados en las interacciones de grupo, que está además firmemente relacionado con la termodinámica estadística es la "teoría de red de Barker"⁵⁵ que se basa en un modelo cuasi cristalino del estado líquido.

Esta teoría fué formulada originalmente para tener en cuenta interacciones moleculares fuertemente dirigidas, como en el caso de sistemas con enlace de hidrógeno, y también los efectos que se originan en una mezcla debido a grandes diferencias de tamaño entre las moléculas que la forman. La teoría se puede extender al caso general de mez-

clases de no electrolitos, en los que existan fuertes interacciones ó grupos polares, no siendo necesario que las moléculas que formen la mezcla tengan el mismo tamaño. Dicho modelo será el que aplicaremos en la presente memoria por ser el más adecuado a nuestros fines.

Barker y colaboradores⁶⁹ la aplicaron a medidas experimentales de sistemas formados por etanol con tetracloruro de carbono, acetona y eter entre otros.

Goates, Snow y James⁷⁰ lo hicieron a medidas de H^E en sistemas formados por etanol y metanol con benceno y ciclohexano.

Estos mismos autores⁷¹ ampliaron su estudio de G^E y H^E a un mayor número de sistemas formados por alcoholes con tolueno, etilbenceno y benceno, por una parte, y al estudio de H^E en sistemas formados por hidrocarburos con derivados halogenados⁷².

McLure, Bennet, Watson y Benson⁷³ al estudio de H^E y V^E , en sistemas binarios de benceno y tolueno con ciclopentano, ciclohexano, cicloheptano y ciclooctano.

Sweeney y Rose⁷⁴ lo aplicaron a presiones de vapor de sistemas formados por n-alcoholes y sus acetatos.

Dacre y Benson⁷⁵ estudiaron los calores de mezcla de sistemas de tetracloruro de carbono con n-alcoholes.

Bhattacharyya y colaboradores⁷⁶ lo utilizaron en el estudio de G^E , H^E y V^E de hidrocarburos aromáticos con fluorobenceno.

McGlashan y colaboradores⁷⁷ estudiaron el comportamiento de mezclas de n-hexano + n-hexadecano.

6.2.- TEORIA

El desarrollo teórico de las ecuaciones necesarias ha sido realizado con detalle por Barker⁵⁵. Se basa en un modelo cuasi-cristalino, generalizado para tener en cuenta distintos tipos de contacto en cada molécula, y supone que cada molécula ocupa un determinado número de sitios en una red definida.

Cada sitio se identifica con un átomo ó con un grupo de átomos de la molécula, asignandosele un cierto número de coordinación, que se refiere al número de posibles direcciones ó superficies de contacto entre un grupo de una molécula y los posibles grupos de las demas moléculas.

En la Figura 6.1 se indica una representación plana de las moléculas estudiadas en la presenta memoria, donde se supone que cada átomo de carbono ocupa un punto en la red. Por supuesto, la red debe ser tridimensional, para poder representar la realidad del estado líquido, y los desarrollos matemáticos se basan en dichas tres dimensiones. Dado que una red tetragonal, tal como la que usaremos, no es facil representarla en un dibujo, y sólo con el objeto de ilustración, hemos hecho la representación en dos dimensiones.

Si se colocan moléculas del tipo A,B,...., en una red cuyo número de coordinación es z , de los que las moléculas de la clase k ocupan r_k sitios en la red, el número de puntos de contacto de una molécula k , $q_k z$, viene dado por:

$$q_k z = r_k z - 2r_k + 2 \quad (6.1)$$

Si las moléculas A y B ocupan sitios vecinos, de forma que el punto de contacto, i , de la molécula A está en contacto con el pun-

to, j, de la molécula B, podemos definir como $*U_{ij}^{AB}$ a la energía de interacción entre esos dos puntos. Las energías de interacción usadas en los calculos se obtienen de:

$$U_{ij}^{AB} = *U_{ij}^{AB} - \frac{1}{2} (*U_{ii}^{AA} + *U_{jj}^{BB}) \quad (6.2)$$

Los resultados finales de la teoría, cuyo desarrollo omitimos, son para los potenciales químicos de exceso:

$$\mu_k^E = RT \left\{ \sum_i Q_i^k \ln \left[\frac{x_i^k}{(x_k x_i^{k1})} \right] + \ln \left[\frac{\sum_k (x_k r_k)}{r_k} \right] \right\} \quad (6.3)$$

don k, bien cómo subíndice ó superíndice, se refiere a la clase de molécula, k = A,B, y el subíndice i se refiere al tipo de contacto postulado. La función de Gibbs de exceso, G^E , se calcula para un sistema binario por:

$$G^E = x_A \mu_A^E + x_B \mu_B^E \quad (6.4)$$

donde μ_A^E y μ_B^E vienen dados por (6.3).

En la ecuación (6.3), x se refiere a la fracción molar; Q_i^k es el número de contactos de la clase i que posee la molécula k. Los distintos Q_i^k se deben elegir de tal forma que para cada molécula cumplan la igualdad (6.1), es decir:

$$\sum_i Q_i^k = r_k z - 2r_k + 2 \quad (6.5)$$

Las distintas x se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones:

$$x_i^k \sum_j n_{ij}^{k1} x_j^1 = Q_i^k x_k / 2 \quad (6.6)$$

donde:

$$n_{ij}^{kl} = \exp(-U_{ij}^{kl} / kT) \quad (6.7)$$

Las ecuaciones (6.6) se deben resolver para $x_k = 1$ y $x_k = 0$, dando los valores representados por χ_i^{kl} , para $k = A, B$ respectivamente.

6.3.- NUMERO DE CONTACTOS

El número de contactos presentes en las moléculas se ha calculado suponiendo que cada átomo de carbono ocupa una posición en la red cuyo número de coordinación es $z = 4$. En la Figura 6.1 se han representado, en dos dimensiones, cada carbono por un círculo, que se sitúa en una red plana cuadrada, adaptando la figura lo más posible a la verdadera forma de la molécula. Cada carbono se ha dividido en cuatro contactos. Los contactos marcados en negro se refieren a contactos C-C intramoleculares, que no se tienen en cuenta. Se han diferenciado los contactos del hidrógeno bencénico (B), de los del hidrógeno metilénico (H), ya que es de esperar que exista interacción entre ellos, pues de lo contrario el sistema benceno + ciclohexano, que sólo tiene este tipo de contacto debería ser un sistema ideal, cosa que en la realidad no ocurre.

El número de contactos se indica en la Figura 6.1, y se resume en la Tabla 6.1. El valor de r_k se calculó según la expresión (6.1), es decir:

$$r = (qz/2) - 1 \quad (6.8)$$

en la que $qz = \sum_i Q_i$ es el número total de contactos externos de cada molécula.

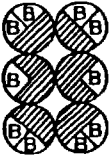
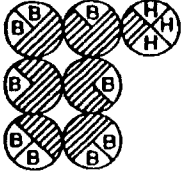
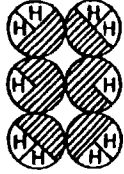
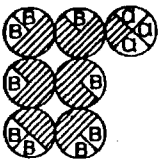
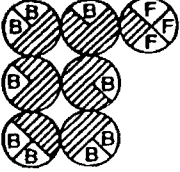
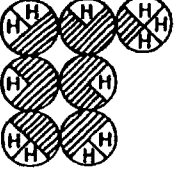
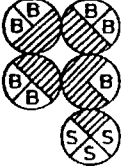
| | | |
|---|---|--|
|  |  |  |
| BENCENO $Q_B = 10$ | TOLUENO $Q_B = 9 ; Q_H = 3$ | CICLOHEXANO $Q_H = 10$ |
|  |  |  |
| CLOROBENCENO $Q_B = 9 ; Q_{Cl} = 3$ | FLUOROBENCENO $Q_B = 9 ; Q_F = 3$ | METILCICLOHEXANO $Q_H = 12$ |
|  | | |
| TIOFENO $Q_B = 7 ; Q_S = 3$ | | |

FIG. 6.1.— NUMERO DE CONTACTOS. H = hidrogeno metilénico ; B = hidrogeno bencénico ; Cl = clorobenceno ; F = fluorobenceno ; S = azufre

Tabla 6.1

Número de contactos entre moléculas

| | Q _B | Q _H | Q _{Cl} | Q _F | Q _S | q _Z | r |
|------------------|----------------|----------------|-----------------|----------------|----------------|----------------|---|
| Clorobenceno | 9 | -- | 3 | -- | -- | 12 | 5 |
| Fluorobenceno | 9 | -- | -- | 3 | -- | 12 | 5 |
| Tiofeno | 7 | -- | -- | -- | 3 | 10 | 4 |
| Ciclohexano | -- | 10 | -- | -- | -- | 10 | 4 |
| Metilciclohexano | -- | 12 | -- | -- | -- | 12 | 5 |
| Tolueno | 9 | 3 | -- | -- | -- | 12 | 5 |
| Benceno | 10 | -- | -- | -- | -- | 10 | 4 |
| | Q ₁ | Q ₂ | Q ₃ | Q ₄ | Q ₅ | | |

6.4.- ECUACIONES PARA LAS X

Teniendo en cuenta los valores dados en la Tabla 6.1, la ecuación (6.6) puede escribirse desarrollada, dándose esta forma en la Tabla 6.2.

