

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



TESIS DOCTORAL

**Estudio termodinámico de mezclas binarias por medidas de
presión de vapor**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR
PRESENTADA POR

Amalia Crespo Colin

DIRECTOR:

Mateo Díaz Peña

Madrid, 2015

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

BIBLIOTECA UCM



5303516451

ESTUDIO TERMODINAMICO DE MEZCLAS
BINARIAS POR MEDIDAS DE PRESION
DE VAPOR

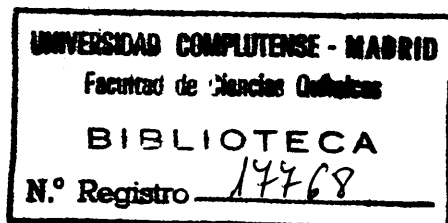
X- 53- 044348-0

TESIS

para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas

por

AMALIA CRESPO COLIN



Departamento de Química-Física

Madrid, Octubre 1975

A mis padres

El presente trabajo se ha llevado a cabo en los Laboratorios del Departamento de Química-Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Prof. Dr. D. -- Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física, a quien va dirigido mi agradecimiento por su valiosa ayuda.

Asimismo, mi reconocimiento al Prof. Dr. D. Jesús Morcillo Rubio, Catedrático de Estructura Atómica-Molecular y Espectroscopía y Director del mencionado Departamento.

INDICE

	<u>Página</u>
CAPITULO I .- INTRODUCCION	1
CAPITULO II.- TECNICA EXPERIMENTAL	4
2.1.- DESCRIPCION DEL APARATO	4
2.1.1.- Sistema de vacio	4
2.1.2.- Sistema manométrico	5
2.1.3.- Ebulómetro	7
2.2.- REGULACION DE LA TEMPERATURA	9
2.3.- METODO OPERACIONAL	10
2.3.1.- Método de medida	10
2.3.2.- Preparación de mezclas de composición conocida	12
2.3.3.- Análisis de las fases líquida y vapor	14
2.4.- CORRECCION DE PRESIONES A VALORES STANDARD ..	15
CAPITULO III.- CARACTERISTICAS DE LAS SUSTANCIAS ESTU- DIADAS	19
3.1.- METODOS DE PURIFICACION	19
3.2.- PROPIEDADES FISICAS	21
3.2.1.- Densidad e índice de refracción	21
3.2.2.- Presiones de vapor	22
3.2.3.- Segundo coeficiente del virial y volu- men molar	26
CAPITULO IV.- DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE DE --- GIBBS DE EXCESO	30
4.1.- FUNCIONES TERMODINAMICAS	30
4.1.1.- Funciones de mezcla y exceso	30
4.1.2.- Índice de refracción de exceso	33
4.1.3.- Función de Gibbs de exceso	33
4.2.- CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS	37
4.2.1.- Método gráfico	37
4.2.2.- Método analítico	39
4.3.- ESTIMACION DEL ERROR	42
4.3.1.- Composición	42
4.3.2.- Temperatura	45

	<u>Página</u>
4.3.3.- Presión	46
4.3.4.- Volumen molar	47
4.3.5.- Segundo coeficiente del virial	47
4.3.6.- Potencial químico de exceso	48
CAPITULO V .- DATOS EXPERIMENTALES	50
5.1.- RESULTADOS DE LOS SISTEMAS MEDIDOS	50
5.1.1.- Ciclohexano + Acetona	54
5.1.2.- Metil-etil-cetona + Ciclohexano	65
5.1.3.- Ciclohexano + Benceno	76
5.1.4.- Benceno + Acetona	89
5.1.5.- Metil-etil-cetona + Benceno	100
5.1.6.- Metil-propil-cetona + Benceno	111
5.1.7.- Metil-isobutil-cetona + Benceno	122
5.1.8.- Tolueno + Metil-etil-cetona	133
5.1.9.- Tolueno + Metil-propil-cetona	144
5.1.10.- Metil-isobutil-cetona + Tolueno	155
CAPITULO VI.- PREDICCIONES TEORICAS	166
6.1.- INTRODUCCION.....	166
6.2.- TEORIA	169
6.3.- NUMERO DE CONTACTOS	173
6.4.- ECUACIONES PARA LAS X	174
a) cetonas + tolueno	175
b) cetonas + benceno	175
c) cetonas + ciclohexano	176
d) ciclohexano + benceno	176
6.5.- POTENCIALES QUIMICOS	177
a) cetonas + tolueno	177
b) cetonas + benceno	177
c) cetonas + ciclohexano	177
d) ciclohexano + benceno	177
6.6.- METODO DE CALCULO	178
6.7.- RESULTADOS	180
RESUMEN Y CONCLUSIONES	197
BIBLIOGRAFIA	199

CAPITULO I

INTRODUCCION

El estudio molecular de las disoluciones líquidas comienza con los pioneros trabajos de van der Waals y colaboradores, desde entonces y hasta la actualidad numerosas y complejas teorías han sido elaboradas sobre este tema.

Con la ayuda de la Termodinámica Estadística, particularmente basada en estudios de modelos físicos ha sido posible una mayor contribución a la teoría de disoluciones líquidas, ya que se pueden predecir, a priori, propiedades macroscópicas a partir de propiedades estructurales.

En la suposición de un modelo de esferas rígidas, para fluidos, la ecuación de estado es posible extenderla a mezclas, tratando el potencial intermolecular de atracción como una perturbación del potencial del modelo propuesto, lo que nos lleva a un conocimiento de las condiciones de equilibrio líquido-vapor.

Este modelo, aplicado a mezclas, pierde validez para moléculas de cadena larga llegando a una mayor concordancia entre los valores experimentales y las predicciones teóricas mediante la aplicación de la teoría desarrollada por Flory.

Para sistemas polares, no es posible la utilización de las anteriores teorías, aplicándose en este caso las de interacciones de grupos, basadas en los efectos que experimentan unos grupos con otros, siempre de idéntica forma e independientemente de la naturaleza de las moléculas. -

De éstas, la teoría de Barker, que supone un modelo cuasi--- cristalino del estado líquido, es sin duda la que se aplica con mayor éxito a líquidos que presentan una cierta polari-- dad.

El objeto de esta Memoria forma parte de un - amplio estudio que se viene realizando en el Departamento de Química-Física de la Universidad Complutense de Madrid, sobre las propiedades de equilibrio en sistemas binarios.

El estudio del equilibrio líquido-vapor de -- mezclas ha sido llevado a cabo en el presente trabajo a par-- tir de medidas de presión de vapor en sistemas polares cons-- tituídos por una serie de cetonas con ciclohexano, benceno y tolueno.

Un tratamiento termodinámico de estas medidas nos permite el conocimiento de la energía libre de Gibbs de exceso en función de la temperatura, presión y composición - que por derivación da origen a otras magnitudes tales como - la entalpía de exceso, calor de mezcla, volumen de exceso, - compresibilidad isotérmica, coeficiente de expansión, etc., - todas ellas de gran interés para el análisis de las propieda des de las disoluciones de líquidos.

Las medidas de presión de vapor se han reali-- zado siguiendo un método dinámico, ya que el estático presen-- ta el inconveniente de no proporcionarnos información acerca de la composición de la fase gaseosa. Como técnica experimen-- tal se ha utilizado la ebulloimetría a temperatura constante. que a pesar de su laboriosidad presenta una fuente de erro-- res mínimos, de ahí la consistencia en nuestros datos experi-- mentales. Este método nos proporciona valores de presión de vapor, a temperatura constante y datos de la composición a - través del análisis de las fases líquida y vapor.

Con las medidas experimentales se han calculado los potenciales químicos de exceso en función de la composición, comprobándose analítica y gráficamente su consistencia interna.

De las teorías que analizan el estado líquido para sistemas polares, hemos aplicado la teoría de Barker generalizada, dando valores a los parámetros de red, dependientes únicamente de la geometría de las moléculas y con los valores medios de los parámetros energéticos, se puede lograr una información cualitativa acerca de la energía libre de -- Gibbs de exceso, que es sin duda la más fundamental de todas las funciones termodinámicas.

CAPITULO II

TECNICA EXPERIMENTAL

El estudio del equilibrio líquido-vapor puede llevarse a cabo mediante la realización de medidas experimentales de presiones de vapor o de puntos de ebullición, a temperatura o presión constantes. De estos dos métodos, para el desarrollo de nuestro trabajo, hemos elegido el primero, ya que a pesar de su gran laboriosidad, sus errores son mínimos comparados con los del segundo, que posee las desventajas de requerir una gran cantidad de líquido, permitiendo solamente muestras muy pequeñas para el análisis de la composición, -- con objeto de que ésta permanezca prácticamente constante y teniendo en cuenta, además, que la condensación de vapor en las paredes del destilador es considerable, de ahí que la -- elección del método experimental haya sido las medidas de -- presiones de vapor a una determinada temperatura.

2.1.- DESCRIPCION DEL APARATO

Para la realización de nuestras medidas, se ha utilizado un aparato en cuyo diseño se han seguido fundamentalmente las ideas de Brown¹. Está constituido, principalmente, por un sistema de vacío, un ebulómetro y tres manómetros que a continuación describimos.

2.1.1.- Sistema de vacío

Está formado por una bomba rotatoria de vacío EDWARDS ED-50 que en su conexión con el sistema, lleva un en sanchamiento de vidrio Pyrex para evitar que el aceite de la

bomba rotatoria inunde el aparato.

Para mejorar el vacío así obtenido, se utiliza una difusora de mercurio y una trampa enfriada con nitrógeno líquido, llegándose a alcanzar presiones del orden de 10^{-5} mm.Hg.

La trampa, además de mejorar el vacío mediante la creación de un foco frío, permite solidificar los vapores de las sustancias y los de mercurio que no hayan condensado en los refrigeradores de la bomba de difusión.

La llave, F, como puede verse en la Figura 2.1, aísla el sistema de vacío del resto del aparato.

2.1.2.- Sistema manométrico

Fundamentalmente está constituido por tres manómetros: M_1 , M_2 y M_3 (Figura 2.1).

El manómetro de presión, M_1 , tiene conectada una de sus ramas con el sistema de vacío a través de la llave L_3 y la otra con el ebullómetro por la llave L_{11} . Aislado con un sistema que nos permite la observación directa de la temperatura y sus ramas se encuentran en la misma vertical con objeto de evitar desplazamientos angulares del catetómetro cuando se efectúan las medidas.

La primera aproximación a la presión deseada se realiza mediante el manómetro, M_2 , conectado por las llaves L_3 y L_{10} al sistema de vacío y ebullómetro respectivamente.

El manómetro, M_3 , comunica una de sus ramas directamente con el sistema de vacío por la llave L_1 y la otra está en contacto por un lado, con el balón, B, y a través de

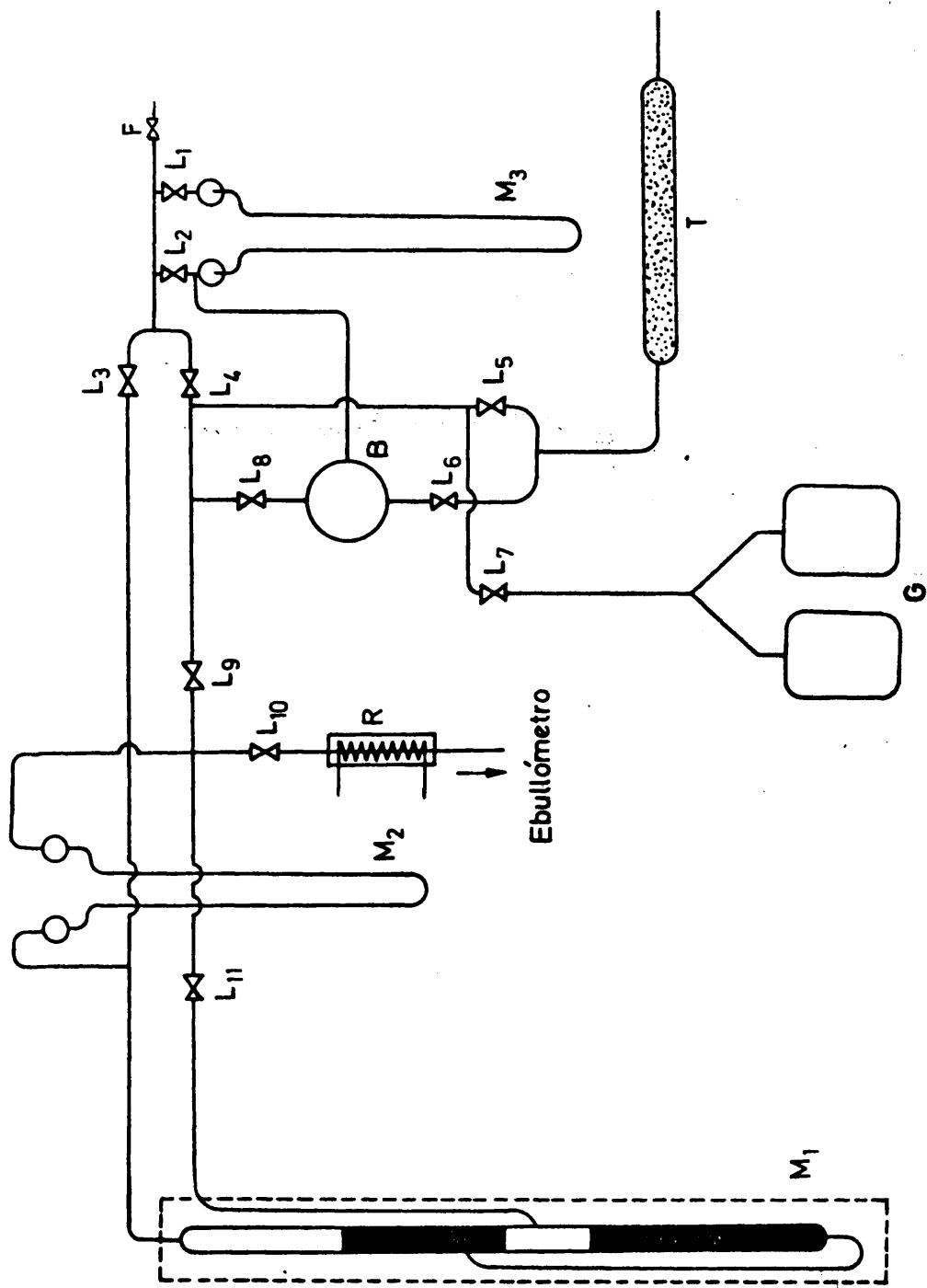


Figura 2.1.- ESQUEMA DE VACIO

la llave L_2 , con el sistema de vacío. La entrada de aire se realiza por L_6 .

La llave, L_8 , nos permite introducir pequeñas modificaciones en la presión del ebullómetro, a través de L_9 y L_{10} .

2.1.3.- *Ebullómetro*

El esquema general viene dado en la Figura --- 2.2 y conecta con el resto del aparato por el refrigerante R_2 .

El ebullómetro principalmente consta de un recipiente A, donde se mezclan los líquidos, que lleva dos resistencias, una externa, cuya misión es poner la mezcla en ebullición y otra interna, para evitar ebulliciones tumultuosas. La intensidad de la corriente que pasa por las resistencias, se regula con dos autotransformadores.

La cámara de separación, S, en la que como su nombre indica, se separan las fases líquida y vapor en equilibrio, lleva alojado un pozo termométrico, P, donde se introduce la soldadura caliente del termopar.

La parte del esquema, dibujada con trazo grueso indica un recubrimiento de amianto para evitar pérdidas de calor con el exterior.

Los vasos de toma de muestra, B y C, recogen las fases líquida y vapor procedentes de S, previamente condensada la de vapor a través del refrigerante R_1 ; llenándose ambos por su parte inferior con objeto de que la renovación del líquido sea completa y una vez rebosantes, van de nuevo al recipiente A.

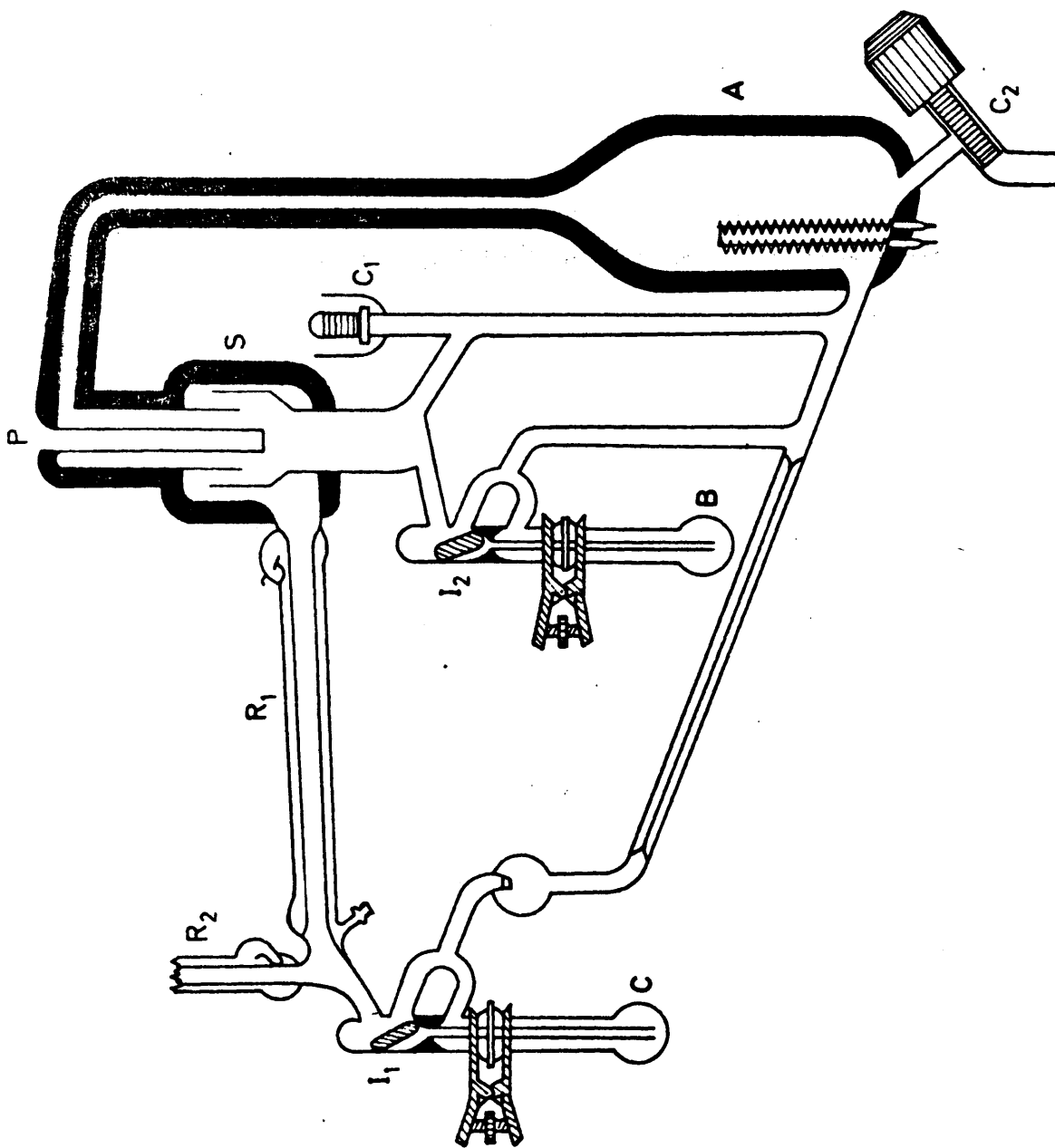


Figura 2.2.- EBULLOMETRO

Para aislar ambos vasos del resto del ebullómetro, disponemos de un sistema de imanes, I_1 e I_2 , que se accionan desde el exterior. La toma de muestras se realiza --- abriendo los cierres de Teflón que aseguran una unión estanca.

Y, por último, el llenado del ebullómetro se efectúa por el cierre C_1 , recubierto de mercurio, utilizándose para su vaciado la llave de Teflón para alto vacío, C_2 , de la casa QUICKFIT & QUARTZ LIMITED.

2.2.- REGULACION DE LA TEMPERATURA

Para el conocimiento de la temperatura hemos utilizado un termopar de cobre-constantan con cinco soldaduras, previamente calibrado.

En serie con el circuito se intercala un potenciómetro VERNIER con un galvanómetro KIPP A-70-1774 de sensibilidad $0,5 \mu V$ y como pila de referencia una WESTON-CAMBRIDGE cuyo potencial es de $1,01860 \pm 0,00005 V$ a $20^\circ C$.

Los extremos del termopar van, uno al pozo termométrico, P, y el otro, la soldadura fría, a un vaso DEWAR que contiene una mezcla de referencia a $0^\circ C$, formada por hielo finamente dividido y agua, obtenido el primero a partir de agua bidestilada.

Para la medida de la temperatura por medio de los termo-ares de cobre-constantan, Adams² ha elaborado unas tablas que nos dan la fuerza electromotriz. E_A , correspondiente a cada temperatura.

La diferencia entre la fuerza electromotriz leída en el potenciómetro, E_{ob} , y la E_A nos indican la desviación, ΔE . Del calibrado del termopar conocemos la relación entre ΔE y E_A .

Por lo tanto, la relación:

$$\Delta E = \frac{E_{ob}}{n} - E_A \quad (2.1)$$

donde n es el número de soldaduras del termopar, nos permite calcular la E_{ob} para la temperatura a la que se quiere realizar la experiencia.

La regulación de la temperatura, una vez fijada la E_{ob} correspondiente en el potenciómetro, se consigue por modificaciones de la presión que se realizan por medio del balón B y los sistemas de llaves L_2 , L_8 y L_9 para ligeros -- descensos y L_6 , L_8 y L_9 para pequeños incrementos de la temperatura (Figura 2.1).

2.3.- METODO OPERACIONAL

A continuación, vamos a describir los procesos necesarios para el estudio del equilibrio líquido-vapor a -- partir de medidas de presión de vapor.

2.3.1.- Método de medida

Una vez establecida la temperatura y calculada la E_{ob} correspondiente, como se ha indicado en el apartado anterior, se fija su valor en el potenciómetro, permaneciendo inalterable durante la realización de las medidas del sistema.

Seguidamente se efectúa alto vacío en la rama superior del manómetro M_1 y una vez logrado, se aísla totalmente, cerrando la llave L_3 .

El ebulómetro, por el cierre C_1 se llena del componente-1, introduciéndose vacío por la llave L_{10} para -- ponerle en primera aproximación a la presión deseada, con la

ayuda del manómetro M_2 . Conectadas las resistencias interna y externa, preparada la mezcla agua-hielo, se espera a que el líquido recicle uniformemente. Alcanzado este régimen se comprueba la E_{ob} fijada, por referencias del spot del galvanómetro, si éste presenta desviaciones efectuaremos las correspondientes modificaciones a través del balón B.

Conseguidas las condiciones del equilibrio se lee la presión mediante un catetómetro en el manómetro M_1 , - teniendo en cuenta su temperatura; el valor de la presión se contrasta con la Bibliografía, sirviéndonos además de criterio de pureza.

Una vez desconectadas las resistencias y cerrada la llave L_7 que comunica con los recipientes, G; se abre la llave L_5 , y por el tubo T entra aire al ebullómetro.

Por C_1 se introduce una pequeña porción del -- componente-2, repitiéndose sucesivamente todas las operaciones necesarias hasta conseguir el total equilibrio de la mezcla, en lo que se invierte de tres a cuatro horas, aproximadamente, según la naturaleza del sistema. Entonces, se cierra la llave L_{11} para aislar el manómetro M_1 e independizando los vasos de muestra, mediante los cierres I_1 e I_2 , procedemos a medir la presión del sistema, previamente desconectadas las resistencias, midiéndose la diferencia de alturas existentes en las ramas del manómetro y anotando su temperatura con objeto de realizar las correcciones correspondientes a condiciones standards como indicaremos más adelante.

Posteriormente, se pone el ebullómetro a la -- presión atmosférica para proceder a la toma de muestras de los vasos B y C, cuyo análisis nos proporciona la fracción molar, midiendo sus índices de refracción.

Se colocan de nuevo los vasos en el aparato, - introduciéndose otra pequeña cantidad del componente-2 por -

el cierre C_1 .

Sucesivamente se repiten todas estas operaciones hasta alcanzar, aproximadamente, un valor equimolecular de la composición, a partir del cual es aconsejable vaciar y secar el ebullómetro, llenándolo ahora con el componente-2 y procediendo de manera análoga desde el otro extremo de la -- fracción molar, efectuándose un amplio barrido para un completo conocimiento de las presiones de vapor en todo el intervalo de fracción molar.

2.3.2.- Preparación de mezclas de composición conocida

Se ha llevado a cabo utilizando una serie de - matraces calibrados, que se llenan con los componentes del sistema, haciendo previamente una distribución de volúmenes, de manera que obtengamos una información progresiva de la -- fracción molar.

Vamos a detallar todas las operaciones que se han realizado en los matraces. Para ello, una vez pesado el matraz vacío se introduce, con la ayuda de una jeringa hipodérmica, el componente menos volátil a fin de evitar en lo posible pérdidas por evaporación al añadir el segundo componente, dejándolo destapado alrededor de una hora para que se establezca el equilibrio líquido-vapor a la temperatura ambiente. Alcanzado éste, se tapa, procediéndose a su pesada, - se llena con el componente-2, y nuevamente se pesa. Con gran rapidez se determina el índice de refracción, para lo que se agita la mezcla con objeto de homogeneizarla, abriendo el matraz y tomando una pequeña muestra que se deposita en el refractómetro para su análisis.

Para proceder al 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 la temperatura ambiente.

ρ_M = densidad de las pesas a la temperatura ambiente.

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

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

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

V_T = volumen total del matraz.

Considerando el empuje del aire, tenemos:

$$(M_1 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M}\right) = P_L^1 + P_V^1 - V_T \cdot \sigma \quad (2.2)$$

$$(M_2 - M_0) \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M}\right) = P_L^M + P_V^M - V_T \cdot \sigma \quad (2.3)$$

donde P_V^1 lo hemos calculado suponiendo que el gas se comporta como ideal a la 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.

$$\text{Si llamamos } f = \left(1 - \frac{\sigma}{\rho_M}\right) \quad (2.4)$$

de (2.2) y (2.3) se puede deducir el peso de ambos componentes:

$$P_L^1 = f(M_1 - M_0) + V_T \cdot \sigma - P_V^1 \quad (2.5)$$

$$P_L^2 = f(M_2 - M_1) + P_V^1 \quad (2.6)$$

Para calcular las fracciones molares, x_1 y x_2 , bastará con conocer el número de moles de cada componente, - por lo que se dividen sus pesos por los correspondientes pesos moleculares, P_{m1} y P_{m2} .

$$x_1 = \frac{\frac{P_L^1}{P_{m1}}}{\frac{P_L^1}{P_{m1}} + \frac{P_L^2}{P_{m2}}} \quad (2.7)$$

De esta forma se dispone de una relación de índices de refracción frente a composición que se ajusta a un polinomio mediante un programa de cálculo.

2.3.3.- *Análisis de las fases líquida y vapor*

La composición de las fases líquida y vapor de los sistemas estudiados, ha sido analizada por medidas de -- sus índices de refracción a temperatura constante.

Para que las muestras permanezcan totalmente - fieles a las condiciones del equilibrio, hay que aislar primero a B y C por medio de los imanes I_1 e I_2 , consiguiendo así que no haya alteraciones en la composición. A continuación es necesario enfriar el vaso, B, que se encuentra prácticamente a la temperatura que se ha efectuado la medida, con una mezcla de agua-hielo, tanto más cuanto mayor sea la volatilidad de los componentes del sistema. El vaso, C, no necesita ningún cuidado especial antes de separarlo del ebullóme

tro, ya que la fase de vapor se ha condensado en el refrigerante, R_1 .

El análisis de las fases se ha realizado en un refractómetro de precisión BAUSCH and LOMB, utilizando como fuente luminosa una lámpara de sodio.

Las medidas de los índices de refracción se efectuaron a la temperatura de $30,0^\circ\text{C}$, cuyo control se logra haciendo reciclar agua procedente de un termostato. La apreciación en el índice ha sido de $0,00003$ y en la medida de la temperatura de $0,05^\circ\text{C}$.

Los valores de los índices de refracción de cada muestra se relacionan con la composición, utilizando los coeficientes del ajuste proporcionado por las mezclas de composición conocida.

2.4.- CORRECCION DE PRESIONES A VALORES STANDARDS

Con objeto de universalizar nuestras medidas experimentales, se han reducido todos los valores de presión medidos a condiciones standards, es decir, a 0°C y una aceleración de la gravedad, $g_0 = 980,665 \text{ cm. sg}^{-2}$.

Considerando que a 0°C la densidad del mercurio vale ρ_0 , y la aceleración de la gravedad g_0 , y en estas condiciones tuviéramos una presión en el manómetro, h_0 . Como nuestras medidas se realizan a una temperatura t_1 , consecuentemente, ρ_1 , g_1 y h_1 serán la densidad, aceleración de gravedad y presión en el manómetro, respectivamente, se verifica que:

$$h_1 \rho_1 g_1 = h_0 \rho_0 g_0 \quad (2.8)$$

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 , por lo tanto, cuando la escala del catetómetro esté a una temperatura t_2 , se cumple que

$$h_1 = h'_1(1 + \alpha_1(t_2 - t_0)) \quad (2.9)$$

La densidad ρ_1 del mercurio a la temperatura t_1 puede expresarse mediante la ecuación:

$$\rho_0 = \rho_1(1 + \alpha_M t_1) \quad (2.10)$$

donde α_M es el coeficiente de dilatación cúbica medio del mercurio a temperatura ambiente. Sustituyendo esta ecuación y la (2.9) en la (2.8), obtenemos que

$$h_0 = h'_1(1 + \alpha_1(t_2 - t_0)) \frac{1}{1 + \alpha_M t_1} \frac{g_1}{g_0} \quad (2.11)$$

y como

$$\frac{1}{1 + \alpha_M t_1} = 1 - \alpha_M t_1 \quad (2.12)$$

podemos poner

$$h_0 = h'_1 (1 + \alpha_1(t_2 - t_0)) (1 - \alpha_M t_1) \frac{g_1}{g_0} \quad (2.13)$$

donde

h_0 = altura o presión standard

h'_1 = altura o presión medida en el catetómetro

$\alpha_1 = 1,84 \cdot 10^{-5} \text{ gr}^{-1}$, para el latón³

$\alpha_M = 1,818 \cdot 10^{-4} \text{ gr}^{-1}$ 2

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

t_2 = temperatura a que se encuentra el catetómetro en el intervalo de medida

t_1 = temperatura del manómetro durante la medida

g_1 = 979,953 cm.sg⁻² en Madrid

g_0 = 980,665 cm.sg⁻² standard

En este caso las temperaturas del manómetro y de la escala del catetómetro se igualan $t_1=t_2$ y por consiguiente la ecuación (2.13) se transforma en:

$$h_0 = h_1 (1+t_1(\alpha_1-\alpha_M)-\alpha_1 t_0) \frac{g_1}{g_0} \quad (2.14)$$

que para mayor comodidad se ha tabulado en función de t_1

$$f = (1+t_1(\alpha_1-\alpha_M)-\alpha_1 t_0) \frac{g_1}{g_0} \quad (2.15)$$

recogiéndose en la Tabla 2.1. La ecuación (2.14), entonces, adopta la forma:

$$h_0 = h_1 f \quad (2.16)$$

que nos permite reducir todas las presiones a valores standards.

Tabia 2.1

t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f	t°C	f
16,0	0,99629	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

CAPITULO III

CARACTERISTICAS DE LAS SUSTANCIAS ESTUDIADAS

3.1.- METODOS DE PURIFICACION

Para el desarrollo de esta Memoria se ha estudiado una serie de sustancias orgánicas que a continuación - relacionamos, indicándose su procedencia y grado de pureza, así como los métodos de purificación llevados a cabo.

Benceno (Carlo Erba, para cromatografía)

El benceno utilizado fue sometido a un tratamiento con sodio hilado, a pesar de su alto grado de pureza, con el fin de proceder a su secado.

Tolueno (Merck, para análisis)

Análogamente fue tratado con sodio hilado de forma exhaustiva, para eliminar todo rastro de humedad.

Ciclohexano (Carlo Erba, para cromatografía)

Para su utilización, fue necesario purificarlo mediante un fraccionamiento en columna de treinta y cinco -- platos teóricos y relación de reflujo 120/1; únicamente se ha tomado la porción central del destilado, recogiéndose después, sobre sodio hilado.

Acetona (Riedel, para análisis y cromatografía)

La acetona, una vez analizada y comprobada su pureza, no fue preciso someterla a ningún tratamiento previo.

Metil-etil-cetona (Fluka, puriss)

Al igual que la acetona, se ha utilizado directamente.

Metil-propil-cetona (Fluka, purum)

Previamente fue tratada con sulfato magnésico anhidro, por no poseer un grado de pureza estimable, filtrada en placa de vidrio sinterizado, se fraccionó en una columna del tipo anteriormente citada, siendo su relación de reflujo 90/1, despreciándose las primeras y últimas fracciones del destilado.

Metil-isobutil-cetona (Fluka, puriss)

Dada su elevada pureza, no fue necesario someterla a ningún proceso de purificación.

El criterio que se ha seguido para comprobar - el alto grado de pureza de todas las sustancias mencionadas, ha sido el análisis comparativo de los valores de densidad, índice de refracción y presión de vapor. Completándose su estudio por cromatografía de gases.

3.2.- PROPIEDADES FÍSICAS

3.2.1.- Densidad e índice de refracción

Las medidas de densidad, ρ , a 25°C e índice de refracción, n_D , a 30°C de las sustancias estudiadas, nos han proporcionado, de una parte el criterio de pureza, como hemos citado anteriormente, y de otra los datos necesarios en posteriores cálculos para la realización de este trabajo.

En la Tabla 3.1 hemos recogido nuestros datos experimentales juntamente con los bibliográficos.

Tabla 3.1

Densidad e índice de refracción de las sustancias puras

Sustancia	ρ^{25} (g.cm ⁻³)		n_D^{30}	
	Este trabajo	Bibliografía	Este trabajo	Bibliografía
Benceno	0,87370	0,87369 ⁴ 0,87370 ⁵	1,49481	1,49478 ⁶ 1,49486 ⁷
Tolueno	0,86231	0,86230 ⁸ 0,86232 ⁹	1,49139	1,49135 ¹⁰
Ciclohexano	0,77386	0,77383 ¹¹ 0,77389 ¹²	1,42076	1,4210 ¹³
Acetona	0,78491	0,7846 ¹⁴ 0,78503 ¹⁵	1,35335	1,35407 ¹⁶
Metil-etil-cetona	0,79975	0,79971 ¹⁶	1,37378	1,37412 ¹⁷
Metil-propil-cetona	0,80171	0,80147 ¹⁶	1,38534	1,38579 ¹⁷
Metil-isobutil-cetona	0,79643		1,39130	1,39190 ²⁰

3.2.2.- Presiones de vapor

Se han medido las presiones de vapor, p, para cada sustancia, en un amplio intervalo de temperaturas, t. - Nuestros valores experimentales han sido contrastados con -- los existentes en la Bibliografía, obtenidos al sustituir en la ecuación de Antoine:

$$\log p = A - \frac{B}{C+t} \quad (3.1)$$

las constantes A, B y C por los datos calculados por los diversos autores para las diferentes sustancias (Tabla 3.2).

Tabla 3.2

Valores de las constantes para la aplicación de la ecuación de Antoine

Sustancia	A	B	C	Autor
Benceno	6,91210	1214,645	221,205	Fortziati ⁶
Tolueno	6,95464	1344,80	219,482	Rossini ²⁰
Ciclohexano	6,84498	1203,526	222,863	Jordan ²¹
Acetona	7,23967	1279,87	237,500	Rossini ²⁰
Metil-etil-cetona	6,38469	916,01	181,84	Rossini ²⁰
Metil-propil-cetona	6,9501	1274,6	210,9	Rossini ²⁰
Metil-isobutil-cetona	6,8256	1256,7	202,4	Rossini ²⁰

En las Tablas 3.3 - 3.9 se dan valores de las presiones de vapor para todas las sustancias estudiadas.

Tabla 3.3

Presiones de vapor del benceno

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Fortziati ⁶
35,0	148,33	148,32
40,0	183,01	182,79
45,0	223,45	223,50
50,0	271,24	271,27
55,0	327,03	326,94
60,0	391,56	391,44
65,0	465,61	465,72
70,0	550,78	550,80
75,0	647,84	647,75

Tabla 3.4

Presiones de vapor del tolueno

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Rossini ²⁰
45,0	74,09	74,13
50,0	92,22	92,11
55,0	113,66	113,56
60,0	138,91	138,96
65,0	169,00	168,83
70,0	203,69	203,75
75,0	244,27	244,33
80,0	291,12	291,22

Tabla 3.5

Presiones de vapor del ciclohexano

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Jordan ²¹
35,0	150,49	150,55
40,0	184,67	184,69
45,0	224,91	224,86
50,0	271,96	271,80
55,0	326,44	326,30
60,0	389,27	389,20
65,0	461,65	461,40
70,0	543,75	543,83
75,0	637,43	637,45

Tabla 3.6

Presiones de vapor de la acetona

t°C	p(mm.Hg)	
	Este trabajo	Rossini ²⁰
35,0	348,91	349,06
40,0	423,97	424,15
45,0	511,76	511,87
50,0	613,81	613,69

Tabla 3.7

Presiones de vapor de la metil-etil-cetona

t°C	p (mm.Hg)	
	Este trabajo	Rossini ²⁰
35,0	143,89	144,65
40,0	179,21	180,11
45,0	221,39	222,10
50,0	270,52	271,42
55,0	327,88	328,89
60,0	394,66	395,38
65,0	470,92	471,78
70,0	558,15	559,01
75,0	658,23	658,00

Tabla 3.8

Presiones de vapor de la metil-propil-cetona

t°C	p (mm.Hg)	
	Este trabajo	Rossini ²⁰
40,0	73,38	74,13
45,0	92,33	93,16
50,0	116,89	116,07
55,0	144,62	143,41
60,0	176,65	175,81
65,0	214,80	213,95
70,0	259,35	258,55
75,0	311,25	310,38
80,0	371,18	370,28

Tabla 3.9

Presiones de vapor de la metil-isobutil-cetona

t°C	p (mm.Hg)	
	Este trabajo	Rossini ²⁰
50,0	70,86	70,24
55,0	88,20	87,76
60,0	109,22	108,73
65,0	134,14	133,63
70,0	163,45	162,99
75,0	197,51	197,39
80,0	237,88	237,43

3.2.3.- Segundo coeficiente del virial y volumen molar

Para calcular la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , en sistemas binarios, es necesario conocer los valores del segundo coeficiente del virial de las sustancias constituyentes, B_{11} y B_{22} , su coeficiente de interacción, B_{12} y sus volúmenes molares, v , todos ellos a la temperatura de medida del sistema.

Para el benceno, tolueno y ciclohexano, los valores del segundo coeficiente del virial, a la temperatura de medida, han sido calculados al utilizar los coeficientes dados por R. Cheda²² y Saez Díaz¹⁰ a partir de datos experimentales, ajustados por la ecuación

$$B = \sum_{i=0} C_i / T^i \quad (3.2)$$

En la acetona, metil-etil-cetona y metil-propil-cetona, se han obtenido de la representación gráfica de los valores experimentales de Lambert²³, Pennington²⁴, Zaalishvili²⁵ y Bottomley²⁶ para la acetona, y de Nickerson, Kobe y McKetta²⁷ para las otras dos cetonas.

El cálculo del segundo coeficiente del virial para la metil-isobutil-cetona se ha verificado a partir de sus constantes críticas²⁸.