En dicha Tabla los subíndices numéricos corresponden a contactos del tipo B, H, Cl, F, S, respectivamente, ya definidos, y los superíndices A, B, al tipo de molécula. En dicha deducción se ha supuesto que las energías de interacción H-H, B-B, Cl-Cl, F-F y S-S son iguales a cero. Si además tenemos en cuenta que $\eta_{ji} = \eta_{ij}$, para los distintos sistemas nos queda:

a) Tiofeno + fluorobenceno, tolueno

a₁) Tiofeno + fluorobenceno

$$x_1^A (x_1^A + x_5^A \eta_{15} + x_4^B \eta_{14} + x_1^B) = x_A Q_1^A / 2$$

$$x_5^A (x_1^A \eta_{15} + x_5^A + x_4^B \eta_{45} + x_1^B \eta_{15}) = x_A Q_5^A / 2$$

Tabla 6.2

| | | A | | | | | B | | | | | | |
|---|---|---------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------------|
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | | |
| A | 1 | x_1^A | x_1^A | $x_2^A \eta_{12}$ | $x_3^A \eta_{13}$ | $x_4^A \eta_{14}$ | $x_5^A \eta_{15}$ | x_1^B | $x_2^B \eta_{12}$ | $x_3^B \eta_{13}$ | $x_4^B \eta_{14}$ | $x_5^B \eta_{15}$ | $x_A Q_1^A / 2$ |
| | 2 | x_2^A | $x_1^A \eta_{21}$ | x_2^A | $x_3^A \eta_{23}$ | $x_4^A \eta_{24}$ | $x_5^A \eta_{25}$ | $x_1^B \eta_{21}$ | x_2^B | $x_3^B \eta_{23}$ | $x_4^B \eta_{24}$ | $x_5^B \eta_{25}$ | $x_A Q_2^A / 2$ |
| | 3 | x_3^A | $x_1^A \eta_{31}$ | $x_2^A \eta_{32}$ | x_3^A | $x_4^A \eta_{34}$ | $x_5^A \eta_{35}$ | $x_1^B \eta_{31}$ | $x_2^B \eta_{32}$ | x_3^B | $x_4^B \eta_{34}$ | $x_5^B \eta_{35}$ | $x_A Q_3^A / 2$ |
| | 4 | x_4^A | $x_1^A \eta_{41}$ | $x_2^A \eta_{42}$ | $x_3^A \eta_{43}$ | x_4^A | $x_5^A \eta_{45}$ | $x_1^B \eta_{41}$ | $x_2^B \eta_{42}$ | $x_3^B \eta_{43}$ | x_4^B | $x_5^B \eta_{45}$ | $x_A Q_4^A / 2$ |
| | 5 | x_5^A | $x_1^A \eta_{51}$ | $x_2^A \eta_{52}$ | $x_3^A \eta_{53}$ | $x_4^A \eta_{54}$ | x_5^A | $x_1^B \eta_{51}$ | $x_2^B \eta_{52}$ | $x_3^B \eta_{53}$ | $x_4^B \eta_{54}$ | x_5^B | $x_A Q_5^A / 2$ |
| B | 1 | x_1^B | x_1^A | $x_2^A \eta_{12}$ | $x_3^A \eta_{13}$ | $x_4^A \eta_{14}$ | $x_5^A \eta_{15}$ | x_1^B | $x_2^B \eta_{12}$ | $x_3^B \eta_{13}$ | $x_4^B \eta_{14}$ | $x_5^B \eta_{15}$ | $x_B Q_1^B / 2$ |
| | 2 | x_2^B | $x_1^A \eta_{21}$ | x_2^A | $x_3^A \eta_{23}$ | $x_4^A \eta_{24}$ | $x_5^A \eta_{25}$ | $x_1^B \eta_{21}$ | x_2^B | $x_3^B \eta_{23}$ | $x_4^B \eta_{24}$ | $x_5^B \eta_{25}$ | $x_B Q_2^B / 2$ |
| | 3 | x_3^B | $x_1^A \eta_{31}$ | $x_2^A \eta_{32}$ | x_3^A | $x_4^A \eta_{34}$ | $x_5^A \eta_{35}$ | $x_1^B \eta_{31}$ | $x_2^B \eta_{32}$ | x_3^B | $x_4^B \eta_{34}$ | $x_5^B \eta_{35}$ | $x_B Q_3^B / 2$ |
| | 4 | x_4^B | $x_1^A \eta_{41}$ | $x_2^A \eta_{42}$ | $x_3^A \eta_{43}$ | x_4^A | $x_5^A \eta_{45}$ | $x_1^B \eta_{41}$ | $x_2^B \eta_{42}$ | $x_3^B \eta_{43}$ | x_4^B | $x_5^B \eta_{45}$ | $x_B Q_4^B / 2$ |
| | 5 | x_5^B | $x_1^A \eta_{51}$ | $x_2^A \eta_{52}$ | $x_3^A \eta_{53}$ | $x_4^A \eta_{54}$ | x_5^A | $x_1^B \eta_{51}$ | $x_2^B \eta_{52}$ | $x_3^B \eta_{53}$ | $x_4^B \eta_{54}$ | x_5^B | $x_B Q_5^B / 2$ |

$$\begin{aligned}
 x_4^A (x_1^A \eta_{14} + x_5^A \eta_{45} + x_4^B + x_1^B \eta_{14}) &= x_B Q_4^B / 2 \\
 x_1^A (x_1^A + x_5^A \eta_{15} + x_4^B \eta_{14} + x_1^B) &= x_B Q_1^B / 2
 \end{aligned}
 \quad (6.9)$$

a₂) Tiofeno + tolueno

$$\begin{aligned}
 x_1^A (x_1^A + x_5^A \eta_{15} + x_2^B \eta_{12} + x_1^B) &= x_A Q_1^A / 2 \\
 x_5^A (x_1^A \eta_{15} + x_5^A + x_2^B \eta_{25} + x_1^B \eta_{15}) &= x_A Q_5^A / 2 \\
 x_2^B (x_1^A \eta_{12} + x_5^A \eta_{25} + x_2^B + x_1^B \eta_{12}) &= x_B Q_2^B / 2 \\
 x_1^B (x_1^A + x_5^A \eta_{15} + x_2^B \eta_{12} + x_1^B) &= x_B Q_1^B / 2
 \end{aligned}
 \quad (6.10)$$

Estos dos casos siguen la ecuación más general, en los que vemos que hay tres tipos de contactos η_{15} , η_{14} , η_{45} y η_{15} , η_{12} , η_{25} respectivamente.

b) Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + ciclohexano, metilciclohexano.

b₁) Clorobenceno + ciclohexano y clorobenceno + metilciclohexano

$$\begin{aligned}
 x_1^A (x_1^A + x_3^A \eta_{13} + x_2^B \eta_{12}) &= x_A Q_1^A / 2 \\
 x_3^A (x_1^A \eta_{13} + x_3^A + x_2^B \eta_{23}) &= x_A Q_3^A / 2 \\
 x_2^B (x_1^A \eta_{12} + x_3^A \eta_{23} + x_2^B) &= x_B Q_2^B / 2
 \end{aligned}
 \quad (6.11)$$

b₂) Fluorobenceno + ciclohexano y fluorobenceno + metilciclohexano

$$\begin{aligned}
 x_1^A (x_1^A + x_4^A \eta_{14} + x_2^B \eta_{12}) &= x_A Q_1^A / 2 \\
 x_4^A (x_1^A \eta_{14} + x_4^A + x_2^B \eta_{24}) &= x_A Q_4^A / 2 \\
 x_2^B (x_1^A \eta_{12} + x_4^A \eta_{24} + x_2^B) &= x_B Q_2^B / 2
 \end{aligned}
 \quad (6.12)$$

b₃) Tiofeno + ciclohexano y tiofeno + metilciclohexano

$$x_1^A (x_1^A + x_1^A \eta_{15} + x_2^B \eta_{12}) = x_A Q_1^A / 2$$

$$\begin{aligned} X_5^A (X_1^A \eta_{15} + X_5^A + X_2^B \eta_{25}) &= x_A Q_5^A / 2 \\ X_2^B (X_1^A \eta_{12} + X_5^A \eta_{25} + X_2^B) &= x_B Q_2^B / 2 \end{aligned} \quad (6.13)$$

Al igual que en el caso anterior estos sistemas tienen cada uno de ellos tres tipos de interacciones η_{13} , η_{12} , η_{23} ; η_{14} , η_{12} , η_{24} y η_{15} , η_{12} , η_{25} respectivamente.

c) *Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + benceno*

c₁) *Clorobenceno + benceno*

$$\begin{aligned} X_1^A (X_1^A + X_3^A \eta_{13} + X_1^B) &= x_A Q_1^A / 2 \\ X_3^A (X_1^A \eta_{13} + X_3^A + X_1^B \eta_{13}) &= x_A Q_3^A / 2 \\ X_1^B (X_1^A + X_3^A \eta_{13} + X_1^B) &= x_B Q_1^B / 2 \end{aligned} \quad (6.14)$$

c₂) *Fluorobenceno + benceno*

$$\begin{aligned} X_1^A (X_1^A + X_4^A \eta_{14} + X_1^B) &= x_A Q_1^A / 2 \\ X_4^A (X_1^A \eta_{14} + X_4^A + X_1^B \eta_{14}) &= x_A Q_4^A / 2 \\ X_1^B (X_1^A + X_4^A \eta_{14} + X_1^B) &= x_B Q_1^B / 2 \end{aligned} \quad (6.15)$$

c₃) *Tiofeno + benceno*

$$\begin{aligned} X_1^A (X_1^A + X_5^A \eta_{15} + X_1^B) &= x_A Q_1^A / 2 \\ X_5^A (X_1^A \eta_{15} + X_5^A + X_1^B \eta_{15}) &= x_A Q_5^A / 2 \\ X_1^B (X_1^A + X_5^A \eta_{15} + X_1^B) &= x_B Q_1^B / 2 \end{aligned} \quad (6.16)$$

siendo en estos tres tipos de sistemas, una s3la interacci3n la que existe que ser3 η_{13} , η_{14} y η_{15} respectivamente.

d) *Ciclohexano + benceno*

$$\begin{aligned} x_2^A (x_2^A + x_1^B n_{12}) &= x_A Q_2^A / 2 \\ x_1^B (x_1^A n_{12} + x_1^B) &= x_B Q_1^B / 2 \end{aligned} \quad (6.17)$$

donde solo existe un tipo de interacción, la designada como n_{12} .