Para la determinación del volumen molar, necesitamos conocer previamente el valor de la densidad a la temperatura de medida, que para las cetonas ha sido calculada experimentalmente y para las restantes sustancias se han determinado de las siguientes ecuaciones:

*benceno*²⁹

$$V_e = 1,11062 + 1,3105 \cdot 10^{-3}t + 1,477 \cdot 10^{-6}t^2 + 7,65 \cdot 10^{-9}t^3 \quad (3.3)$$

*tolueno*³⁰

$$\frac{d\rho}{dt} = -0,000938099\{1 + 0,00096907(t-20)\} \quad (3.4)$$

*ciclohexano*³¹

$$V_e = 1,25459 + 1,4362 \cdot 10^{-3}t + 2,529 \cdot 10^{-6}t^2 + 5,37 \cdot 10^{-9}t^3 \quad (3.5)$$

donde:

V_e es el volumen específico en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$

$\frac{d\rho}{dt}$ es la derivada de la densidad con respecto a la temperatura.

A continuación damos en la Tabla 3.10 para las distintas sustancias, los valores de la densidad, segundo coeficiente del virial y volumen molar a la temperatura de medida.

Tabla 3.10

Valores de la densidad, segundo coeficiente del virial y volumen molar en función de la temperatura.

Sustancia	t°C	ρ (g.cm ⁻³)	-B(cm ³ .mol ⁻¹)	v(cm ³ .mol ⁻¹)
Benceno	50	0,84693	1204	92,232
	70	0,82493	1036	94,692
Tolueno	50	0,77105	1805	119,501
	50	0,74996	1351	112,222
Ciclohexano	70	0,73027	1163	115,249
	50	0,75565	1601	76,848
Acetona	50	0,77410	1843	93,150
Metil-etil-cetona	50	0,77747	3250	110,789
Metil-propil-cetona	50	0,77352	2148	129,488

Y por último, el segundo coeficiente de interacción, B_{12} se ha calculado para cada sistema a partir de la ecuación

$$B_{12} = \left(\frac{B_{11}^{1/3} + B_{22}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (3.6)$$

donde B_{11} y B_{22} han sido definidos anteriormente. Los valores así obtenidos se dan en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11

Valores del segundo coeficiente del virial, B_{12} , en función de la temperatura para los sistemas estudiados.

Sistema	t°C	$-B_{12}(\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1})$
Ciclohexano + Acetona	50	1472
Metil-etil-cetona + Ciclohexano	50	1584
Ciclohexano + Benceno	70	1098
Benceno + Acetona	50	1393
Metil-etil-cetona + Benceno	50	1501
Metil-propil-cetona + Benceno	50	2061
Metil-isobutil-cetona + Benceno	50	1631
Tolueno + Metil-etil-cetona	50	1824
Tolueno + Metil-propil-cetona	50	2457
Metil-isobutil-cetona + Tolueno	50	1971

CAPITULO IV

DETERMINACION DE LA ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO

El estudio termodinámico de mezclas está basado en el comportamiento no ideal que presentan sus propiedades frente al que adoptarían en la idealidad.

Hemos procedido al cálculo de la energía libre de Gibbs de exceso, G^E , por ser la función termodinámica de mayor importancia, ya que da origen a otras por derivación.

En este capítulo, definimos las principales -- funciones termodinámicas que nos van a permitir conocer la G^E , objetivo fundamental de nuestro trabajo.

4.1.- FUNCIONES TERMODINAMICAS

4.1.1.- Funciones de mezcla y de exceso

Una función termodinámica de mezcla se define como la diferencia entre el valor de la función en la mezcla y la suma de los mismos para los componentes puros antes de la mezcla. Se representa por el superíndice M, en la función correspondiente.

En Termodinámica se conoce como mezcla ideal, la que presenta, para un componente i de la misma, un potencial químico que puede expresarse por:

$$\mu_i(T,p,x) = \mu_i^+(T) + RT \ln(p_i/p^+) \quad (4.1)$$

donde μ_i^+ es el potencial químico standard del componente i, función únicamente de la temperatura y p^+ , presión de referencia que usualmente se toma una atmósfera.

Sabiendo que en una disolución ideal se verifica: $p_i = x_i p_i^\circ$, donde p_i° es la presión de vapor del componente i puro y p_i la del componente i en la mezcla, la ecuación (4.1) se transforma en

$$\mu_i = \mu_i^+(T) + RT \ln(x_i p_i^\circ / p^+) \quad (4.2)$$

o bien

$$\mu_i = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln x_i \quad (4.3)$$

siendo $\mu_i^\circ(T, p) = \mu_i^+(T) + RT \ln p_i^\circ / p^+$ el potencial químico del componente i puro a la presión p_i° y temperatura T.

De esta forma la función de Gibbs, G, para la mezcla ideal puede expresarse:

$$G = \sum_i n_i \mu_i^\circ + RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (4.4)$$

y la función de mezcla correspondiente, G^M :

$$G^M = RT \sum_i n_i \ln x_i \quad (4.5)$$

El potencial químico de un componente i en una mezcla no ideal, viene dado por:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^\circ(T, p) + RT \ln a_i \quad (4.6)$$

y también por:

$$\mu_i(T, p, x) = \mu_i^\circ(T, p) + RT (\ln \gamma_i + \ln x_i) \quad (4.7)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad y está relacionado con la actividad a_i , por:

$$a_i = x_i \gamma_i \quad (4.8)$$

para mezclas ideales $\gamma_i = 1$.

La función de Gibbs para una mezcla no ideal se define

$$G = \sum_i n_i \mu_i^\circ + RT \sum_i n_i \ln a_i \quad (4.9)$$

y su función de mezcla

$$G^M = RT \sum_i n_i \ln a_i \quad (4.10)$$

Las funciones de exceso, que se representan por el símbolo usual con el superíndice E, se definen por la diferencia entre el valor que toman las funciones de mezcla para la solución no ideal y para la ideal de la misma composición, es decir

$$x^E = x^M - x^{M, id} \quad (4.11)$$

La función de Gibbs de exceso se representa entonces por:

$$G^E = RT \sum_i n_i \ln \gamma_i \quad (4.12)$$

Refiriéndose a valores molares, la nomenclatura es la misma pero con minúsculas. De la ecuación anterior se obtiene la energía libre de Gibbs molar de exceso, simplemente dividiendo por n:

$$g^E = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i \quad (4.13)$$

4.1.2.- *Índice de refracción de exceso, n^E*

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

$$n^E = n - (x_1 n_1 + x_2 n_2) \quad (4.14)$$

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

4.1.3.- *Función de Gibbs de exceso, G^E*

En el estudio de una mezcla de dos gases tomando como variables independiente T y V , se puede demostrar por consideraciones termodinámicas³² que, el potencial químico de cada uno de los componentes en la mezcla, adopta la forma:

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln(n_1 RT / V p^+) + (2RT/V) (B_{11} n_1 + B_{12} n_2) \quad (4.15)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln(n_2 RT / V p^+) + (2RT/V) (B_{22} n_2 + B_{12} n_1) \quad (4.16)$$

donde B_{11} y B_{22} son el segundo coeficiente del virial que -- tiene en cuenta las interacciones entre dos moléculas del mismo tipo, y B_{12} refleja las interacciones entre una molécula -- del tipo 1 y otra del tipo 2.

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

$$pV/(n_1+n_2)RT = 1+(B^M(n_1+n_2)/V)+\dots \quad (4.17)$$

donde B^M , es el segundo coeficiente del virial de la mezcla, que viene dado por:

$$B^M = B_{11}y_1^2+2B_{12}y_1y_2+B_{22}y_2^2 \quad (4.18)$$

siendo y_1 e y_2 , las fracciones molares de los constituyentes 1 y 2 en la fase gaseosa.

Sustituyendo el valor de B^M de la ecuación --- (4.18) en la (4.17) y haciendo el cambio de la variable V -- por p , los potenciales químicos expresados en función de p y T serán:

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln y_1 + RT \ln(p/p^+) + p\{B_{11} - y_2^2(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})\} \quad (4.19)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln y_2 + RT \ln(p/p^+) + p\{B_{22} - y_1^2(B_{11} - 2B_{12} + B_{22})\} \quad (4.20)$$

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:

$$p_1 = p y_1 \quad p_2 = p y_2 \quad (4.21)$$

las ecuaciones (4.19) y (4.20) se pueden expresar:

$$\mu_1^V = \mu_1^+ + RT \ln(p_1/p^+) + p(B_{11} + y_2^2 \delta_{12}) \quad (4.22)$$

$$\mu_2^V = \mu_2^+ + RT \ln(p_2/p^+) + p(B_{22} + y_1^2 \delta_{12}) \quad (4.23)$$

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

$$\mu_1^{\circ}(p_1^{\circ}) = \mu_1^+ + RT \ln(p_1^{\circ}/p^+) + p_1^{\circ} B_{11} \quad (4.24)$$

$$\mu_2^{\circ}(p_2^{\circ}) = \mu_2^+ + RT \ln(p_2^{\circ}/p^+) + p_2^{\circ} B_{22} \quad (4.25)$$

y restando (4.24) de (4.22) y (4.25) de (4.23)

$$\mu_1(p) - \mu_1^{\circ}(p_1^{\circ}) = RT \ln(p_1/p_1^{\circ}) + (p - p_1^{\circ})B_{11} + py_2^2 \delta_{12} \quad (4.26)$$

$$\mu_2(p) - \mu_2^{\circ}(p_2^{\circ}) = RT \ln(p_2/p_2^{\circ}) + (p - p_2^{\circ})B_{22} + py_1^2 \delta_{12} \quad (4.27)$$

donde hemos escrito $\mu(p) - \mu(p^{\circ})$ para resaltar la dependencia de μ con la presión.

Obtenidos ya los potenciales químicos en la fase gaseosa, pasamos a calcularlos en fase líquida, siendo de seable que todos los potenciales químicos estén relacionados con la misma presión de referencia, p^+ .

A temperatura constante se tiene:

$$\partial \mu_1 / \partial p = \partial^2 G / \partial p \partial n_1 = \partial V_1 / \partial n_1 = v_1 \quad (4.28)$$

donde v_1 es el volumen molar parcial. De esta ecuación para el componente-1 en la mezcla:

$$\int_{p^+}^p d\mu_1 = \int_{p^+}^p v_1 dp \quad (4.29)$$

$$\mu_1(p) - \mu_1(p^+) = \int_{p^+}^p v_1 dp = v_1(p - p^+) \quad (4.30)$$

y para el componente-1 puro

$$\int_{p^+}^{p_1^{\circ}} d\mu_1^{\circ} = \int_{p^+}^{p_1^{\circ}} v_1^{\circ} dp \quad (4.31)$$

$$\mu_1^{\circ}(p_1^{\circ}) - \mu_1^{\circ}(p^+) = \int_{p^+}^{p_1^{\circ}} v_1^{\circ} dp = v_1^{\circ}(p_1^{\circ} - p^+) \quad (4.32)$$

con expresiones análogas para el componente-2.

En la integración de estas ecuaciones se supone que el volumen es independiente de la presión. 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, o lo que es igual, el volumen de mezcla es cero. Según esto, la (4.30) toma la forma:

$$\mu_i(p) - \mu_i(p^+) \approx v_i^{\circ}(p - p^+) \quad (4.33)$$

Definimos ahora el potencial químico de mezcla como:

$$\mu_1^M = \mu_1(p^+) - \mu_1^{\circ}(p^+) \quad (4.34)$$

y sustituyendo $\mu_1(p^+)$ y $\mu_1^{\circ}(p^+)$ por sus valores dados en ---- (4.33) y (4.32), se obtiene:

$$\mu_1^M = \mu_1(p) - \mu_1^{\circ}(p_1^{\circ}) - v_1^{\circ}(p - p_1^{\circ}) \quad (4.35)$$

expresión para el potencial químico de la mezcla en la fase líquida.

La condición de equilibrio exige:

$$\begin{aligned} \mu_1^L &= \mu_1^V \\ \mu_2^L &= \mu_2^V \end{aligned} \quad (4.36)$$

Por tanto podemos sustituir en (4.35), $\mu_1(p) - \mu_1^{\circ}(p_1^{\circ})$ por su valor en la fase gaseosa dado por (4.26), con lo que llegamos a:

$$\mu_1^M = RT \ln(p_1/p_1^{\circ}) + (B_{11} - v_1^{\circ})(p - p_1^{\circ}) + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.37)$$

y como

$$\mu_1^E = \mu_1^M - \mu_1^{M, id} \quad (4.38)$$

y

$$\mu_1^{M, id} = RT \ln x_1 \quad (4.39)$$

finalmente se obtiene

$$\mu_1^E = RT \ln(py_1/x_1 p_1^o) + (B_{11} - v_1^o)(p - p_1^o) + py_2^2 \delta_{12} \quad (4.40)$$

análogamente

$$\mu_2^E = RT \ln(py_2/x_2 p_2^o) + (B_{22} - v_2^o)(p - p_2^o) + py_1^2 \delta_{12} \quad (4.41)$$

y por lo tanto, la energía libre de Gibbs de exceso

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E \quad (4.42)$$

4.2.- CONSISTENCIA TERMODINAMICA DE DATOS

En la práctica las medidas de las diversas variables que definen un equilibrio líquido-vapor vienen afectadas de errores, debidos principalmente a la técnica utilizada y al proceso de medida, de ahí que haya que comprobar su validez.

La consistencia de los valores experimentales hay que buscarla en el cumplimiento de variables termodinámicas con validez universal. Para ello, se ha seguido dos métodos, uno gráfico y otro analítico, analizando los resultados.

4.2.1.- Método gráfico

Para sistemas formados por dos componentes líquidos, la ecuación de Gibbs-Duhem aplicada a funciones de exceso, establece que:

$$x_1 (\partial \mu_1^E / \partial x_1)_{T,p} + x_2 (\partial \mu_2^E / \partial x_1)_{T,p} = 0 \quad (4.43)$$

La aplicación directa de esta ecuación es compleja, ya que implicaría un ajuste de los valores de μ^E para obtener una ecuación del tipo $\mu^E = \mu^E(x)$, o la representación de μ^E frente a x y posterior obtención del valor de las derivadas por el cálculo gráfico de las pendientes de las tangentes a la curva, lo que es bastante impreciso.

Redlich, O. y Kistir, A.T.³³ para evitar estos inconvenientes, han propuesto un método que se reduce al cálculo de un área.

De la expresión para la energía libre de Gibbs de exceso (4.42), se llega a:

$$\int (\mu_1^E - \mu_2^E) dx_1 = 0 \quad (4.44)$$

quedando implícita la ecuación (4.43) y por tanto si una serie de valores experimentales, a partir de los cuales se ha calculado primeramente μ_1^E y μ_2^E y luego se representa su diferencia frente a x_1 , son tales que el área encerrada entre esta curva y el eje de abscisas es cero, considerando el signo de las áreas, puede decirse que son termodinámicamente consistentes, ya que derivando (4.42)

$$(\partial G^E / \partial x_1)_{T,p} = \mu_1^E - \mu_2^E + \{x_1 (\partial \mu_1^E / \partial x_1)_{T,p} + x_2 (\partial \mu_2^E / \partial x_1)_{T,p}\} \quad (4.45)$$

pero la expresión entre corchetes corresponde a (4.43), por tanto

$$(\partial G^E / \partial x_1)_{T,p} = \mu_1^E - \mu_2^E \quad (4.46)$$

Integrando en todo el intervalo

$$\int_0^1 dG^E = \int_0^1 (\mu_1^E - \mu_2^E) dx_1 = (G^E(x))_0^1 = 0 \quad (4.47)$$

ya que $G^E(1) = 0$ y $G^E(0) = 0$

4.2.2.- Método analítico

El estudio del equilibrio líquido-vapor para todos los sistemas se ha realizado a temperatura constante, determinándose la presión total, p , las composiciones de las fases líquida y vapor, x_1 e y_1 , y por deducción las presiones parciales p_1 y p_2 .

Teniendo en cuenta que ha de cumplirse la expresión de Duhem-Margules:

$$(1-x_2)(\delta \ln p_1 / \delta x_2)_T + x_2(\delta \ln p_2 / \delta x_2)_T = 0 \quad (4.48)$$

que relaciona la composición del líquido con la presión total o parciales, puede observarse que desde un punto de vista termodinámico queda determinada en exceso una variable.

Esto nos permite calcular una de las variables, en este caso y_1 , a partir de valores de p y x y compararla con la determinada experimentalmente. La buena concordancia entre los valores y_1 (calculada) e y_1 (experimental) proporciona una prueba de consistencia.

El método seguido está basado en el de Barker³⁴ con el siguiente desarrollo:

La energía libre de exceso puede expresarse por la ecuación:

$$G^E = x_1 \mu_1^E + x_2 \mu_2^E = x_1 x_2 \{ a + b(x_1 - x_2) + c(x_1 - x_2)^2 + \dots \} \quad (4.49)$$

con la precisión que se desee, con tal de elegir el suficiente número de términos.

Los potenciales de exceso vienen dados por:

$$\mu_1^E = RT \ln \gamma_1 = RT \ln (p y_1 / p_1^0 x_1) + (p_1^0 - p)(v_1^0 - B_{11}) + p y_2^2 \delta_{12} \quad (4.50)$$

$$\mu_2^E = RT \ln \gamma_2 = RT \ln (p y_2 / p_2^\circ x_2) + (p_2^\circ - p) (v_2^\circ - B_{22}) + p y_1^2 \delta_{12} \quad (4.51)$$

De (4.50) y (4.51) se deduce:

$$p y_1 = p_1^\circ x_1 \gamma_1 \exp\{(p - p_1^\circ) (v_1^\circ - B_{11}) / RT - p \delta_{12} y_2^2 / RT\} \quad (4.52)$$

$$p y_2 = p_2^\circ x_2 \gamma_2 \exp\{(p - p_2^\circ) (v_2^\circ - B_{22}) / RT - p \delta_{12} y_1^2 / RT\} \quad (4.53)$$

sumando estas dos últimas expresiones, nos queda

$$p = \gamma_1 p_1' + \gamma_2 p_2' \quad (4.54)$$

donde:

$$p_1' = x_1 p_1^\circ \exp\{(p - p_1^\circ) (v_1^\circ - B_{11}) / RT - p \delta_{12} y_2^2 / RT\} \quad (4.55)$$

$$p_2' = x_2 p_2^\circ \exp\{(p - p_2^\circ) (v_2^\circ - B_{22}) / RT - p \delta_{12} y_1^2 / RT\} \quad (4.56)$$

La ecuación (4.49) implica que:

$$\ln \gamma_1 = A l_1 + B m_1 + C n_1 + \dots \quad (4.57)$$

$$\ln \gamma_2 = A l_2 + B m_2 + C n_2 + \dots$$

siendo:

$$\begin{aligned} l_1 &= x_2^2 & m_1 &= -x_2^2 (1 - 4x_1) & n_1 &= x_2^2 (1 - 8x_1 + 12x_1^2) \\ l_2 &= x_1^2 & m_2 &= +x_1^2 (1 - 4x_2) & n_2 &= x_1^2 (1 - 8x_2 + 12x_2^2) \end{aligned} \quad (4.58)$$

y

$$A = a/RT \quad B = b/RT \quad C = c/RT \quad (4.59)$$

Mediante un proceso de sucesivas aproximaciones se determinan los valores de A, B y C. La primera supone que la solución se comporta como si fuese ideal, es decir --

B = 0, C = 0, despreciando las correcciones por no idealidad de la fase de vapor. En estas condiciones A viene dado por:

$$A = 4 \ln(2p^*/(p_1+p_2)) \quad (4.60)$$

donde p^* es la presión de vapor de la mezcla cuando $x_1 = x_2 = 1/2$, que se puede estimar gráficamente del diagrama presión-composición. Utilizando este valor de A, calculan aproximadamente las concentraciones en la fase vapor, que son lo suficientemente válidas como para utilizarlas en el término de corrección $p\delta_{12}y^2/RT$ de las ecuaciones (4.55) y (4.56).

A continuación se calculan p_1' y p_2' para los valores experimentales de composición del líquido. Con la primera aproximación de A se calculan γ_1 y γ_2 por las ecuaciones (4.57), p mediante la (4.54), $\Delta p = p_{\text{exp}} - p_{\text{cal}}$ y las derivadas.

$$\begin{aligned} dp/dA &= l_1\gamma_1p_1' + l_2\gamma_2p_2' \\ dp/dB &= m_1\gamma_1p_1' + m_2\gamma_2p_2' \\ dp/dC &= n_1\gamma_1p_1' + n_2\gamma_2p_2' \end{aligned} \quad (4.61)$$

Determinadas las ecuaciones de A, B y C, δA , δB y δC que hacen tender a cero los Δp , se ajusta por mínimos cuadrados la ecuación

$$(dp/dA)\delta A + (dp/dB)\delta B + (dp/dC)\delta C = \Delta p \quad (4.62)$$

esto es, se resuelve el sistema:

$$\begin{aligned} \delta A \sum (dp/dA)^2 + \delta B \sum (dp/dA)(dp/dB) + \delta C \sum (dp/dA)(dp/dC) &= \sum \Delta p (dp/dA) \\ \delta A \sum (dp/dA)(dp/dB) + \delta B \sum (dp/dB)^2 + \delta C \sum (dp/dB)(dp/dC) &= \sum \Delta p (dp/dB) \\ \delta A \sum (dp/dA)(dp/dC) + \delta B \sum (dp/dB)(dp/dC) + \delta C \sum (dp/dC)^2 &= \sum \Delta p (dp/dC) \end{aligned} \quad (4.63)$$

Las sumas son extensibles a todos los valores experimentales. Sumando las variaciones a los valores de A, B y C, se obtienen nuevas constantes. Se procede así, sucesivas veces hasta que los valores de A, B y C no varíen de forma significativa.

4.3.- ESTIMACION DEL ERROR

Procedemos a continuación a evaluar los errores cometidos en la obtención de las medidas experimentales y posterior cálculo de las funciones termodinámicas.

4.3.1.- Composición

La determinación de la composición viene afectada por los errores cometidos en la realización de:

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

a) En la preparación de las mezclas de composición conocida, para la determinación de la fracción molar, hay que tener en cuenta que la balanza en que se realizan las pesadas aprecia 0,00005 g., y como las diferencias de pesadas $M_1 - M_0$ y $M_2 - M_1$ son del orden de 10 g., el error cometido es:

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

Considerando las condiciones extremas de presión y temperatura que pueden darse en el laboratorio tomamos para la densidad del aire, σ , el valor

$$\sigma = (0,00111 \pm 0,00001) \text{g.ml}^{-1}$$

La densidad de las pesas de la balanza, ρ_M es $7,70 \text{ g.ml}^{-1}$, con lo que resulta

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

y por tanto el error que se comete en el cálculo de los primeros miembros de las ecuaciones (2.2) y (2.3) es del orden de 10^{-5} .

El error cometido al considerar P_V^1 es despreciable, sin embargo el producto $V_T \sigma$ vale aproximadamente, 3.10^{-2} , con un error del 1%.

Teniendo en cuenta estos valores se puede considerar que el error absoluto en la determinación de P_L^1 es de $\pm 0,0004 \text{ g.}$ y para P_L^2 de $\pm 0,0001 \text{ g.}$

Siendo

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

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

$$\Delta n_1 / n_1 = \Delta n_2 / n_2 = 2/10000$$

De aquí se puede deducir para las fracciones molares un error relativo menor de 4.10^{-4} .

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

Las medidas se realizan a temperatura constan-

te, y por tanto, hay que considerar la variación que experimenta n , con una fluctuación en la temperatura que puede ser de $\pm 0,05^\circ\text{C}$.

Con lo que resulta que el error cometido en la determinación del índice de refracción es $\approx 0,0001$.

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

En la preparación de las mezclas de composición conocida, los valores experimentales de índice de refracción y fracción molar se ajustan a un polinomio del tipo $n = \sum_{i=0}^n A_i dx_i$, que diferenciado queda de la forma

$$dn = \sum_{i=0}^n dA_i x_1^i + \sum_{i=0}^n i A_i x_1^{i-1} dx_1 \quad (4.64)$$

donde

$dn = \sigma$, desviación standard del ajuste

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

y los valores de los coeficientes A_i , se dan en las tablas para los diversos sistemas.

La determinación de la fracción molar de las fases líquida y de vapor se lleva a cabo por medidas de índice de refracción de ambas fases y utilizando los coeficientes mencionados anteriormente. Para ello, se ha empleado el método de la bisectriz. Por lo tanto, se puede poner:

$$\Delta n = \sum_{i=0}^n dA_i x_1^i + \sum_{i=0}^n i A_i x_1^{i-1} dx_1 + \Lambda \quad (4.65)$$

donde

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

$\Lambda = 0,00001$ error de corte

Despejando de (4.65) dx_1 , queda:

$$dx_1 = \frac{1}{\sum_{i=0}^n iA_i x_1^{i-1}} \left| \Lambda + \Delta n + \sum_{i=0}^n dA_i x_1^i \right| \quad (4.66)$$

de la ecuación (4.64)

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

valor que sustituimos en (4.66)

$$dx_1 = \frac{1}{\sum_{i=0}^n iA_i x_1^{i-1}} \left| \Lambda + \Delta n + \sigma + \sum_{i=0}^n iA_i x_1^{i-1} x_1 \right| \quad (4.67)$$

donde el valor de todos los símbolos que aparecen se ha definido anteriormente.

Por aplicación de la ecuación (4.67), se puede calcular el error cometido en la determinación de las fracciones molares.

4.3.2.- Temperatura

Por el calibrado del termopar, el error máximo en la medida de la temperatura es de $0,02^\circ\text{C}$.

El equipo potenciómetro-galvanómetro detecta oscilaciones de $0,5 \mu\text{V}$ lo que equivale a una apreciación de variación de la temperatura de $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

En la realización de las medidas de los sistemas, una vez alcanzado el equilibrio, nunca se ha observado oscilaciones en el galvanómetro superiores a $1 \mu\text{V}$, por lo -- que los errores en la temperatura fueron siempre inferiores a $0,02^\circ\text{C}$.

4.3.3.- Presión

Las fuentes posibles de errores son:

a) Error en la lectura del catetómetro, en --- nuestro caso $\leq 0,05 \text{ mm. de Hg}$. Debido a que la medida se realiza por diferencias de alturas en las dos ramas del manómetro, el error cometido será:

$$\leq 0,1 \text{ mm. de Hg}$$

b) Error derivado de la apreciación de $\pm 0,1^\circ\text{C}$ en el termostato del manómetro:

$$\leq 0,01 \text{ mm. de Hg}$$

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:

$$\leq 0,03 \text{ mm. de Hg}$$

d) Error debido a la fijación de la temperatura de equilibrio, $\pm 0,02^\circ\text{C}$. El valor de dicho error dependerá de la naturaleza de la sustancia y en el caso de los siste-- mas, de los componentes y de su fracción molar.

Suponiendo que el sistema se comporta como una mezcla ideal, ha de cumplirse:

$$p = x_1 p_1^\circ + x_2 p_2^\circ \quad (4.68)$$

El error cometido en p_1° y p_2° se ha calculado - diferenciando las ecuaciones correspondientes.

Teniendo en cuenta la ecuación (4.68) el error cometido en la presión de equilibrio será:

$$\Delta p = \Delta x_1 p_1^\circ + x_1 \Delta p_1^\circ + \Delta x_2 p_2^\circ + x_2 \Delta p_2^\circ \quad (4.69)$$

Con todo esto, queda un error medio en la presión de vapor en el equilibrio, debido a la fijación de la temperatura de $\Delta p = \pm 0,8$ mm. de Hg.

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

4.3.4.- *Volumen molar*

Han sido calculados a partir de las ecuaciones mencionadas en el párrafo 3.2.3 Las densidades o 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 lo tanto, el volumen molar tiene una precisión de

$$\leq 0,02 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$$

4.3.5.- *Segundo coeficiente del virial*

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

4.3.6.- Potencial químico de exceso

Una vez analizados los errores de la composición, temperatura, presión, volumen molar y coeficientes del virial, vamos a considerar su influencia en los potenciales químicos de exceso.

Se puede suponer que la temperatura en los potenciales químicos de exceso, sólo influye a través de la presión, error que ha sido ya calculado con anterioridad.

Hecha esta salvedad, los potenciales químicos de exceso, μ^E , a temperatura constante, y desde el punto de vista de la teoría de errores, pueden considerarse como una función de las siguientes variables: presión total del sistema, p ; presión de los componentes puros, p_i^0 ; componentes de las fases líquida y de vapor, x e y ; coeficientes del virial, B_{ii} ; volúmenes molares de los componentes puros, v_i^0 y factor δ . Esto puede expresarse de la siguiente forma:

$$\mu^E = \mu^E(p, p_i^0, x, y, B_{ii}, v_i^0, \delta) \quad (4.70)$$

El error o variación en los potenciales químicos de exceso, $\Delta\mu^E$, debido a los errores en las variables de pendientes, tiene el mismo valor que la diferencial total de dicha función, esto se puede expresar abreviadamente:

$$\Delta\mu^E = \sum \psi_i(z) \Delta z \quad (4.71)$$

donde

$$\psi_i(z) = (\partial\mu^E/\partial z)_{j,K}$$

y z representa cualquiera de las variables de la función --- (4.70) y, por consiguiente, $\psi_i(z)$ la variación que experimenta el valor de μ^E al modificarse una de las variables permaneciendo constantes las restantes.

Diferenciando las ecuaciones (4.40) y (4.41) y ordenando convenientemente cada término:

$$\begin{aligned} \Delta\mu_1^E &= \{ (RT/p) - (v_1^\circ - B_{11}) + \delta_{12}(1-y_1)^2 \} \Delta p - \\ &\quad - \{ (RT/p_1^\circ) - v_1^\circ - B_{11} \} \Delta p_1^\circ - (RT/x_1) \Delta x_1 + \\ &\quad + \{ (RT/y_1) - 2p\delta_{12}(1-y_1) \} \Delta y_1 + (p_1^\circ - p) \Delta v_1^\circ - \\ &\quad - (p_1^\circ - p) \Delta B_{11} + p(1-y_1)^2 \Delta \delta_{12} \end{aligned} \quad (4.72)$$

análogamente

$$\begin{aligned} \Delta\mu_2^E &= \{ (RT/p) - (v_2^\circ - B_{22}) + \delta_{12}y_1^2 \} \Delta p - \\ &\quad - \{ (RT/p_2^\circ) - v_2^\circ - B_{22} \} \Delta p_2^\circ + (RT/1-x_1) \Delta x_1 - \\ &\quad - \{ (RT/1-y_1) - 2p\delta_{12}y_1 \} \Delta y_1 + (p_2^\circ - p) \Delta v_2^\circ - \\ &\quad - (p_2^\circ - p) \Delta B_{22} + py_1^2 \Delta \delta_{12} \end{aligned} \quad (4.73)$$

Cada coeficiente de Δp , $\Delta x_1 \dots$ será precisamente la $\Psi(z)$ correspondiente, es decir, $\Psi(p)$, $\Psi(x)$, \dots y estas funciones tendrán un valor numérico concreto.

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

En general para todos los casos, el error relativo de los potenciales químicos de exceso es inferior al 5%.

CAPITULO V

DATOS EXPERIMENTALES

En este Capítulo se dan los valores experimentales de todos los sistemas estudiados a temperatura constante, así como el cálculo de las funciones termodinámicas que han sido necesarias para el conocimiento de G^E , analizándose posteriormente su consistencia.

5.1.- RESULTADOS DE LOS SISTEMAS MEDIDOS

Todos los resultados se dan en una serie de tablas y gráficas, recopiladas por sistemas.

Para las mezclas de composición conocida, realizadas a la temperatura de 30,0°C se recogen los datos experimentales y calculados en las Tablas 5.1, 5.6, 5.11, 5.18, 5.23, 5.28, 5.33, 5.38, 5.43 y 5.48. En cada una de éstas queda reflejado en el recuadro superior, los valores de la fracción molar del componente-1 y componente 2, x_1 y x_2 , respectivamente, los índices de refracción, n , y de exceso, n^E , este último, deducido de la ecuación (4.14), así como la diferencia entre el índice de refracción experimental y el calculado, para el grado del ajuste elegido en cada sistema.

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

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

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

de todos ellos, hemos elegido para cada caso el que teniendo menor grado se aproxima más a nuestros datos experimentales. Con los coeficientes respectivos se calculan los índices de refracción y de exceso, para determinados valores de la fracción molar que se adjuntan en la misma tabla, con los valores de los coeficientes de los ajustes y sus correspondientes desviaciones standard, σ .

En las Figuras 5.1, 5.6, 5.11, 5.16, 5.21, 5.26, 5.31, 5.36, 5.41 y 5.46, se representan gráficamente nuestros datos experimentales en puntos 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 vapor.

En las Tablas 5.2, 5.7, 5.12, 5.19, 5.24, 5.29, 5.34, 5.39, 5.44 y 5.49, 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 .

Seguidamente en las Figuras 5.2, 5.7, 5.12, 5.17, 5.22, 5.27, 5.32, 5.37, 5.42, 5.47, representamos la fase de vapor frente a la líquida y en las 5.3, 5.8, 5.13, 5.18, 5.23, 5.28, 5.33, 5.38, 5.43 y 5.48 los valores de las presiones en función de la composición del componente-1, en fase líquida. En estas gráficas el trazo discontinuo refleja la idealidad.

A continuación, en las Tablas 5.3, 5.8, 5.13, 5.20, 5.25, 5.30, 5.35, 5.40, 5.45 y 5.50, se reseñan los valores de los potenciales químicos de exceso, μ_1^E y

μ_2^E , sus diferencias y la energía libre de Gibbs de exceso junto a sus fracciones molares y presiones correspondientes.

Los valores de G^E , se han ajustado a una ecuación 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, se detallan en -- las Tablas 5.4, 5.9, 5.14, 5.21, 5.26, 5.31, 5.36, 5.41, 5.46 y 5.51, indicando sus desviaciones standard , completándose con los valores de G^E , calculados del ajuste para los cinco primeros grados del polinomio. El grado del polinomio elegido se encuentra enmarcado en negro en las respectivas tablas.

El ajuste tomado para cada sistema, viene indicado por una línea de trazo continuo en las Figuras 5.4, 5.9, 5.14, 5.19, 5.24, 5.29, 5.34 , 5.39, 5.44 y 5.49, - siendo los valores experimentales los puntos blancos de la gráfica.

Las diferencias entre los valores de los potenciales químicos de exceso, que se han dado ya en tablas anteriores, se ajustan a un polinomio

$$(\mu_1^E - \mu_2^E) = \sum_{i=0}^3 B_i x_1^i \quad (5.4)$$

seleccionando de los tres grados de ajuste, el que nos da menor diferencia entre las áreas superior, A_1 , e inferior A_2 , que quedan comprendidas entre la curva de ajuste y - el eje de abcisas. Esta prueba de consistencia está representada en las Figuras 5.5, 5.10, 5.15, 5.20, 5.25, - 5.30, 5.35, 5.40, 5.45 y 5.50.

Finalmente, siguiendo el método de Barker³⁴, - hemos puesto a punto un programa de cálculo que nos permiti

te conocer además de G^E , Δy , Δp e ΔG^E , para distintos -- grados de ajuste, de los que siempre hemos elegido el de menor desviación standard en las Tablas 5.5, 5.10, 5.15, 5.16, 5.17, 5.22, 5.27, 5.32, 5.37, 5.42, 5.47 y 5.52.

En el sistema ciclohexano + benceno, además de nuestros valores experimentales aportamos los bibliográficos^{11,22,10}.

5.1.1.- *Resultados experimentales del sistema Ciclohexano(1)+
Acetona(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.1

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

Nº	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
1	0,0000	1,0000	1,35335		0,00006
2	0,0423	0,9577	1,35636	0,00016	0,00002
3	0,0867	0,9133	1,35949	0,00030	-0,00002
4	0,1321	0,8679	1,36270	0,00044	-0,00003
5	0,1598	0,8402	1,36464	0,00052	-0,00004
6	0,2219	0,7781	1,36900	0,00069	-0,00003
7	0,2651	0,7349	1,37201	0,00079	-0,00001
8	0,2760	0,7240	1,37277	0,00081	-0,00000
9	0,3422	0,6578	1,37733	0,00091	0,00002
10	0,3929	0,6071	1,38079	0,00095	0,00002
11	0,4440	0,5560	1,38425	0,00097	0,00003
12	0,4955	0,5045	1,38771	0,00096	0,00003
13	0,5503	0,4497	1,39137	0,00092	0,00003
14	0,6146	0,3854	1,39561	0,00083	0,00001
15	0,6848	0,3152	1,40022	0,00071	-0,00001
16	0,7502	0,2498	1,40450	0,00058	-0,00002
17	0,8063	0,1937	1,40815	0,00045	-0,00003
18	0,9100	0,0900	1,41489	0,00020	-0,00002
19	0,9551	0,0449	1,41783	0,00010	-0,00000
	0,9734	0,0266	1,41902	0,00005	0,00001
	1,0000	0,0000	1,42076		0,00003

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$A_0 = 1,35329$ $A_0 = 0,00382$

$A_1 = 0,07233$ $A_1 = -0,00088$

$A_2 = -0,00693$ $A_2 = -0,00100$

$A_3 = 0,00203$ A

$\sigma = 0,00003$ $\sigma = 0,00001$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,35329	
0,10	1,36046	0,00018
0,20	1,36750	0,00064
0,30	1,37442	0,00084
0,40	1,38125	0,00095
0,50	1,38798	0,00095
0,60	1,39464	0,00086
0,70	1,40123	0,00069
0,80	1,40776	0,00047
0,90	1,41426	0,00022
1,00	1,42073	

8

1.40

6

ρ_c

$$\gamma - 0.1 = \sum_{j=0}^2 A_j x_j$$

$$n = \sum_{i=0}^2 A_i x_i$$

1.38

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^2 A_i (x_1 - x_2)^i$$

$A_0 = 1,35329$

$A_0 = 0,00382$

$A_1 = 0,07233$

$A_1 = -0,00088$

$A_2 = -0,00693$

$A_2 = -0,00100$

1.36

2

0 0,2 0,4 0,6 0,8 1

0 0

1

0,6

0,6

0,6

0,2

0

x_1

x_1

CICLOHEXANO (1) + ACETONA (2)

30,0 °C

Figura 5.1

Tabla 5.2

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + ACETONA(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.0545	0.0964	864.68	83.35	781.32
0.1015	0.1504	886.31	133.31	753.00
0.1323	0.1780	895.21	159.39	735.82
0.1691	0.2019	901.13	181.96	719.16
0.2069	0.2235	904.31	202.08	702.24
0.2249	0.2325	904.54	210.34	694.20
0.2537	0.2444	904.99	221.15	683.85
0.2839	0.2565	904.06	231.88	672.17
0.3084	0.2644	902.19	238.58	663.61
0.3230	0.2724	900.73	245.36	655.36
0.3582	0.2788	898.13	250.38	647.74
0.3803	0.2889	895.73	258.82	636.91
0.4078	0.2946	892.17	262.84	629.33
0.4530	0.3048	885.55	269.92	615.64
0.4774	0.3103	882.53	273.88	608.64
0.4878	0.3146	879.99	276.82	603.18
0.5188	0.3210	874.65	280.74	593.91
0.5509	0.3289	867.77	285.39	582.38
0.6334	0.3496	846.36	295.93	550.43
0.6650	0.3596	835.72	300.55	535.17
0.7305	0.3834	806.65	309.31	497.35
0.7566	0.3945	792.45	312.62	479.84
0.7913	0.4131	768.10	317.30	450.80
0.8454	0.4550	716.71	326.13	390.58
0.9499	0.6619	527.50	349.17	178.33

CICLOHEXANO (1) + ACETONA (2)

50,0 °C

0,2

0,4

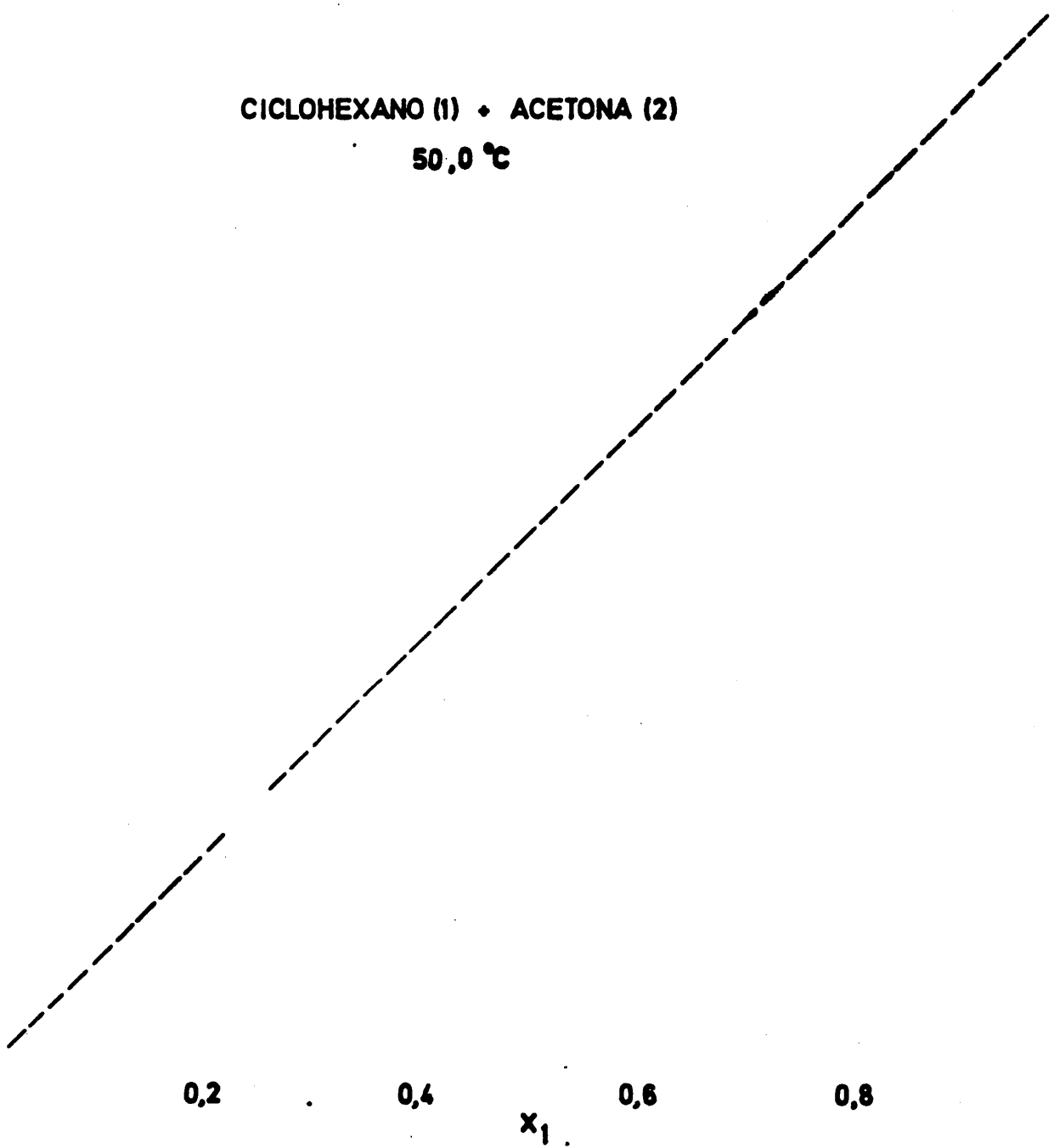
x_1

0,6

0,8

1

Figura 5.2



CICLOHEXANO (1) + ACETONA (2)
50,0 °C

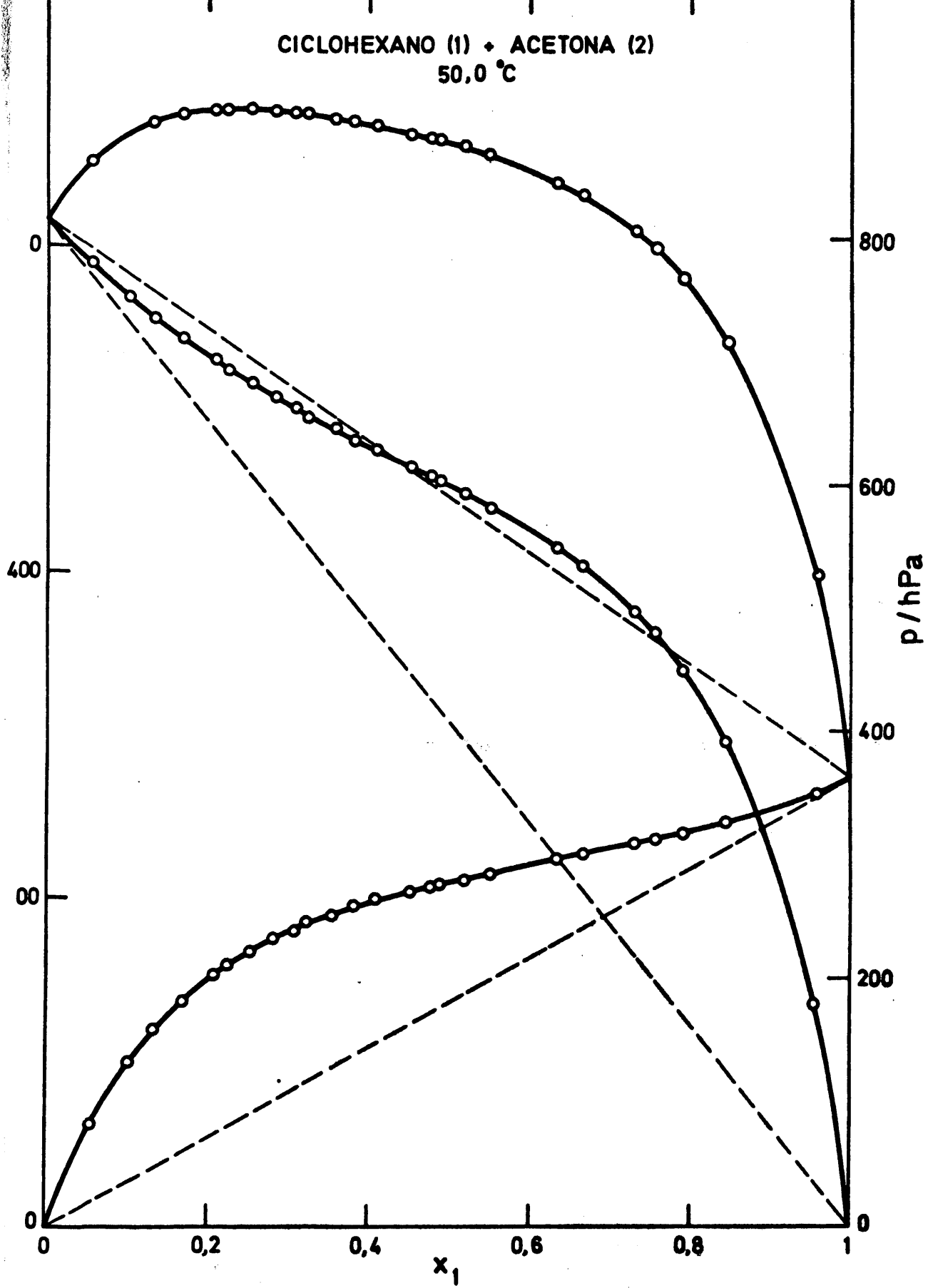


Figura 5.3

Tabla 5.3

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + ACETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 112.222 B11 = -1351.2
 V2 = 76.848 B22 = -1600.6
 B12 = -1472.4

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	G^E
0.0000		818.35				
0.0545	0.0964	864.68	3793.91	18.41	3775.51	224.17
0.1015	0.1504	886.31	3381.42	52.62	3328.80	390.49
0.1323	0.1780	895.21	3147.60	82.94	3064.66	488.39
0.1691	0.2019	901.13	2843.58	136.81	2706.77	594.52
0.2069	0.2235	904.31	2583.64	197.13	2386.51	690.90
0.2249	0.2325	904.54	2466.23	228.13	2238.10	731.48
0.2537	0.2444	904.99	2277.89	289.14	1988.75	793.68
0.2839	0.2565	904.06	2102.91	354.13	1748.78	850.61
0.3084	0.2644	902.19	1956.74	413.72	1543.02	889.59
0.3230	0.2724	900.73	1908.40	437.54	1470.85	912.63
0.3582	0.2788	898.13	1685.51	549.92	1135.59	956.69
0.3803	0.2889	895.73	1613.43	599.39	1014.04	985.03
0.4078	0.2946	892.17	1468.17	689.61	778.56	1007.11
0.4530	0.3048	885.55	1258.20	844.90	413.30	1032.12
0.4774	0.3103	882.53	1156.54	937.46	219.08	1042.05
0.4878	0.3146	879.99	1128.26	967.36	160.90	1045.85
0.5188	0.3210	874.65	1001.25	1094.41	-93.16	1046.08
0.5509	0.3289	867.77	885.07	1228.38	-343.31	1039.25
0.6334	0.3496	846.36	610.14	1625.97	-1015.83	982.54
0.6650	0.3596	835.72	522.68	1794.31	-1271.63	948.67
0.7305	0.3834	806.65	351.61	2186.82	-1835.21	846.20
0.7566	0.3945	792.45	288.33	2366.35	-2078.02	794.12
0.7913	0.4131	768.10	211.30	2615.95	-2404.64	713.15
0.8454	0.4550	716.71	114.65	3045.67	-2931.02	567.79
0.9499	0.6619	527.50	12.60	3998.53	-3985.92	212.30
1.0000		362.58				

Tabla 5.4

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + ACETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	4244.31	4179.70	4182.33	4187.25	4187.67
A ₁	72.89	88.82	133.20	132.42	141.20
A ₂		266.50	260.63	201.84	199.63
A ₃			-91.78	-92.21	-140.65
A ₄				80.27	81.32
A ₅					49.92
σ	9.76	2.22	1.33	1.34	1.33

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

x1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	198.49	204.99	206.17	206.69	206.56
0.10	376.74	385.13	386.06	386.15	386.23
0.15	534.64	541.63	541.65	541.16	541.37
0.20	672.09	675.57	674.57	673.72	673.89
0.25	788.97	787.86	786.07	785.26	785.26
0.30	885.18	879.23	877.09	876.65	876.48
0.35	960.61	950.27	948.29	948.41	948.13
0.40	1015.14	1001.42	1000.04	1000.73	1000.48
0.45	1048.66	1032.94	1032.50	1033.59	1033.48
0.50	1061.08	1044.92	1045.58	1046.81	1046.92
0.55	1052.27	1037.33	1039.04	1040.10	1040.40
0.60	1022.13	1009.95	1012.48	1013.08	1013.50
0.65	970.56	962.40	965.34	965.35	965.73
0.70	897.43	894.15	897.00	896.42	896.63
0.75	802.64	804.51	806.74	805.76	805.73
0.80	686.09	692.63	693.80	692.77	692.53
0.85	547.66	557.49	557.40	556.73	556.41
0.90	387.24	397.92	396.78	396.72	396.54
0.95	204.72	212.59	211.20	211.63	211.70

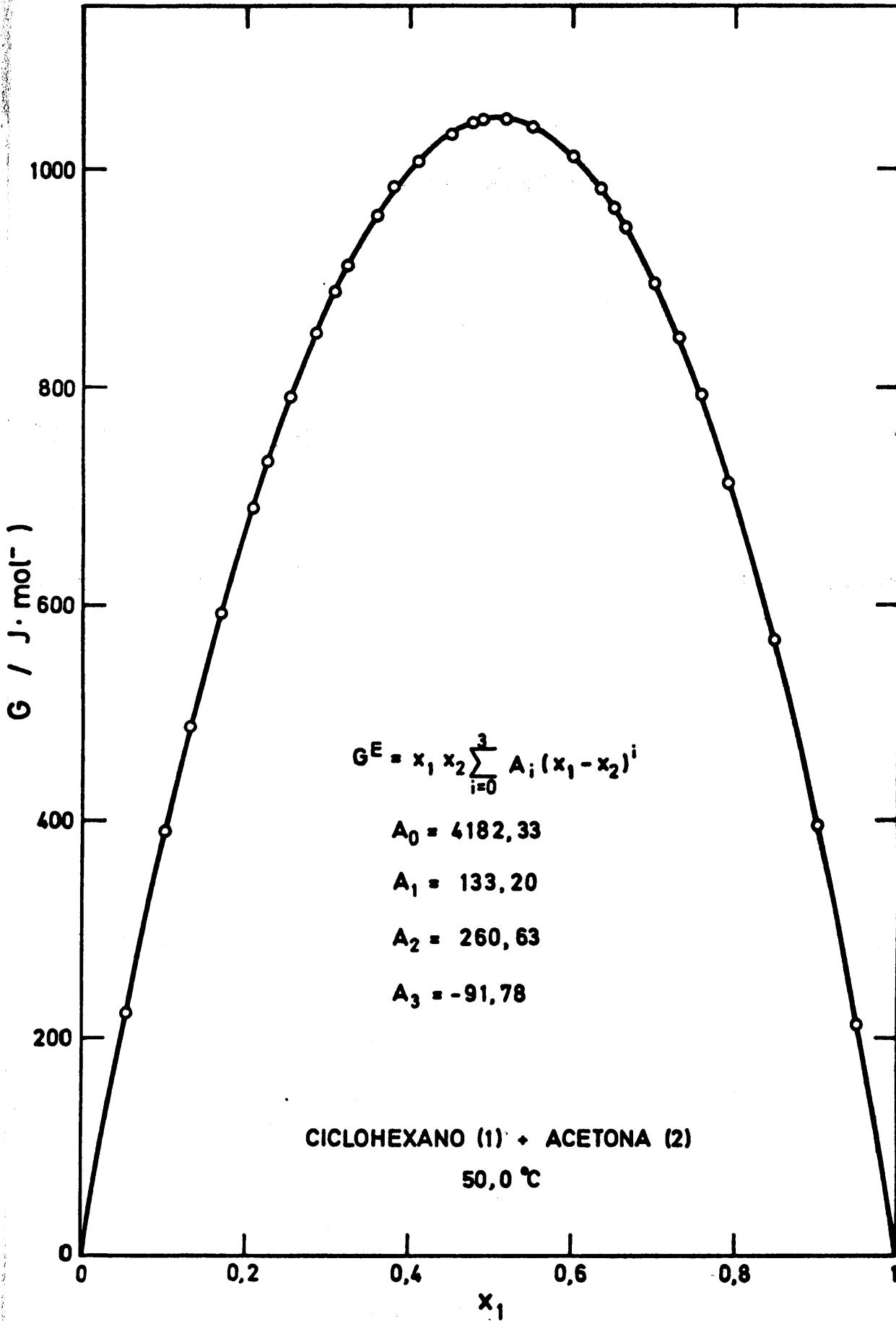


Figura 5.4

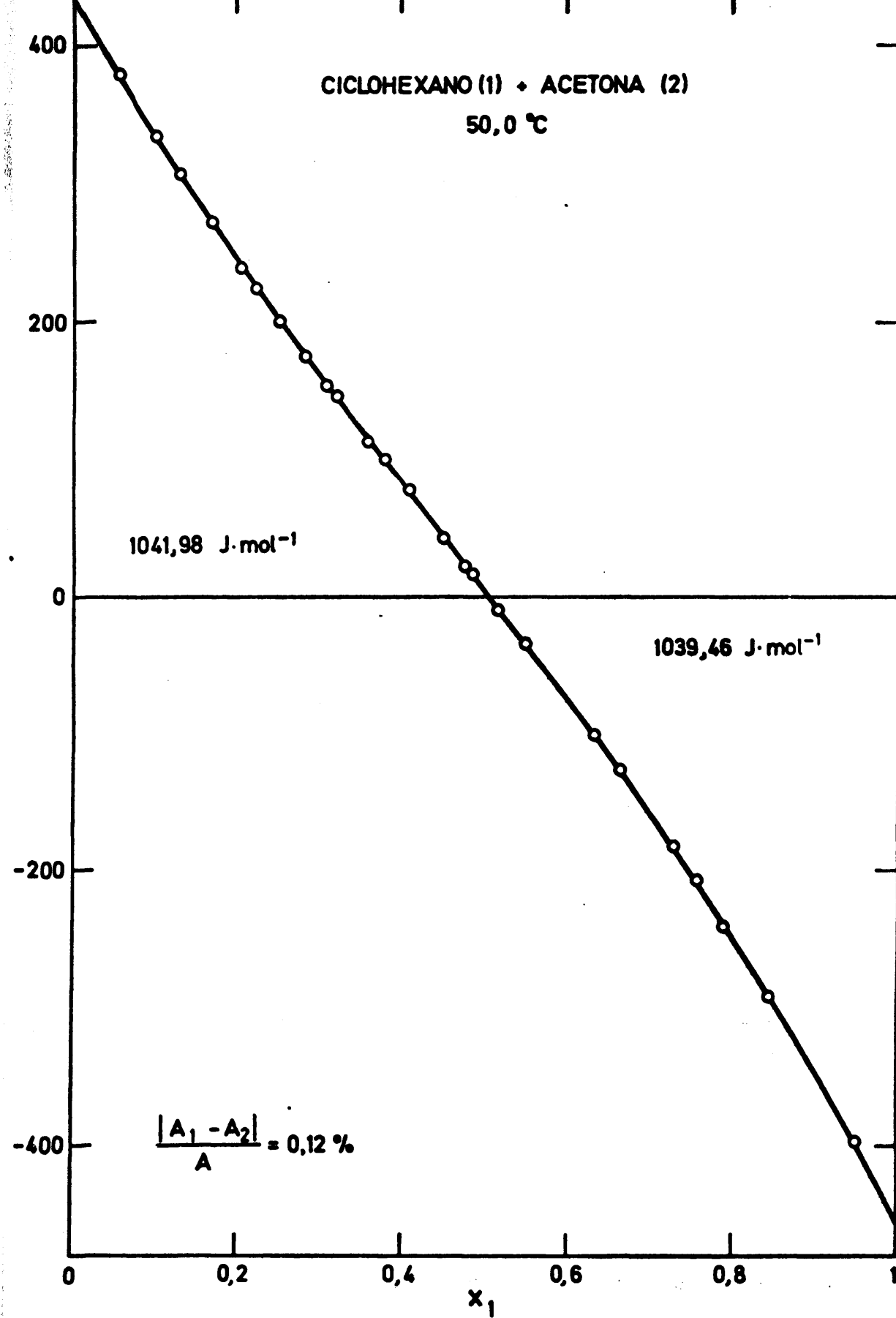


Figura 5.5

Tabla 5.5

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 4184.78
 A2 = 120.56
 A3 = 263.44
 A4 = -30.78

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.0545	-0.0006	0.43	4.1303	1.0057	2.17	222.00
0.1015	-0.0005	0.14	3.5318	1.0190	0.93	389.56
0.1323	0.0006	0.31	3.2150	1.0318	0.41	487.98
0.1691	-0.0010	-0.09	2.8966	1.0510	0.29	594.24
0.2069	-0.0006	-0.07	2.6238	1.0754	-0.06	690.96
0.2249	-0.0004	-0.43	2.5097	1.0886	-1.25	732.72
0.2537	-0.0011	-0.02	2.3451	1.1121	-0.20	793.89
0.2839	-0.0006	0.06	2.1929	1.1398	-0.07	850.68
0.3084	-0.0013	-0.33	2.0826	1.1649	-1.75	891.33
0.3230	0.0019	-0.67	2.0218	1.1809	-0.65	913.27
0.3582	-0.0023	-0.03	1.8885	1.2232	-2.53	959.22
0.3803	0.0016	0.02	1.8133	1.2527	1.93	983.09
0.4078	-0.0000	-0.10	1.7276	1.2927	-0.35	1007.46
0.4530	-0.0011	-0.17	1.6035	1.3677	-2.60	1034.72
0.4774	-0.0014	0.73	1.5439	1.4135	-0.78	1042.83
0.4878	0.0004	0.03	1.5199	1.4343	0.98	1044.88
0.5188	-0.0005	0.41	1.4531	1.5012	0.14	1045.94
0.5509	-0.0001	0.17	1.3905	1.5791	0.20	1039.05
0.6334	-0.0003	0.10	1.2561	1.8305	-0.87	983.41
0.6650	0.0004	-0.03	1.2134	1.9515	1.40	947.27
0.7305	0.0008	-0.61	1.1384	2.2615	0.97	845.23
0.7566	-0.0000	0.04	1.1133	2.4128	0.06	794.06
0.7913	-0.0007	-0.08	1.0838	2.6449	-3.30	716.45
0.8454	-0.0017	0.49	1.0467	3.0956	-5.15	572.93
0.9499	-0.0000	-0.18	1.0051	4.4309	-1.10	213.40
σ	0.0010	0.32			1.69	

5.1.2.- *Resultados experimentales del sistema Metil-etil-cetona(1) + Ciclohexano(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.6

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0°C DEL SISTEMA
METIL-ETIL-CETONA(1) + CICLOHEXANO(2)

N°	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
	0,0000	1,0000	1,42076		0,00004
1	0,0542	0,9458	1,41762	-0,00059	-0,00001
2	0,1193	0,8807	1,41404	-0,00111	-0,00002
3	0,1825	0,8175	1,41071	-0,00148	-0,00002
4	0,2449	0,7551	1,40753	-0,00172	-0,00002
5	0,2930	0,7070	1,40516	-0,00183	0,00001
6	0,3516	0,6484	1,40230	-0,00194	0,00001
7	0,4135	0,5865	1,39933	-0,00200	0,00001
8	0,4575	0,5425	1,39726	-0,00201	0,00001
9	0,5127	0,4873	1,39469	-0,00198	0,00001
10	0,5437	0,4563	1,39326	-0,00196	0,00001
11	0,6127	0,3873	1,39011	-0,00187	0,00000
12	0,6494	0,3506	1,38847	-0,00178	0,00001
13	0,7080	0,2920	1,38587	-0,00163	0,00001
14	0,7483	0,2517	1,38409	-0,00151	-0,00001
15	0,7922	0,2078	1,38220	-0,00134	-0,00000
16	0,8402	0,1598	1,38016	-0,00113	-0,00001
17	0,8815	0,1185	1,37845	-0,00090	-0,00000
18	0,9197	0,0803	1,37689	-0,00066	-0,00001
19	0,9610	0,0390	1,37523	-0,00038	-0,00002
	1,0000	0,0000	1,37378		0,00004

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$A_0 = 1,42072$ $A_0 = -0,00788$

$A_1 = -0,05812$ $A_1 = 0,00144$

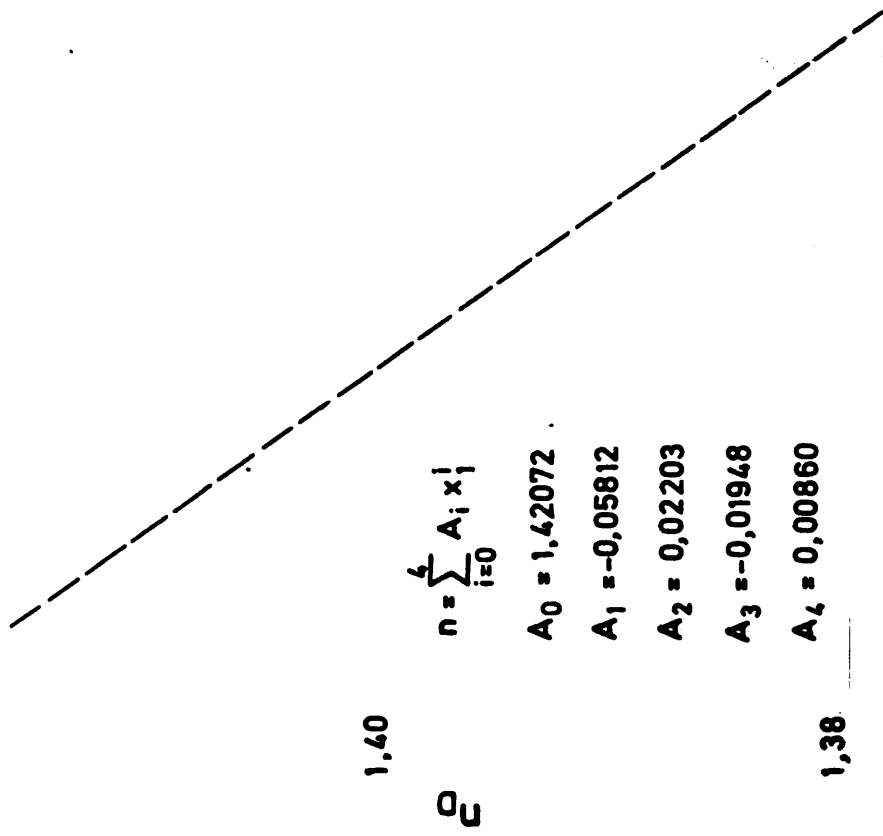
$A_2 = 0,02203$ $A_2 = -0,00325$

$A_3 = -0,01948$ $A_3 = -0,00046$

$A_4 = 0,00860$

$\sigma = 0,00002$ $\sigma = 0,00002$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,42072	
0,10	1,41510	-0,00098
0,20	1,40983	-0,00157
0,30	1,40481	-0,00188
0,40	1,39997	-0,00199
0,50	1,39527	-0,00197
0,60	1,39068	-0,00185
0,70	1,38621	-0,00165
0,80	1,38187	-0,00132
0,90	1,37769	-0,00081
1,00	1,37374	



$$P = \sum_{i=0}^4 A_i x_1^i$$

- $A_0 = 1,42072$
- $A_1 = -0,05812$
- $A_2 = 0,02203$
- $A_3 = -0,01948$
- $A_4 = 0,00860$

$$P = \sum_{i=0}^3 A_i (x_1 - x_2)^i$$

- $A_0 = -0,00788$
- $A_1 = 0,00144$
- $A_2 = -0,00325$
- $A_3 = -0,00046$



METIL-ETIL-CETONA (1) + CICLOHEXANO (2)

30,0 °C

Figura 5.6

Tabla 5.7

SISTEMA

METIL-ETIL-CETONA(1) + CICLOHEXANO(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.0394	0.1352	403.59	54.56	349.03
0.0924	0.2303	436.58	100.53	336.04
0.1327	0.2786	452.94	126.17	326.77
0.1690	0.3110	463.73	144.22	319.51
0.2191	0.3471	474.32	164.64	309.68
0.2717	0.3785	482.29	182.53	299.77
0.3155	0.4002	486.33	194.63	291.70
0.3370	0.4126	488.24	201.46	286.78
0.3666	0.4249	490.01	208.19	281.83
0.3960	0.4382	491.37	215.31	276.06
0.4198	0.4488	492.05	220.84	271.21
0.4392	0.4567	492.28	224.83	267.45
0.4663	0.4682	492.57	230.63	261.94
0.5006	0.4837	492.28	238.09	254.19
0.5327	0.4983	491.53	244.92	246.62
0.5781	0.5203	489.55	254.72	234.83
0.6054	0.5312	488.43	259.43	229.00
0.6365	0.5481	485.56	266.14	219.42
0.6638	0.5654	483.16	273.17	209.99
0.6892	0.5796	479.89	278.17	201.73
0.7019	0.5869	477.92	280.49	197.43
0.7269	0.6032	473.85	285.84	188.02
0.7531	0.6207	469.33	291.32	178.02
0.7718	0.6374	464.99	296.37	168.62
0.8007	0.6617	457.94	303.03	154.90
0.8419	0.7035	445.46	313.37	132.09
0.8717	0.7393	434.80	321.46	113.35
0.8982	0.7772	423.03	328.77	94.26
0.9321	0.8333	406.22	338.50	67.71
0.9607	0.8916	389.34	347.14	42.20

METIL-ETIL-CETONA (1) + CICLOHEXANO (2)

50,0 °C

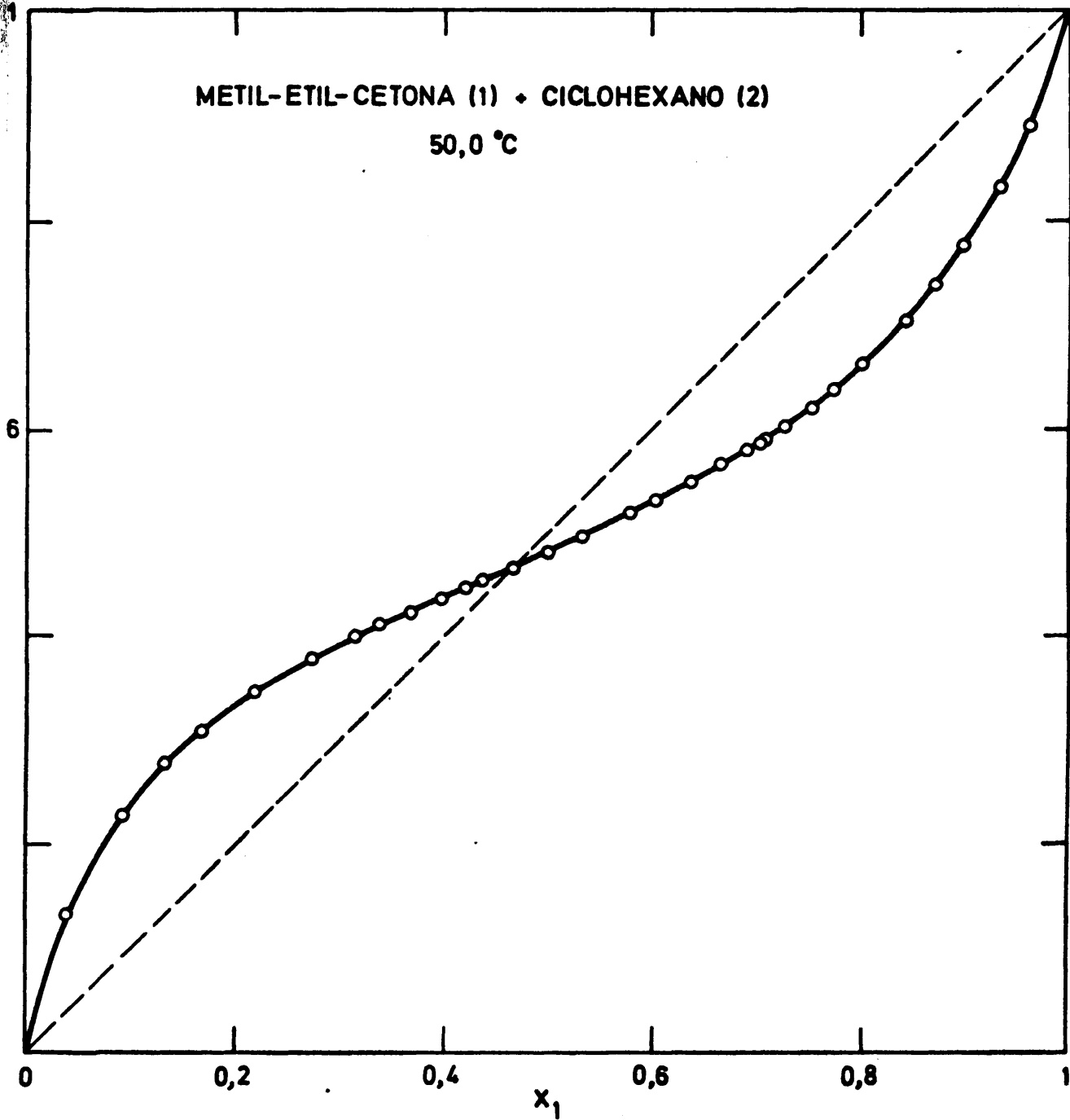


Figura 5.7

METIL-ETIL-CETONA (1) + CICLOHEXANO (2)
50,0 °C

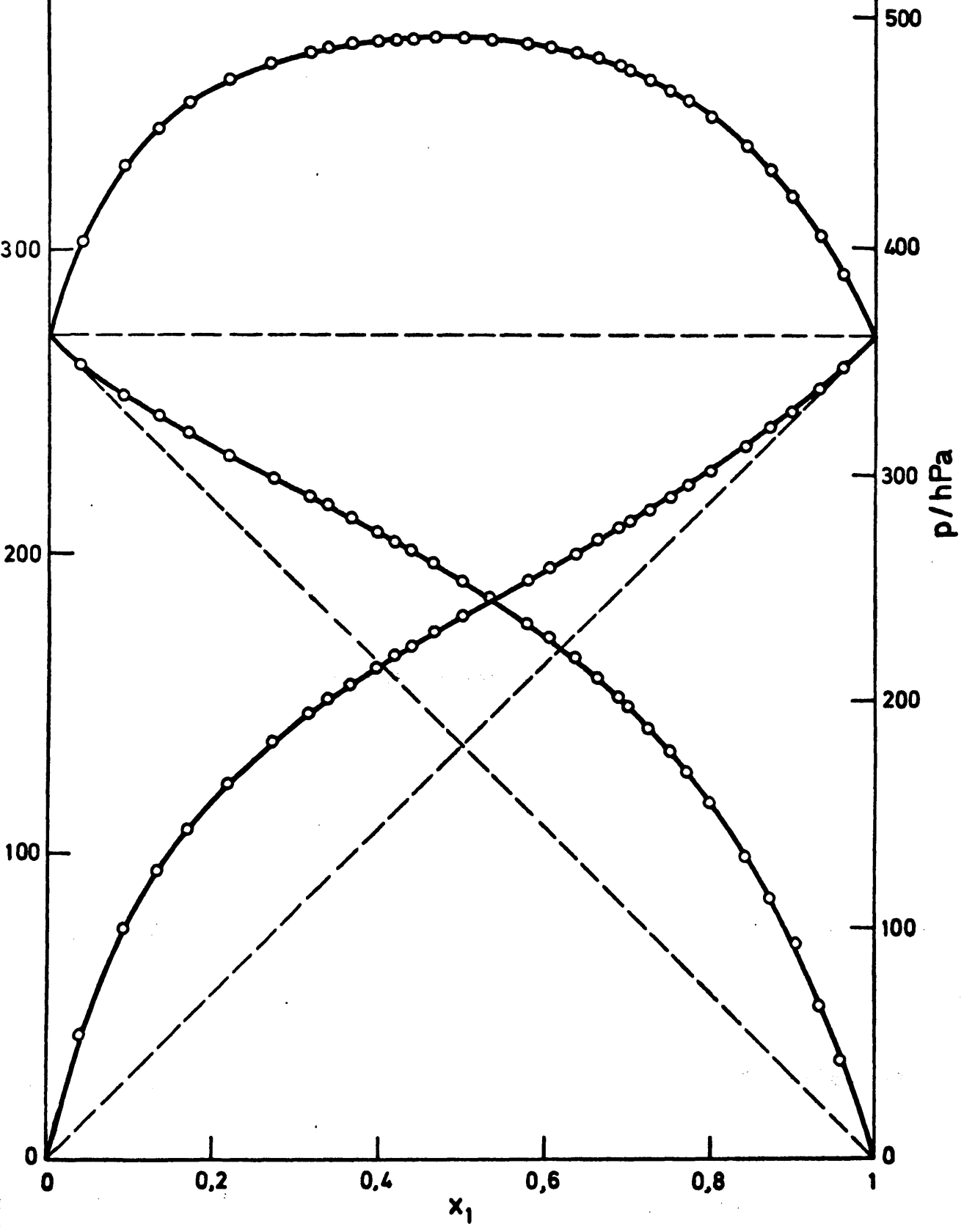


Figura 5.8

Tabla 5.8

SISTEMA

METIL-ETIL-CETONA(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 93.150 B11 = -1843.0
 V2 = 112.222 B22 = -1351.2
 B12 = -1584.4

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

X ₁	Y ₁	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	GE
0.0000		362.58				
0.0394	0.1352	403.59	3606.94	-0.36	3607.30	141.77
0.0924	0.2303	436.58	2952.54	45.40	2907.14	314.02
0.1327	0.2786	452.94	2587.22	89.77	2497.45	421.19
0.1690	0.3110	463.73	2294.34	142.92	2151.42	506.51
0.2191	0.3471	474.32	1950.42	224.52	1725.91	602.66
0.2717	0.3785	482.29	1648.23	323.09	1325.15	683.13
0.3155	0.4002	486.33	1418.08	416.07	1002.00	732.21
0.3370	0.4126	488.24	1333.08	455.93	877.14	751.53
0.3666	0.4249	490.01	1195.20	531.27	663.93	774.67
0.3960	0.4382	491.37	1077.93	603.36	474.57	791.29
0.4198	0.4488	492.05	988.92	663.81	325.10	800.29
0.4392	0.4567	492.28	915.61	717.61	198.00	804.57
0.4663	0.4682	492.57	823.10	794.76	28.33	807.98
0.5006	0.4837	492.28	718.35	892.21	-173.86	805.18
0.5327	0.4983	491.53	627.32	989.68	-362.36	796.65
0.5781	0.5203	489.55	513.14	1133.21	-620.07	774.75
0.6054	0.5312	488.43	438.93	1245.20	-806.27	757.08
0.6365	0.5481	485.56	373.21	1351.74	-978.52	728.91
0.6638	0.5654	483.16	331.01	1443.67	-1112.67	705.09
0.6892	0.5796	479.89	279.16	1547.74	-1268.58	673.44
0.7019	0.5869	477.92	253.04	1601.99	-1348.95	655.16
0.7269	0.6032	473.85	210.43	1706.81	-1496.38	619.09
0.7531	0.6207	469.33	167.24	1831.51	-1664.27	578.15
0.7718	0.6374	464.99	148.50	1897.80	-1749.30	547.69
0.8007	0.6617	457.94	110.54	2035.23	-1924.68	494.13
0.8419	0.7035	445.46	68.47	2230.71	-2162.24	410.32
0.8717	0.7393	434.80	45.38	2382.69	-2337.31	345.26
0.8982	0.7772	423.03	27.76	2510.23	-2482.47	280.47
0.9321	0.8333	406.22	9.76	2712.48	-2702.72	193.27
0.9607	0.8916	389.34	-0.53	2913.82	-2914.35	114.01
1.0000		360.66				

Tabla 5.9

SISTEMA

METIL-ETIL-CETONA(1) + CICLOHEXANO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	3295.61	3234.37	3233.13	3218.88	3219.02
A ₁	-373.24	-384.79	-340.97	-349.99	-313.01
A ₂		223.22	226.24	392.00	393.13
A ₃			-82.78	-69.07	-271.74
A ₄				-214.86	-216.21
A ₅					205.79
σ	10.51	3.00	1.98	1.46	1.19

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	172.50	178.67	179.72	178.64	178.31
0.10	323.48	331.65	332.38	332.74	333.37
0.15	453.50	460.67	460.41	462.58	463.78
0.20	563.13	567.30	565.93	569.13	570.08
0.25	652.92	652.98	650.72	653.83	653.97
0.30	723.43	719.04	716.31	718.31	717.54
0.35	775.22	766.65	763.95	764.24	762.90
0.40	808.86	796.66	794.65	793.14	791.79
0.45	824.90	810.58	809.22	806.32	805.49
0.50	823.90	808.59	808.28	804.72	804.75
0.55	806.43	791.53	792.30	788.96	789.86
0.60	773.03	759.92	761.60	759.28	760.72
0.65	724.28	714.13	716.39	715.61	717.06
0.70	660.73	654.39	656.80	657.65	658.54
0.75	582.94	580.83	582.91	584.97	584.95
0.80	491.47	493.42	494.74	497.16	496.32
0.85	386.88	391.99	392.31	394.06	392.96
0.90	269.73	276.25	275.65	275.98	275.40
0.95	140.59	145.77	144.84	143.93	144.27