6.5.- POTENCIALES QUIMICOS

La fórmula general viene dada por la ecuación (6.3), aplicándola con la actual notación a los distintos tipos de sistemas, los potenciales químicos toman la forma:

a) Tiofeno + fluorobenceno, tolueno

Se puede considerar como el caso más general. Para abreviar llamaremos:

$$r = x_A r_A + x_B r_B \quad (6.18)$$

entonces:

a₁) Tiofeno + fluorobenceno

$$\mu_A^E = RT \{ Q_1^A \ln [x_1^A / (x_A x_1^A)] + Q_5^A \ln [x_5^A / (x_A x_5^A)] + r_A \ln (r/r_A) \} \quad (6.19)$$

$$\mu_B^E = RT \{ Q_4^B \ln [x_4^B / (x_B x_4^B)] + Q_1^B \ln [x_1^B / (x_B x_1^B)] + r_B \ln (r/r_B) \} \quad (6.20)$$

a₂) Tiofeno + tolueno

$$\mu_A^E = RT \{ Q_1^A \ln [x_1^A / (x_A x_1^A)] + Q_5^A \ln [x_5^A / (x_A x_5^A)] + r_A \ln (r/r_A) \} \quad (6.21)$$

$$\mu_B^E = RT \{ Q_2^B \ln [x_2^B / (x_B x_2^B)] + Q_1^B \ln [x_1^B / (x_B x_1^B)] + r_B \ln (r/r_B) \} \quad (6.22)$$

b) Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + ciclohexano, metilciclohexano

b₁) Clorobenceno + ciclohexano y clorobenceno + metilciclohexano

$$\mu_A^E = RT\{Q_1^A \ln[X_1^A/(x_A x_1^A)] + Q_3^A \ln[X_3^A/(x_A x_3^A)] + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.23)$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_2^B \ln[X_2^B/(x_B x_2^B)] + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (6.24)$$

b₂) Fluorobenceno + ciclohexano y fluorobenceno + metilciclohexano

$$\mu_A^E = RT\{Q_1^A \ln[X_1^A/(x_A x_1^A)] + Q_4^A \ln[X_4^A/(x_A x_4^A)] + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.25)$$

siendo la expresión para μ_B^E la misma que en el caso anterior.

b₃) Tiofeno + ciclohexano y tiofeno + metilciclohexano

$$\mu_A^E = RT\{Q_1^A \ln[X_1^A/(x_A x_1^A)] + Q_5^A \ln[X_5^A/(x_A x_5^A)] + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.26)$$

la expresión de μ_A^E es análoga a los casos anteriores.

c) Clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + benceno

$$\mu_A^E = RT\{Q_1^A \ln[X_1^A/(x_A x_1^A)] + Q_n^A \ln[X_n^A/(x_A x_n^A)] + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.27)$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_1^B \ln[X_1^B/(x_B x_1^B)] + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (6.28)$$

donde $n = 3, 4, 5$ respectivamente.

d) Ciclohexano + benceno

$$\mu_A^E = RT\{Q_2^A \ln[X_2^A/(x_A x_2^A)] + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.29)$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_1^B \ln[X_1^B/(x_B x_1^B)] + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (6.30)$$

6.6.- METODO DE CALCULO

Todos los calculos se han realizado en la IBM-360 del Centro de calculo de la Universidad Complutense.

Las X se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones no lineales (6.11). Para ello se ha utilizado el método de Newton⁴⁸, que

consiste en la resolución del sistema de ecuaciones siguientes, puesto en forma matricial:

$$\begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} & f_{14} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} & f_{24} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} & f_{34} \\ f_{41} & f_{42} & f_{43} & f_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \delta_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ -f_3 \\ -f_4 \end{pmatrix} \quad (6.31)$$

donde:

$$\begin{aligned} f_1 &= X_1^2 + \eta_1 X_1 X_2 + \eta_2 X_1 X_3 + X_1 X_4 - x_A Q_1/2 \\ f_2 &= \eta_1 X_1 X_2 + X_2^2 + \eta_3 X_2 X_3 + \eta_1 X_2 X_4 - x_A Q_2/2 \\ f_3 &= \eta_2 X_1 X_3 + \eta_3 X_3 X_2 + X_3^2 + \eta_2 X_3 X_4 - x_B Q_3/2 \\ f_4 &= X_4 X_1 + \eta_1 X_4 X_2 + \eta_2 X_4 X_3 + X_4^2 - x_B Q_4/2 \end{aligned} \quad (6.32)$$

y f_{ij} son las derivadas de f_i con respecto a X_j , es decir:

$f_{ij} = (\partial f_i / \partial X_j)$, que resultan ser:

$$\begin{aligned} f_{11} &= 2X_1 + \eta_1 X_2 + \eta_2 X_3 + X_4 \\ f_{12} &= \eta_1 X_1 \\ f_{13} &= \eta_2 X_1 \\ f_{14} &= X_1 \\ f_{21} &= \eta_1 X_2 \\ f_{22} &= \eta_1 X_1 + 2X_2 + \eta_3 X_3 + \eta_1 X_4 \\ f_{23} &= \eta_3 X_2 \\ f_{24} &= \eta_1 X_2 \\ f_{31} &= \eta_2 X_3 \\ f_{32} &= \eta_3 X_3 \\ f_{33} &= \eta_2 X_1 + \eta_3 X_2 + 2X_3 + \eta_2 X_4 \end{aligned} \quad (6.33)$$

$$\begin{aligned}
 f_{34} &= \eta_2 X_3 \\
 f_{41} &= X_4 \\
 f_{42} &= \eta_1 X_4 \\
 f_{43} &= \eta_2 X_4 \\
 f_{44} &= X_1 + \eta_1 X_2 + \eta_2 X_3 + 2X_4
 \end{aligned}
 \tag{6.33}$$

siendo δ_{ij} las incognitas.

Para un valor dado de la η_i , se fijan los valores iniciales de X_1 , X_2 , X_3 y X_4 , y se resuelve la matriz (6.31), obteniéndose unos valores de δ_i que se suman a los valores iniciales de X_i . Con estos nuevos valores de X_i se repite el proceso obteniéndose unos nuevos valores de δ_i , y en consecuencia de X_i , que serán mejores que los anteriores. Este proceso se repite hasta que todas las δ_i sean menores que un valor fijado previamente que es $\epsilon = 1.10^{-6}$, que es una precisión suficiente para comprobar la teoría.

El proceso se repite para $x_A = 1$, con lo que se obtienen los valores de X_1^1 y X_2^1 , para $x_B = 1$ obteniéndose los valores de X_3^1 y X_4^1 y para $x_A = 0,5$.

Obtenidos ya los valores de X para el valor dado de η , se trata de mejorar el valor de este parámetro. Para el cálculo de η_2 en el sistema ciclohexano + benceno, ó de η_1 en los sistemas formados por benceno con clorobenceno, fluorobenceno y tiofeno, en los que sólo existe esta iteración, se ha utilizado el método de la interpolación inversa.⁴⁸

Se fija un valor inicial de U_i y con él se calculan mediante (6.7) dos valores de η_i , (η_1 y $1/\eta_1$), con los que se calcula $f(\eta_1)$ y $f(\eta_2)$ donde :

$$f = G_{\text{cal}}^E - G_{\text{exp}}^E \quad (6.34)$$

En cada etapa posterior se calcula η_i mediante la expresión:

$$\eta_{i+1} = \eta_i - [\eta_i - \eta_1 / f(\eta_i) - f(\eta_1)] f(\eta_i) \quad (6.35)$$

hasta que $f_i - f_{i-1} < 0,01$, que fué el límite de error fijado. En cada iteración hay que calcular de nuevo la X_i como se dijo anteriormente.

Para los demas sistemas en los que existen las tres iteraciones η_1 , η_2 y η_3 se fijan η_1 y η_2 , obtenidas en los sistemas anteriores y se calcula η_3 para los sistemas formados por: ciclohexano + clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno; metilciclohexano + clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno y tiofeno + fluorobenceno, tolueno.