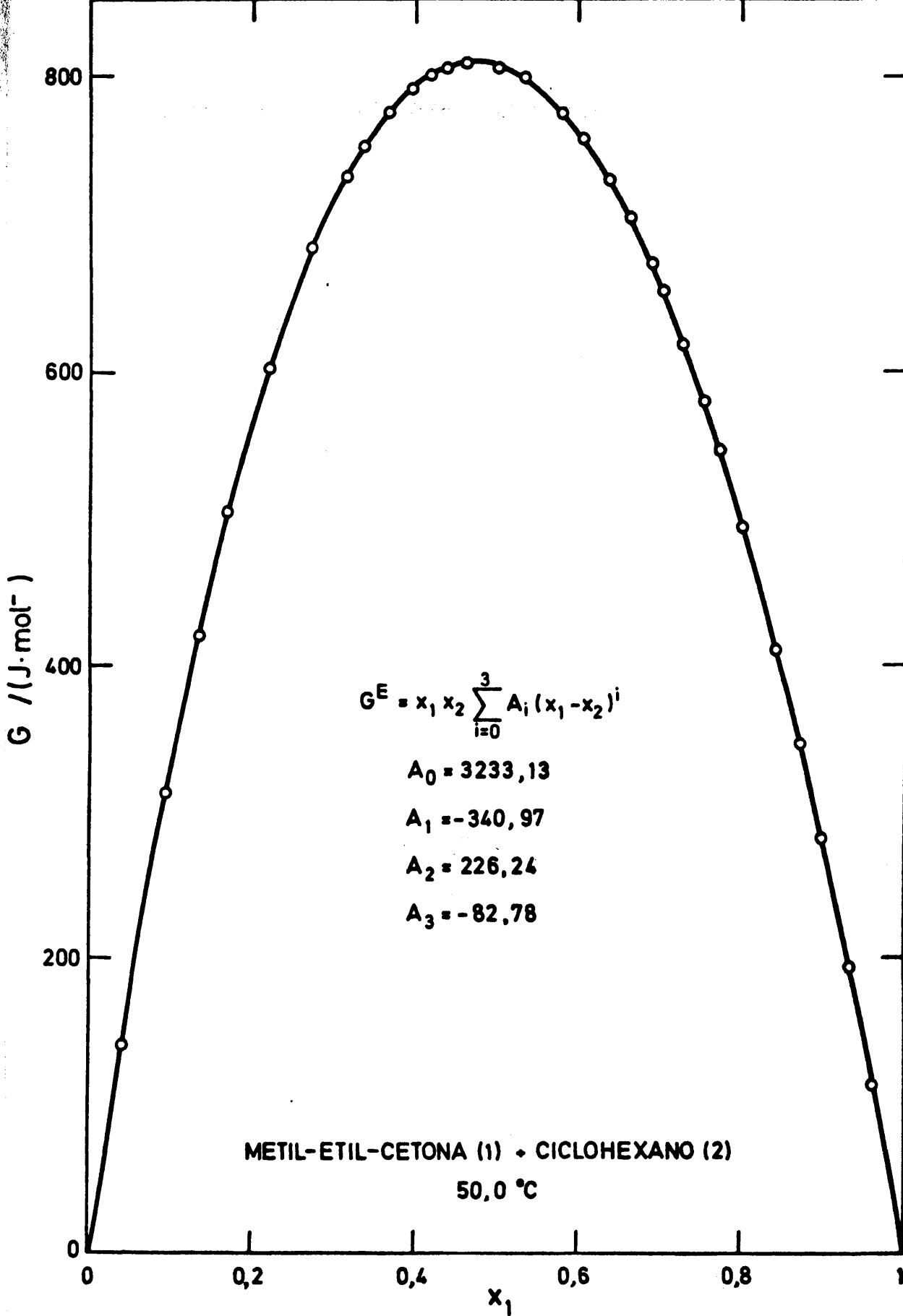


Figura 5.9

METIL-ETIL-CETONA (1) + CICLOHEXANO (2)

50,0 °C

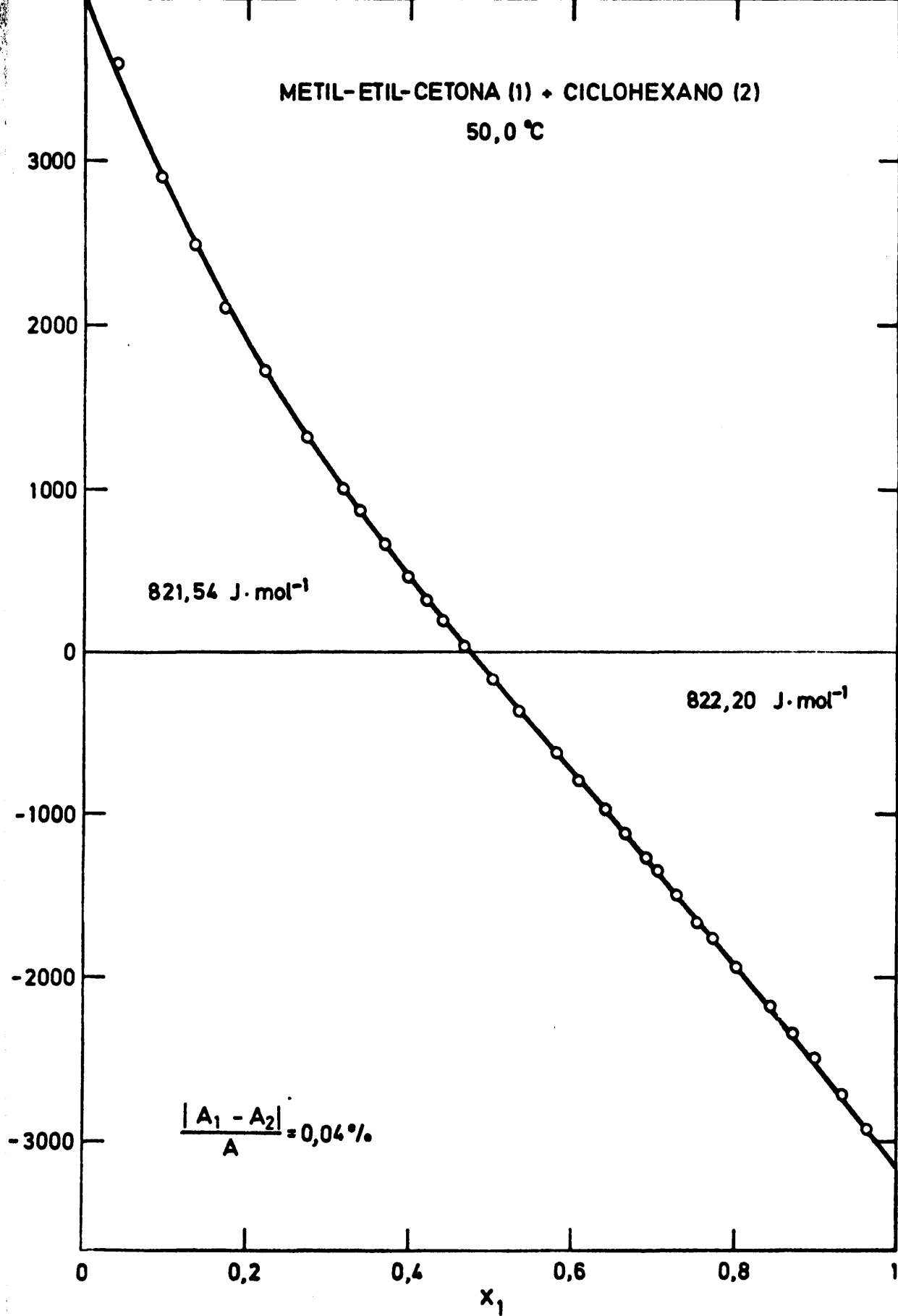


Figura 5.10

Tabla 5.10

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

PCLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 3228.24
 A2 = -320.00
 A3 = 312.91
 A4 = -166.35

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.0394	0.0042	0.39	3.7072	1.0037	-6.54	148.31
0.0924	0.0010	-0.25	2.9904	1.0189	-3.58	317.60
0.1327	0.0017	-0.20	2.6052	1.0368	-4.43	425.62
0.1690	0.0015	0.01	2.3376	1.0569	-2.64	509.16
0.2191	0.0019	0.10	2.0549	1.0902	-2.38	605.04
0.2717	0.0025	0.42	1.8333	1.1313	-0.63	683.76
0.3155	0.0014	-0.03	1.6895	1.1703	-1.47	733.68
0.3370	0.0032	0.16	1.6291	1.1911	-1.78	753.31
0.3666	0.0014	0.04	1.5549	1.2216	-0.67	775.34
0.3960	0.0011	0.02	1.4899	1.2542	-0.37	791.66
0.4198	0.0008	-0.07	1.4426	1.2823	-0.63	800.93
0.4392	-0.0001	-0.25	1.4071	1.3066	-1.35	805.92
0.4663	-0.0009	-0.21	1.3616	1.3426	-1.15	809.13
0.5006	-0.0010	-0.30	1.3100	1.3921	-1.78	806.96
0.5327	-0.0012	-0.30	1.2668	1.4429	-2.07	798.72
0.5781	-0.0008	-0.30	1.2130	1.5233	-2.13	776.88
0.6054	-0.0034	0.31	1.1843	1.5770	-0.95	758.03
0.6365	-0.0027	0.03	1.1547	1.6439	-2.40	731.31
0.6638	-0.0005	0.42	1.1311	1.7082	1.85	703.24
0.6892	-0.0012	0.29	1.1111	1.7731	0.21	673.23
0.7019	-0.0017	0.10	1.1018	1.8075	-1.65	656.81
0.7269	-0.0018	-0.03	1.0848	1.8793	-2.65	621.74
0.7531	-0.0030	0.27	1.0687	1.9609	-2.89	581.04
0.7718	-0.0007	-0.12	1.0583	2.0232	-1.82	549.51
0.8007	-0.0011	-0.14	1.0440	2.1269	-2.60	496.74
0.8419	-0.0006	-0.27	1.0273	2.2911	-2.64	412.96
0.8717	-0.0005	0.02	1.0177	2.4227	-0.87	346.13
0.8982	0.0001	-0.33	1.0110	2.5491	-1.87	282.34
0.9321	-0.0012	0.12	1.0048	2.7241	-1.54	194.81
0.9607	-0.0026	0.46	1.0016	2.8831	-1.86	115.87
σ	0.0018	0.24			2.35	

5.1.3.- *Resultados experimentales del sistema Ciclohexano(1)+
Benceno(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.11

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

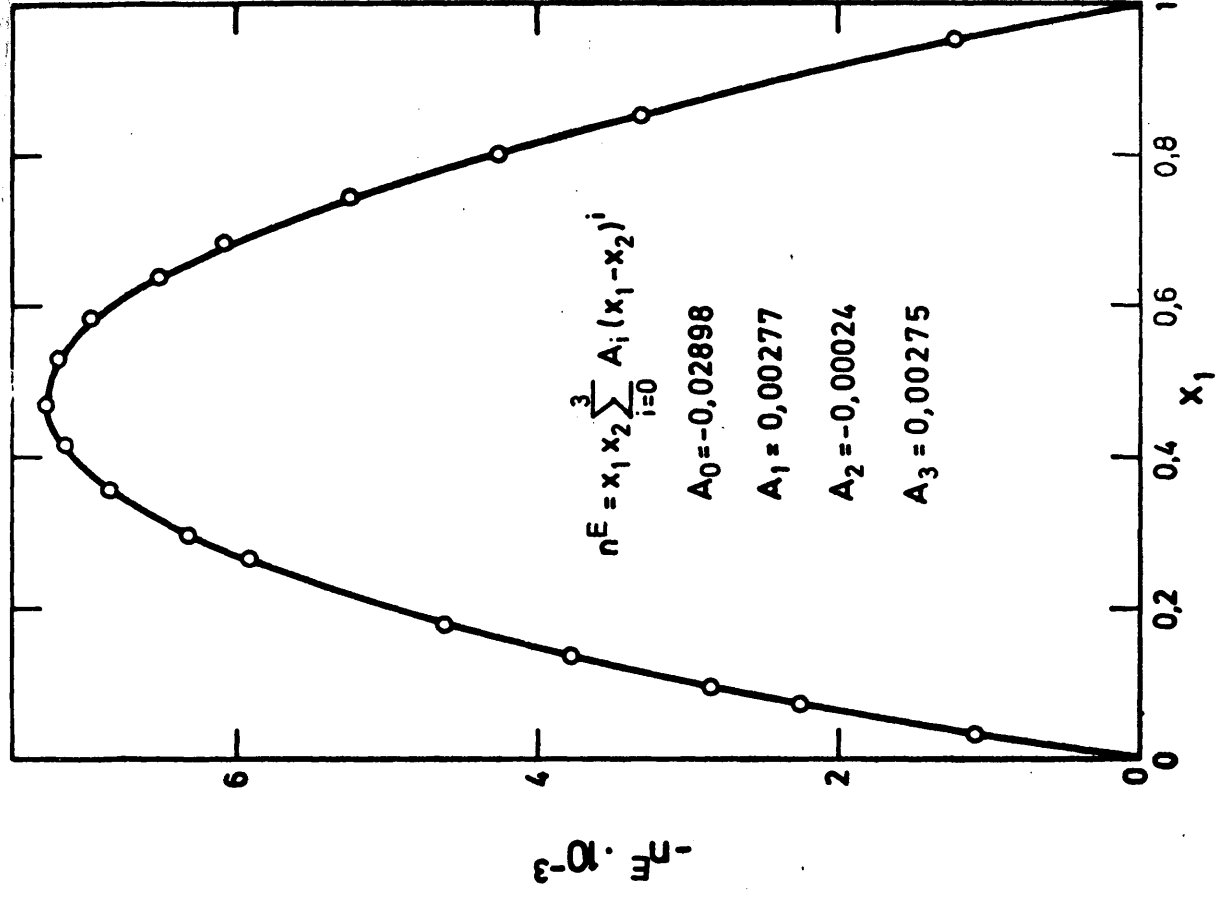
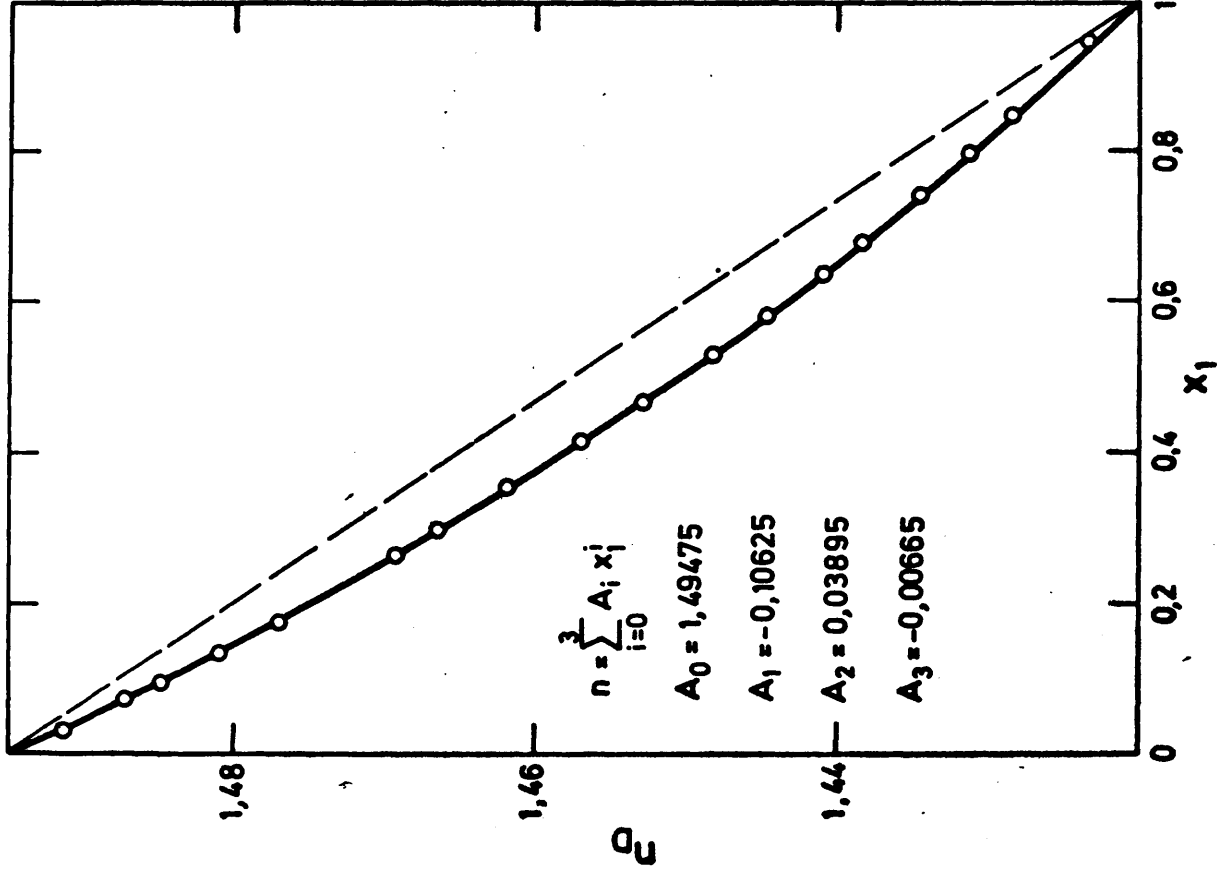
N°	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
	0,0000	1,0000	1,49481		0,00006
1	0,0327	0,9673	1,49131	-0,00108	-0,00000
2	0,0733	0,9267	1,48712	-0,00226	-0,00004
3	0,0962	0,9038	1,48484	-0,00285	-0,00004
4	0,1363	0,8637	1,48094	-0,00378	-0,00003
5	0,1774	0,8226	1,47705	-0,00462	-0,00004
6	0,2651	0,7349	1,46926	-0,00592	0,00007
7	0,2980	0,7020	1,46641	-0,00633	0,00004
8	0,3534	0,6466	1,46180	-0,00684	0,00003
9	0,4130	0,5870	1,45708	-0,00715	0,00004
10	0,4668	0,5332	1,45297	-0,00727	0,00001
11	0,5310	0,4690	1,44829	-0,00720	-0,00002
12	0,5821	0,4179	1,44474	-0,00697	-0,00004
13	0,6388	0,3612	1,44099	-0,00652	-0,00004
14	0,6802	0,3198	1,43836	-0,00608	-0,00004
15	0,7425	0,2575	1,43459	-0,00524	-0,00002
16	0,7991	0,2009	1,43138	-0,00426	0,00006
17	0,8506	0,1494	1,42852	-0,00330	0,00006
18	0,9482	0,0518	1,42337	-0,00122	0,00002
	1,0000	0,0000	1,42076		-0,00004

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1,49475 & A_0 &= -0,02898 \\
 A_1 &= -0,10625 & A_1 &= 0,00277 \\
 A_2 &= 0,03895 & A_2 &= -0,00024 \\
 A_3 &= -0,00665 & A_3 &= 0,00275 \\
 \sigma &= 0,00004 & \sigma &= 0,00002
 \end{aligned}$$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,49475	
0,10	1,48450	-0,00295
0,20	1,47500	-0,00501
0,30	1,46620	-0,00636
0,40	1,45805	-0,00709
0,50	1,45053	-0,00724
0,60	1,44358	-0,00682
0,70	1,43718	-0,00582
0,80	1,43127	-0,00429
0,90	1,42582	-0,00230
1,00	1,42080	



CICLOHEXANO(1) + BENCENO (2)
30,0 °C

Figura 5.11

Tabla 5.12

SISTEMA

CICLOHEXANO(1) + BENCENO(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 70.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.0439	0.0600	748.55	44.94	703.61
0.0664	0.0890	754.06	67.09	686.97
0.1057	0.1343	763.87	102.56	661.31
0.1517	0.1847	774.34	143.03	631.30
0.1779	0.2126	779.31	165.65	613.66
0.2040	0.2392	783.35	187.39	595.96
0.2479	0.2795	788.81	220.48	568.34
0.3048	0.3314	794.49	263.33	531.16
0.3641	0.3826	797.99	305.28	492.71
0.3826	0.3966	798.99	316.90	482.09
0.4278	0.4356	800.16	348.53	451.63
0.4808	0.4790	800.49	383.46	417.04
0.5218	0.5118	799.91	409.42	390.49
0.5405	0.5283	799.27	422.24	377.03
0.5626	0.5464	798.27	436.16	362.11
0.6123	0.5886	795.44	468.18	327.26
0.6514	0.6226	792.36	493.35	299.02
0.6757	0.6443	790.11	509.10	281.01
0.7405	0.7044	782.71	551.33	231.38
0.8100	0.7725	771.67	596.10	175.57
0.8552	0.8201	763.44	626.13	137.32
0.9182	0.8921	749.00	668.20	80.81
0.9504	0.9319	740.41	689.98	50.43

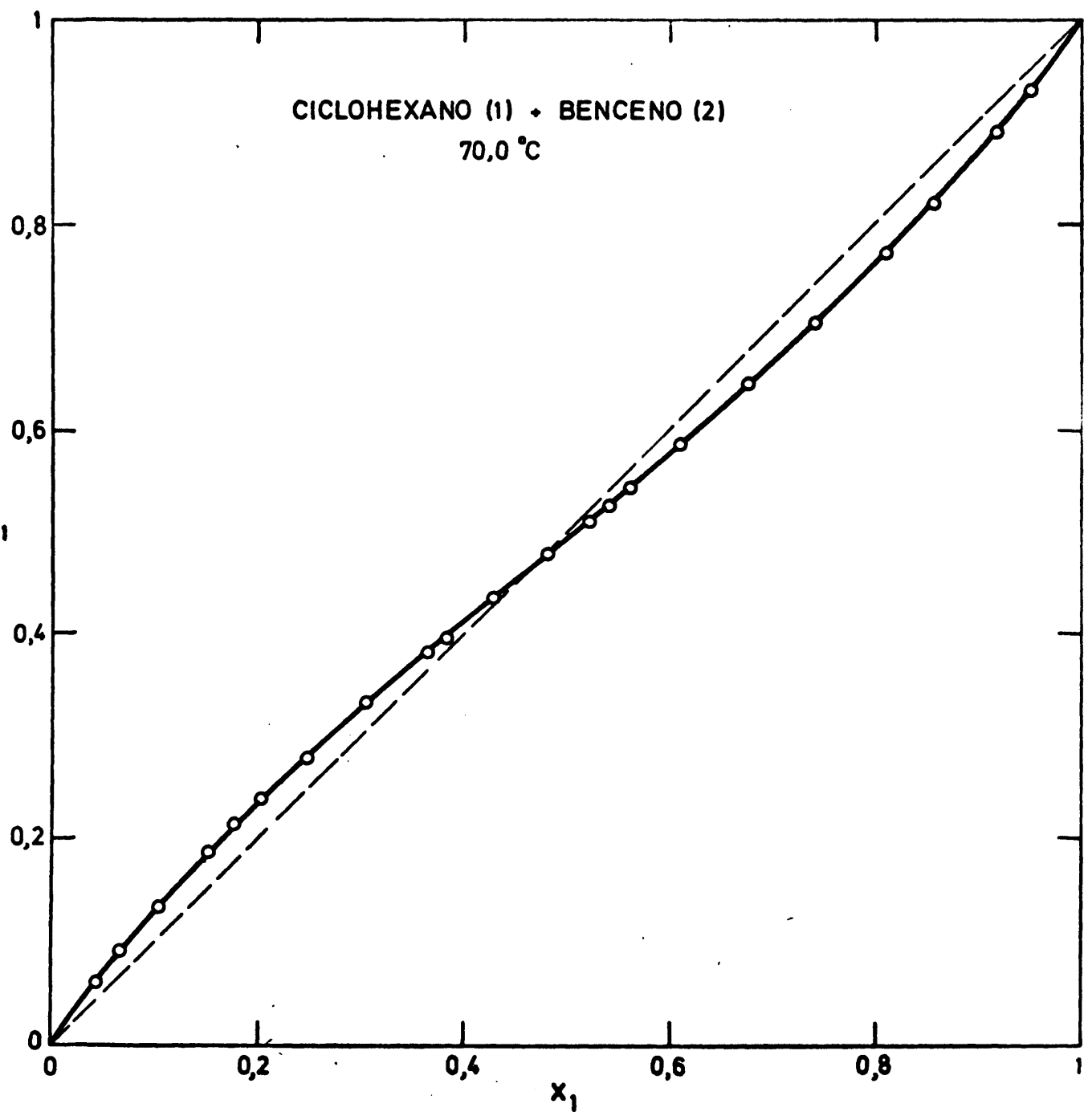


Figura 5.12

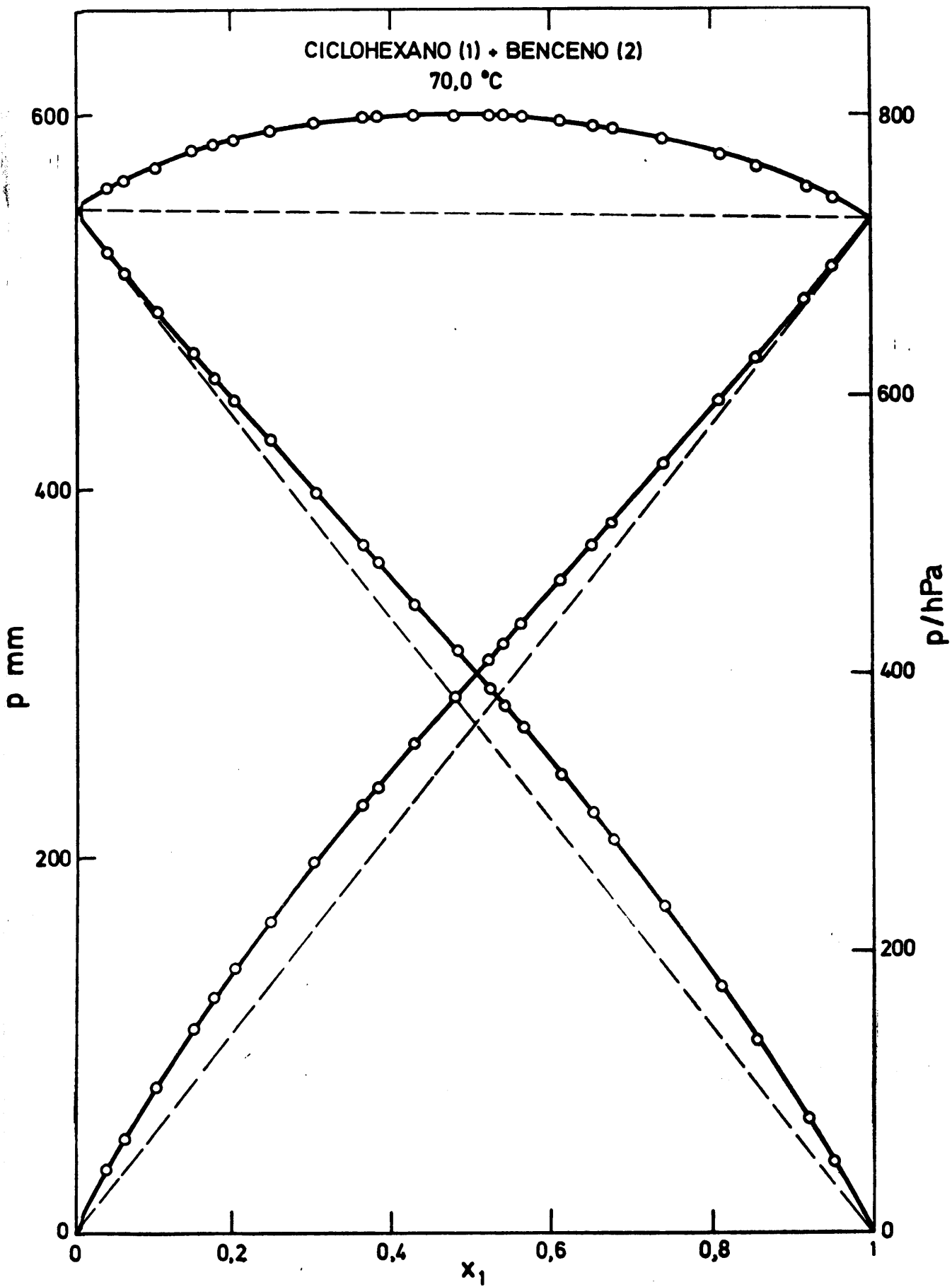


Figura 5.13

Tabla 5.13

SISTEMA

CICLOHEXANO(2) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 70.0°C

V1 = 115.249 B11 = -1163.0
 V2 = 94.692 B22 = -1036.0
 B12 = -1098.3

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

X ₁	Y ₁	P	^E μ ₁	^E μ ₂	^E μ ₁ - μ ₂	G ^E
0.0000		734.31				
0.0439	0.0600	748.55	979.85	4.73	975.12	47.54
0.0664	0.0890	754.06	944.44	3.56	940.88	66.03
0.1057	0.1343	763.87	827.53	16.52	811.01	102.24
0.1517	0.1847	774.34	743.35	33.69	709.66	141.34
0.1779	0.2126	779.31	707.80	41.56	666.24	160.08
0.2040	0.2392	783.35	667.79	49.85	617.94	175.91
0.2479	0.2795	788.81	575.08	75.65	499.43	199.46
0.3048	0.3314	794.49	491.24	106.63	384.60	223.86
0.3641	0.3826	797.99	405.99	145.83	260.16	240.56
0.3826	0.3966	798.99	370.57	168.08	202.48	245.55
0.4278	0.4356	800.16	323.62	198.42	125.20	251.98
0.4808	0.4790	800.49	262.51	248.61	13.91	255.29
0.5218	0.5118	799.91	215.99	295.76	-79.77	254.13
0.5405	0.5283	799.27	203.85	309.26	-105.41	252.29
0.5626	0.5464	798.27	182.19	334.80	-152.61	248.94
0.6123	0.5886	795.44	143.16	390.53	-247.36	239.06
0.6514	0.6226	792.36	116.10	437.00	-320.90	227.96
0.6757	0.6443	790.11	101.51	466.33	-364.82	219.82
0.7405	0.7044	782.71	68.78	548.27	-479.49	193.20
0.8100	0.7725	771.67	37.01	651.29	-614.28	153.72
0.8552	0.8201	763.44	23.16	726.99	-703.83	125.07
0.9182	0.8921	749.00	7.82	844.99	-837.17	76.30
0.9504	0.9319	740.41	2.16	927.31	-925.15	48.05
1.0000		724.94				

Tabla 5.14

SISTEMA

CICLOHEXANO(2) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 70.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	1036.52	1021.38	1021.23	1019.95	1019.94
A ₁	-58.28	-55.28	-76.95	-76.00	-80.12
A ₂		50.81	51.50	67.47	68.46
A ₃			38.62	37.13	59.00
A ₄				-20.78	-22.21
A ₅					-22.05
σ	2.70	1.19	0.93	0.86	0.91

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	51.73	52.83	52.44	52.36	52.39
0.10	97.48	98.83	98.64	98.68	98.62
0.15	137.36	138.33	138.60	138.78	138.68
0.20	171.44	171.65	172.42	172.66	172.60
0.25	199.81	199.07	200.20	200.41	200.45
0.30	222.56	220.84	222.13	222.23	222.35
0.35	239.79	237.18	238.40	238.34	238.52
0.40	251.56	248.27	249.21	249.00	249.17
0.45	257.98	254.28	254.78	254.48	254.57
0.50	259.13	255.34	255.31	254.99	254.98
0.55	255.10	251.55	250.99	250.73	250.64
0.60	245.97	242.96	241.97	241.85	241.70
0.65	231.83	229.63	228.37	228.42	228.28
0.70	212.77	211.55	210.24	210.46	210.38
0.75	188.88	188.71	187.59	187.91	187.93
0.80	160.25	161.04	160.31	160.63	160.75
0.85	126.95	128.47	128.25	128.46	128.60
0.90	89.09	90.87	91.12	91.16	91.22
0.95	46.74	48.11	48.54	48.43	48.39

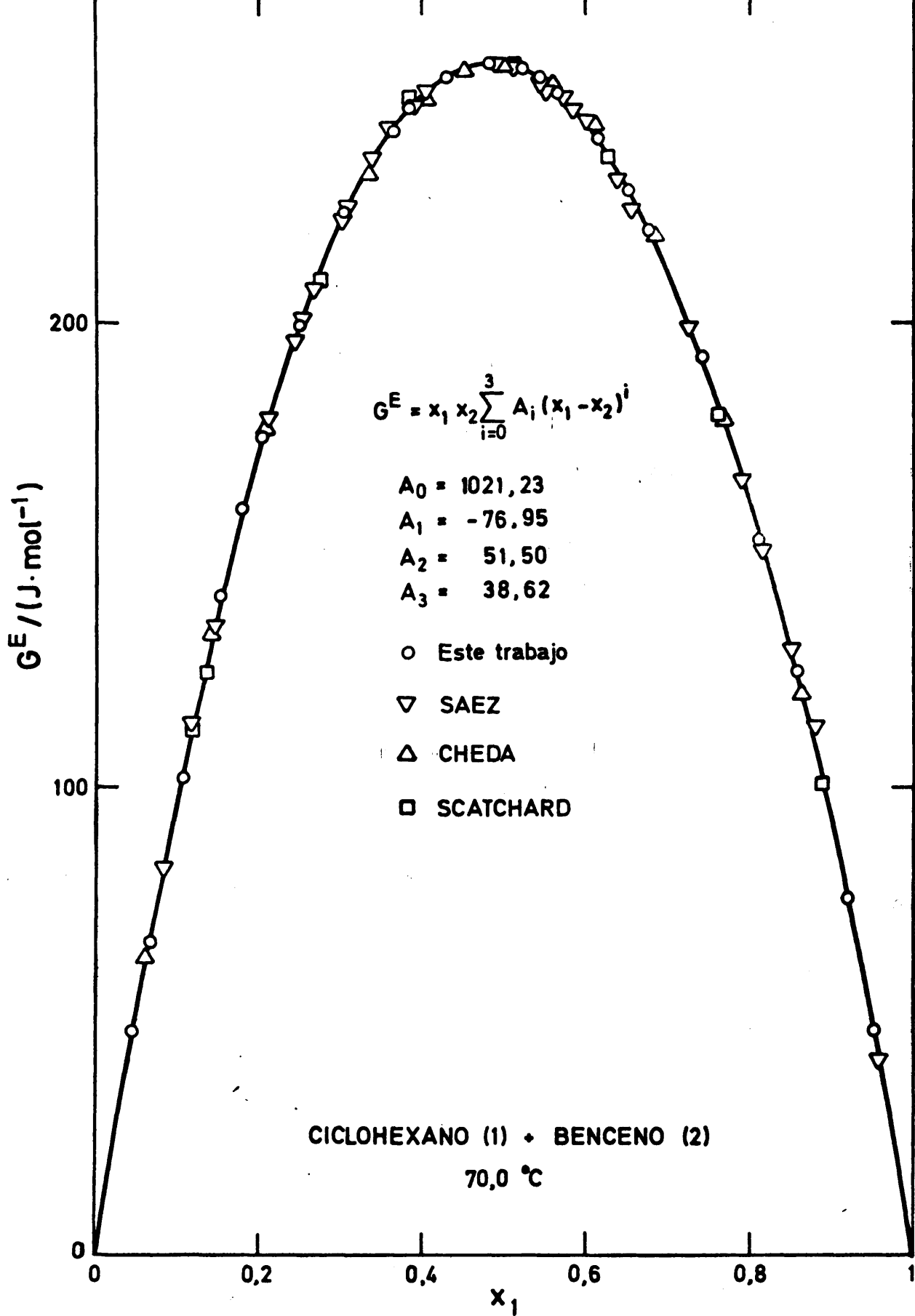


Figura 5.14

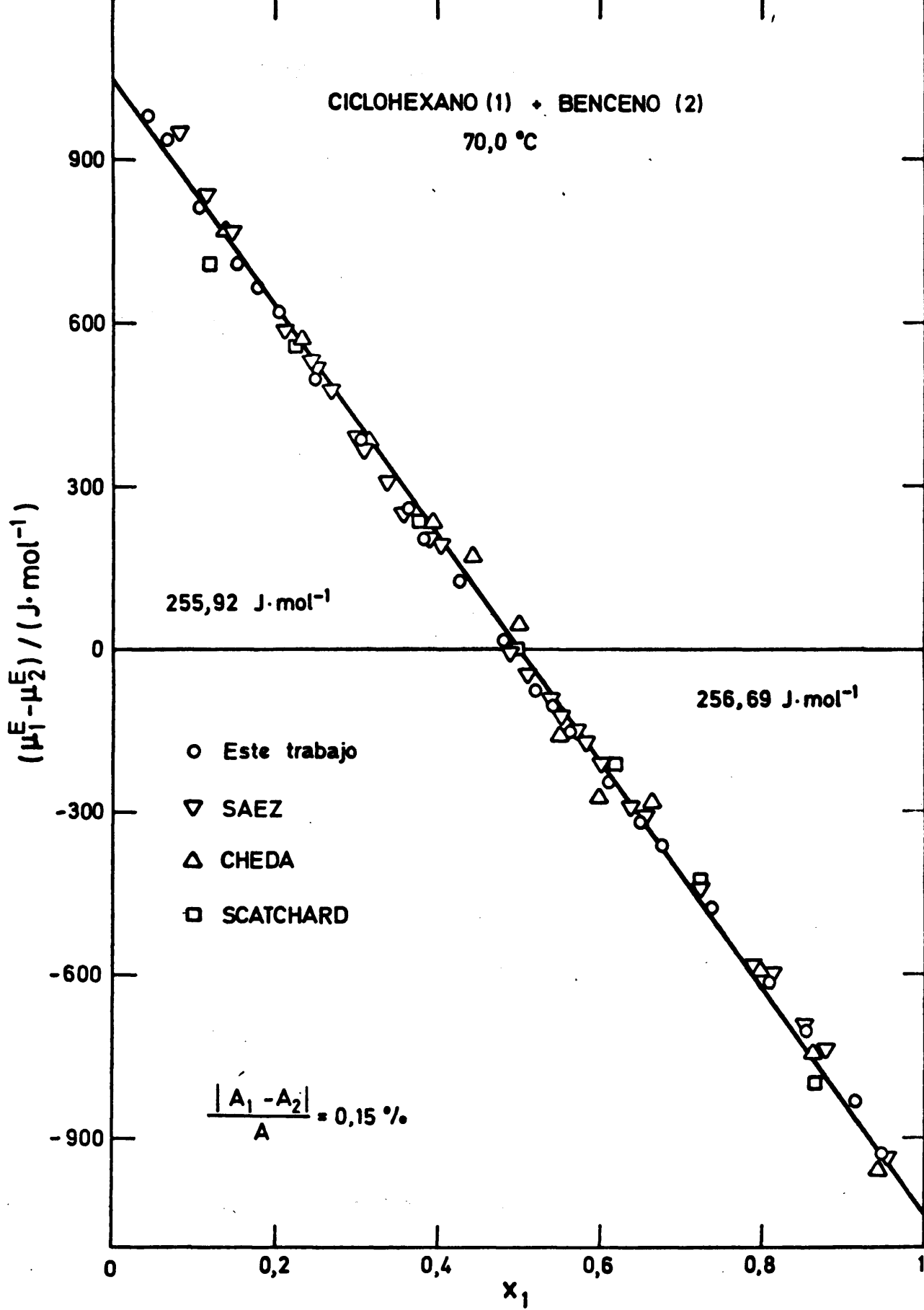


Figura 5.15

Tabla 5.15

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 1020.91
 A2 = -79.47
 A3 = 53.90
 A4 = 50.29

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.0439	-0.0005	0.26	1.4206	1.0008	1.36	46.17
0.0664	-0.0001	-0.55	1.3951	1.0019	-2.01	68.04
0.1057	-0.0015	-0.57	1.3527	1.0048	-1.02	103.27
0.1517	-0.0014	0.22	1.3068	1.0099	1.66	139.68
0.1779	-0.0003	0.49	1.2825	1.0137	1.98	158.10
0.2040	0.0006	0.40	1.2597	1.0180	1.12	174.79
0.2479	-0.0003	0.05	1.2244	1.0265	0.29	199.17
0.3048	0.0011	0.06	1.1840	1.0397	-0.15	224.01
0.3641	0.0018	-0.32	1.1481	1.0559	-1.51	242.06
0.3826	0.0003	-0.14	1.1381	1.0614	-0.56	246.11
0.4278	0.0018	-0.23	1.1158	1.0758	-0.97	252.95
0.4808	0.0014	-0.11	1.0933	1.0942	-0.34	255.63
0.5218	0.0002	0.06	1.0782	1.1095	0.23	253.91
0.5405	0.0010	0.03	1.0720	1.1168	0.24	252.05
0.5626	0.0005	-0.04	1.0651	1.1257	-0.07	249.01
0.6123	0.0001	0.04	1.0512	1.1470	0.17	238.90
0.6514	-0.0002	0.06	1.0418	1.1649	0.16	227.80
0.6757	-0.0002	0.11	1.0364	1.1767	0.29	219.53
0.7405	-0.0001	0.26	1.0242	1.2112	0.90	192.30
0.8100	-0.0003	-0.17	1.0137	1.2549	-0.85	154.57
0.8552	-0.0002	0.06	1.0084	1.2884	0.04	125.03
0.9182	-0.0000	-0.11	1.0029	1.3449	-0.43	76.73
0.9504	-0.0002	-0.08	1.0011	1.3794	-0.49	48.55
σ	0.0008	0.25			0.95	

Tabla 5.16

SISTEMA

CICLOHEXANO(2) + BENCENO(2)

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

SAEZ, C.

COEFICIENTES

A1 = 1016.01
 A2 = -84.58
 A3 = 90.32
 A4 = 61.84

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.0812	0.0011	0.08	1.3834	1.0030	-0.60	83.10
0.1151	0.0003	0.36	1.3452	1.0061	1.11	112.69
0.1432	0.0006	0.15	1.3156	1.0094	0.13	134.95
0.2112	0.0002	-0.17	1.2517	1.0203	-0.74	180.44
0.2452	0.0022	-0.55	1.2238	1.0271	-3.02	198.84
0.2511	0.0023	-0.18	1.2193	1.0284	-1.69	201.75
0.2680	0.0022	-0.43	1.2066	1.0321	-2.49	209.62
0.2994	0.0013	0.16	1.1846	1.0397	0.13	222.45
0.3078	0.0011	-0.23	1.1790	1.0418	-1.20	225.49
0.3375	0.0019	0.48	1.1605	1.0497	1.20	234.98
0.3579	0.0008	0.18	1.1487	1.0554	0.49	240.36
0.3898	0.0028	0.04	1.1318	1.0648	-0.29	246.98
0.4043	0.0013	0.15	1.1246	1.0693	0.39	249.29
0.4909	0.0019	0.18	1.0883	1.0980	0.75	254.31
0.5103	0.0016	0.40	1.0815	1.1050	1.55	253.47
0.5402	0.0020	-0.22	1.0718	1.1160	-0.50	250.83
0.5507	0.0008	-0.10	1.0686	1.1200	-0.24	249.51
0.5684	0.0014	0.07	1.0635	1.1269	0.50	246.86
0.5811	0.0011	0.01	1.0599	1.1320	0.27	244.62
0.6012	0.0008	0.70	1.0547	1.1402	2.71	240.50
0.6348	-0.0013	-0.31	1.0465	1.1545	-1.52	232.06
0.6539	0.0005	-0.70	1.0422	1.1631	-2.38	226.39
0.7238	-0.0004	-0.17	1.0285	1.1979	-0.80	200.27
0.7395	-0.0011	-0.09	1.0258	1.2066	-0.85	193.22
0.7855	-0.0021	-0.07	1.0179	1.2373	-1.43	167.74
0.8137	0.0003	-0.55	1.0145	1.2542	-1.86	153.68
0.8532	-0.0003	0.66	1.0095	1.2852	2.27	128.15
0.8784	0.0003	0.77	1.0068	1.3078	3.09	110.08
0.9557	0.0002	-0.78	1.0010	1.3951	-2.85	44.91
σ	0.0014	0.39			1.58	

SISTEMA

BENCENO(1) + CICLOHEXANO(2)

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

PCLINOMIO DE GRADO = 3

SCATCHARD, G.

COEFICIENTES

- A1 = 1019.05
- A2 = 59.91
- A3 = 5.91
- A4 = 24.10

x_1	ΔY	ΔP	γ_1	γ_2	ΔG^E	G^E
0.1186	-0.0022	-0.06	1.3088	1.0040	1.31	100.99
0.2409	0.0010	0.11	1.2292	1.0180	-0.19	180.35
0.3759	-0.0037	-0.03	1.1542	1.0470	0.94	235.58
0.4945	-0.0036	-0.12	1.1013	1.0856	-0.23	254.57
0.6180	-0.0004	0.12	1.0588	1.1406	0.34	244.06
0.7248	0.0006	-0.01	1.0314	1.2034	0.21	209.31
0.8659	-0.0023	-0.02	1.0080	1.3167	-1.68	124.88
σ	0.0023	0.08			0.90	

PCLINOMIO DE GRADO = 3

CHECA, C.

COEFICIENTES

- A1 = 1019.20
- A2 = 25.39
- A3 = 78.92
- A4 = 117.47

x_1	ΔY	ΔP	γ_1	γ_2	ΔG^E	G^E
0.1398	0.0012	-0.22	1.3044	1.0057	-1.67	120.01
0.2309	0.0008	-0.01	1.2380	1.0178	-0.52	179.38
0.3150	0.0003	0.68	1.1835	1.0352	2.32	218.94
0.3936	0.0014	0.32	1.1409	1.0562	0.78	242.55
0.4411	0.0041	-0.65	1.1191	1.0709	-3.07	250.75
0.5004	0.0031	-0.62	1.0957	1.0911	-2.40	254.80
0.5485	-0.0072	-0.11	1.0795	1.1092	-0.98	253.22
0.5963	-0.0093	-0.20	1.0655	1.1288	-2.43	247.43
0.6650	0.0006	1.26	1.0481	1.1610	4.64	231.77
0.7949	-0.0022	-0.72	1.0219	1.2443	-3.79	177.01
0.8614	-0.0008	0.30	1.0114	1.3084	0.62	134.09
0.9432	0.0011	-0.11	1.0023	1.4248	0.45	63.51
σ	0.0038	0.55			2.37	

5.1.4.- *Resultados experimentales del sistema Benceno(1)+
Acetona(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.18

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

Nº	x_1	x_2	n	n^E	$n_{exp} - n_{cal}$
	0,0000	1,0000	1,35335		0,00004
1	0,0422	0,9578	1,36025	0,00093	-0,00003
2	0,0877	0,9123	1,36763	0,00187	-0,00005
3	0,1498	0,8502	1,37762	0,00308	0,00001
4	0,1780	0,8220	1,38207	0,00354	0,00001
5	0,2384	0,7616	1,39145	0,00438	0,00001
6	0,2735	0,7265	1,39682	0,00478	0,00001
7	0,3438	0,6562	1,40738	0,00540	0,00000
8	0,3780	0,6220	1,41248	0,00566	0,00005
9	0,4295	0,5705	1,41995	0,00584	0,00002
10	0,4584	0,5416	1,42409	0,00580	0,00001
11	0,5384	0,4616	1,43534	0,00583	-0,00004
12	0,5821	0,4179	1,44140	0,00571	-0,00002
13	0,6370	0,3630	1,44886	0,00540	-0,00002
14	0,6877	0,3123	1,45561	0,00498	-0,00004
15	0,7606	0,2394	1,46522	0,00428	0,00003
16	0,8085	0,1942	1,47100	0,00366	0,00002
17	0,9134	0,0866	1,48450	0,00194	0,00008
18	0,9178	0,0822	1,48495	0,00177	-0,00001
19	0,9706	0,0294	1,49138	0,00073	0,00002
	1,0000	0,0000	1,49481		-0,00006

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1,35331 & A_0 &= 0,02361 \\
 A_1 &= 0,16614 & A_1 &= -0,00178 \\
 A_2 &= -0,02653 & A_2 &= 0,00044 \\
 A_3 &= 0,00195 & A_3 &= 0,00333 \\
 \sigma &= 0,00003 & \sigma &= 0,00003
 \end{aligned}$$

x_1	n	n^E
0,00	1,35331	
0,10	1,36966	0,00212
0,20	1,38550	0,00386
0,30	1,40082	0,00508
0,40	1,41565	0,00575
0,50	1,42999	0,00590
0,60	1,44387	0,00559
0,70	1,45728	0,00487
0,80	1,47024	0,00375
0,90	1,48277	0,00218
1,00	1,49487	

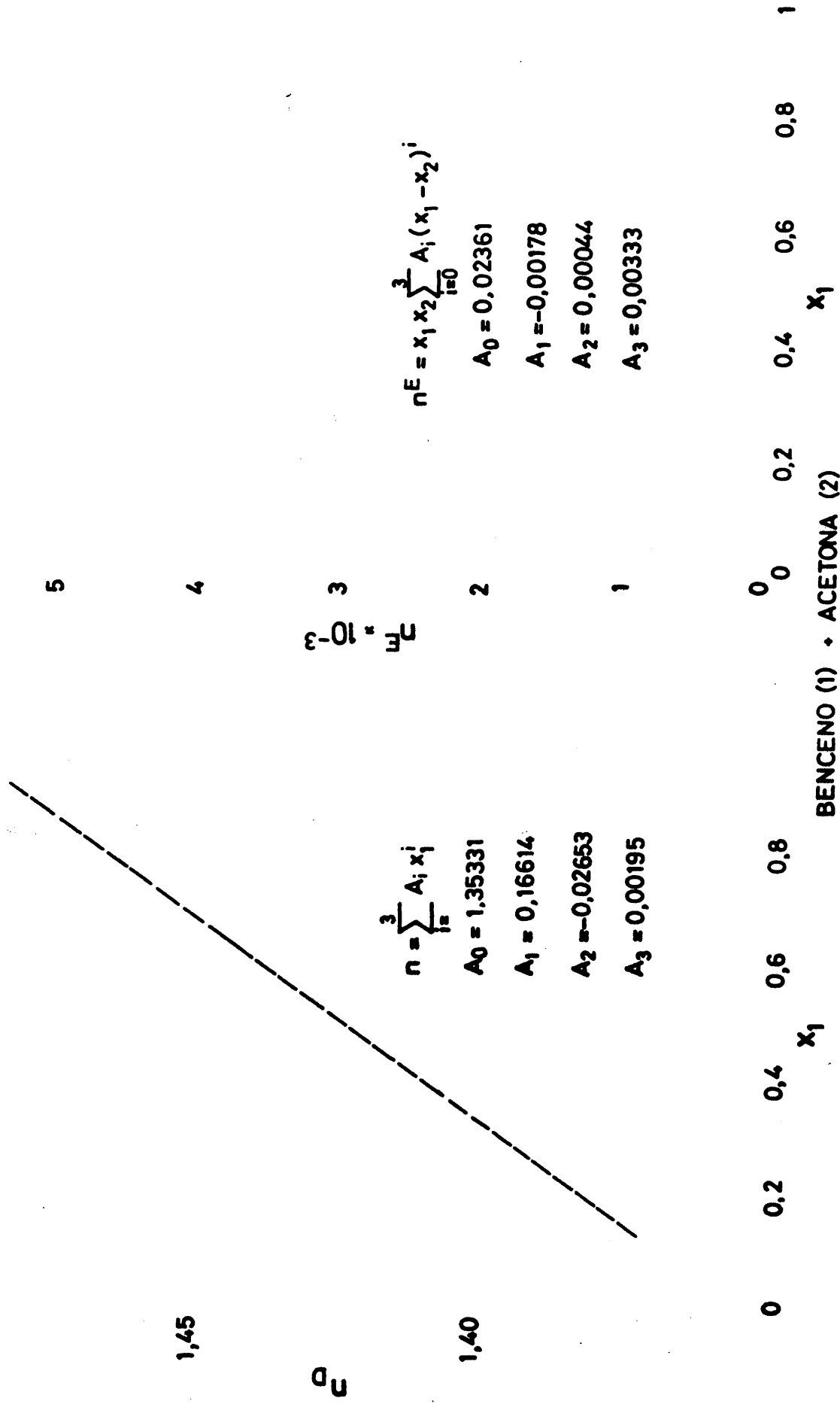


Figura 5.16

Tabla 5.19

SISTEMA

BENCENO(1) + ACETONA(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.1599	0.1011	770.76	77.89	692.88
0.1830	0.1159	762.86	88.45	674.41
0.2013	0.1273	756.56	96.34	660.22
0.2189	0.1379	751.43	103.66	647.77
0.2437	0.1518	743.54	112.84	630.70
0.2555	0.1601	738.10	118.14	619.96
0.2827	0.1766	729.95	128.94	601.01
0.3366	0.2102	712.79	149.79	563.00
0.4024	0.2533	688.34	174.39	513.95
0.4454	0.2803	673.01	188.65	484.36
0.4612	0.2916	666.69	194.41	472.28
0.5076	0.3236	648.89	209.98	438.91
0.5286	0.3395	640.12	217.31	422.81
0.5448	0.3488	634.76	221.43	413.33
0.5817	0.3777	618.87	233.74	385.13
0.6447	0.4276	591.16	252.77	338.40
0.7268	0.5037	550.86	277.49	273.37
0.7464	0.5216	541.24	282.28	258.95
0.7642	0.5443	530.61	288.83	241.78
0.7782	0.5609	522.05	292.84	229.21
0.8025	0.5910	508.17	300.31	207.86
0.8213	0.6153	497.37	306.01	191.36
0.8436	0.6465	482.80	312.13	170.67

BENCENO (1) • ACETONA (2)
50,0 °C

0,2

0,4

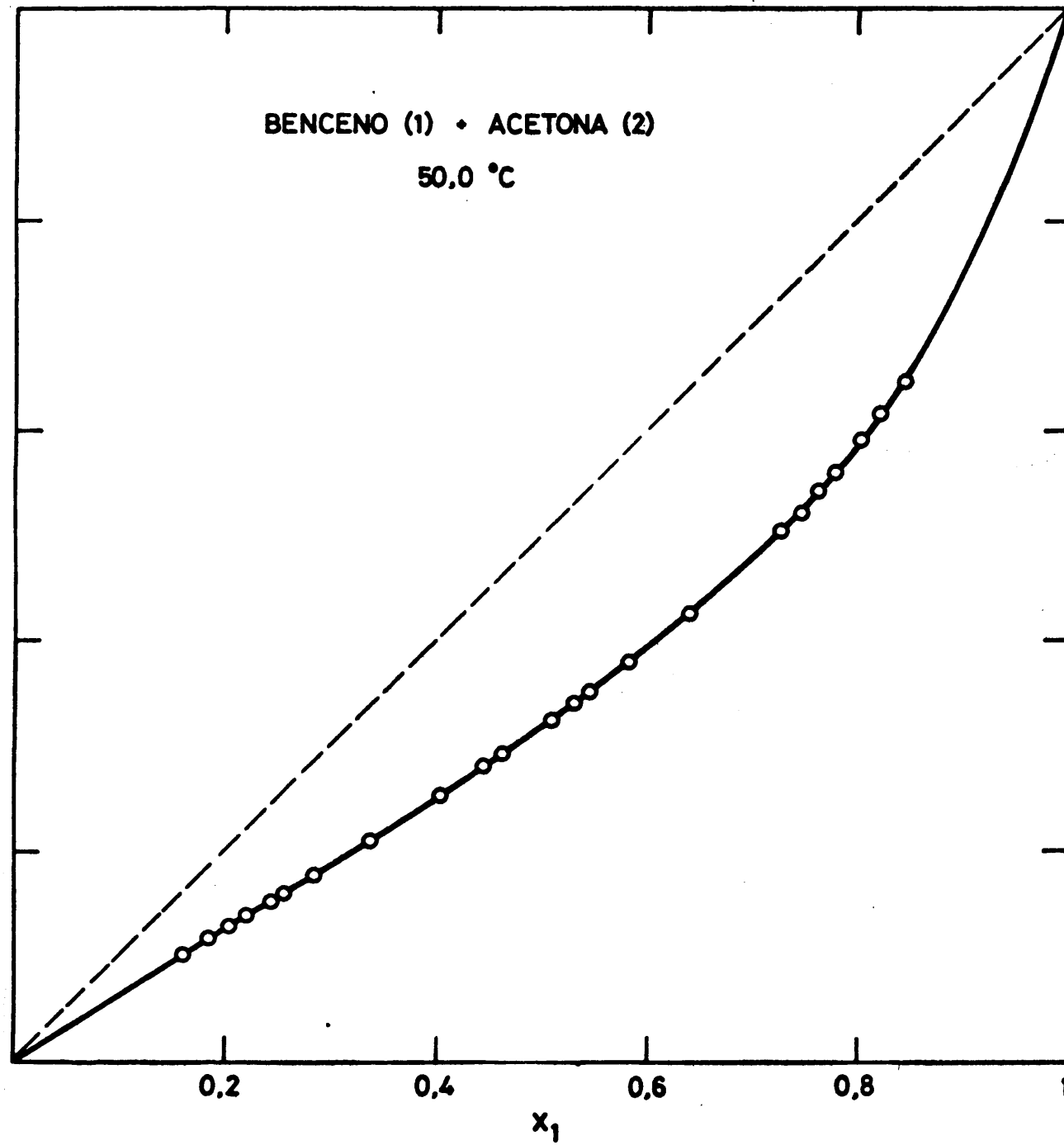
x_1

0,6

0,8

1

Figura 5.17



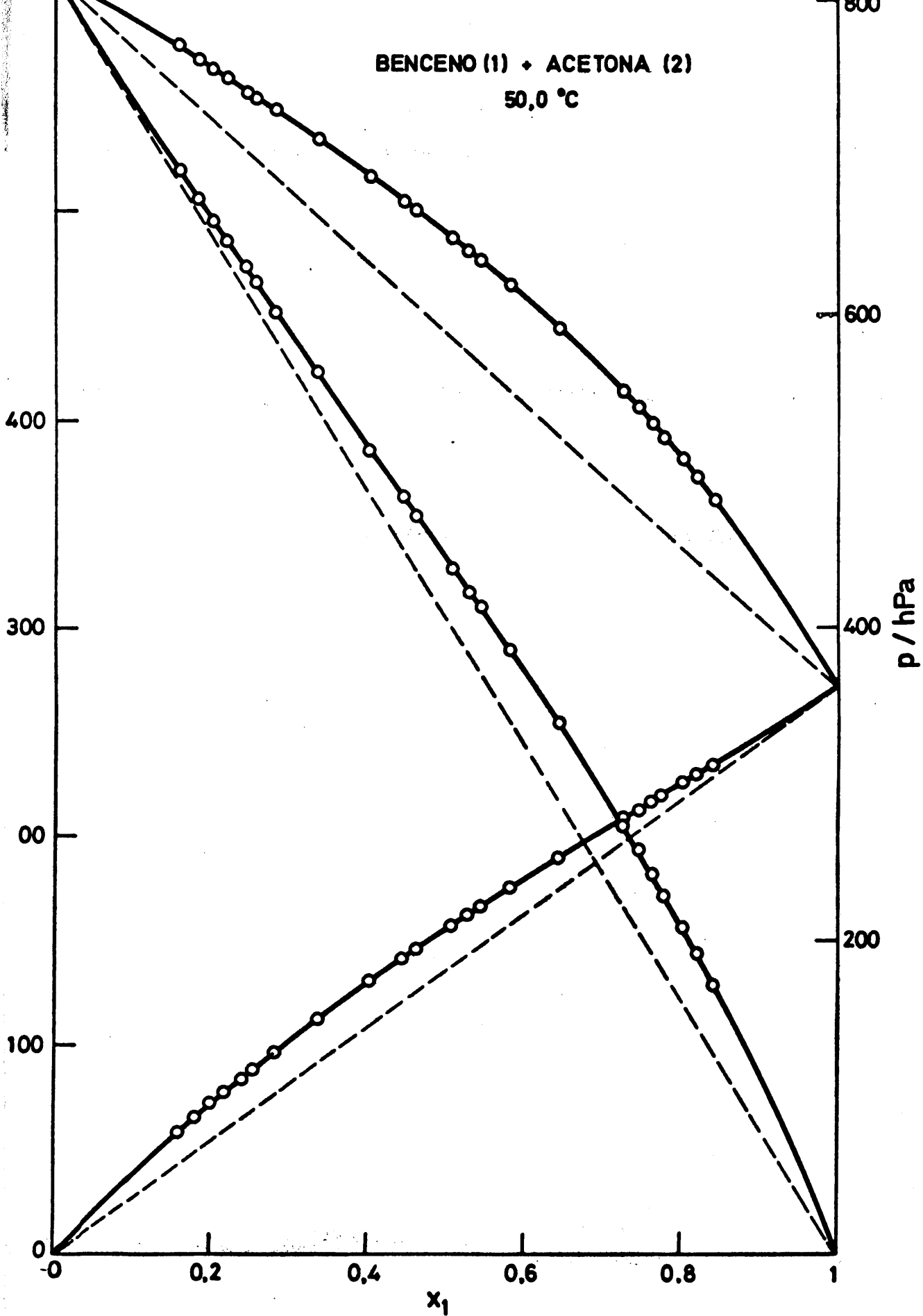


Figura 5.18

Tabla 5.20

SISTEMA

BENCENO(1) + ACETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 92.232 B11 = -1204.3
 V2 = 76.848 B22 = -1600.6
 B12 = -1393.1

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	GE
0.0000		818.35				
0.1599	0.1011	770.76	749.60	28.80	720.80	144.06
0.1830	0.1159	762.86	727.39	32.74	694.65	159.86
0.2013	0.1273	756.56	701.91	37.54	664.37	171.28
0.2189	0.1379	751.43	673.95	47.15	626.80	184.35
0.2437	0.1518	743.54	616.24	63.12	553.14	197.92
0.2555	0.1601	738.10	613.17	60.14	553.04	201.44
0.2827	0.1766	729.95	576.11	78.38	497.72	219.09
0.3266	0.2102	712.79	513.43	115.31	398.12	249.31
0.4024	0.2533	688.34	444.11	155.52	288.59	271.65
0.4454	0.2803	673.01	384.87	199.27	185.60	281.93
0.4612	0.2916	666.69	372.85	210.12	162.73	285.17
0.5076	0.3236	648.89	324.59	258.17	66.41	291.89
0.5286	0.3395	640.12	309.08	276.27	32.81	293.61
0.5448	0.3488	634.76	278.67	310.44	-31.77	293.13
0.5817	0.3777	618.87	250.35	350.17	-99.82	292.10
0.6447	0.4276	591.16	187.92	445.80	-257.87	279.54
0.7268	0.5037	550.86	121.35	585.57	-464.21	248.18
0.7464	0.5216	541.24	97.54	641.15	-543.60	235.40
0.7642	0.5443	530.61	96.76	654.59	-557.84	228.29
0.7782	0.5609	522.05	86.09	677.10	-591.00	217.18
0.8025	0.5910	508.17	73.30	728.02	-654.72	202.61
0.8213	0.6153	497.37	63.01	776.32	-713.31	190.48
0.8436	0.6465	482.80	45.91	829.77	-783.86	168.50
1.0000		361.62				

Tabla 5.21

SISTEMA

BENCENO(1) + ACETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	1167.87	1163.41	1163.47	1166.52	1166.63
A ₁	173.33	173.14	202.89	202.79	179.91
A ₂		21.35	21.96	-43.86	-47.14
A ₃			-89.95	-90.63	89.62
A ₄				154.83	163.50
A ₅					-303.93
σ	1.74	1.67	1.51	1.40	1.37

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	48.06	48.68	50.55	53.02	56.43
0.10	92.63	93.47	95.51	97.74	100.19
0.15	133.43	134.22	135.54	136.60	137.34
0.20	170.22	170.75	171.05	170.99	170.75
0.25	202.73	202.91	202.27	201.59	201.26
0.30	230.69	230.49	229.23	228.51	228.62
0.35	253.86	253.30	251.85	251.49	252.08
0.40	271.97	271.11	269.88	270.04	270.82
0.45	284.76	283.71	283.01	283.61	284.15
0.50	291.97	290.85	290.87	291.63	291.66
0.55	293.34	292.28	293.01	293.61	293.10
0.60	288.61	287.73	289.01	289.16	288.39
0.65	277.52	276.93	278.43	278.05	277.41
0.70	259.81	259.58	260.90	260.14	259.95
0.75	235.23	235.37	236.09	235.37	235.64
0.80	203.50	204.00	203.79	203.66	203.92
0.85	164.37	165.12	163.89	164.87	164.27
0.90	117.59	118.40	116.44	118.59	116.43
0.95	62.88	63.49	61.67	64.08	60.97

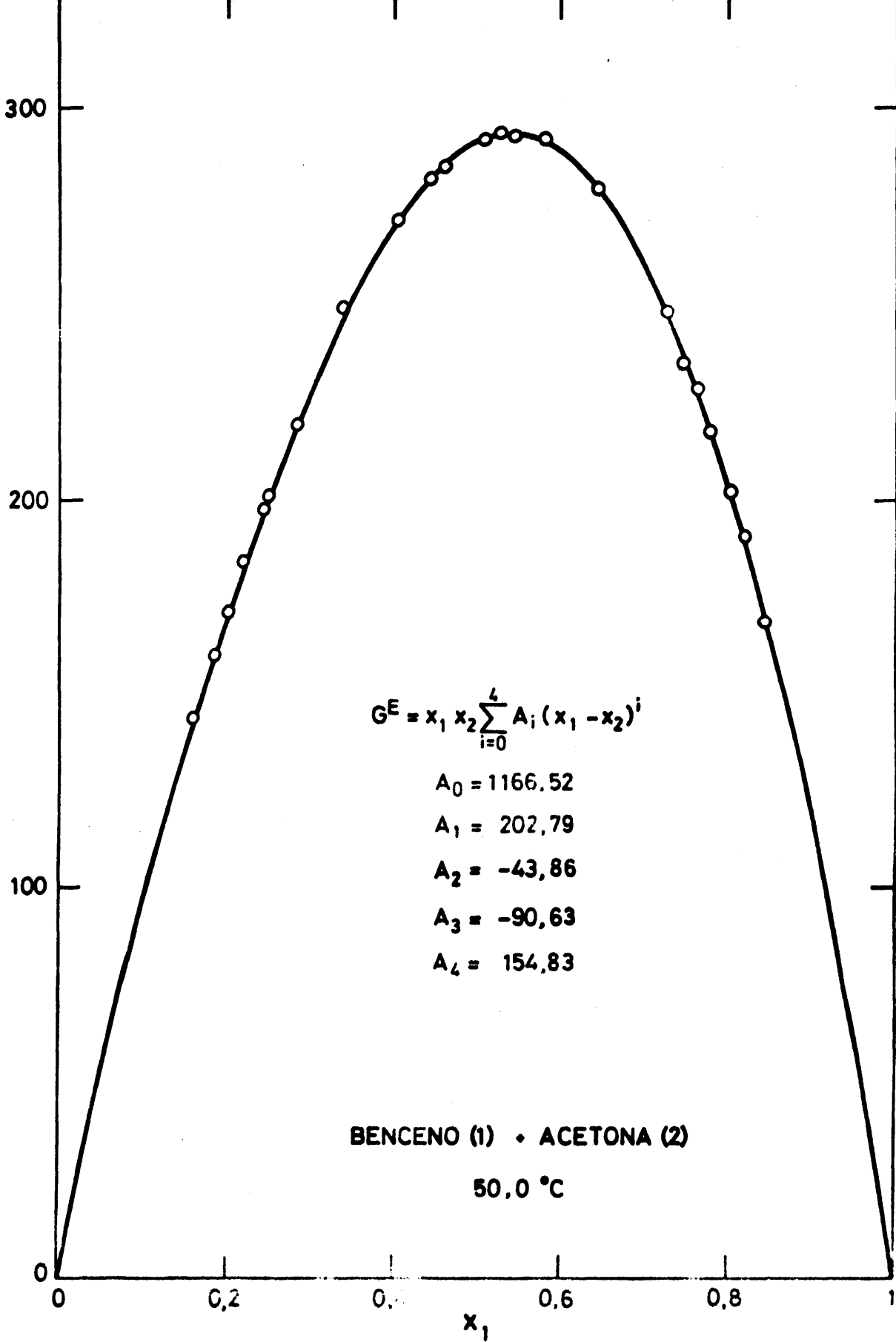


Figura 5.19

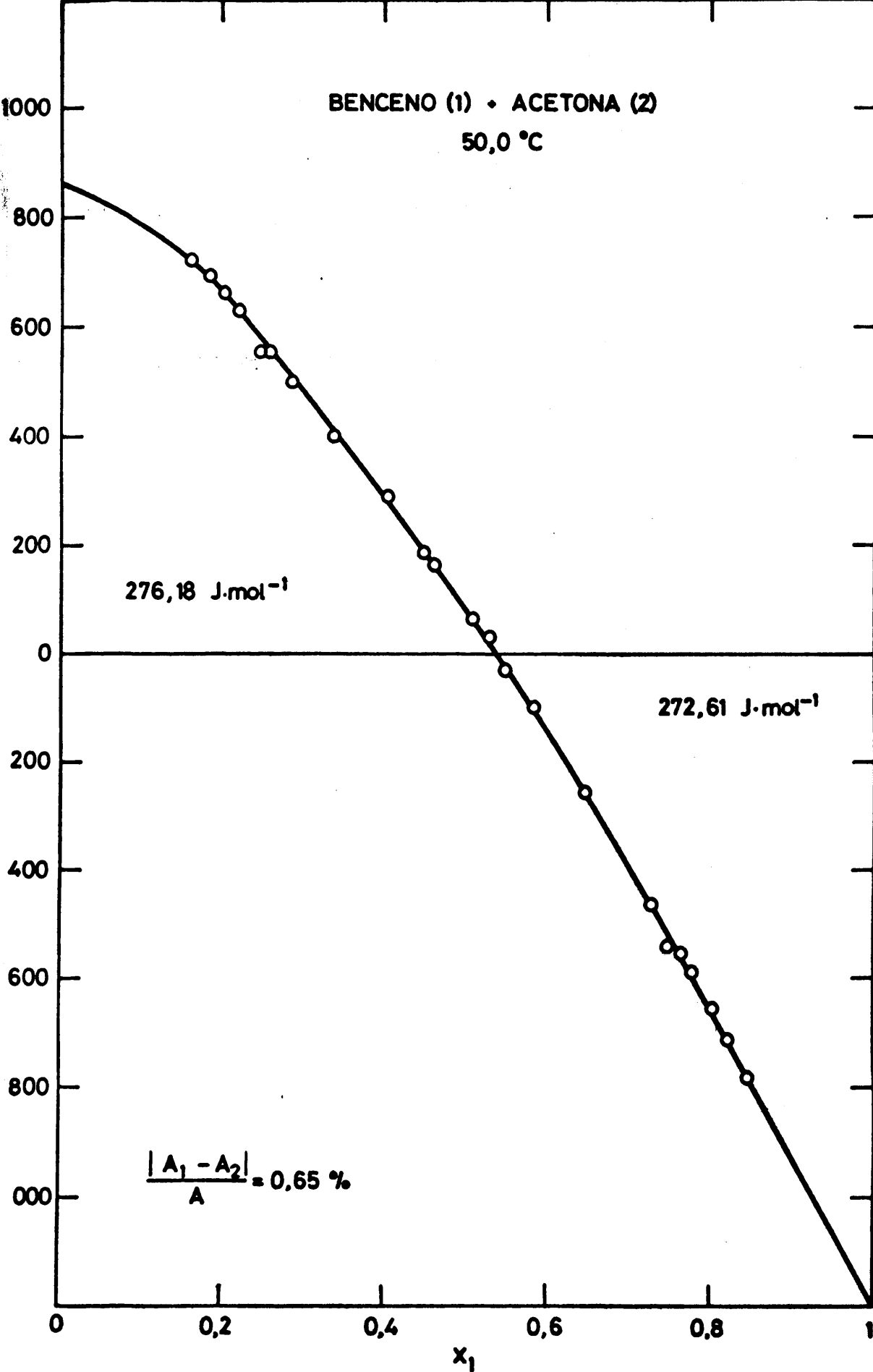


Figura 5.20

Tabla 5.22

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

PCLINOMIO DE GRADO = 2

COEFICIENTES

A1 = 1152.19
 A2 = 120.43
 A3 = 0.56

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.1599	-0.0013	0.73	1.3382	1.0083	0.25	143.81
0.1830	-0.0009	0.15	1.3208	1.0110	-1.02	160.88
0.2013	-0.0008	-0.28	1.3074	1.0135	-2.43	173.71
0.2189	-0.0011	0.23	1.2947	1.0161	-1.10	185.46
0.2437	-0.0024	0.40	1.2772	1.0203	-3.09	201.01
0.2555	-0.0014	-1.09	1.2690	1.0225	-6.55	207.99
0.2827	-0.0016	-0.25	1.2506	1.0280	-3.96	223.05
0.3366	-0.0012	0.85	1.2160	1.0410	0.80	248.51
0.4024	0.0007	-0.34	1.1769	1.0612	0.22	271.42
0.4454	0.0001	0.07	1.1534	1.0771	0.57	281.37
0.4612	0.0011	-0.31	1.1451	1.0835	1.18	283.99
0.5076	0.0019	-0.23	1.1221	1.1044	3.45	288.44
0.5286	0.0033	-0.63	1.1123	1.1149	4.79	288.82
0.5448	0.0011	0.53	1.1050	1.1234	4.72	288.41
0.5817	0.0029	0.04	1.0892	1.1444	6.95	285.15
0.6447	0.0028	0.22	1.0651	1.1858	7.63	271.92
0.7268	0.0033	0.13	1.0392	1.2515	8.52	239.65
0.7464	0.0007	0.87	1.0339	1.2694	6.05	229.35
0.7642	0.0038	0.01	1.0294	1.2865	9.18	219.12
0.7782	0.0042	-0.64	1.0261	1.3005	6.71	210.47
0.8025	0.0043	-0.35	1.0208	1.3261	8.42	194.20
0.8213	0.0037	0.26	1.0171	1.3471	9.99	180.49
0.8436	0.0028	-0.18	1.0132	1.3732	5.53	162.97
σ	0.0024	0.48			5.45	

5.1.5.- *Resultados experimentales del sistema Metil-etil-cetona(1) + Benceno(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.23

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0°C DEL SISTEMA
METIL-ETIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

N°	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
	0,0000	1,0000	1,49481		0,00003
1	0,0187	0,9813	1,49249	-0,00006	0,00002
2	0,0762	0,9238	1,48535	-0,00024	-0,00002
3	0,1581	0,8419	1,47526	-0,00041	-0,00002
4	0,1736	0,8264	1,47336	-0,00044	-0,00001
5	0,2030	0,7970	1,46973	-0,00051	-0,00003
6	0,2903	0,7097	1,45905	-0,00062	-0,00002
7	0,3382	0,6618	1,45323	-0,00065	0,00000
8	0,4030	0,5970	1,44535	-0,00068	0,00001
9	0,4621	0,5379	1,43819	-0,00069	0,00003
10	0,5102	0,4898	1,43235	-0,00071	0,00002
11	0,5526	0,4474	1,42723	-0,00070	0,00002
12	0,6063	0,3937	1,42076	-0,00067	0,00003
13	0,6451	0,3549	1,41608	-0,00065	0,00002
14	0,6967	0,3023	1,40975	-0,00062	0,00001
15	0,7370	0,2630	1,40504	-0,00057	0,00001
16	0,7681	0,2319	1,40130	-0,00055	-0,00001
17	0,8011	0,1989	1,39734	-0,00051	-0,00003
18	0,8641	0,1359	1,38982	-0,00041	-0,00004
19	0,9368	0,0632	1,38118	-0,00025	-0,00005
	1,0000	0,0000	1,37378		

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1,49478 & A_0 &= -0,00280 \\
 A_1 &= -0,12380 & A_1 &= 0,00032 \\
 A_2 &= 0,00275 & A_2 &= -0,00089 \\
 & & A_3 &= -0,00114 \\
 & & A_4 &= -0,00030 \\
 \sigma &= 0,00003 & \sigma &= 0,00001
 \end{aligned}$$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,49478	
0,10	1,48243	-0,00028
0,20	1,47013	-0,00050
0,30	1,45789	-0,00063
0,40	1,44570	-0,00069
0,50	1,43357	-0,00070
0,60	1,42149	-0,00067
0,70	1,40947	-0,00061
0,80	1,39750	-0,00051
0,90	1,38558	-0,00034
1,00	1,37373	

1,48

1,46

1,44

$\frac{C}{C}$

1,42

1,40

1,38

$$n = \sum_{i=0}^2 A_i x_i$$

$$A_0 = 1,49478$$

$$A_1 = -0,12380$$

$$A_2 = 0,00275$$

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

$$A_0 = -0,00280$$

$$A_1 = 0,00032$$

$$A_2 = -0,00089$$

$$A_3 = -0,00114$$

$$A_4 = -0,00030$$

$$\gamma - 0,01 = \frac{C}{C}$$



METIL-ETIL-CETONA (1) + BENCENO (2)
30,0 °C

Figura 5.21

Tabla 5.24

SISTEMA

METIL-ETIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.0774	0.0920	368.45	33.91	334.54
0.0903	0.1061	369.36	39.17	330.18
0.1135	0.1306	370.92	48.44	322.48
0.1328	0.1502	372.21	55.90	316.31
0.1554	0.1733	373.40	64.70	308.69
0.1769	0.1945	374.26	72.78	301.49
0.2117	0.2275	375.28	85.37	289.91
0.2458	0.2599	376.10	97.75	278.35
0.2737	0.2847	376.76	107.25	269.50
0.3056	0.3141	377.25	118.51	258.74
0.3357	0.3410	377.66	128.76	248.90
0.3538	0.3571	377.85	134.94	242.91
0.3737	0.3753	378.04	141.89	236.14
0.3928	0.3925	378.16	148.44	229.72
0.4109	0.4084	378.38	154.53	223.85
0.4318	0.4275	378.34	161.73	216.61
0.4543	0.4482	378.34	169.59	208.75
0.4767	0.4691	378.24	177.43	200.80
0.5001	0.4909	378.17	185.64	192.53
0.5271	0.5157	377.96	194.90	183.05
0.5514	0.5388	377.58	203.46	174.13
0.5737	0.5599	377.24	211.20	166.03
0.5892	0.5743	376.98	216.50	160.49
0.6068	0.5915	376.65	222.77	153.88
0.6255	0.6092	376.38	229.30	147.08
0.7247	0.7063	373.29	263.66	109.63
0.7572	0.7398	372.04	275.23	96.81
0.7749	0.7575	371.34	281.29	90.05
0.8191	0.8034	369.52	296.85	72.66
0.8676	0.8548	367.37	314.01	53.36
0.8887	0.8775	366.32	321.45	44.86
0.9262	0.9181	364.40	334.55	29.85
0.9652	0.9609	362.33	348.16	14.17

METIL-ETIL-CETONA (1) + BENCENO (2)