6.7.- RESULTADOS

Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 6.3-6.14 en las que se dá el valor ó valores de la energía U_i , que mejor ajusta los resultados para la fracción molar 0,5; los correspondientes valores de las X calculados para cada fracción molar, y los valores de G_{exp}^E y G_{cal}^E , así como ΔG^E , que representa la diferencia entre los valores experimentales y calculados.

Los mismos resultados se representan graficamente en las Figuras 6.2 - 6.4, en las que los puntos representan los valores experimentales y las líneas de trazo continuo las predicciones de la teoría.

Tabla 6.3

Clorobenceno(1) + Benceno(2)

$$U_{13} = 237,7 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{13} = 0,921$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exc}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|-------------|----------|
| | | | | J.mol ⁻¹ | | |
| 0,0 | | | 2,24 | | | |
| 0,1 | 0,20 | 0,07 | 1,99 | 9,93 | 10,80 | -0,87 |
| 0,2 | 0,39 | 0,14 | 1,75 | 16,65 | 18,67 | -2,02 |
| 0,3 | 0,59 | 0,21 | 1,52 | 21,15 | 23,84 | -2,69 |
| 0,4 | 0,78 | 0,28 | 1,29 | 24,39 | 26,53 | -2,14 |
| 0,5 | 0,96 | 0,34 | 1,07 | 26,94 | 26,94 | 0,00 |
| 0,6 | 1,14 | 0,40 | 0,85 | 28,69 | 25,22 | 3,47 |
| 0,7 | 1,32 | 0,46 | 0,63 | 28,79 | 21,53 | 7,26 |
| 0,8 | 1,50 | 0,52 | 0,42 | 25,62 | 16,02 | 9,60 |
| 0,9 | 1,67 | 0,58 | 0,21 | 16,92 | 8,80 | 8,12 |
| 1,0 | 1,85 | 0,64 | | | | |
| $\sigma = 5,15 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.4

Fluorobenceno(1) + Benceno(2)

 $U_{14} = 240,5 \text{ J.mol}^{-1}$; $\eta_{14} = 0,920$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol^{-1} | | |
| 0,0 | | | 0,24 | | | |
| 0,1 | 0,20 | 0,07 | 1,99 | 10,14 | 11,00 | - 0,86 |
| 0,2 | 0,39 | 0,14 | 1,75 | 17,39 | 19,02 | - 1,63 |
| 0,3 | 0,59 | 0,21 | 1,52 | 22,11 | 24,29 | - 2,18 |
| 0,4 | 0,78 | 0,28 | 1,29 | 25,16 | 27,03 | - 1,87 |
| 0,5 | 0,96 | 0,34 | 1,07 | 27,44 | 27,44 | - 0,00 |
| 0,6 | 1,14 | 0,40 | 0,85 | 29,41 | 25,69 | 3,72 |
| 0,7 | 1,32 | 0,46 | 0,63 | 30,59 | 21,94 | 8,65 |
| 0,8 | 1,50 | 0,52 | 0,42 | 29,05 | 16,32 | 12,73 |
| 0,9 | 1,67 | 0,58 | 0,21 | 20,94 | 8,97 | 11,97 |
| 1,0 | 1,85 | 0,64 | | | | |
| $\sigma = 6,71 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.5

Tiofeno(1) + Benceno(2)

 $U_{15} = 86,4 \text{ J.mol}^{-1}$; $\eta_{15} = 0,971$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol^{-1} | | |
| 0,0 | | | 2,24 | | | |
| 0,1 | 0,16 | 0,07 | 2,01 | 13,60 | 7,09 | 6,51 |
| 0,2 | 0,31 | 0,14 | 1,79 | 21,19 | 12,58 | 8,61 |
| 0,3 | 0,47 | 0,21 | 1,57 | 23,72 | 16,49 | 7,23 |
| 0,4 | 0,63 | 0,27 | 1,34 | 22,64 | 18,82 | 3,82 |
| 0,5 | 0,78 | 0,34 | 1,12 | 19,57 | 19,57 | 0,00 |
| 0,6 | 1,94 | 0,41 | 0,90 | 16,07 | 18,77 | -2,70 |
| 0,7 | 1,10 | 0,48 | 0,67 | 13,17 | 16,40 | -3,23 |
| 0,8 | 1,25 | 0,55 | 0,45 | 10,91 | 12,48 | -1,57 |
| 0,9 | 1,41 | 0,61 | 0,22 | 7,76 | 7,01 | -0,75 |
| 1,0 | 1,57 | 0,68 | | | | |
| $\sigma = 4,76 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.6

Ciclohexano(1) + Benceno(2)

 $U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}$; $\eta_{12} = 0,965$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol^{-1} | | |
| 0,0 | | | 2,24 | | | |
| 0,1 | 0,23 | 2,01 | 2,01 | 100,69 | 91,45 | 9,24 |
| 0,2 | 0,46 | 1,79 | 1,79 | 172,37 | 162,16 | 10,21 |
| 0,3 | 0,68 | 1,57 | 1,57 | 219,98 | 212,46 | 7,52 |
| 0,4 | 0,91 | 1,35 | 1,35 | 246,29 | 242,55 | 3,74 |
| 0,5 | 1,13 | 1,13 | 1,13 | 252,57 | 252,57 | - 0,00 |
| 0,6 | 1,35 | 0,91 | 0,91 | 239,21 | 242,55 | - 3,34 |
| 0,7 | 1,57 | 0,68 | 0,68 | 206,30 | 212,46 | - 6,16 |
| 0,8 | 1,79 | 0,46 | 0,46 | 154,27 | 162,16 | - 7,89 |
| 0,9 | 2,01 | 0,23 | 0,23 | 84,52 | 91,45 | - 6,93 |
| 1,0 | 2,24 | 0,00 | | | | |
| $\sigma = 6,82 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.7

Clorobenceno(1) + Metilciclohexano(2)

$$U_{13} = 237,7 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{13} = 0,921$$

$$U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{12} = 0,965$$

$$U_{23} = 304,0 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{23} = 0,900$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol^{-1} | | |
| 0,0 | | | 2,45 | | | |
| 0,1 | 0,19 | 0,07 | 2,21 | 119,88 | 117,76 | 2,12 |
| 0,2 | 0,38 | 0,13 | 1,96 | 212,91 | 208,76 | 4,15 |
| 0,3 | 0,56 | 0,20 | 1,72 | 277,66 | 273,42 | 4,24 |
| 0,4 | 0,75 | 0,26 | 1,48 | 314,51 | 312,06 | 2,45 |
| 0,5 | 0,93 | 0,33 | 1,24 | 324,87 | 324,87 | -0,00 |
| 0,6 | 1,11 | 0,39 | 0,99 | 310,38 | 311,93 | -1,55 |
| 0,7 | 1,29 | 0,45 | 0,75 | 272,09 | 273,19 | -1,10 |
| 0,8 | 1,48 | 0,52 | 0,50 | 209,72 | 208,49 | 1,23 |
| 0,9 | 1,66 | 0,58 | 0,25 | 120,82 | 117,56 | 3,26 |
| 1,0 | 1,85 | 0,64 | | | | |
| $\sigma = 2,61 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.8 :

Clorobenceno (1) + Ciclohexano(2)

$$U_{13} = 237,7 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{13} = 0,921$$

$$U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{12} = 0,965$$

$$U_{23} = 370,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{23} = 0,880$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol ⁻¹ | | |
| 0,0 | | | 2,24 | | | |
| 0,1 | 0,20 | 0,07 | 1,99 | 121,18 | 127,28 | -6,10 |
| 0,2 | 0,40 | 0,15 | 1,76 | 212,46 | 220,97 | -8,51 |
| 0,3 | 0,60 | 0,21 | 1,53 | 276,23 | 283,69 | -7,46 |
| 0,4 | 0,78 | 0,28 | 1,30 | 313,31 | 317,62 | -4,31 |
| 0,5 | 0,97 | 0,34 | 1,08 | 324,56 | 324,56 | -0,00 |
| 0,6 | 1,15 | 0,41 | 0,86 | 311,29 | 306,02 | 5,27 |
| 0,7 | 1,33 | 0,47 | 0,64 | 274,81 | 263,30 | 11,51 |
| 0,8 | 1,50 | 0,53 | 0,43 | 214,89 | 197,46 | 17,43 |
| 0,9 | 1,67 | 0,58 | 0,21 | 127,23 | 109,43 | 17,80 |
| 1,0 | 1,85 | 0,64 | | | | |
| $\sigma = 10,35 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.9