50,0 °C

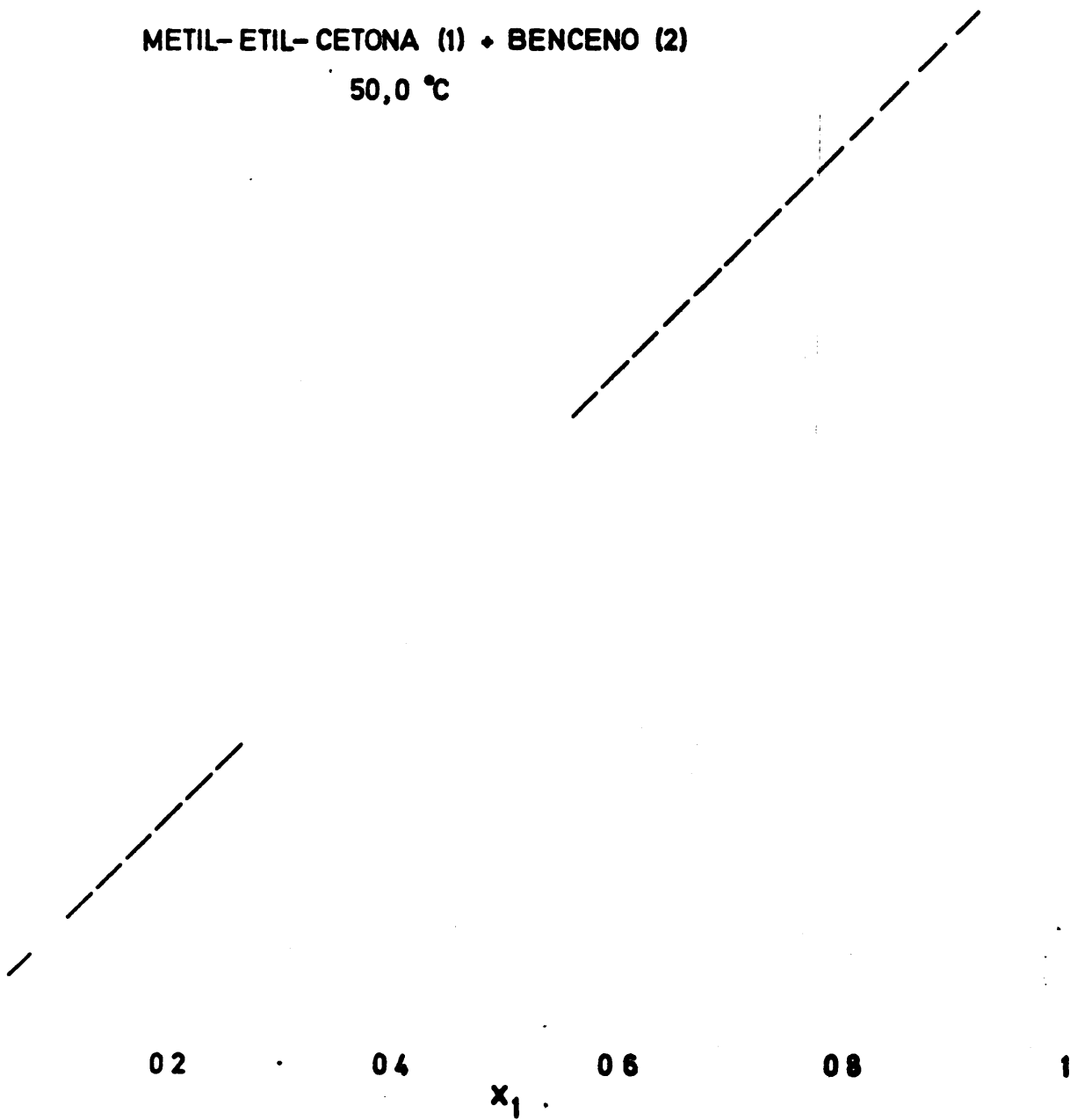


Figura 5.22

METIL-ETIL-CETONA (1) + BENCENO (2)
50,0 °C

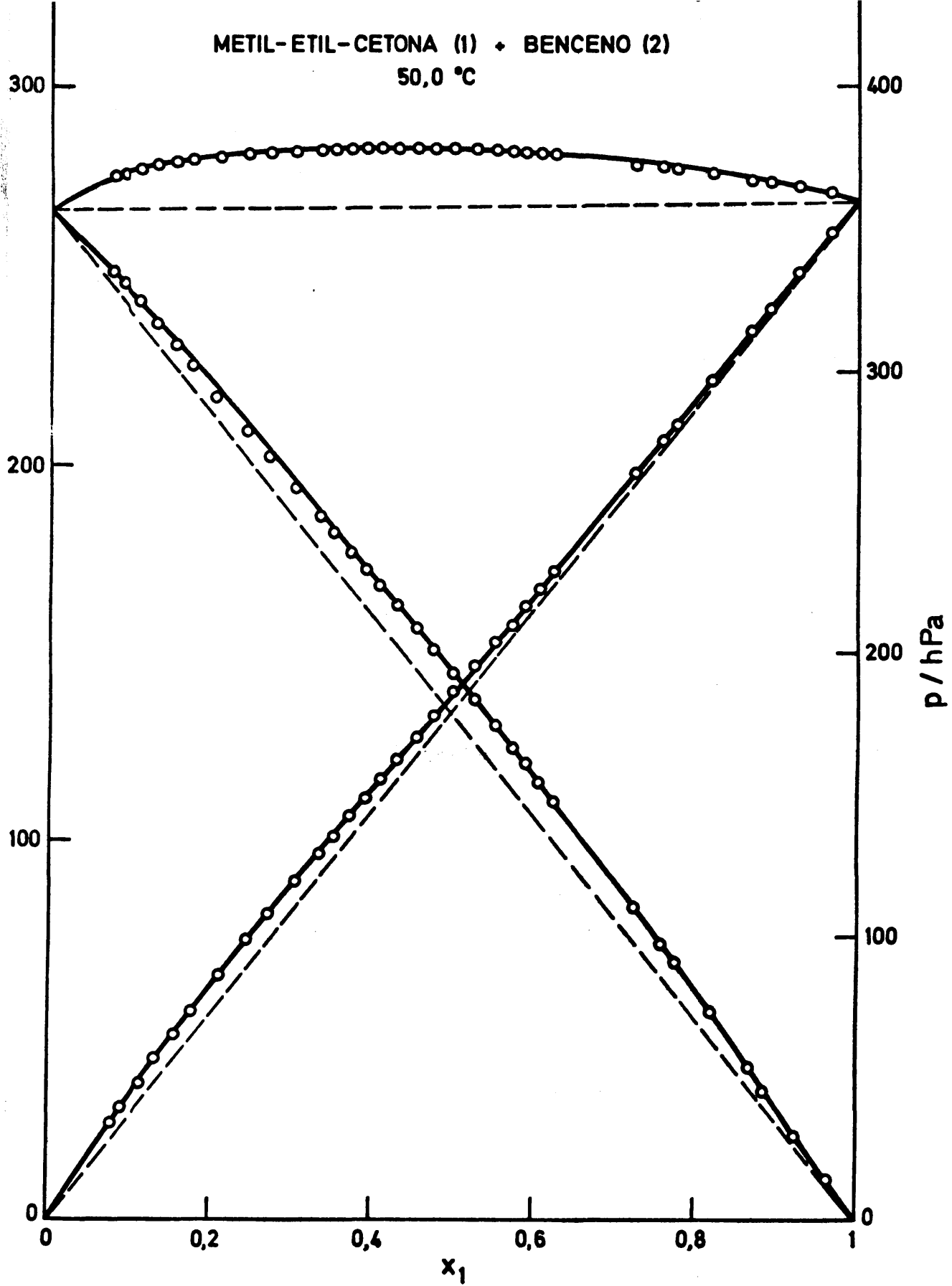


Figura 5.23

Tabla 5.25

SISTEMA

METIL-ETIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 93.150 B11 = -1843.0
 V2 = 92.232 B22 = -1204.3
 B12 = -1501.1

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	GE
0.0000		361.62				
0.0774	0.0920	368.45	521.46	6.51	514.95	46.37
0.0903	0.1061	369.36	496.80	8.79	488.02	52.85
0.1135	0.1306	370.92	451.59	14.66	436.93	64.25
0.1328	0.1502	372.21	414.39	21.72	392.67	73.87
0.1554	0.1733	373.40	384.77	27.04	357.73	82.63
0.1769	0.1945	374.26	352.70	32.64	320.05	89.26
0.2117	0.2275	375.28	298.25	43.48	254.77	97.41
0.2458	0.2599	376.10	260.39	53.00	207.39	103.98
0.2737	0.2847	376.76	220.88	67.30	153.58	109.33
0.3056	0.3141	377.25	192.07	78.70	113.38	113.34
0.3357	0.3410	377.66	163.25	93.18	70.07	116.70
0.3538	0.3571	377.85	147.37	102.27	45.10	118.23
0.3737	0.3753	378.04	135.16	110.47	24.68	119.70
0.3928	0.3925	378.16	122.42	119.53	2.89	120.67
0.4109	0.4084	378.38	109.61	131.19	-21.57	122.32
0.4318	0.4275	378.34	98.81	139.81	-41.00	122.10
0.4543	0.4482	378.34	89.34	149.45	-60.11	122.14
0.4767	0.4691	378.24	81.71	157.61	-75.91	121.43
0.5001	0.4909	378.17	74.50	167.44	-92.94	120.96
0.5271	0.5157	377.96	64.12	181.00	-116.88	119.39
0.5514	0.5388	377.58	58.14	188.85	-130.71	116.78
0.5737	0.5599	377.24	52.40	197.64	-145.24	114.31
0.5892	0.5743	376.98	47.22	206.02	-158.80	112.46
0.6068	0.5915	376.65	45.09	210.56	-165.47	110.15
0.6255	0.6092	376.38	40.89	220.63	-179.75	108.20
0.7247	0.7063	373.29	21.05	258.43	-237.38	86.40
0.7572	0.7398	372.04	18.86	261.76	-242.90	77.84
0.7749	0.7575	371.34	15.41	270.97	-255.56	72.94
0.8191	0.8034	369.52	11.50	281.64	-270.13	60.37
0.8676	0.8548	367.37	8.30	290.73	-282.43	45.70
0.8887	0.8775	366.22	6.64	292.88	-286.24	38.50
0.9262	0.9181	364.40	3.35	301.31	-297.96	25.34
0.9652	0.9609	362.33	0.07	319.64	-319.57	11.19
1.0000		360.66				

Tabla 5.26

SISTEMA

METIL-ETIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	493.89	482.55	483.17	479.95	479.75
A ₁	-157.81	-158.89	-110.62	-112.94	-96.02
A ₂		42.26	46.50	91.55	101.37
A ₃			-92.35	-84.73	-179.98
A ₄				-63.86	-83.33
A ₅					103.85
σ	2.95	2.10	0.87	0.97	0.86

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	30.21	31.34	32.67	32.09	31.52
0.10	55.81	57.30	58.38	58.15	58.09
0.15	77.06	78.35	78.42	78.74	79.17
0.20	94.17	94.90	93.80	94.51	95.02
0.25	107.40	107.36	105.31	106.11	106.34
0.30	116.97	116.10	113.56	114.15	113.97
0.35	123.13	121.49	118.99	119.17	118.67
0.40	126.11	123.84	121.89	121.63	121.03
0.45	126.14	123.47	122.46	121.83	121.41
0.50	123.47	120.64	120.79	119.99	119.94
0.55	118.33	115.60	116.94	116.20	116.57
0.60	110.96	108.59	110.92	110.46	111.13
0.65	101.59	99.80	102.76	102.72	103.46
0.70	90.46	89.41	92.50	92.90	93.44
0.75	77.81	77.56	80.24	80.96	81.12
0.80	63.87	64.39	66.18	66.97	66.73
0.85	48.89	49.98	50.60	51.17	50.73
0.90	33.09	34.42	33.94	34.08	33.80
0.95	16.71	17.75	16.81	16.57	16.67

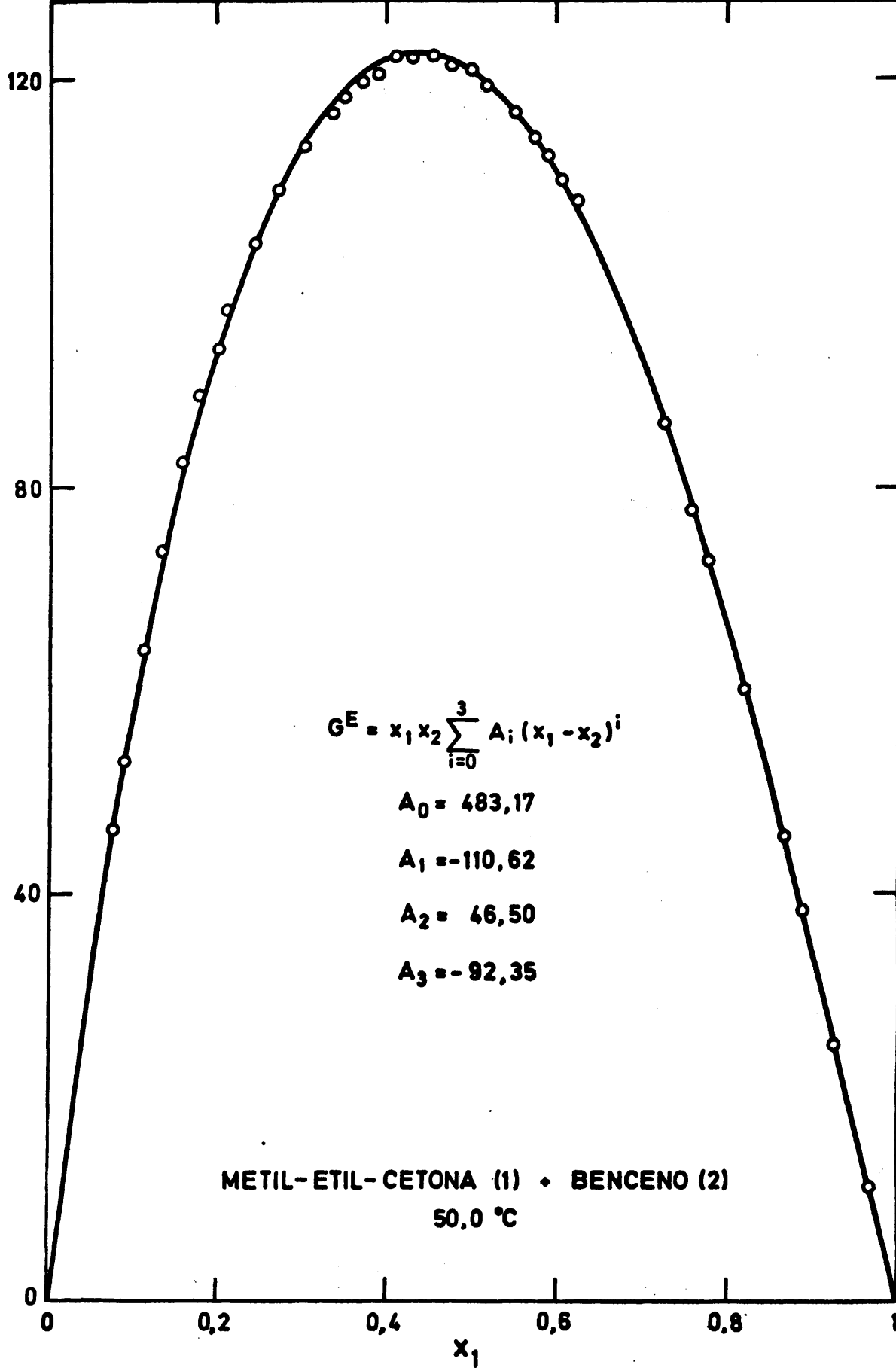


Figura 5.24

METIL-ETIL-CETONA (1) + BENCENO (2)

50,0 °C

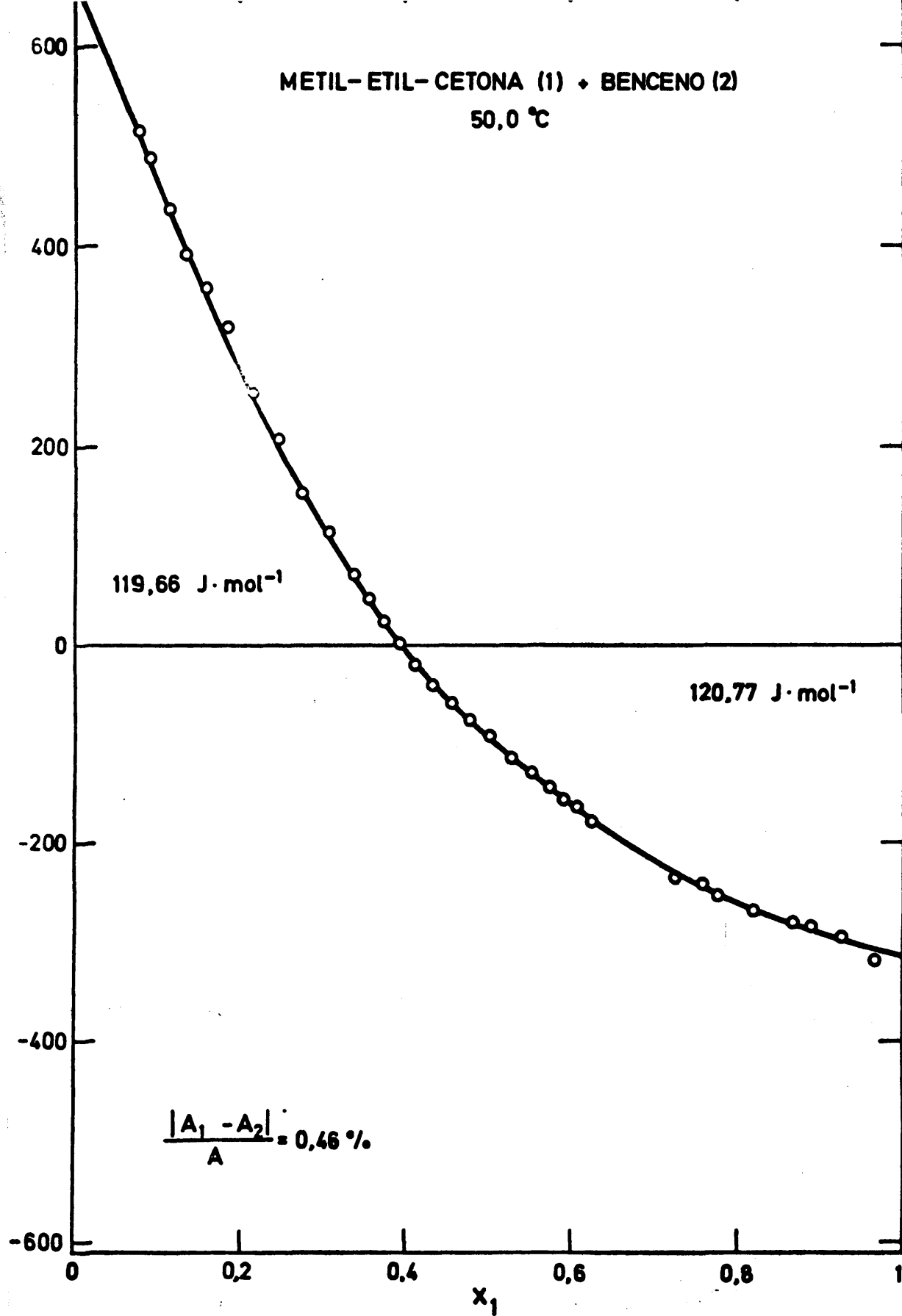


Figura 5.25

Tabla 5.27

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 482.87
 A2 = -104.37
 A3 = 48.65
 A4 = -116.95

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.0774	0.0002	-0.25	1.2127	1.0033	-1.94	48.31
0.0903	0.0004	-0.22	1.1992	1.0043	-1.81	54.66
0.1135	0.0006	-0.08	1.1774	1.0064	-0.81	65.06
0.1328	0.0006	0.18	1.1616	1.0083	1.08	72.79
0.1554	0.0012	0.30	1.1454	1.0107	1.75	80.88
0.1769	0.0013	0.27	1.1319	1.0131	1.58	87.68
0.2117	0.0008	0.07	1.1134	1.0171	0.35	97.07
0.2458	0.0008	-0.05	1.0985	1.0212	-0.55	104.53
0.2737	-0.0006	-0.04	1.0882	1.0246	-0.18	109.52
0.3056	-0.0010	-0.12	1.0780	1.0285	-0.76	114.10
0.3357	-0.0021	-0.12	1.0696	1.0323	-0.72	117.43
0.3538	-0.0028	-0.13	1.0650	1.0346	-0.77	118.99
0.3737	-0.0030	-0.11	1.0603	1.0373	-0.66	120.35
0.3928	-0.0034	-0.10	1.0561	1.0398	-0.65	121.31
0.4109	-0.0042	0.06	1.0523	1.0424	0.40	121.92
0.4318	-0.0044	-0.01	1.0481	1.0454	-0.15	122.26
0.4543	-0.0044	0.02	1.0439	1.0488	-0.06	122.20
0.4767	-0.0041	-0.00	1.0398	1.0523	-0.27	121.70
0.5001	-0.0038	0.08	1.0358	1.0562	0.25	120.71
0.5271	-0.0038	0.11	1.0314	1.0609	0.41	118.98
0.5514	-0.0031	0.04	1.0277	1.0655	-0.10	116.88
0.5737	-0.0026	0.02	1.0244	1.0699	-0.18	114.50
0.5892	-0.0026	0.04	1.0222	1.0731	-0.13	112.58
0.6068	-0.0017	0.04	1.0198	1.0768	0.00	110.15
0.6255	-0.0015	0.17	1.0174	1.0809	0.94	107.26
0.7247	0.0008	-0.09	1.0069	1.1043	-0.42	86.82
0.7572	0.0022	-0.15	1.0045	1.1120	-0.51	78.34
0.7749	0.0021	-0.14	1.0034	1.1161	-0.46	73.39
0.8191	0.0026	-0.07	1.0012	1.1253	0.26	60.11
0.8676	0.0024	0.09	1.0000	1.1327	1.36	44.33
0.8887	0.0022	0.09	0.9998	1.1347	1.29	37.21
0.9262	0.0012	0.08	0.9997	1.1354	0.95	24.39
0.9652	0.0002	-0.01	0.9999	1.1313	-0.02	11.21
σ	0.0025	0.13			0.85	

5.1.6.- *Resultados experimentales del sistema Metil-propil-cetona(1) + Benceno(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.28

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0°C DEL SISTEMA
METIL-PROPIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

N°	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
	0,0000	1,0000	1,49481		-0,00003
1	0,0442	0,9558	1,48902	-0,00095	0,00004
2	0,0820	0,9180	1,48407	-0,00176	0,00002
3	0,1470	0,8530	1,47576	-0,00296	-0,00002
4	0,1777	0,8223	1,47194	-0,00342	-0,00001
5	0,2152	0,7848	1,46734	-0,00391	-0,00000
6	0,2625	0,7375	1,46164	-0,00443	0,00000
7	0,3146	0,6854	1,45548	-0,00489	-0,00001
8	0,3511	0,6489	1,45124	-0,00513	-0,00002
9	0,4092	0,5908	1,44468	-0,00533	0,00003
10	0,4591	0,5409	1,43907	-0,00548	-0,00004
11	0,5222	0,4778	1,43229	-0,00536	0,00004
12	0,5535	0,4465	1,42892	-0,00530	0,00000
13	0,5960	0,4040	1,42451	-0,00506	0,00005
14	0,6714	0,3286	1,41672	-0,00459	0,00001
15	0,7374	0,2653	1,41309	-0,00399	0,00001
16	0,7805	0,2195	1,40587	-0,00350	-0,00002
17	0,8498	0,1502	1,39921	-0,00257	-0,00002
18	0,8903	0,1097	1,39539	-0,00196	-0,00002
19	0,9468	0,0532	1,39018	-0,00098	0,00001
	1,0000	0,0000	1,38534		0,00002

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$A_0 = 1,49484$ $A_0 = -0,02166$

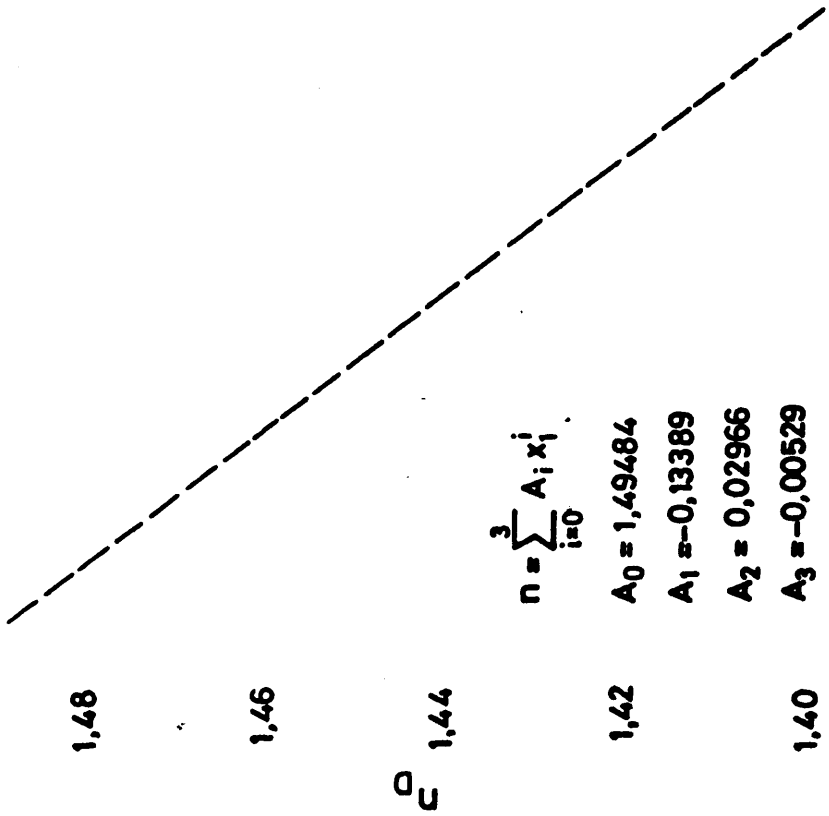
$A_1 = -0,13389$ $A_1 = 0,00219$

$A_2 = 0,02966$

$A_3 = -0,00529$

$\sigma = 0,00002$ $\sigma = 0,00004$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,49484	
0,10	1,48174	-0,00211
0,20	1,46920	-0,00368
0,30	1,45720	-0,00473
0,40	1,44569	-0,00530
0,50	1,43465	-0,00541
0,60	1,42404	-0,00509
0,70	1,41383	-0,00436
0,80	1,40400	-0,00325
0,90	1,39450	-0,00179
1,00	1,38532	



$$n = \sum_{i=0}^3 A_i x_1^i$$

$A_0 = 1,49484$
 $A_1 = -0,13389$
 $A_2 = 0,02966$
 $A_3 = -0,00529$

$$-n_F = 10^{-3}$$

$$n^E = x_1 x_2 \sum_{i=0}^1 A_i (x_1 - x_2)^i$$

$A_0 = -0,02166$
 $A_1 = 0,00219$



METIL-PROPIL-CETONA (1) + BENCENO (2)

30,0 °C

Figura 5.26

Tabla 5.29

SISTEMA

METIL-PROPILO-CETONA(1) + BENCENO(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.1031	0.0520	342.86	17.82	325.04
0.1533	0.0769	333.61	25.65	307.96
0.2195	0.1125	320.96	36.10	284.86
0.2541	0.1315	314.37	41.35	273.02
0.2655	0.1381	312.19	43.12	269.07
0.2914	0.1530	307.12	46.99	260.13
0.3194	0.1698	301.57	51.22	250.36
0.3430	0.1847	296.80	54.82	241.98
0.3746	0.2055	290.38	59.68	230.70
0.3994	0.2227	285.26	63.52	221.74
0.4241	0.2406	280.03	67.37	212.66
0.4462	0.2570	275.36	70.77	204.60
0.4692	0.2749	270.44	74.34	196.11
0.4892	0.2908	266.19	77.42	188.78
0.5045	0.3034	262.91	79.77	183.14
0.5572	0.3494	251.63	87.93	163.70
0.6123	0.4021	239.79	96.43	143.36
0.6702	0.4636	227.27	105.36	121.92
0.7362	0.5425	213.05	115.58	97.47
0.8104	0.6446	197.01	127.00	70.01
0.8614	0.7249	185.96	134.81	51.15
0.8992	0.7905	177.80	140.55	37.25
0.9663	0.9237	163.24	150.79	12.45

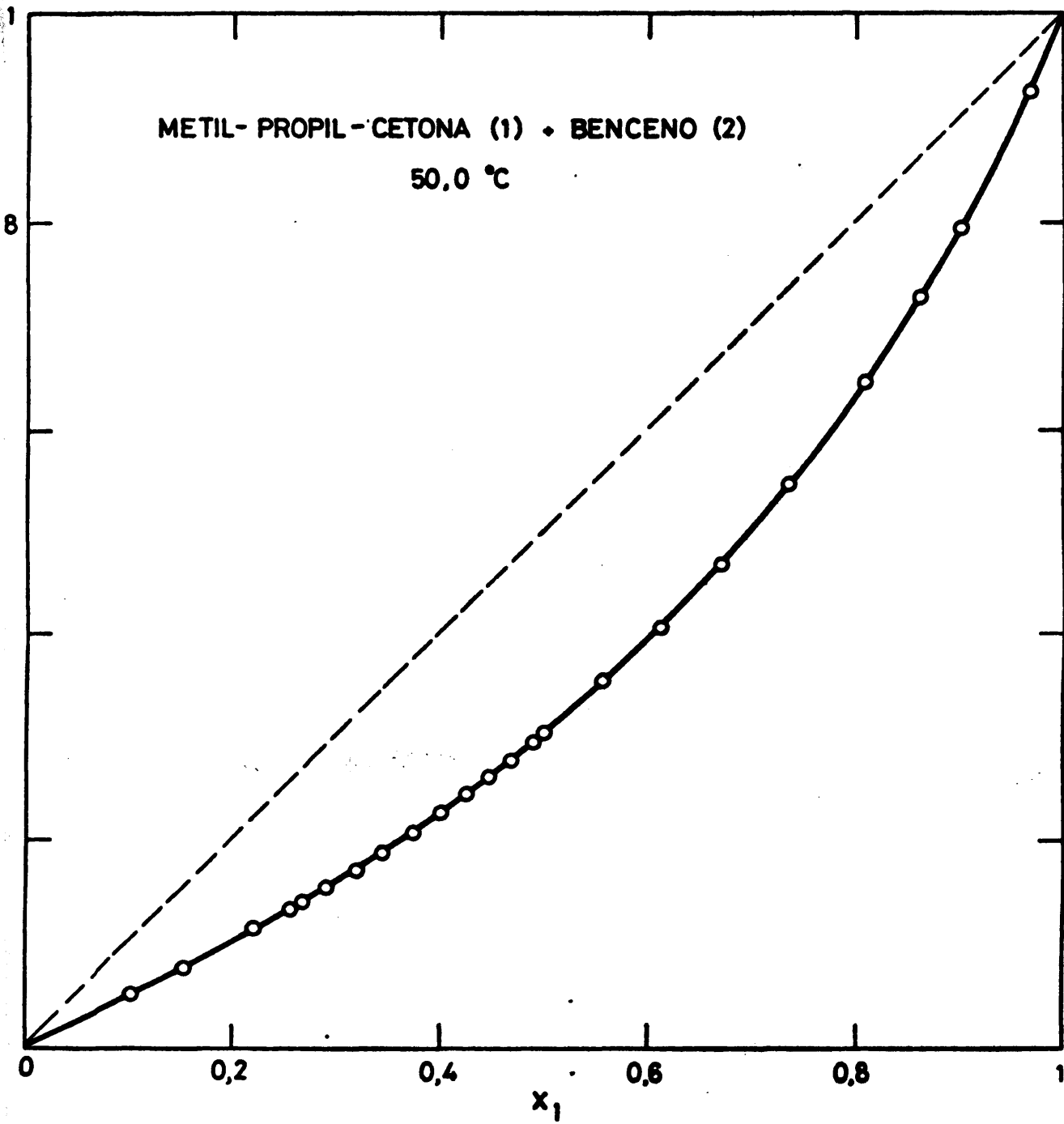


Figura 5.27

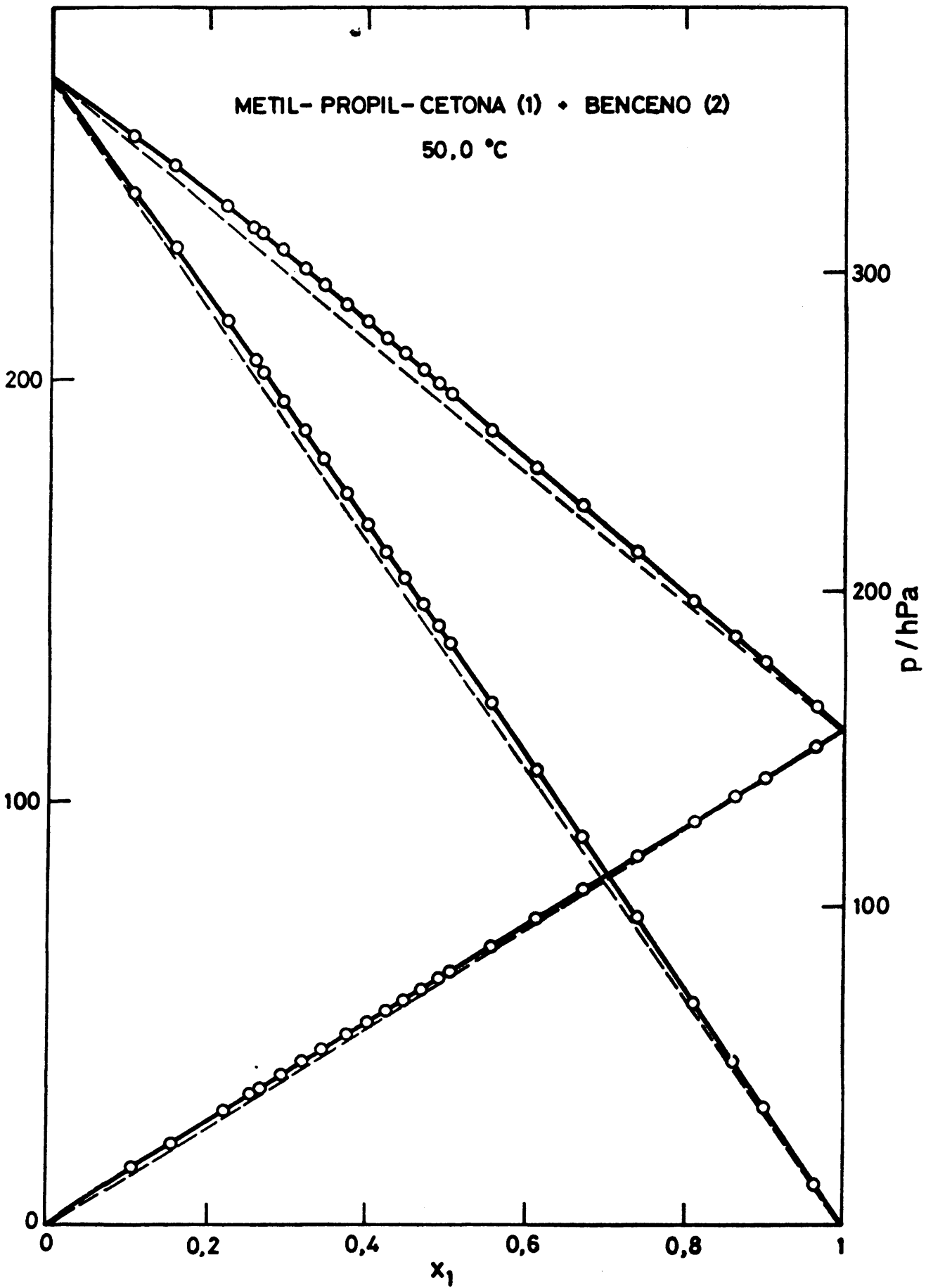


Figura 5.28

Tabla 5.30

SISTEMA

METIL-PROPIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 110.789 B11 = -3250.0
 V2 = 92.232 B22 = -1204.3
 B12 = -2060.9

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	G^E
0.0000		361.62				
0.1031	0.0520	342.86	226.92	8.22	218.70	30.77
0.1533	0.0769	333.61	141.13	19.19	121.94	37.88
0.2195	0.1125	320.96	98.21	30.08	68.13	45.04
0.2541	0.1315	314.37	70.21	38.96	31.24	46.90
0.2655	0.1381	312.19	65.68	41.39	24.29	47.84
0.2914	0.1530	307.12	48.23	47.73	0.50	47.88
0.3194	0.1698	301.57	34.13	54.03	-19.90	47.67
0.3430	0.1847	296.80	26.98	57.99	-31.01	47.36
0.3746	0.2055	290.38	19.80	63.09	-43.29	46.87
0.3994	0.2227	285.26	17.09	65.93	-48.84	46.42
0.4241	0.2406	280.03	15.30	67.23	-51.93	45.21
0.4462	0.2570	275.36	12.09	69.23	-57.14	43.73
0.4692	0.2749	270.44	10.84	69.96	-59.11	42.22
0.4892	0.2908	266.19	8.33	71.61	-63.28	40.65
0.5045	0.3034	262.91	7.13	72.32	-65.19	39.43
0.5572	0.3494	251.63	4.74	74.77	-70.02	35.75
0.6123	0.4021	239.79	2.64	77.17	-74.53	31.54
0.6702	0.4636	227.27	1.73	78.01	-76.27	26.89
0.7362	0.5425	213.05	2.07	79.12	-77.04	22.40
0.8104	0.6446	197.01	1.84	80.42	-78.59	16.74
0.8614	0.7249	185.96	1.53	80.98	-79.45	12.54
0.8992	0.7905	177.80	0.88	85.64	-84.76	9.43
0.9663	0.9237	163.24	1.04	88.89	-87.85	4.00
1.0000		155.84				

Tabla 5.31

SISTEMA

METIL-PROPIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	180.97	158.97	158.88	161.21	161.21
A ₁	-121.61	-136.66	-140.83	-137.86	-138.15
A ₂		94.47	93.17	61.62	61.32
A ₃			8.91	-2.06	-0.37
A ₄				47.76	48.38
A ₅					-1.96
σ	3.36	0.44	0.42	0.37	0.37

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	13.79	17.03	16.84	17.48	17.50
0.10	25.04	29.59	29.40	29.84	29.85
0.15	33.93	38.37	38.26	38.26	38.25
0.20	40.63	44.00	44.00	43.64	43.63
0.25	45.33	47.05	47.15	46.65	46.64
0.30	48.22	48.04	48.21	47.79	47.79
0.35	49.47	47.43	47.61	47.45	47.45
0.40	49.27	45.62	45.77	45.92	45.93
0.45	47.80	42.96	43.04	43.46	43.47
0.50	45.24	39.74	39.72	40.30	40.30
0.55	41.78	36.20	36.07	36.64	36.63
0.60	37.60	32.50	32.28	32.68	32.67
0.65	32.87	28.77	28.50	28.60	28.59
0.70	27.79	25.08	24.79	24.57	24.56
0.75	22.53	21.42	21.16	20.70	20.70
0.80	17.28	17.76	17.58	17.03	17.03
0.85	12.22	13.97	13.90	13.47	13.48
0.90	7.53	9.91	9.94	9.80	9.80
0.95	3.40	5.34	5.42	5.55	5.55