Fluorobenceno(1) + Metilciclohexano(2)

$$U_{11} = 240,5 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{11} = 0,920$$

$$U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{12} = 0,965$$

$$U_{22} = 331,2 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{22} = 0,892$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol^{-1} | | |
| 0,0 | | | 2,45 | | | |
| 0,1 | 0,19 | 0,07 | 2,21 | 119,92 | 124,54 | - 4,62 |
| 0,2 | 0,38 | 0,13 | 1,96 | 213,88 | 220,70 | - 6,82 |
| 0,3 | 0,56 | 0,20 | 1,72 | 281,43 | 288,99 | - 7,56 |
| 0,4 | 0,75 | 0,26 | 1,48 | 324,29 | 329,77 | - 5,48 |
| 0,5 | 0,93 | 0,33 | 1,24 | 343,26 | 343,26 | 0,00 |
| 0,6 | 1,11 | 0,39 | 0,99 | 336,74 | 329,55 | 7,19 |
| 0,7 | 1,29 | 0,45 | 0,75 | 301,02 | 288,60 | 12,42 |
| 0,8 | 1,48 | 0,52 | 0,50 | 232,07 | 220,25 | 11,82 |
| 0,9 | 1,66 | 0,58 | 0,25 | 129,16 | 124,20 | 4,96 |
| 1,0 | 1,85 | 0,64 | | | | |
| $\sigma = 7,63 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.10

Fluorobenceno(1) + Ciclohexano(2)

$$U_{14} = 240,6 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{14} = 0,920$$

$$U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{12} = 0,965$$

$$U_{24} = 440,3 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{24} = 0,859$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol ⁻¹ | | |
| 0,0 | | | 2,24 | | | |
| 0,1 | 0,20 | 0,08 | 1,99 | 133,07 | 144,67 | -11,60 |
| 0,2 | 0,40 | 0,15 | 1,76 | 236,87 | 250,90 | -14,03 |
| 0,3 | 0,59 | 0,22 | 1,53 | 310,41 | 321,87 | -11,46 |
| 0,4 | 0,78 | 0,28 | 1,30 | 353,82 | 360,14 | - 6,32 |
| 0,5 | 0,97 | 0,35 | 1,08 | 367,83 | 367,83 | 0,00 |
| 0,6 | 1,15 | 0,41 | 0,86 | 353,25 | 346,70 | 6,55 |
| 0,7 | 1,32 | 0,47 | 0,64 | 310,50 | 298,22 | 12,28 |
| 0,8 | 1,50 | 0,53 | 0,43 | 239,03 | 223,63 | 15,40 |
| 0,9 | 1,67 | 0,58 | 0,21 | 136,85 | 123,93 | 12,92 |
| $\sigma = 11,05 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.11

Tiofeno(1) + Metilciclohexano(2)

$$U_{15} = 86,4 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{15} = 0,971$$

$$U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{12} = 0,965$$

$$U_{25} = 289,7 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{25} = 0,905$$

| x ₁ | X ₁ | X ₂ | x ₂ | G ^E _{exp} | G ^E _{cal} | Δ |
|------------------------------|----------------|----------------|----------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|
| | | | | J.mol ⁻¹ | | |
| 0,0 | | | 2,45 | | | |
| 0,1 | 0,15 | 0,07 | 2,22 | 107,36 | 123,53 | -16,17 |
| 0,2 | 0,30 | 0,13 | 2,00 | 209,29 | 222,56 | -13,27 |
| 0,3 | 0,45 | 0,20 | 1,77 | 288,37 | 296,35 | - 7,98 |
| 0,4 | 0,60 | 0,27 | 1,53 | 340,09 | 343,99 | - 3,90 |
| 0,5 | 0,75 | 0,34 | 1,29 | 364,36 | 364,36 | - 0,00 |
| 0,6 | 0,91 | 0,40 | 1,05 | 360,27 | 356,13 | 4,14 |
| 0,7 | 1,07 | 0,47 | 0,80 | 324,22 | 317,72 | 6,50 |
| 0,8 | 1,23 | 0,54 | 0,54 | 251,28 | 247,19 | 4,09 |
| 0,9 | 1,40 | 0,61 | 0,28 | 139,92 | 142,23 | - 2,31 |
| σ = 8,15 J.mol ⁻¹ | | | | | | |

Tabla 6.12

Tiofeno(1) + Ciclohexano(2)

$$U_{15} = 86,4 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{15} = 0,971$$

$$U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{12} = 0,965$$

$$U_{25} = 345,4 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{25} = 0,887$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|-------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol ⁻¹ | | |
| 0,0 | | | 2,24 | | | |
| 0,1 | 0,16 | 0,07 | 2,01 | 128,61 | 141,13 | -12,52 |
| 0,2 | 0,32 | 0,15 | 1,79 | 229,21 | 249,68 | -20,47 |
| 0,3 | 0,48 | 0,22 | 1,57 | 306,24 | 326,49 | -20,25 |
| 0,4 | 0,63 | 0,29 | 1,35 | 359,80 | 372,17 | -12,37 |
| 0,5 | 0,79 | 0,35 | 1,13 | 387,10 | 387,10 | - 0,00 |
| 0,6 | 0,94 | 0,42 | 0,91 | 383,76 | 371,46 | 12,30 |
| 0,7 | 1,10 | 0,49 | 0,69 | 345,24 | 325,25 | 19,99 |
| 0,8 | 1,25 | 0,55 | 0,46 | 268,24 | 248,24 | 20,00 |
| 0,9 | 1,41 | 0,62 | 0,23 | 152,06 | 140,04 | 12,02 |
| 1,0 | 1,57 | 0,68 | | | | |
| $\sigma = 15,75 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.13

Tiofeno(1) + Tolueno(2)

$$U_{15} = 86,4 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{15} = 0,921$$

$$U_{12} = 101,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{12} = 0,965$$

$$U_{25} = 134,9 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{25} = 0,955$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol ⁻¹ | | |
| 0,0 | | | 0,62 | | | |
| 0,1 | 0,14 | 0,06 | 0,57 | 0,83 | 4,41 | - 3,58 |
| 0,2 | 0,29 | 0,13 | 0,51 | 6,42 | 8,00 | - 1,58 |
| 0,3 | 0,44 | 0,19 | 0,45 | 11,02 | 10,74 | 0,28 |
| 0,4 | 0,59 | 0,26 | 0,39 | 13,02 | 12,55 | 0,47 |
| 0,5 | 0,75 | 0,33 | 0,33 | 13,37 | 13,37 | - 0,00 |
| 0,6 | 0,91 | 0,39 | 0,27 | 13,96 | 13,14 | 0,82 |
| 0,7 | 1,07 | 0,46 | 0,20 | 16,02 | 11,78 | 4,24 |
| 0,8 | 1,23 | 0,54 | 0,13 | 18,53 | 9,19 | 9,34 |
| 0,9 | 1,40 | 0,61 | 0,07 | 16,63 | 5,30 | 11,33 |
| 1,0 | 1,57 | 0,68 | | | | |
| $\sigma = 5,26 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

Tabla 6.14

Tiofeno(1) + Fluorobenceno(2)

$$U_{15} = 86,4 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{15} = 0,971$$

$$U_{24} = 240,6 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{24} = 0,920$$

$$U_{45} = 382,7 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_{45} = 0,876$$

| x_1 | X_1 | X_2 | X_3 | G_{exp}^E | G_{cal}^E | Δ |
|------------------------------------|-------|-------|-------|---------------------|--------------------|----------|
| | | | | J.mol ⁻¹ | | |
| 0,0 | | | 0,64 | | | |
| 0,1 | 0,14 | 0,06 | 0,58 | 23,19 | 19,86 | 3,33 |
| 0,2 | 0,29 | 0,13 | 0,52 | 39,87 | 35,99 | 3,88 |
| 0,3 | 0,44 | 0,19 | 0,46 | 51,11 | 48,18 | 2,93 |
| 0,4 | 0,59 | 0,26 | 0,40 | 57,58 | 56,19 | 1,39 |
| 0,5 | 0,75 | 0,33 | 0,34 | 59,78 | 59,78 | 0,00 |
| 0,6 | 0,91 | 0,40 | 0,28 | 58,05 | 58,64 | -0,59 |
| 0,7 | 1,07 | 0,47 | 0,21 | 52,43 | 52,48 | -0,05 |
| 0,8 | 1,23 | 0,54 | 0,14 | 42,32 | 40,92 | 1,40 |
| 0,9 | 1,40 | 0,61 | 0,07 | 26,01 | 23,58 | 2,43 |
| 1,0 | 1,57 | 0,68 | | | | |
| $\sigma = 2,23 \text{ J.mol}^{-1}$ | | | | | | |