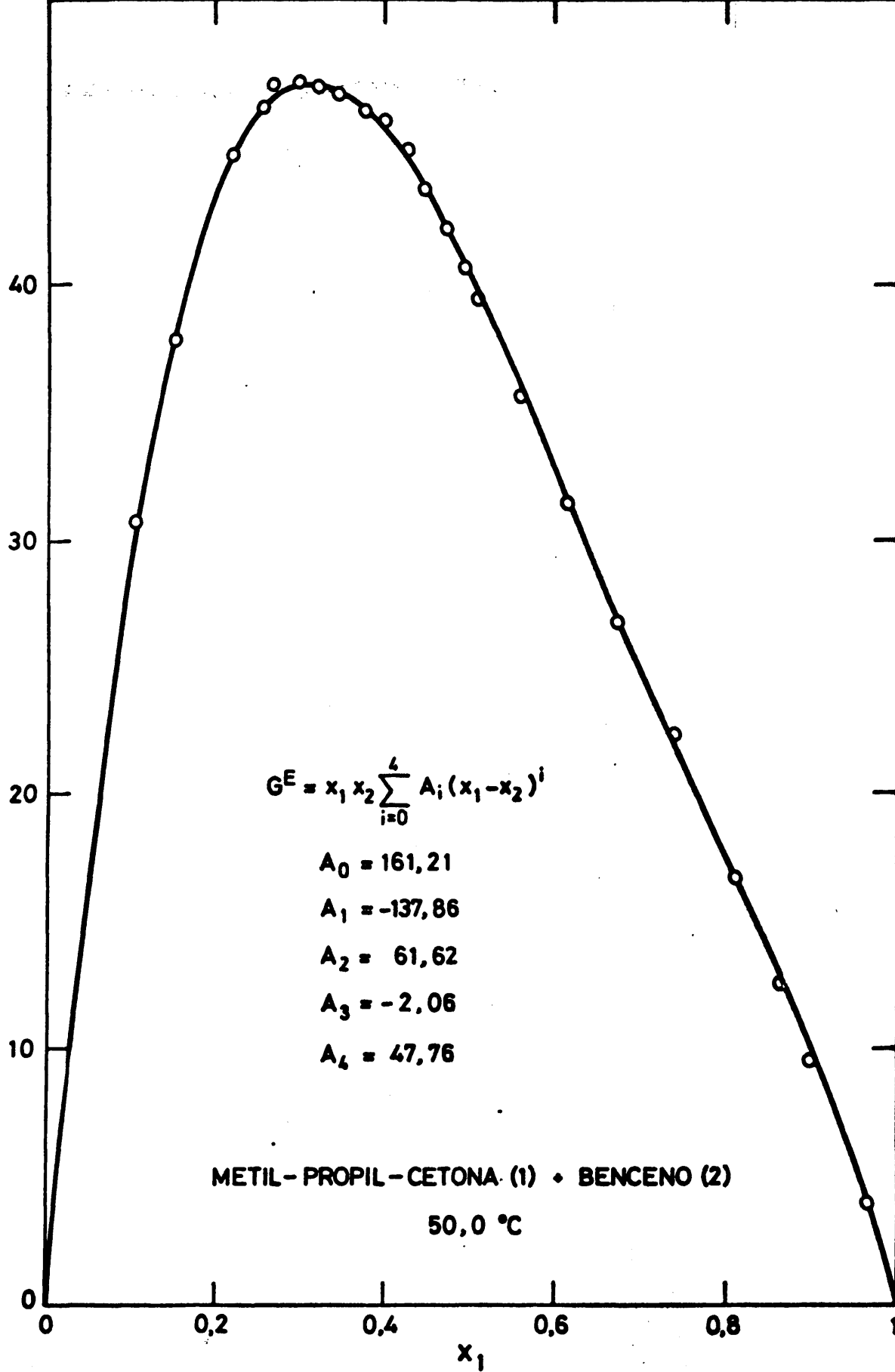


Figura 5.29

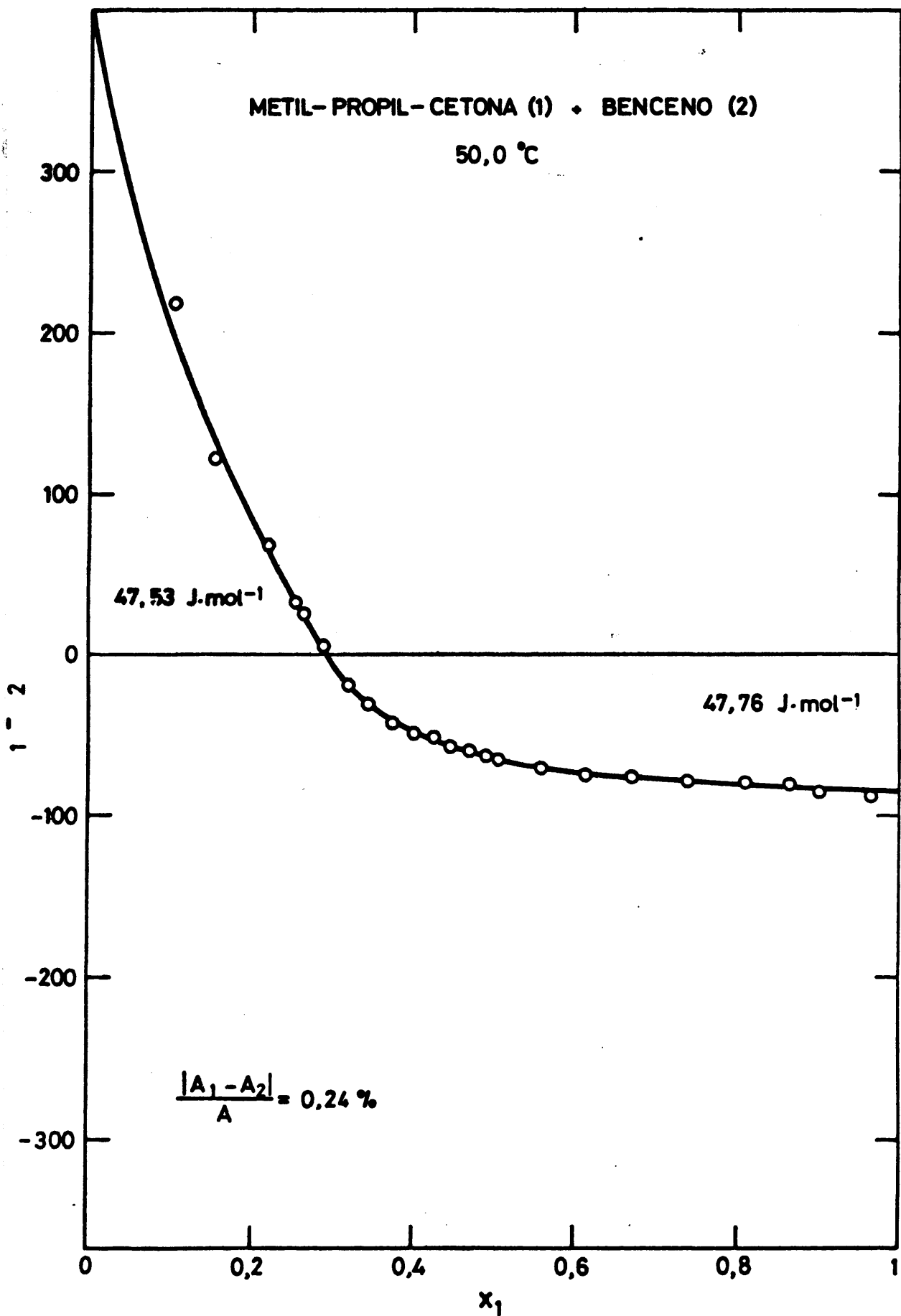


Figura 5.30

Tabla 5.32

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 158.75
 A2 = -139.25
 A3 = 98.76
 A4 = 0.92

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.1031	0.0002	-0.05	1.0843	1.0034	0.15	30.61
0.1533	-0.0004	-0.02	1.0600	1.0067	-1.38	39.26
0.2195	0.0001	-0.14	1.0366	1.0118	-0.84	45.88
0.2541	-0.0001	-0.04	1.0275	1.0146	-0.67	47.58
0.2655	-0.0000	0.00	1.0250	1.0155	-0.07	47.91
0.2914	-0.0003	0.04	1.0198	1.0175	-0.44	48.21
0.3194	-0.0005	0.08	1.0152	1.0195	-0.56	48.24
0.3430	-0.0004	0.07	1.0120	1.0211	-0.46	47.82
0.3746	-0.0003	0.10	1.0086	1.0230	0.05	46.83
0.3994	-0.0001	0.10	1.0064	1.0244	0.66	45.76
0.4241	0.0002	0.02	1.0048	1.0256	0.71	44.49
0.4462	0.0002	-0.01	1.0036	1.0265	0.52	43.21
0.4692	0.0004	-0.07	1.0027	1.0273	0.45	41.77
0.4892	0.0004	-0.08	1.0021	1.0279	0.22	40.43
0.5045	0.0004	-0.09	1.0017	1.0282	0.06	39.37
0.5572	0.0003	-0.06	1.0010	1.0290	0.19	35.56
0.6123	0.0000	0.00	1.0009	1.0292	0.09	31.45
0.6702	-0.0003	0.03	1.0011	1.0289	-0.26	27.15
0.7362	-0.0005	0.08	1.0013	1.0284	0.04	22.35
0.8104	-0.0004	0.04	1.0011	1.0289	-0.25	16.99
0.8614	-0.0001	-0.03	1.0008	1.0305	-0.60	13.14
0.8992	0.0000	-0.04	1.0006	1.0327	-0.63	10.06
0.9663	0.0004	-0.03	1.0001	1.0398	0.24	3.76
σ	0.0003	0.06			0.52	

5.1.7.- *Resultados experimentales del sistema Metil-isobutil-cetona(1) + Benceno(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.33

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0°C DEL SISTEMA
METIL-ISOBUTIL-CETONA(1) + BENCENO(2)

Nº	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
	0,0000	1,0000	1,49481		-0,00000
1	0,0523	0,9477	1,48716	-0,00224	0,00002
2	0,0781	0,9219	1,48349	-0,00323	-0,00000
3	0,1162	0,8838	1,47824	-0,00454	-0,00002
4	0,1440	0,8560	1,47455	-0,00535	0,00000
5	0,2042	0,7958	1,46679	-0,00688	-0,00002
6	0,2155	0,7845	1,46541	-0,00709	0,00001
7	0,2851	0,7149	1,45702	-0,00828	0,00002
8	0,2987	0,7013	1,45540	-0,00849	-0,00002
9	0,3660	0,6340	1,44781	-0,00912	-0,00000
10	0,3981	0,6019	1,44437	-0,00923	0,00005
11	0,4784	0,5216	1,43596	-0,00933	0,00002
12	0,4983	0,5017	1,43392	-0,00931	-0,00002
13	0,5708	0,4292	1,42686	-0,00887	-0,00001
14	0,6291	0,3709	1,42143	-0,00826	-0,00001
15	0,6859	0,3141	1,41633	-0,00748	-0,00001
16	0,7277	0,2723	1,41272	-0,00677	0,00001
17	0,7995	0,2005	1,40672	-0,00533	0,00003
18	0,8748	0,1252	1,40065	-0,00361	-0,00002
19	0,9514	0,0486	1,39486	-0,00147	0,00001
	1,0000	0,0000	1,39130		-0,00000

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$$A_0 = 1,49481 \quad A_0 = -0,03716$$

$$A_1 = -0,15015 \quad A_1 = 0,00745$$

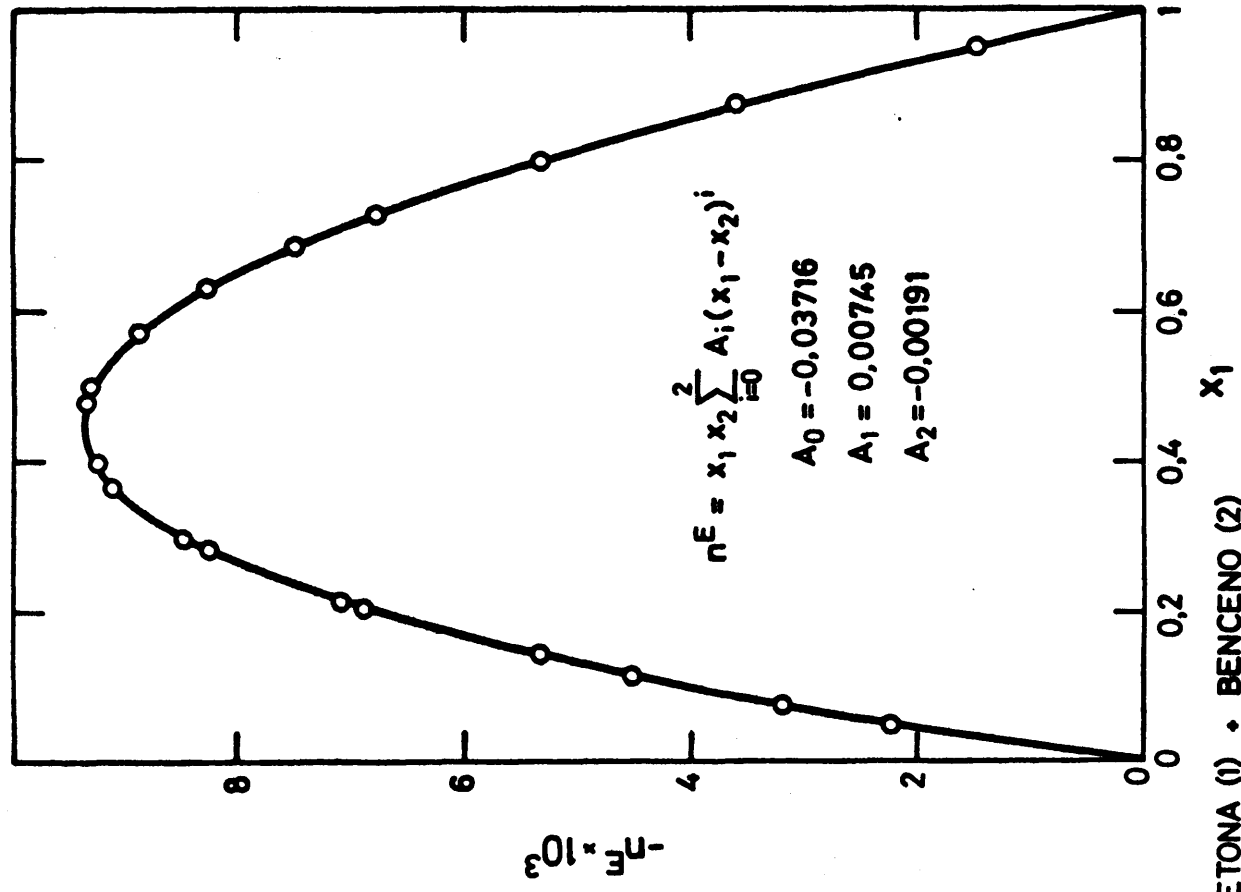
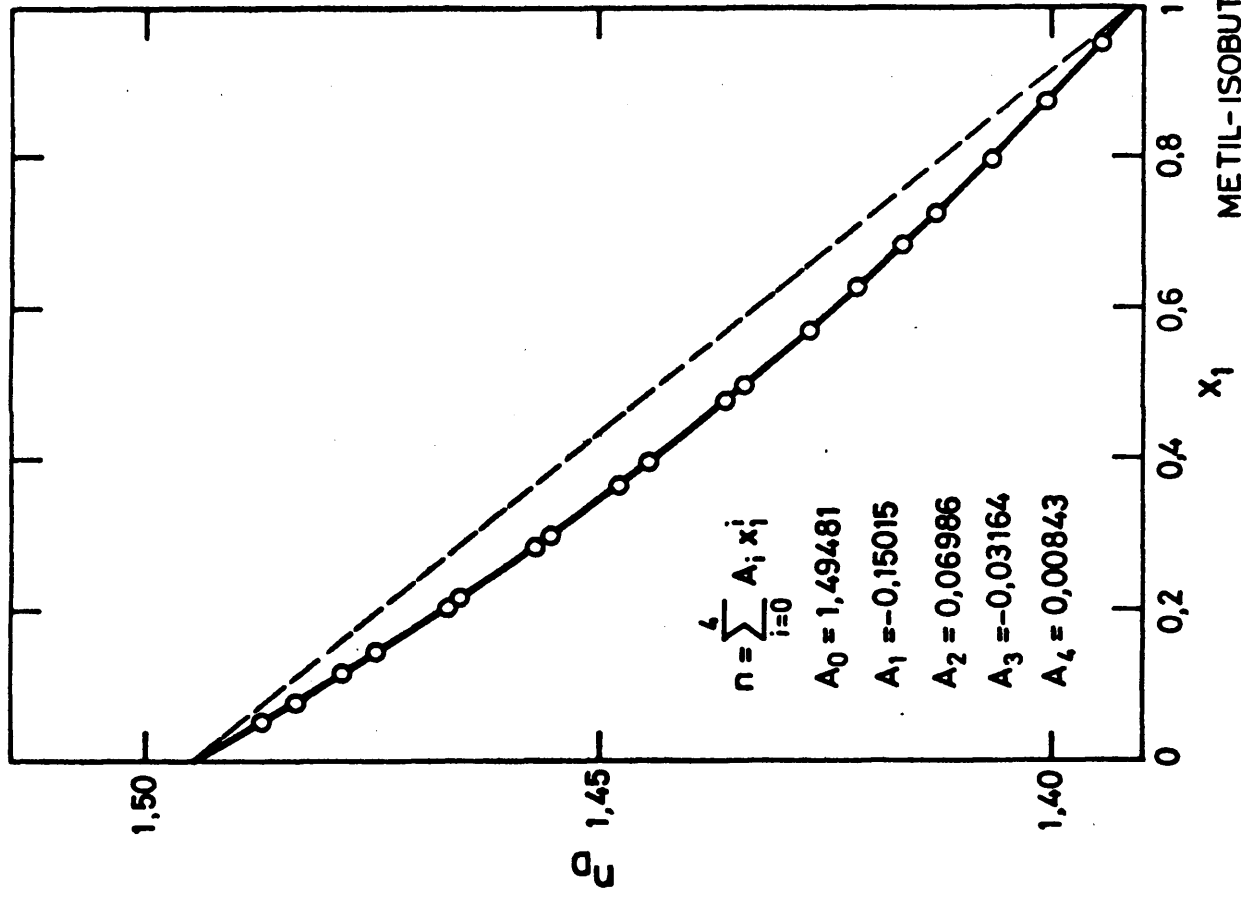
$$A_2 = 0,06986 \quad A_2 = -0,00191$$

$$A_3 = -0,03164$$

$$A_4 = 0,00843$$

$$\sigma = 0,00002 \quad \sigma = 0,00002$$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,49481	
0,10	1,48046	-0,00399
0,20	1,46733	-0,00677
0,30	1,45526	-0,00849
0,40	1,44412	-0,00929
0,50	1,43377	-0,00929
0,60	1,42412	-0,00858
0,70	1,41510	-0,00724
0,80	1,40665	-0,00534
0,90	1,39872	-0,00292
1,00	1,39130	



METIL-ISOBUTIL-CETONA (1) + BENCENO (2)

30.0 °C

Figura 5.31

Tabla 5.34

SISTEMA

METIL-ISOBUTIL-CETONA (1) + BENCENO (2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.0164	0.0051	357.41	1.81	355.60
0.0369	0.0112	352.32	3.94	348.38
0.0698	0.0212	344.14	7.29	336.85
0.0859	0.0261	340.09	8.87	331.22
0.1136	0.0350	333.08	11.66	321.42
0.1354	0.0422	327.55	13.81	313.73
0.1735	0.0553	317.81	17.59	300.23
0.2008	0.0649	310.84	20.17	290.67
0.2275	0.0745	304.13	22.65	281.48
0.2719	0.0917	292.64	26.84	269.80
0.3096	0.1074	282.83	30.38	252.45
0.3186	0.1112	280.55	31.21	249.34
0.3431	0.1221	274.11	33.47	240.64
0.3738	0.1364	266.00	36.28	229.72
0.4201	0.1598	253.86	40.56	213.30
0.4706	0.1884	240.38	45.29	195.09
0.4923	0.2018	234.43	47.31	187.13
0.5115	0.2141	229.26	49.09	180.17
0.5430	0.2359	220.65	52.05	168.60
0.5954	0.2758	206.38	56.92	149.47
0.6378	0.3127	194.66	60.88	133.79
0.6784	0.3519	183.58	64.61	118.97
0.7226	0.4132	168.67	69.69	98.98
0.7738	0.4675	157.28	73.53	83.75
0.7985	0.5039	150.47	75.82	74.64
0.8425	0.5780	138.24	79.91	58.33
0.8805	0.6530	127.74	83.42	44.32
0.9033	0.7044	121.47	85.57	35.90
0.9522	0.8355	107.84	90.10	17.74

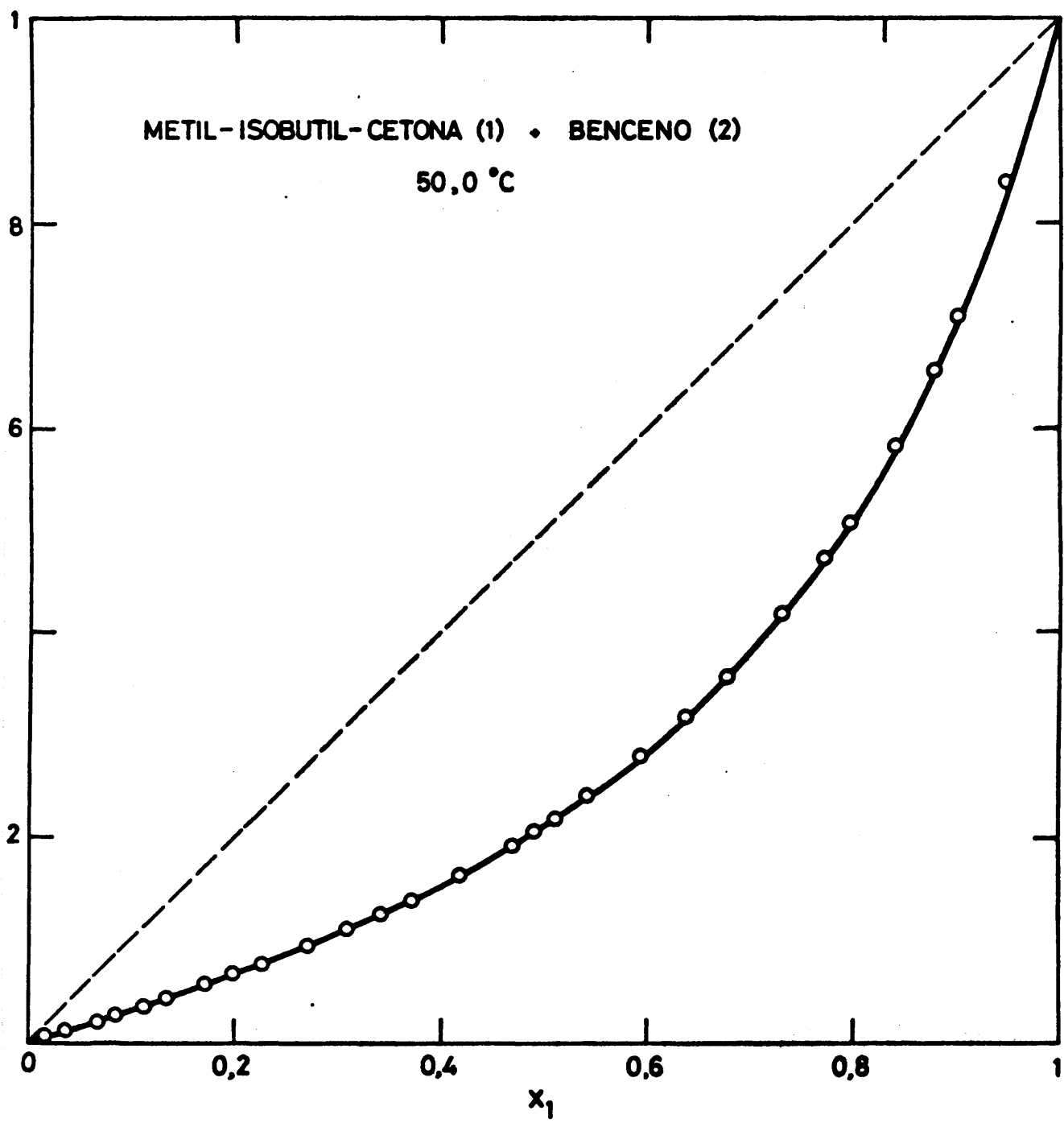


Figura 5.32

METIL-ISOBUTIL-CETONA (1) • BENCENO (2)

50.0 °C

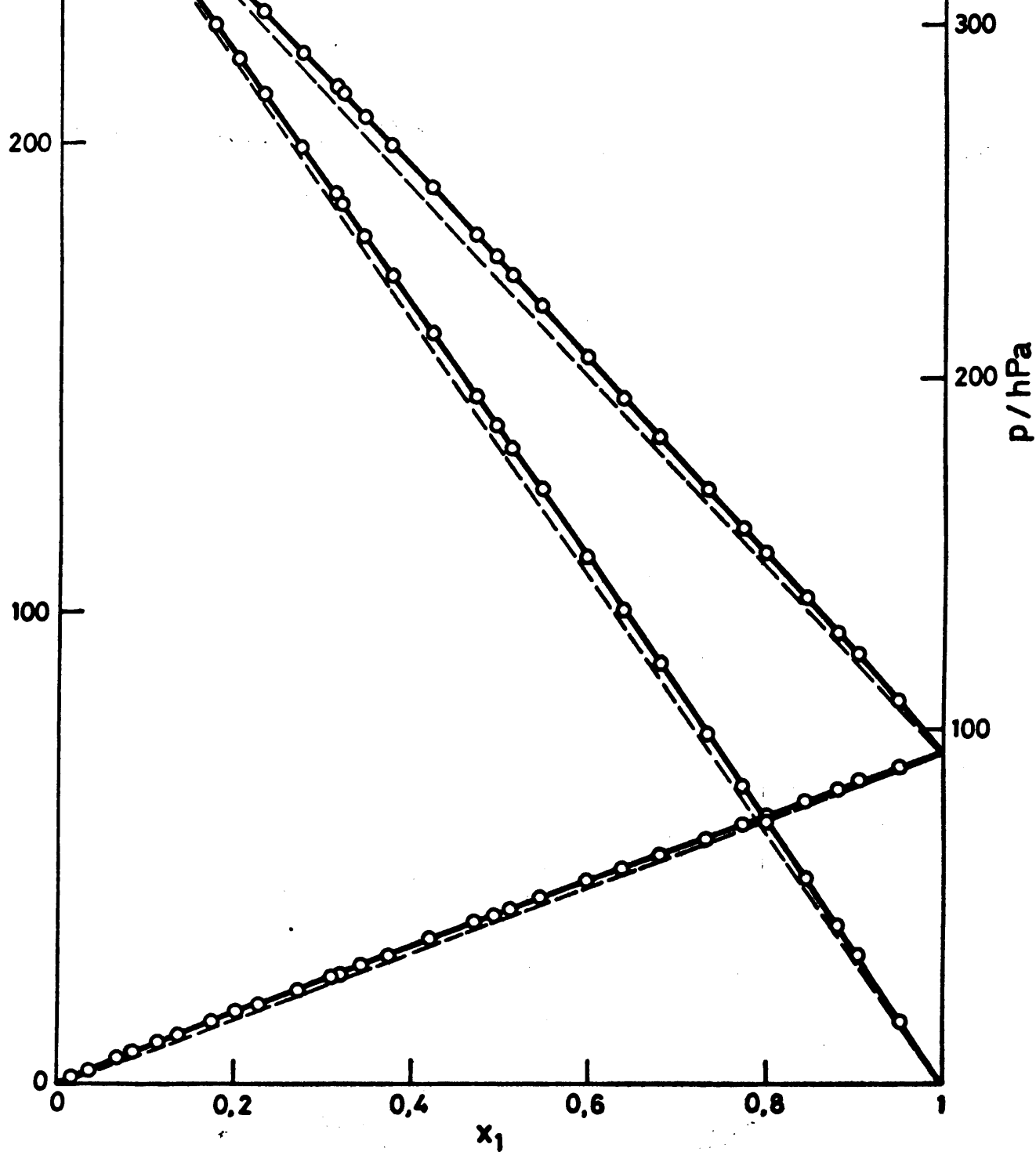


Figura 5.33

Tabla 5.35

SISTEMA

METIL-ISOBUTIL-CETONA (1) + BENCENO (2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 129.488 B11 = -2147.6
 V2 = 92.232 B22 = -1204.3
 B12 = -1630.8

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	G ^E
0.0000		361.62				
0.0164	0.0051	357.41	379.98	-0.25	380.23	5.99
0.0369	0.0112	352.32	277.33	1.91	275.42	12.08
0.0698	0.0212	344.14	217.80	5.99	211.81	20.78
0.0859	0.0261	340.09	187.87	8.11	179.75	23.56
0.1136	0.0350	333.08	170.75	11.05	159.70	29.20
0.1354	0.0422	327.55	157.88	13.55	144.33	33.09
0.1735	0.0553	317.81	139.11	17.86	121.25	38.89
0.2008	0.0649	310.84	118.45	21.96	96.49	41.34
0.2275	0.0745	304.13	96.50	27.80	68.70	43.43
0.2719	0.0917	292.64	74.55	34.44	40.11	45.35
0.3096	0.1074	282.83	60.75	40.09	20.66	46.48
0.3186	0.1112	280.55	55.92	42.43	13.49	46.73
0.3431	0.1221	274.11	47.10	46.11	0.98	46.45
0.3738	0.1364	266.00	35.49	50.99	-15.51	45.20
0.4201	0.1598	253.86	24.17	59.59	-35.41	44.71
0.4706	0.1884	240.38	17.84	66.52	-48.68	43.61
0.4923	0.2018	234.43	15.31	67.72	-52.41	41.92
0.5115	0.2141	229.26	12.64	70.31	-57.67	40.81
0.5430	0.2359	220.65	11.56	72.07	-60.51	39.21
0.5954	0.2758	206.38	7.39	77.48	-70.10	35.75
0.6378	0.3127	194.66	5.39	78.89	-73.50	32.01
0.6784	0.3519	183.58	1.85	84.56	-82.71	28.45
0.7326	0.4132	168.67	2.30	87.75	-85.45	25.15
0.7738	0.4675	157.28	1.71	90.17	-88.46	21.72
0.7985	0.5039	150.47	1.25	92.55	-91.30	19.64
0.8425	0.5780	138.24	0.73	93.80	-93.07	15.39
0.8805	0.6530	127.74	-0.05	98.97	-99.02	11.78
0.9033	0.7044	121.47	1.07	102.75	-101.68	10.91
0.9522	0.8355	107.84	1.38	103.35	-101.96	6.26
1.0000		94.47				

Tabla 5.36

SISTEMA

METIL-ISOBUTIL-CETONA (1) + BENCENO (2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	188.99	162.28	162.71	167.76	167.57
A ₁	-122.40	-113.54	-107.82	-112.96	-116.33
A ₂		82.40	80.83	25.96	27.94
A ₃			-10.12	1.55	18.16
A ₄				69.54	66.60
A ₅					-16.13
σ	3.40	0.67	0.64	0.53	0.55

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	14.21	15.73	15.80	15.91	15.91
0.10	25.82	27.53	27.53	27.22	27.16
0.15	35.02	35.97	35.86	35.15	35.08
0.20	41.99	41.61	41.39	40.57	40.54
0.25	46.91	44.93	44.64	44.04	44.08
0.30	49.97	46.39	46.08	45.94	46.05
0.35	51.35	46.36	46.09	46.52	46.65
0.40	51.23	45.19	45.02	45.96	46.06
0.45	49.81	43.18	43.14	44.38	44.42
0.50	47.25	40.57	40.68	41.94	41.89
0.55	43.75	37.56	37.80	38.79	38.67
0.60	39.48	34.29	34.63	35.12	34.96
0.65	34.64	30.86	31.25	31.12	30.98
0.70	29.41	27.31	27.69	27.01	26.93
0.75	23.96	23.65	23.95	22.93	22.94
0.80	18.49	19.81	19.99	18.99	19.06
0.85	13.17	15.71	15.73	15.13	15.22
0.90	8.20	11.18	11.07	11.10	11.13
0.95	3.74	6.02	5.88	6.36	6.31

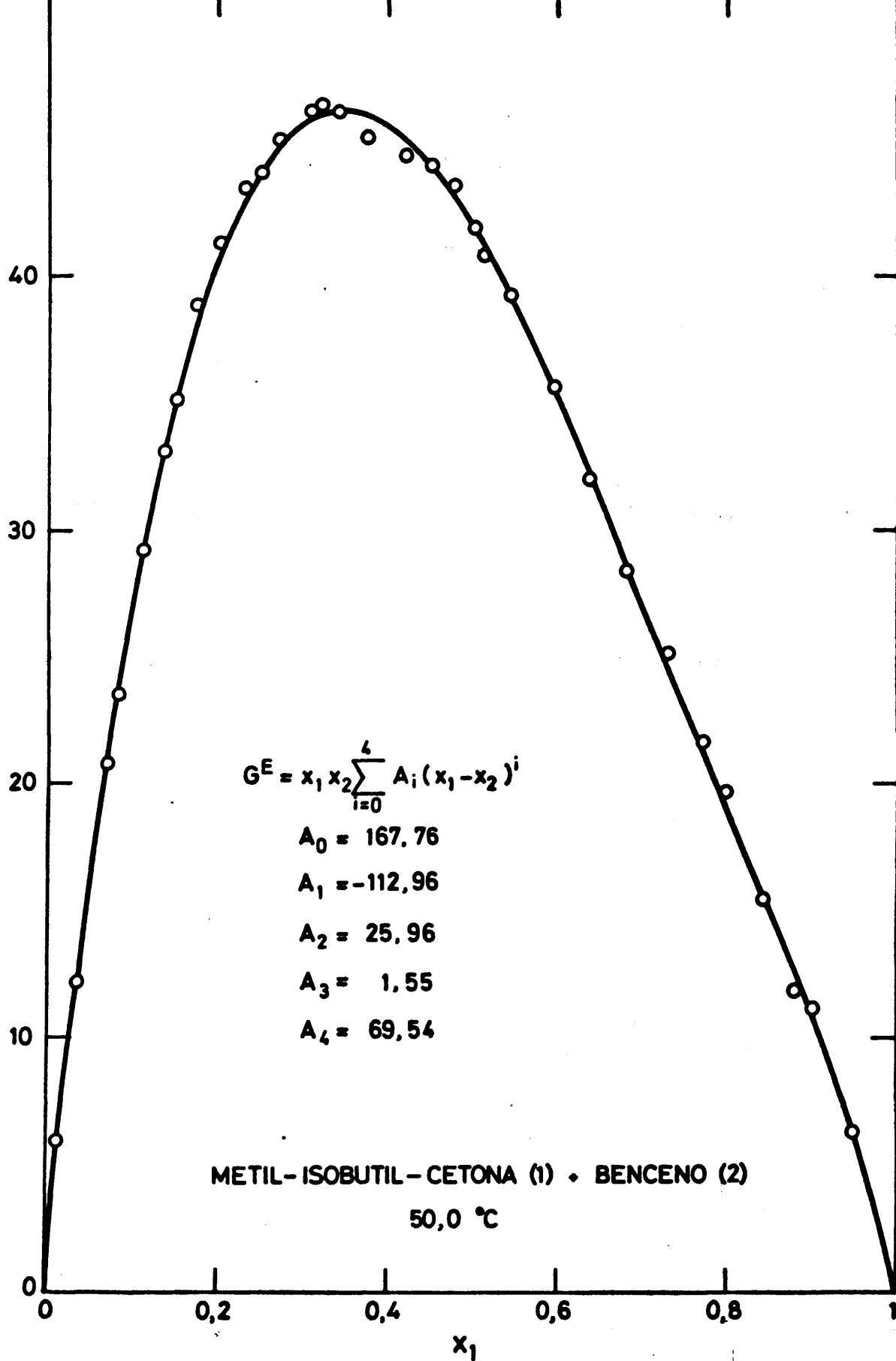


Figura 5.34

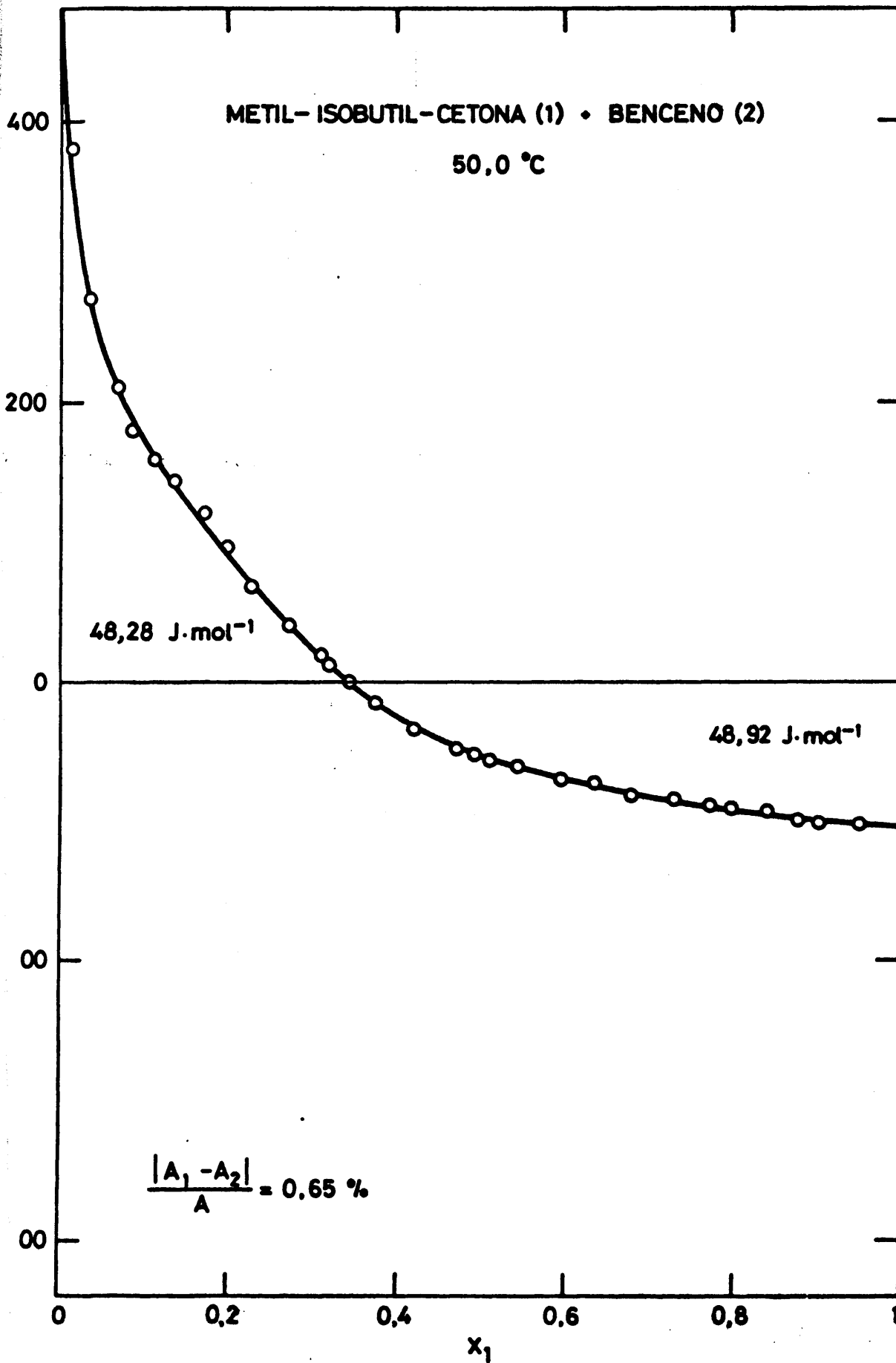


Figura 5.35

Tabla 5.37

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 167.54
 A2 = -102.20
 A3 = 61.58
 A4 = -23.17

x_1	ΔY	ΔP	Y_1	Y_2	ΔG^E	G^E
0.0164	0.0001	-0.03	1.1284	1.0001	0.42	5.56
0.0369	-0.0001	0.08	1.1142	1.0004	0.23	11.85
0.0698	-0.0002	0.20	1.0942	1.0014	0.27	20.51
0.0859	-0.0003	0.19	1.0857	1.0021	-0.60	24.15
0.1136	-0.0002	0.14	1.0726	1.0035	-0.41	29.60
0.1354	-0.0001	0.09	1.0637	1.0046	-0.13	33.22
0.1735	0.0002	-0.04	1.0504	1.0069	0.61	38.29
0.2008	0.0002	-0.09	1.0425	1.0087	0.30	41.04
0.2275	0.0000	0.01	1.0359	1.0104	0.32	43.11
0.2719	0.0001	-0.08	1.0270	1.0133	-0.02	45.37
0.3096	0.0002	-0.11	1.0212	1.0157	0.17	46.31
0.3186	0.0001	-0.05	1.0200	1.0162	0.31	46.42
0.3431	0.0001	-0.07	1.0170	1.0177	-0.07	46.52
0.3738	-0.0000	-0.08	1.0139	1.0194	-1.07	46.26
0.4201	-0.0002	0.07	1.0103	1.0218	-0.49	45.20
0.4706	-0.0002	0.14	1.0074	1.0242	0.32	43.29
0.4923	-0.0002	0.04	1.0064	1.0251	-0.35	42.27
0.5115	-0.0003	0.07	1.0057	1.0259	-0.48	41.28
0.5430	-0.0001	0.00	1.0046	1.0271	-0.29	39.50
0.5954	-0.0002	0.03	1.0033	1.0289	-0.42	36.16
0.6378	0.0000	-0.08	1.0024	1.0303	-1.15	33.17
0.6784	-0.0004	-0.02	1.0018	1.0315	-1.63	30.08
0.7326	-0.0001	-0.01	1.0011	1.0331	-0.51	25.66
0.7738	0.0000	-0.02	1.0008	1.0343	-0.37	22.10
0.7985	-0.0000	-0.01	1.0006	1.0350	-0.24	19.88
0.8425	0.0002	-0.05	1.0003	1.0363	-0.40	15.79
0.8805	-0.0001	-0.00	1.0002	1.0373	-0.34	12.12
0.9023	-0.0002	0.07	1.0001	1.0378	1.04	9.87
0.9522	0.0000	0.05	1.0000	1.0388	1.33	4.93
σ	0.0002	0.08			0.62	

5.1.8.- *Resultados experimentales del sistema Tolueno(1)+
Metil-etil-cetona(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.38

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0°C DEL SISTEMA
TOLUENO(1) + METIL-ETIL-CETONA(2)