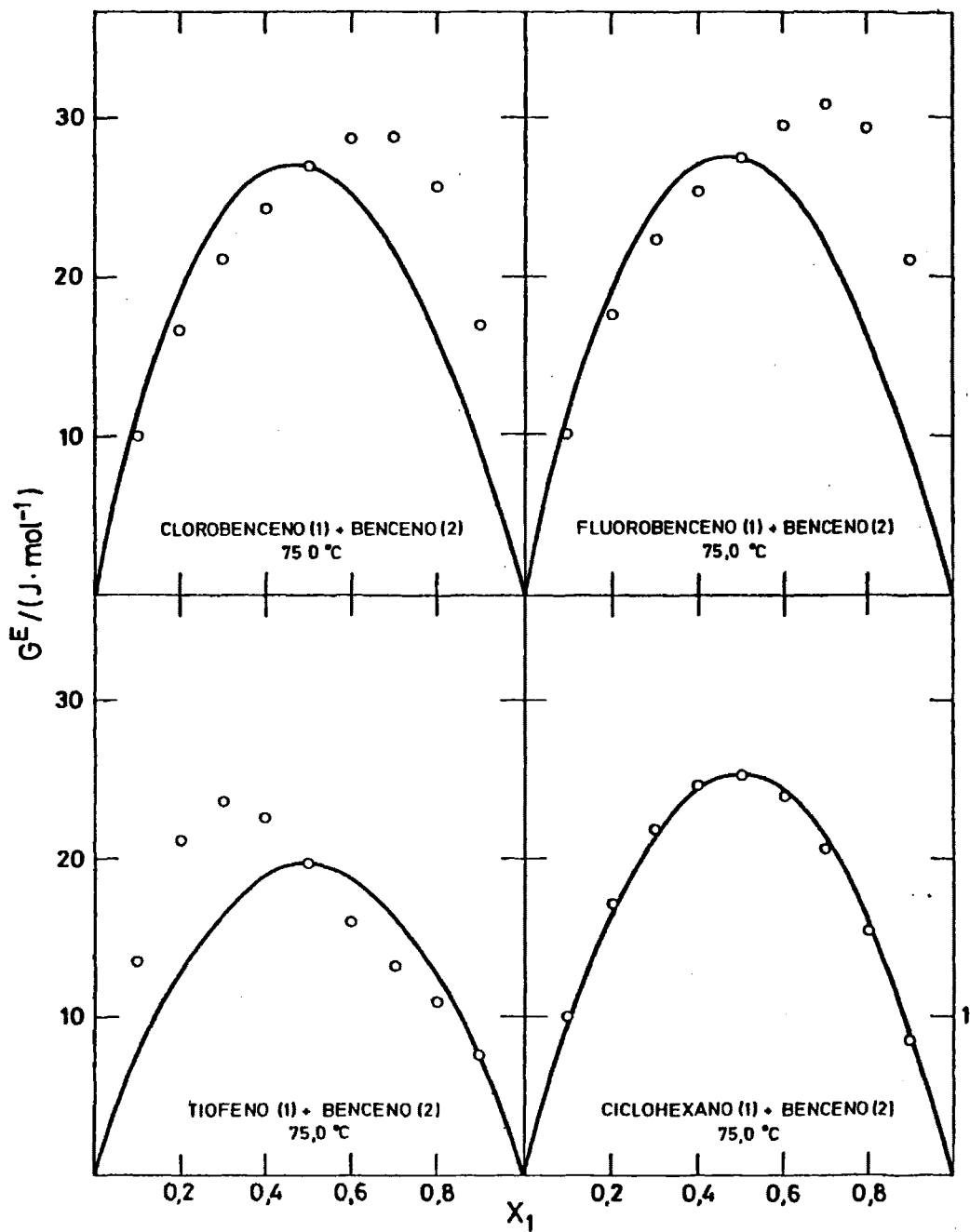


FIG. 6.2

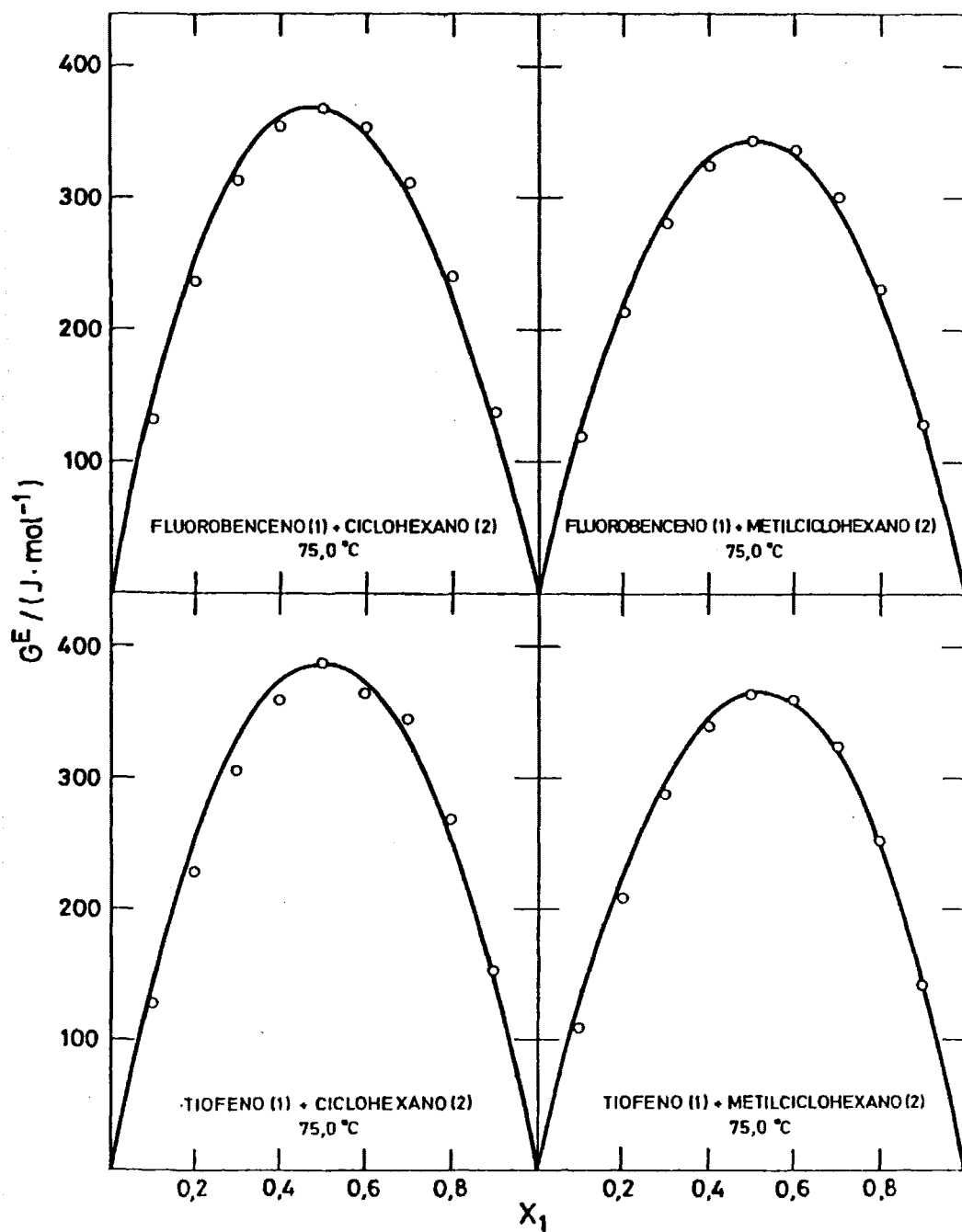


FIG. 6.3

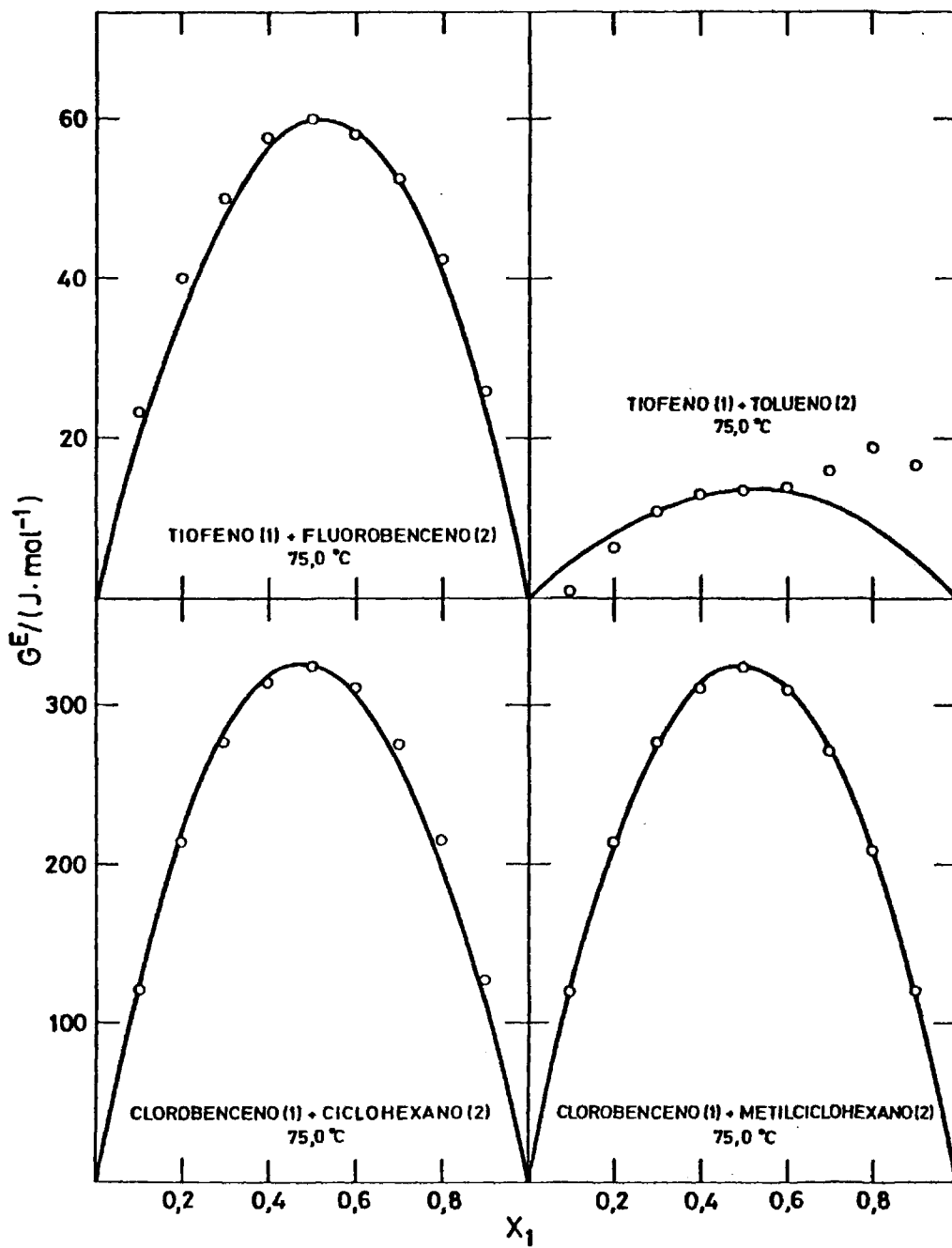


FIG. 6.4

Los calculos se repitieron tomando para U_1 el valor médio de los obtenidos para los sistemas clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + benceno, que segun la teoría debería ser constante; para U_2 el valor del sistema ciclohexano + benceno y para U_3 el valor médio del obtenido para los sistemas clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + metilciclohexano, clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno + ciclohexano y tiofeno + fluorobenceno, tolueno. Las desviaciones standard obtenidas con estos valores se indican en la segunda columna de la Tabla 6.15.

Tabla 6.15

Desviaciones standard obtenidas utilizando distintas séries de parámetros energéticos

| SISTEMA | $U_1 = 188,2$ | $U_1 = 190$ |
|---------|---------------|-------------|
| | $U_2 = 101,9$ | $U_2 = 100$ |
| | $U_3 = 324,9$ | $U_3 = 330$ |
| CB + B | 9,77 | 9,57 |
| FB + B | 11,60 | 11,40 |
| T + B | 16,95 | 17,26 |
| C + B | 6,82 | 8,02 |
| CB + C | 12,11 | 13,94 |
| CB + MC | 30,76 | 27,57 |
| FB + C | 40,06 | 42,89 |
| FB + MC | 18,23 | 15,39 |
| T + C | 52,56 | 54,46 |
| T + MC | 21,22 | 23,25 |
| T + FB | 4,05 | 4,71 |
| T + MB | 31,83 | 32,73 |

CB=clorobenceno; FB=fluorobenceno;
T=tiofeno; C=ciclohexano; B=benceno;
MC=metilciclohexano; MB=tolueno

En la columna tres de la tabla anterior se representan las desviaciones standard obtenidas utilizando valores aproximados de U_1 , U_2 y U_3 , que sería justificable utilizarlos según las aproximaciones de la teoría.

Del análisis de los doce sistemas estudiados, parece que la teoría generalizada del modelo cuasi-cristalino, es útil para la interpretación de las propiedades de exceso, en este caso de G^E , en sistemas formados por hidrocarburos aromáticos con clorobenceno, fluorobenceno y tiofeno, pudiéndose predecir a priori el orden de magnitud de la función de exceso.

Utilizando los parámetros obtenidos para cada sistema se obtiene G^E con un error del 4% y con los valores de los parámetros medios las estimaciones son del orden del 14%, exceptuando siempre a los sistemas cuyo comportamiento es próximo a la idealidad.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

1.- Se ha comprobado, en la realización de este trabajo, el correcto funcionamiento de la técnica experimental. Para realizarlo se han medido, a 70,0 °C, las presiones de vapor del sistema benceno + ciclohexano, adecuado para este fin por existir abundancia de datos experimentales.

Con los datos de presión de vapor obtenidos y el conocimiento de las fracciones molares de las fases líquida y de vapor, se ha calculado la energía libre de Gibbs de exceso. Los valores obtenidos se han comparado con los bibliográficos obteniéndose una buena concordancia.

2.- Se han medido las presiones de vapor de las sustancias puras: clorobenceno, fluorobenceno, tiofeno, benceno, ciclohexano, metilciclohexano y tolueno, en un amplio rango de temperaturas. Los resultados obtenidos comparados con los valores bibliográficos dan una correlación aceptable.

3.- A una temperatura constante de 75,0 °C se ha realizado la medida de las presiones de vapor en todo el rango de fracciones molares de los siguientes sistemas:

Clorobenceno(1) + Metilciclohexano(2)

Fluorobenceno(1) + Metilciclohexano(2)

Tiofeno(1) + Metilciclohexano(2)

Clorobenceno(1) + Ciclohexano(2)

Fluorobenceno(1) + Ciclohexano(2)

Tiofeno(1) + Ciclohexano(2)

Clorobenceno(1) + Benceno(2)

Fluorobenceno(1) + Benceno(2)

Tiofeno(1) + Benceno(2)

Fluorobenceno(1) + Tiofeno(2)

Tiofeno(1) + Tolueno(2)

- 4.- La determinación de la composición de las fases líquida y de vapor se ha realizado mediante la medida de los índices de refracción a temperatura constante de 30,0 °C. Los valores obtenidos para el índice de refracción se han ajustado a un polinomio de la forma:

$$n = \sum_{i=0}^n A_i x_1^i$$

- 5.- A partir de los datos del índice de refracción y de la fracción molar se ha calculado el índice de refracción de exceso. Los valores obtenidos se ajustan a un polinomio:

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A_i (x_1 - x_2)^i$$

- 6.- Con los valores de las presiones de vapor y de las composiciones de ambas fases, para cada sistema, se ha calculado la función de Gibbs de exceso, G^E , a la temperatura de medida. Mediante el ajuste de los datos experimentales obtenemos para G^E la siguiente expresión analítica en función de la composición:

$$G^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n A^i (x_1 - x_2)^i$$

- 7.- Se ha comprobado analíticamente la consistencia termodinámica de los resultados obtenidos, utilizando un método iterativo basado en la utilización de los aproximantes de Padé.
- 8.- Se ha aplicado la teoría de Barker generalizada a todos los sistemas estudiados. Los resultados obtenidos se han comparado con los datos experimentales.
- 9.- Para todos los sistemas estudiados, excepto aquellos proximos a la idealidad, los resultados obtenidos utilizando la teoría de Barker, para G^E , han sido aceptables. Con estos resultados podemos concluir afirmando la validez de la teoría, pudiéndola considerar como una buena aproximación a la estructura del estado líquido.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- BROWN, I., *Aust. J. Sci. Res.*, A5 , 530 (1952).
- 2.- "Handbook of Chemistry and Physics". (The Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio 1964).
- 3.- "International Critical Tables". (McGraw-Hill, New York, London 1928).
- 4.- COMPOSTIZO , A., Tesis Doctoral, Madrid 1975.
- 5.- "Selected Values of Physical and Thermodynamics Properties of Hidrocarbons and Related Compounds". A.P.I. Research Project 44 (1962).
- 6.- "Physical Properties of Chemical Compounds". (American Chem. Society, Washington, D.C. 1955).
- 7.- BROWN, I. y SMITH, F., *Aust. J. Chem.*, 8 , 62 (1955).
- 8.- WOOD, S.E. y MASLAND, C.M., *J. Chem: Phys.*, 32 , 1385 (1960).
- 9.- SCATCHARD, G., WOOD, S.E. y MOCHEL, J. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 61 , 3206 (1939); *J. Phys. Chem.*, 43 , 119 (1939).
- 10.- BROWN, I. y EWALD, A.H., *Aust. J. Sci. Res.*, A3 , 306 (1950).
- 11.- FORTZIATI, A.F., GLASGOW Jr. A.R., WILLINGHAM, C.B. y ROSSINI, F.D. *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 36 , 129 (1946).
- 12.- KYLE, B.G., y REED, T.M., *J Am. Chem. Soc.*, 80 , 6170 (1958).
- 13.- FORTZIATI, A.F., NORRIS, W.R. y ROSSINI, F.D., *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 43 , 555 (1949).
- 14.- KURMANADHARAO, K.V., KRISHANAMURTY, V.G. y VENKARATAO, C., *Rec. Trav. Chim.*, 76 , 769 (1957).
- 15.- RICHARDS, A.R. y HARGREEVES, E., *Ind. Eng. Chem.*, 36 , 805 (1944).

- 16.- FORTZIATI, A.F., *J. Res. Natl. Bur. Stan.* 44 , 573 (1950).
- 17.- WILLINGHAM, C.J., TAYLOR, W.J., PIGNOCCO, J.M. y ROSSINI, F.D.,
J. Res. Natl. Bur. Stan., 35 , 219 (1945).
- 18.- SCOTT, D.W., McCULLOUGH, F.P., GOOD, W.D., MESSERLY, J.F., PENNING
TON, R.E., KINCHELOE, T.C., HOSSENLOP, I.A., DOUSLIN, D.R. y WA -
DINGTON, G., *J. Am. Chem. Soc.*, 78 , 5457 (1956).
- 19.- WOOD, S.E. y AUSTIN, A.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 67 , 480 (1945).
- 20.- WOOD, S.E. y GRAY, J.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 89 , 6814 (1967).
- 21.- TIMMERMAN, J., "Physical Constants of Pure Organic Compounds".
(Elsevier, New York, 1950).
- 22.- RODRIGUEZ CHEDA, D., Tesis Doctoral, Madrid 1965.
- 23.- SAEZ, C., Tesis Doctoral, Madrid 1973.
- 24.- WADDINGTON, G., KNOWLTON, J.W., SCOTT, D.W., OLIVER, G.D., TODD,
S.S., HUBBARD, W.N., SMITH, J.C. y HOFFMAN, H.M., *J. Am. Chem.
Soc.*, 71 , 797 (1949).
- 25.- DOUSLIN, D.R., MOORE, R.T., DAWSON, J.P. y WADDINGTON, G., *J. Am.
Chem. Soc.*, 80 , 2031 (1958).
- 26.- KUDCHADKER, A.P. ALANI, G.H. y ZWOLINSKI, B.J., *Chem. Rev.*, 68 ,
659 (1968).
- 27.- GUGGENHEIM, E.A., "Termodinámica". (Tecnos, Madrid 1970).
- 28.- MARSH, K.N., *J. Chem. Thermodynamics.*, 9 , 719 (1977).
- 29.- BARKER, J.A., *Aust. J. Chem.*, 6 , 207 (1953).
- 30.- DIAZ PEÑA, M., *An. Física.*, 66 , 357 (1970).
- 31.- PADE, H., "Sur la représentation approchée d'une fonction pour de
fractions rationnelles", *Ann. Sci. Ecole Norm. Sup. Supp. 3.*, 9 ,
193 (1892). Tesis Doctoral.

- 32.- BAKER, G.A. Jr., "Essentials of Padé Approximants". (Academic Press, New York 1975).
- 33.- GRAVES MORRIS, P.R. editor, "Padé approximants and their applications". (Academic Press, New York 1973).
- 34.- BAKER, J.A. Jr. y GAMMEL, J.L., "The Padé Approximant in Theoretical Physics". (Academic Press, New York 1970).
- 35.- HÖPFNER, A., KREIBICH, U.T. y SHÄFER, K.I., *Ber. Bunsenges.*, 74, 1016 (1970).
- 36.- BRUIN, S., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 9, 305 (1970).
- 37.- PRAUSNITZ, J.M., ECKERT, C.A., ORYE, R.V. y O'CONNEL, J.P., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor Liquid Equilibria". (Prentice Hall. Englewood Cliff. New Jersey 1967).
- 38.- MARINA, J.M. y TASSIOS, D.P., *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Dev.*, 12, 67 (1973).
- 39.- DEAK, Gy., *Hung. J. Ind. Chem.*, 2, 95 (1974).
- 40.- MA, K.T., McDERMONT, C. y ELLIS, S.R.M., *I. Chem. Eng. Symp. Ser.*, 32(3), 104 (1969).
- 41.- RENON, H., ASSELINEAU, L., COHEN, G. y RAIMBAULT, C., "Calcul sur ordinateur des equilibres liquid-vapeur et liquid-liquid". (Ed. Technip, Paris 1971).
- 42.- WICHTERLE, I., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 31, 3821 (1966).
- 43.- MERTL, I., *Coll. Czech. Chem. Comm.*, 37, 375 (1972).
- 44.- VAN NESS, H.C., BYER, S.M. y GIBBS, R.E., *A.I.Ch.E.J.*, 19, 238 (1973).
- 45.- HALA, E., PICK, J., FRIED, V. y VILIM, O., "Vapor-Liquid Equilibrium". (Pergamon Press, New York 1958).

- 46.- NAGAHAMA, K., SUZUKI, I. y HIRATA, M., *J. Chem. Eng. Japan.*, 4 ,
1 (1971).
- 47.- VAN NESS, H.C., "Classical Thermodynamics of Non-Electrolyte So-
lutions". (Pregamon Press, New York 1964).
- 48.- McCALLA, T.R., "Introduction to Numerical Methods and FORTRAN
Programming". (Wiley, New York 1967).
- 49.- VAN DER WAALS, J.D., *Arch. Neer. Sci. Exactes. Natur.*, 24 (1890).
- 50.- HILDEBRAND, J.H. y SCOTT, R.L., "Regular Solutions". (Prentice -
Hall, Englewood Cliffs, N.J. 1962).
- 51.- HILDEBRAND, J.H. y SCOTT, R.L., "The Solubility of Non Electroly-
tes". (Rehinhold, New York 1950).
- 52.- GUGGENHEIM, E.A., *Proc. Roy. Soc. A.*, 148 , 304 (1935).
- 53.- RUSHBROOKE, G.S., *Proc. Roy. Soc. A.*, 166 , 296 (1938).
- 54.- GUGGENHEIM, E.A., "Mixtures". (Oxford University Press 1952).
- 55.- BARKER, J.A., *J. Chem. Phys.*, 20 , 1526 (1952).
- 56.- TOMPA, H., *J. Chem. Phys.*, 21 , 250 (1953).
- 57.- PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A. y MATHOT, V., "The Molecular Theory
of Solutions". (North Holland Plublishing Co., Amsterdam 1957).
- 58.- KIRKWOOD, J.G., y SALBURG, Z.W., *J. Chem. Phys.*, 20 , 1538 (1952);
ibid, 21 , 2169 (1953).
- 59.- EYRING, H., REE, T. y HIRAI, N., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*, 44 ,
683 (1958).
LIANG, K., EYRING, H. y MARCHI, I., *ibid*, 52 , 1107 (1964).
MA, S.M. y EYRING, H., *J. Chem. Phys.*, 42 , 1920 (1965).
- 60.- LONGUETT-HIGGINS, H.C., *Proc. Roy. Soc. A.*, 205 , 247 (1951).
- 61.- PITZER, K.S., *J. Chem. Phys.*, 7 , 538 (1939).

- 62.- LELAND, T.W., CHAPPELEAR, P.S. y GAMSON, B.W., *A. I.Ch.E.J.*, 8 , 482 (1962).
LELAND, T.W., ROWLINSON, J.S. y SATHER, G.A., *Trans. Faraday Soc.*, 64 , 1447 (1968); *ibid*, 65 , 2034 (1969).
ROWLINSON, J.S., *Disc. Faraday Soc.*, N° 39 y 40 (1970).
- 63.- McGLASHAN, M.L., MARSH, K.N. y Warr, C., *Trans. Faraday Soc.*, 66 , 2453 (1970).
- 64.- BARKER, J.A. y HENDERSON, D., *J. Chem. Phys.*, 47 , 2856 y 4714 (1967).
- 65.- HENDERSON, D. y BARKER, J.A., *J. Chem. Phys.*, 49 , 3377 (1958).
- 66.- ROGERS, B.L. y PRAUSNITZ, J.M., *Trans. Faraday Soc.*, 67 , 3474 (1971).
- 67.- FLORY, P.J., *J. Amer. Chem. Soc.*, 87 , 1833 (1965).
ABE, A. y FLORY, P.J., *ibid*, 86 , 3563 (1964); *ibid*, 87 , 1838 (1965); *ibid*, 88 , 2887 (1966).
ORWOLL, R.O. y FLORY, P.J., *ibid*, 89 , 6814 (1967).
EINCHINGER, B.E. y FLORY, P.J., *Trans. Faraday Soc.*, 64 , 2035 (1968).
FLORY, P.J., *Disc. Faraday Soc.*, N° 49 (1970).
- 68.- HUGGINS, M.L., *J. Phys. Chem.*, 74 , 371 (1970); *ibid*, 75 , 1255 (1971).
HUGGINS, M.L., *Macromolecules*, 4 , 274 (1971).
HUGGINS, M.L., *Polymer*, 12 , 389 (1971).
- 69.- BARKER, J.A., BROWN, J. y SMITH, F., *Dis. Faraday Soc.*, 15 , 142 (1953).
BARKER, J.A., FOCK, J.A., *Disc. Faraday Soc.*, 15 , 188 (1953).

- BARKER, J.A., *J. Chem. Phys.*, 21, 1391 (1953).
- BARKER, J.A. y SMITH, F., *J. Chem. Phys.*, 22, 375 (1954).
- 70.- GOATES, J.R., SNOW, R.L. y JAMES, M.R., *J. Phys. Chem.*, 65, 335 (1961).
- 71.- GOATES, J.R., SNOW, R.L. y OTT, J.B., *J. Phys. Chem.*, 66, 1301 (1962).
- 72.- OTT, J.B., GOATES, J.R. y SNOW, R.L., *J. Phys. Chem.*, 67, 515 (1963).
- 73.- McLURE, I.A., BENNETT, J.E., WATSON, A.E.P. y BENSON, G.C., *J. Phys. Chem.*, 69, 2759 (1965).
- 74.- SWEENEY, R.F. y ROSE, A., *A.I.Ch.E.J.*, 9, 390 (1963).
- 75.- DACRE, B. y BENSON, G.C., *Canadian J. Chem.*, 41, 278 (1963).
- 76.- BHATTACHARYYA, S.N., MITRA, R.C. y MUKHERJEE, A., *J. Phys. Chem.*, 72(1), 63 (1968).
- 77.- McGLASHAN, M.L., MORCOM K.W. y WILLIAMSON, A.G., *Trans. Faraday Soc.*, 57, 601 (1961).