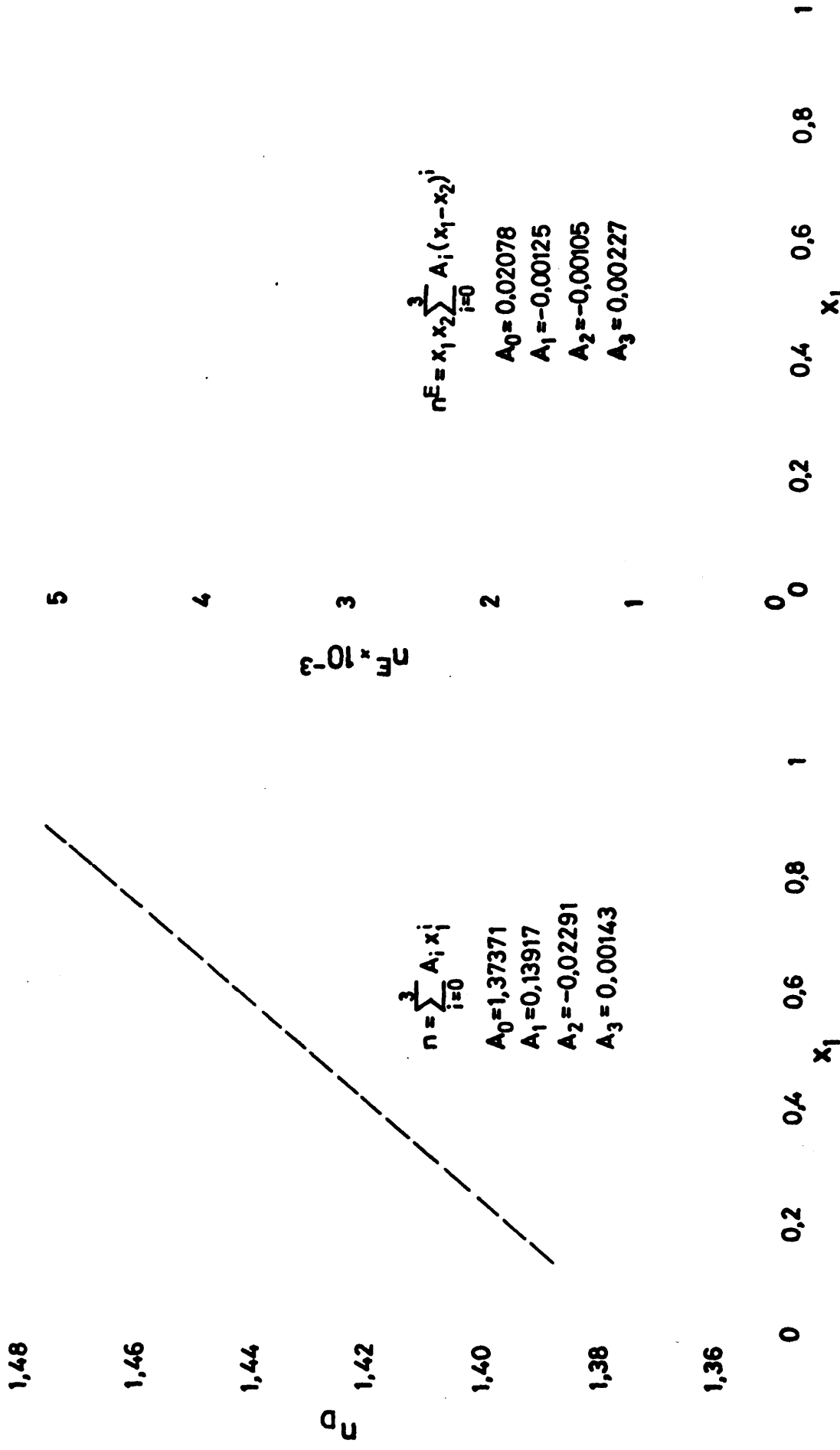
N°	x_1	x_2	n	n^E	$n_{exp} - n_{cal}$
	0,0000	1,0000	1,37378		0,00007
1	0,0367	0,9633	1,37876	0,00066	-0,00003
2	0,0905	0,9095	1,38607	0,00165	-0,00005
3	0,1243	0,8757	1,39063	0,00223	-0,00003
4	0,1793	0,8207	1,39793	0,00306	-0,00000
5	0,2315	0,7685	1,40473	0,00372	0,00001
6	0,2732	0,7268	1,41008	0,00417	0,00003
7	0,3158	0,6842	1,41541	0,00449	-0,00001
8	0,3565	0,6435	1,42047	0,00476	-0,00001
9	0,4204	0,5796	1,42829	0,00507	0,00002
10	0,4335	0,5665	1,42988	0,00512	0,00003
11	0,5322	0,4678	1,44153	0,00516	0,00003
12	0,5514	0,4486	1,44374	0,00511	0,00002
13	0,6148	0,3816	1,45130	0,00479	-0,00005
14	0,6841	0,3159	1,45863	0,00439	-0,00002
15	0,7398	0,2602	1,46469	0,00390	-0,00001
16	0,7852	0,2148	1,46956	0,00343	0,00001
17	0,8495	0,1505	1,47628	0,00259	0,00001
18	0,8854	0,1146	1,47997	0,00206	0,00001
19	0,9475	0,0525	1,48622	0,00101	0,00001
	1,0000	0,0000	1,49139		-0,00000

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1,37371 & A_0 &= 0,02078 \\
 A_1 &= 0,13917 & A_1 &= -0,00125 \\
 A_2 &= -0,02291 & A_2 &= -0,00105 \\
 A_3 &= 0,00143 & A_3 &= 0,00227 \\
 \sigma &= 0,00003 & \sigma &= 0,00003
 \end{aligned}$$

x_1	n	n^E
0,00	1,37371	
0,10	1,38740	0,00179
0,20	1,40064	0,00331
0,30	1,41344	0,00440
0,40	1,42580	0,00503
0,50	1,43774	0,00519
0,60	1,44927	0,00492
0,70	1,46039	0,00425
0,80	1,47111	0,00322
0,90	1,48144	0,00182
1,00	1,49139	



TOLUENO (1) • METIL-ETIL-CETONA (2)
 30,0 °C

Figura 5.36

Tabla 5.39

SISTEMA

TOLUENO(1) + METIL-ETIL-CETONA(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.0463	0.0213	350.49	7.45	343.04
0.0898	0.0410	341.21	13.99	327.22
0.1365	0.0624	331.41	20.69	310.72
0.2066	0.0952	317.23	30.19	287.03
0.2476	0.1154	309.00	35.66	273.34
0.2865	0.1361	300.98	40.96	260.01
0.3220	0.1555	293.72	45.67	248.05
0.3577	0.1762	286.26	50.44	235.81
0.3904	0.1950	279.43	54.49	224.94
0.4268	0.2165	271.99	58.89	213.10
0.4572	0.2361	265.55	62.70	202.85
0.4881	0.2560	258.99	66.30	192.69
0.5194	0.2772	252.39	69.97	182.43
0.5518	0.3000	245.41	73.63	171.78
0.5768	0.3185	239.95	76.43	163.52
0.6036	0.3393	234.02	79.40	154.62
0.6396	0.3697	225.74	83.45	142.29
0.6807	0.4066	216.17	87.90	128.27
0.7188	0.4450	206.98	92.11	114.88
0.7617	0.4923	196.32	96.64	99.67
0.8019	0.5435	185.92	101.04	84.88
0.8408	0.5994	175.59	105.25	70.33
0.8765	0.6602	165.31	109.14	56.16
0.9105	0.7284	154.96	112.88	42.08
0.9368	0.7904	146.44	115.74	30.70
0.9585	0.8507	138.94	118.19	20.75

TOLUENO (1) • METIL-ETIL-CETONA (2)

50,0 °C

0,2

0,4

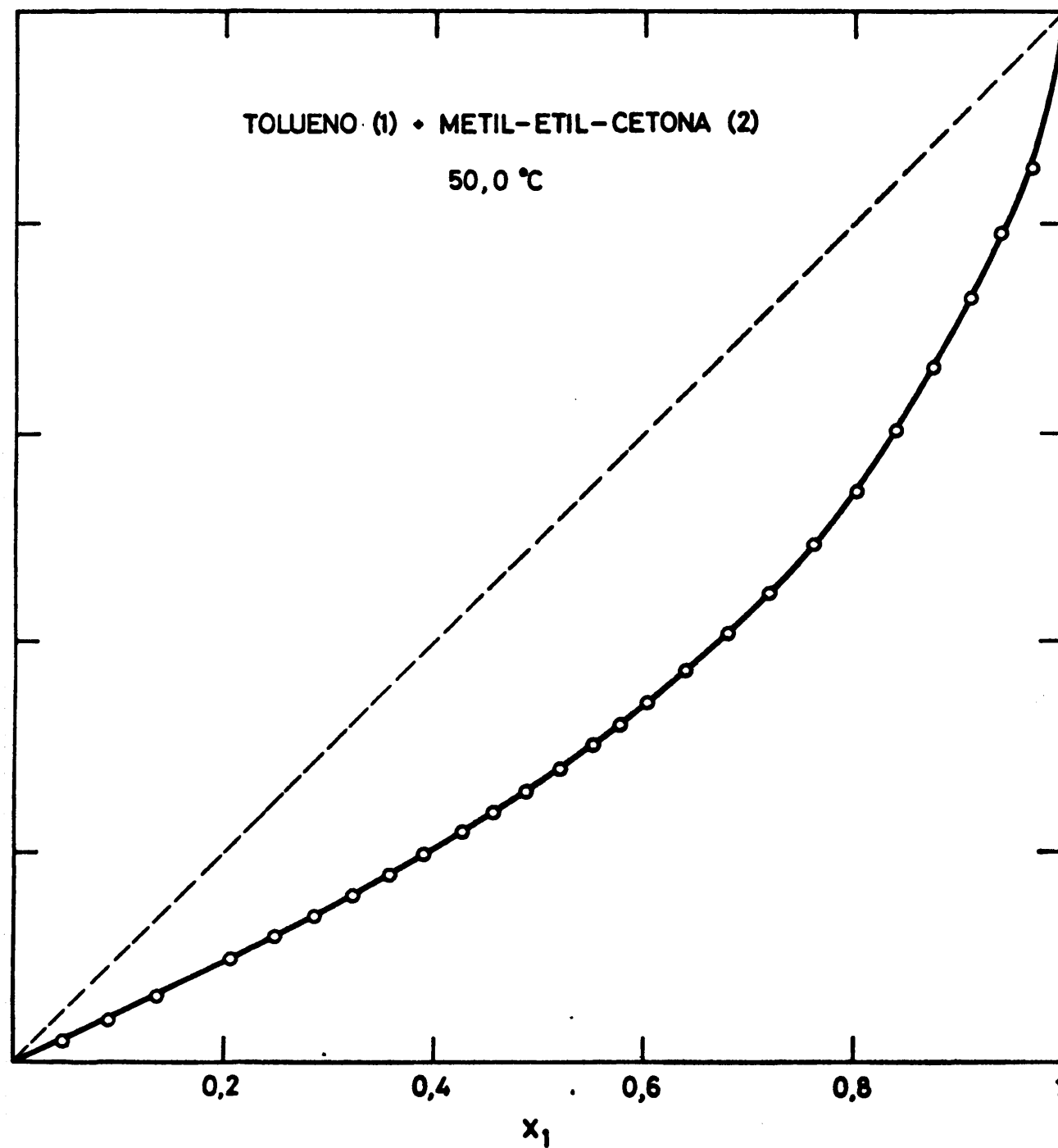
0,6

0,8

1

x_1

Figura 5.37



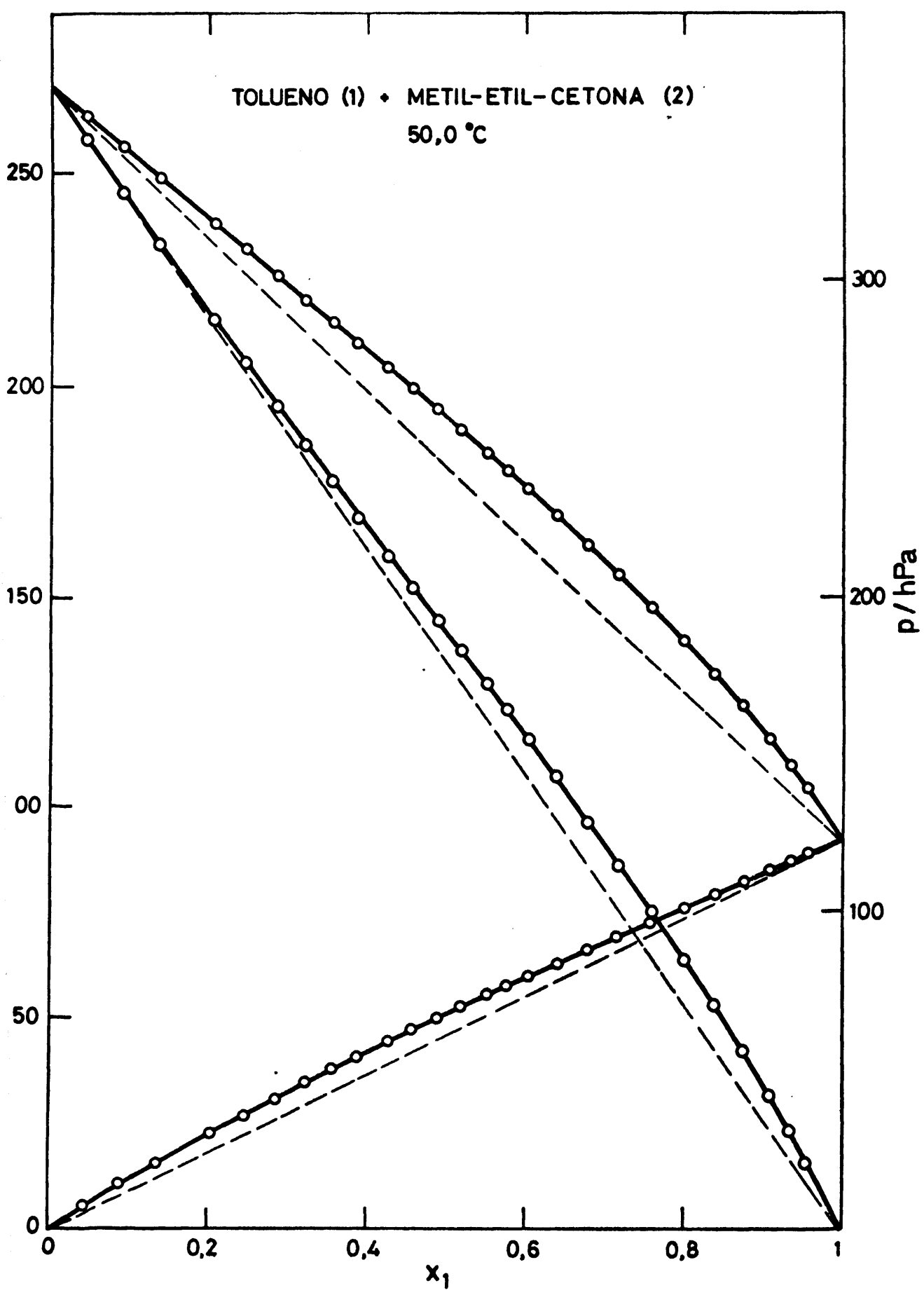


Figura 5.38

Tabla 5.40

SISTEMA

TOLUENO(1) + METIL-ETIL-CETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 119.501 B11 = -1804.9
 V2 = 93.150 B22 = -1843.0
 B12 = -1823.9

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	GE
0.0000		360.66				
0.0463	0.0213	350.49	684.58	-5.38	689.96	26.57
0.0898	0.0410	341.21	593.93	-4.87	598.80	48.90
0.1365	0.0674	331.41	520.90	-0.38	521.28	70.77
0.2066	0.0952	317.23	427.47	16.63	410.84	101.51
0.2476	0.1154	309.00	389.09	29.52	359.56	118.55
0.2865	0.1361	300.98	371.14	39.38	331.76	134.43
0.3220	0.1555	293.72	351.18	51.34	299.84	147.89
0.3577	0.1762	286.26	336.72	62.26	274.46	160.44
0.3904	0.1950	279.43	310.54	77.10	233.44	168.24
0.4268	0.2165	271.99	280.98	98.72	182.26	176.51
0.4572	0.2361	265.55	265.83	113.94	151.89	183.38
0.4881	0.2560	258.99	241.60	134.57	107.04	186.81
0.5194	0.2772	252.39	220.30	158.34	61.96	190.52
0.5518	0.3000	245.41	196.02	185.68	10.34	191.38
0.5768	0.3185	239.95	178.42	208.60	-30.18	191.19
0.6036	0.3393	234.02	160.25	234.98	-74.73	189.87
0.6396	0.3697	225.74	139.96	269.05	-129.08	186.48
0.6807	0.4066	216.17	113.68	317.71	-204.03	178.82
0.7188	0.4450	206.98	94.92	364.46	-269.54	170.71
0.7617	0.4923	196.32	70.48	429.80	-359.32	156.11
0.8019	0.5435	185.92	53.90	496.37	-442.47	141.56
0.8408	0.5994	175.59	38.03	581.13	-543.10	124.49
0.8765	0.6602	165.31	25.78	661.00	-635.22	104.23
0.9105	0.7284	154.96	16.01	752.58	-736.58	81.93
0.9368	0.7904	146.44	8.69	840.89	-832.20	61.28
0.9585	0.8507	138.94	4.77	919.58	-914.81	42.74
1.0000		122.95				

Tabla 5.41

SISTEMA

TOLUENO(1) + METIL-ETIL-CETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	767.05	741.72	742.28	754.65	754.81
A ₁	246.22	238.90	196.68	201.26	192.83
A ₂		89.22	85.60	-69.76	-72.30
A ₃			76.23	67.48	113.75
A ₄				201.76	205.09
A ₅					-47.09
σ	3.68	2.62	2.04	0.52	0.47

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	25.91	28.45	27.50	28.51	28.60
0.10	51.31	54.69	54.06	53.74	53.59
0.15	75.82	78.82	79.10	77.12	76.82
0.20	99.09	100.88	102.18	99.26	99.00
0.25	120.74	120.86	122.96	120.14	120.07
0.30	140.40	138.69	141.21	139.40	139.56
0.35	157.70	154.26	156.73	156.48	156.78
0.40	172.27	167.40	169.38	170.73	171.07
0.45	183.75	177.88	179.04	181.61	181.84
0.50	191.76	185.43	185.57	188.66	188.70
0.55	195.94	189.71	188.81	191.61	191.44
0.60	195.91	190.34	188.55	190.31	190.01
0.65	191.31	186.87	184.51	184.78	184.45
0.70	181.76	178.83	176.30	175.03	174.81
0.75	166.91	165.65	163.41	161.04	161.01
0.80	146.37	146.75	145.21	142.56	142.71
0.85	119.77	121.47	120.88	118.95	119.17
0.90	86.76	89.09	89.41	88.94	89.07
0.95	46.96	48.88	49.60	50.39	50.32

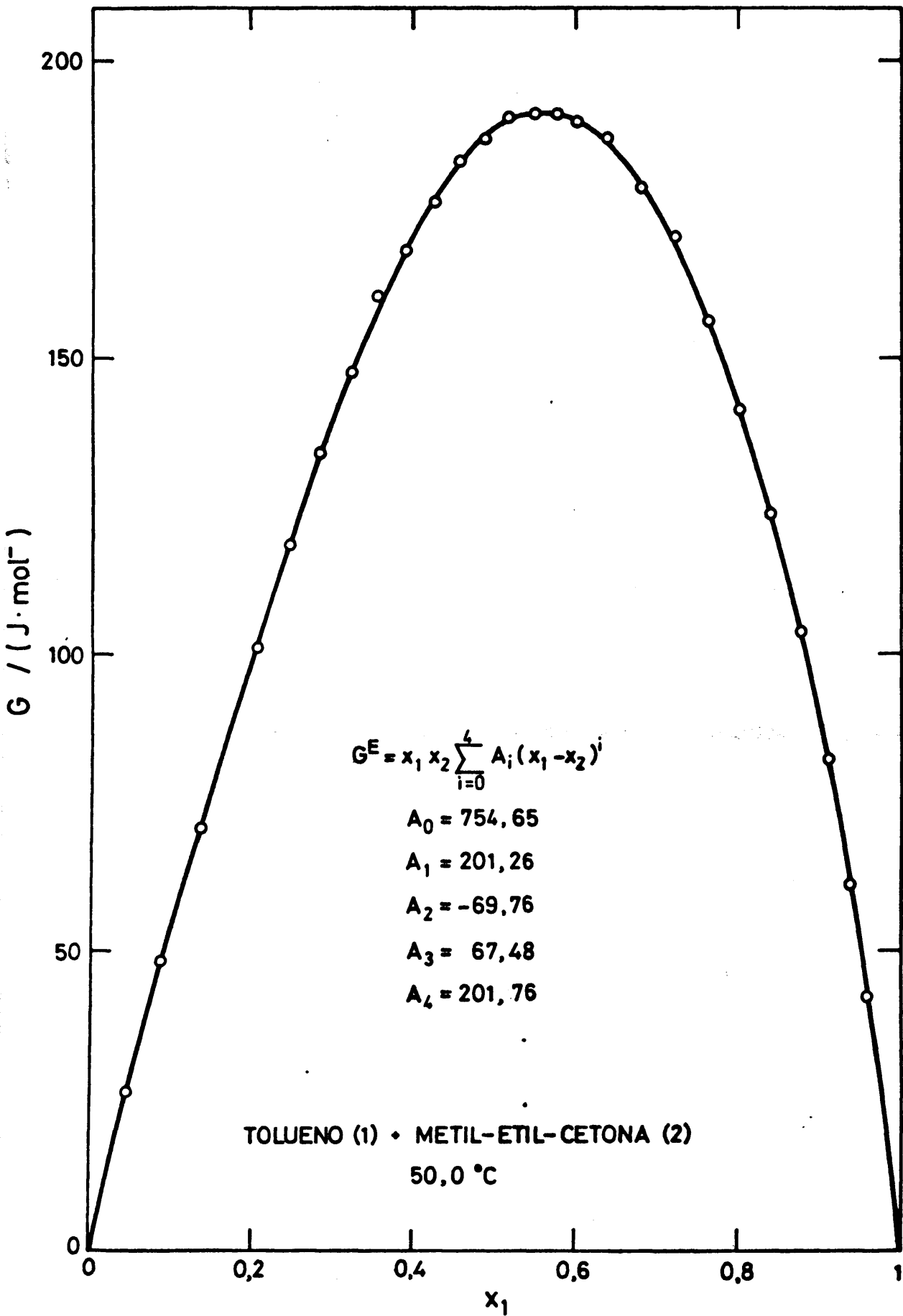


Figura 5.39

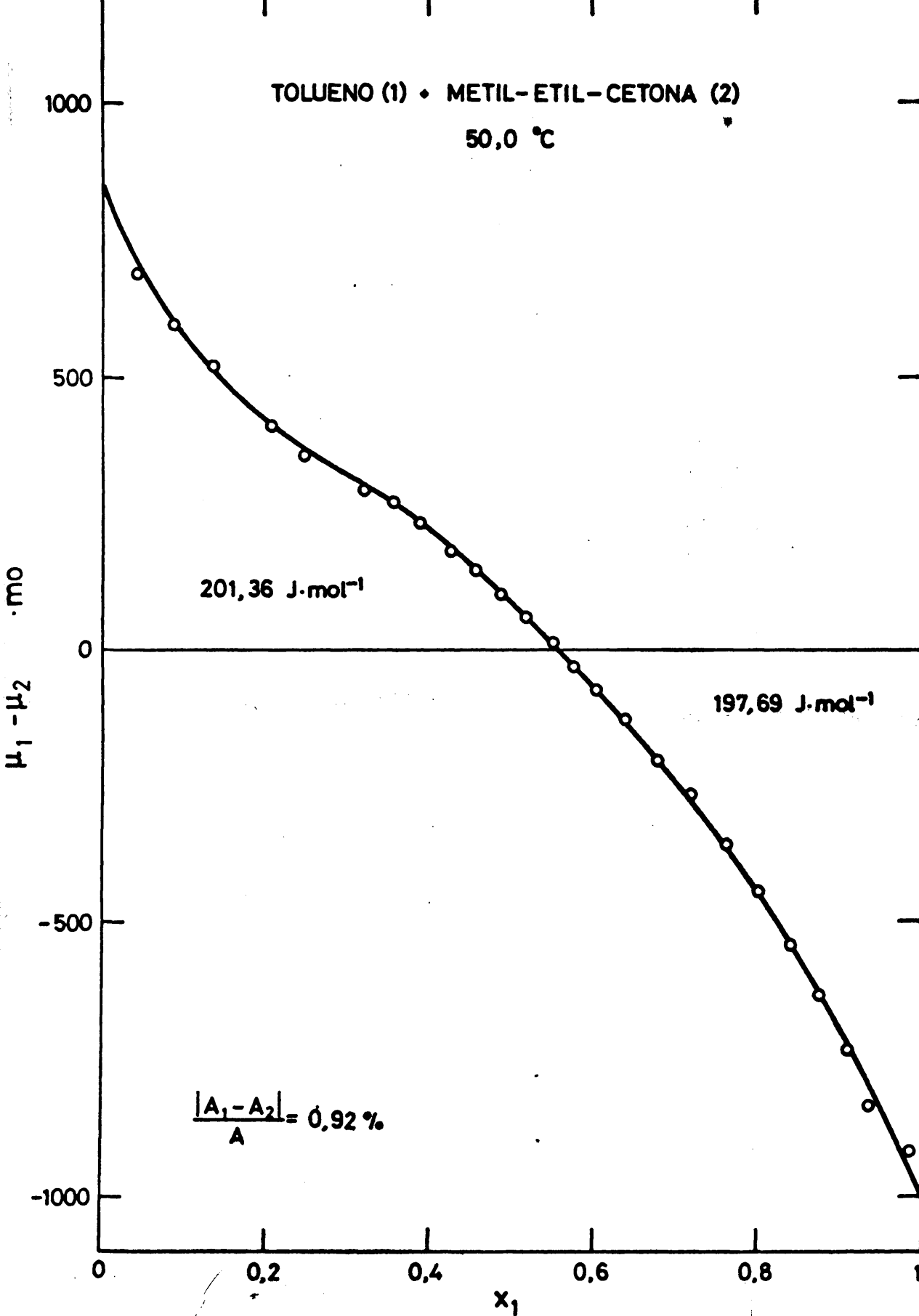


Figura 5.40

Tabla 5.42

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 759.35
 A2 = 182.37
 A3 = 44.17
 A4 = 106.86

X_1	ΔY	ΔP	γ_1	γ_2	ΔG^E	G^E
0.0463	0.0012	-0.23	1.2187	0.9999	2.27	24.30
0.0898	0.0010	-0.25	1.2178	1.0000	1.46	47.44
0.1365	0.0002	-0.22	1.2103	1.0008	-1.01	71.79
0.2066	-0.0015	0.10	1.1909	1.0042	-4.37	105.88
0.2476	-0.0022	0.26	1.1770	1.0077	-5.30	123.85
0.2865	-0.0019	0.17	1.1632	1.0120	-4.82	139.25
0.3220	-0.0015	0.14	1.1504	1.0169	-3.88	151.77
0.3577	-0.0006	-0.03	1.1376	1.0228	-2.36	162.79
0.3904	-0.0005	-0.14	1.1263	1.0289	-3.20	171.44
0.4268	-0.0007	-0.05	1.1141	1.0367	-2.87	179.39
0.4572	0.0000	-0.13	1.1045	1.0439	-1.25	184.64
0.4881	-0.0001	-0.15	1.0951	1.0519	-1.84	188.65
0.5194	-0.0001	-0.05	1.0860	1.0608	-0.81	191.34
0.5518	-0.0004	0.01	1.0772	1.0709	-1.23	192.62
0.5768	-0.0007	0.07	1.0706	1.0793	-1.35	192.54
0.6036	-0.0010	0.13	1.0639	1.0892	-1.54	191.41
0.6356	-0.0007	0.05	1.0553	1.1038	-1.62	188.11
0.6807	-0.0012	0.06	1.0460	1.1230	-2.89	181.72
0.7188	-0.0008	0.00	1.0379	1.1436	-2.42	173.13
0.7617	-0.0012	-0.05	1.0293	1.1711	-4.03	160.13
0.8019	-0.0005	-0.10	1.0218	1.2022	-2.86	144.41
0.8408	-0.0008	0.07	1.0152	1.2387	-1.07	125.56
0.8765	-0.0000	-0.03	1.0098	1.2792	-0.48	104.71
0.9105	0.0004	-0.03	1.0055	1.3257	0.60	81.32
0.9368	0.0001	0.02	1.0029	1.3683	0.68	60.60
0.9585	0.0001	0.05	1.0013	1.4087	1.12	41.61
σ	0.0009	0.13			2.59	

5.1.9.- *Resultados experimentales del sistema Tolueno(1)+
Metil-propil-cetona(2) a 50,0°C.*

Tabla 5.43

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0°C DEL SISTEMA
TOLUENO(1) + METIL-PROPIL-CETONA(2)

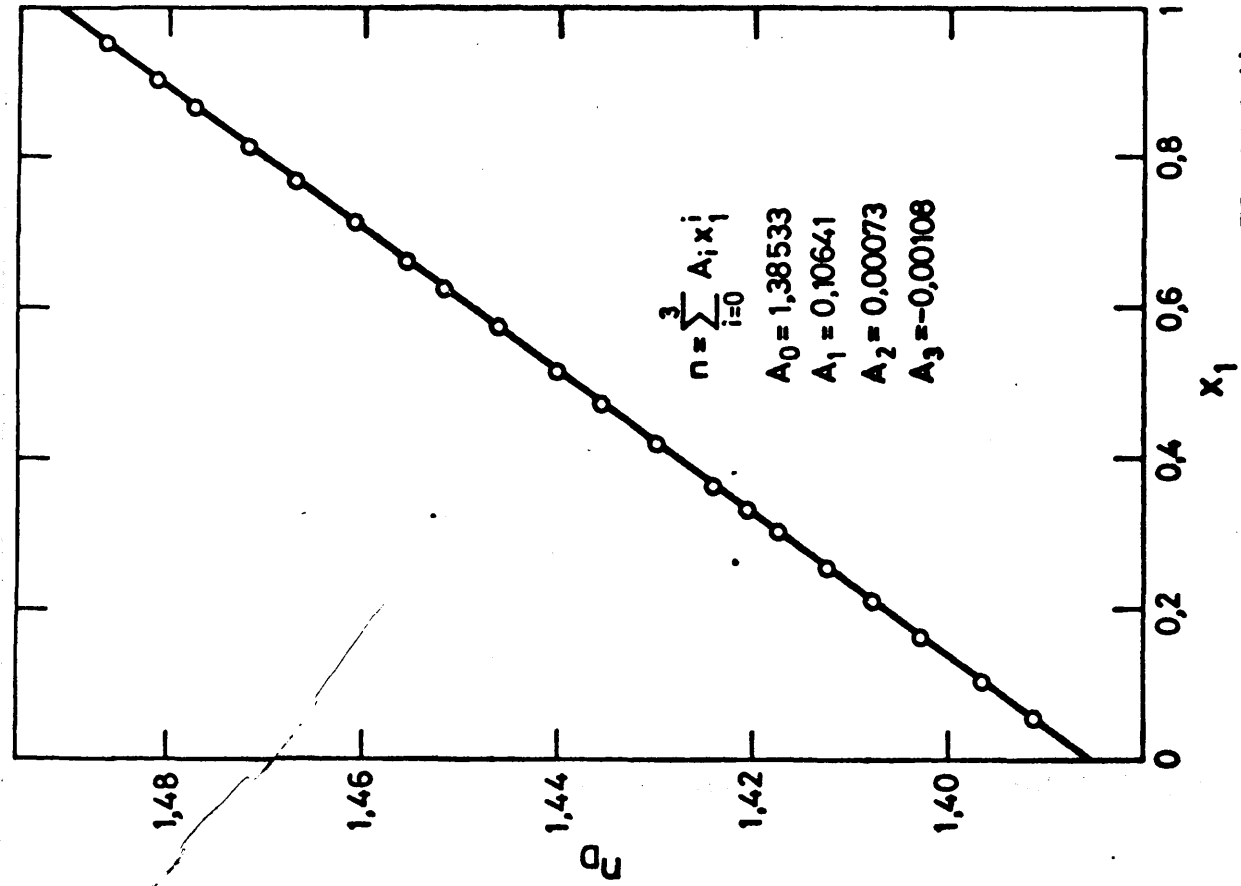
N°	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
1	0,0000	1,0000	1,38534		0,00001
2	0,0579	0,9421	1,39149	0,00001	0,00000
3	0,1059	0,8941	1,39660	0,00003	-0,00000
4	0,1598	0,8402	1,40234	0,00005	-0,00000
5	0,2123	0,7877	1,40793	0,00008	-0,00001
6	0,2557	0,7443	1,41256	0,00010	-0,00001
7	0,3037	0,6963	1,41768	0,00013	0,00000
8	0,3634	0,6366	1,42405	0,00017	0,00001
9	0,4211	0,5789	1,43019	0,00019	0,00000
10	0,4731	0,5269	1,43573	0,00022	0,00001
11	0,5176	0,4824	1,44046	0,00023	0,00001
12	0,5748	0,4252	1,44654	0,00024	0,00001
13	0,6288	0,3712	1,45225	0,00023	-0,00001
14	0,6624	0,3376	1,45582	0,00023	0,00000
15	0,7100	0,2900	1,46085	0,00022	-0,00001
16	0,7699	0,2301	1,46718	0,00019	-0,00001
17	0,8153	0,1847	1,47198	0,00018	-0,00000
18	0,8681	0,1319	1,47756	0,00016	0,00002
19	0,9043	0,0957	1,48137	0,00013	0,00002
	0,9554	0,0446	1,48670	0,00004	-0,00001
	1,0000	0,0000	1,49139		0,00001

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1,38533 & A_0 &= 0,00089 \\
 A_1 &= 0,10641 & A_1 &= 0,00064 \\
 A_2 &= 0,00073 & A_2 &= -0,00022 \\
 A_3 &= -0,00108 & A_3 &= -0,00009 \\
 \sigma &= 0,00001 & \sigma &= 0,00001
 \end{aligned}$$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,38533	
0,10	1,39597	0,00003
0,20	1,40663	0,00007
0,30	1,41729	0,00013
0,40	1,42794	0,00018
0,50	1,43858	0,00022
0,60	1,44920	0,00024
0,70	1,45980	0,00023
0,80	1,47037	0,00019
0,90	1,48090	0,00011
1,00	1,49138	



TOLUENO (1) + METIL-PROPIL-CETONA (2)
30,0 °C

Figura 5.41

$n_D \cdot 10^{-4}$

2

1

$$n_D = x_1 x_2 \sum_{i=0}^3 A_i (x_1 - x_2)^i$$

- $A_0 = 0,00089$
- $A_1 = 0,00064$
- $A_2 = -0,00022$
- $A_3 = -0,00009$

x_1

- 147 -
Tabla 5.44

SISTEMA

TOLUENO(1) + METIL-PROPILO-CETONA(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.1059	0.0955	153.88	14.70	139.18
0.1713	0.1525	152.59	23.27	129.32
0.2465	0.2183	150.80	32.92	117.88
0.2998	0.2659	149.53	39.77	109.77
0.3501	0.3110	148.13	46.07	102.07
0.4029	0.3588	146.80	52.67	94.13
0.4495	0.4019	145.47	58.46	87.01
0.4784	0.4287	144.57	61.98	82.59
0.5165	0.4635	143.56	66.54	77.02
0.5536	0.4978	142.45	70.92	71.54
0.5860	0.5278	141.38	74.62	66.75
0.6132	0.5539	140.48	77.81	62.67
0.6384	0.5773	139.75	80.68	59.07
0.6650	0.6028	138.76	83.64	55.12
0.6911	0.6285	137.91	86.68	51.23
0.7122	0.6497	137.00	89.01	47.99
0.7384	0.6771	136.02	92.10	43.92
0.7611	0.7004	135.20	94.70	40.50
0.7926	0.7345	133.78	98.25	35.52
0.8200	0.7647	132.55	101.36	31.18
0.8439	0.7925	131.43	104.16	27.27
0.8657	0.8182	130.44	106.73	23.72
0.9049	0.8668	128.50	111.38	17.12
0.9394	0.9114	126.75	115.52	11.23
0.9780	0.9663	124.27	120.08	4.19

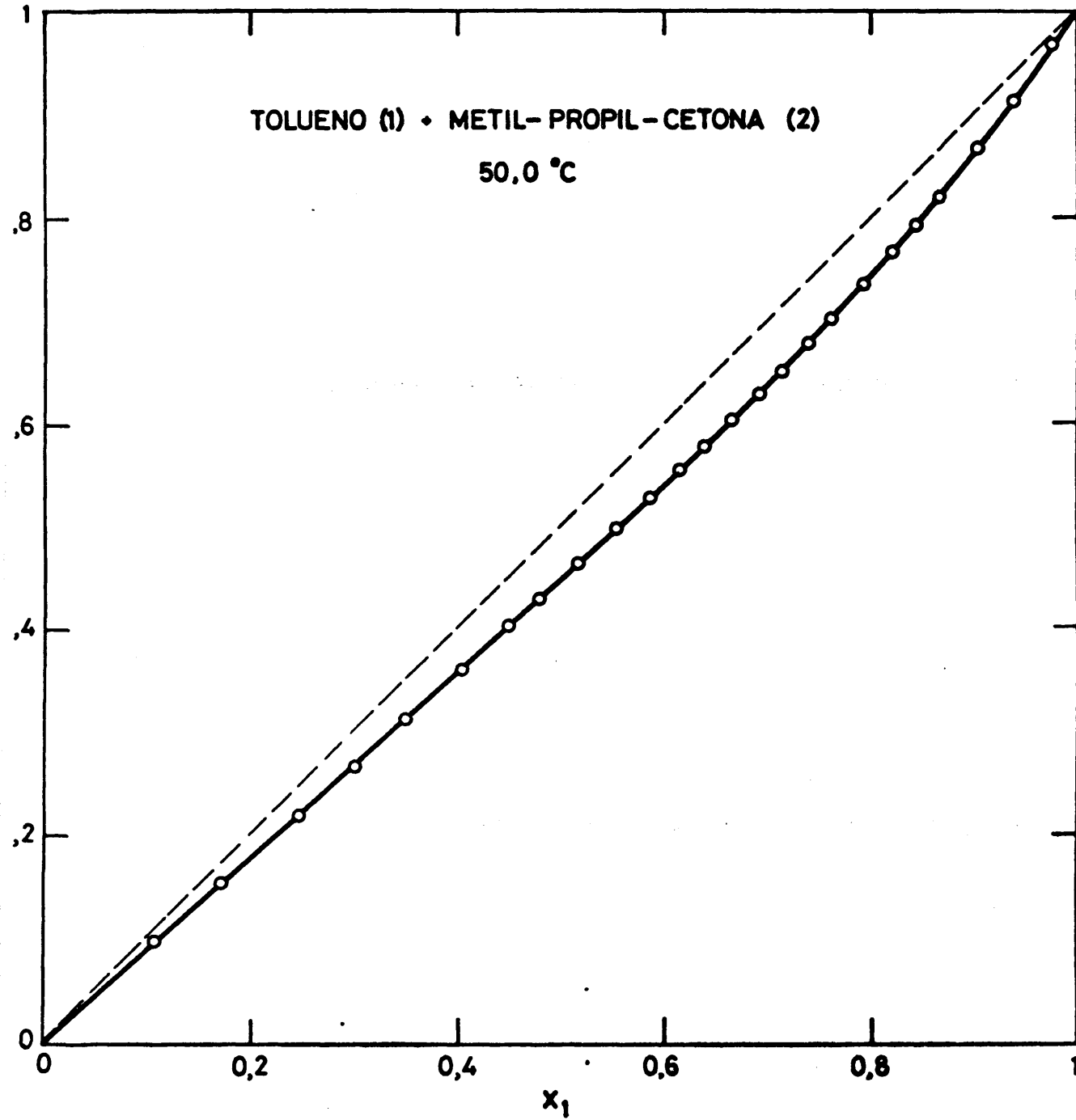


Figura 5.42

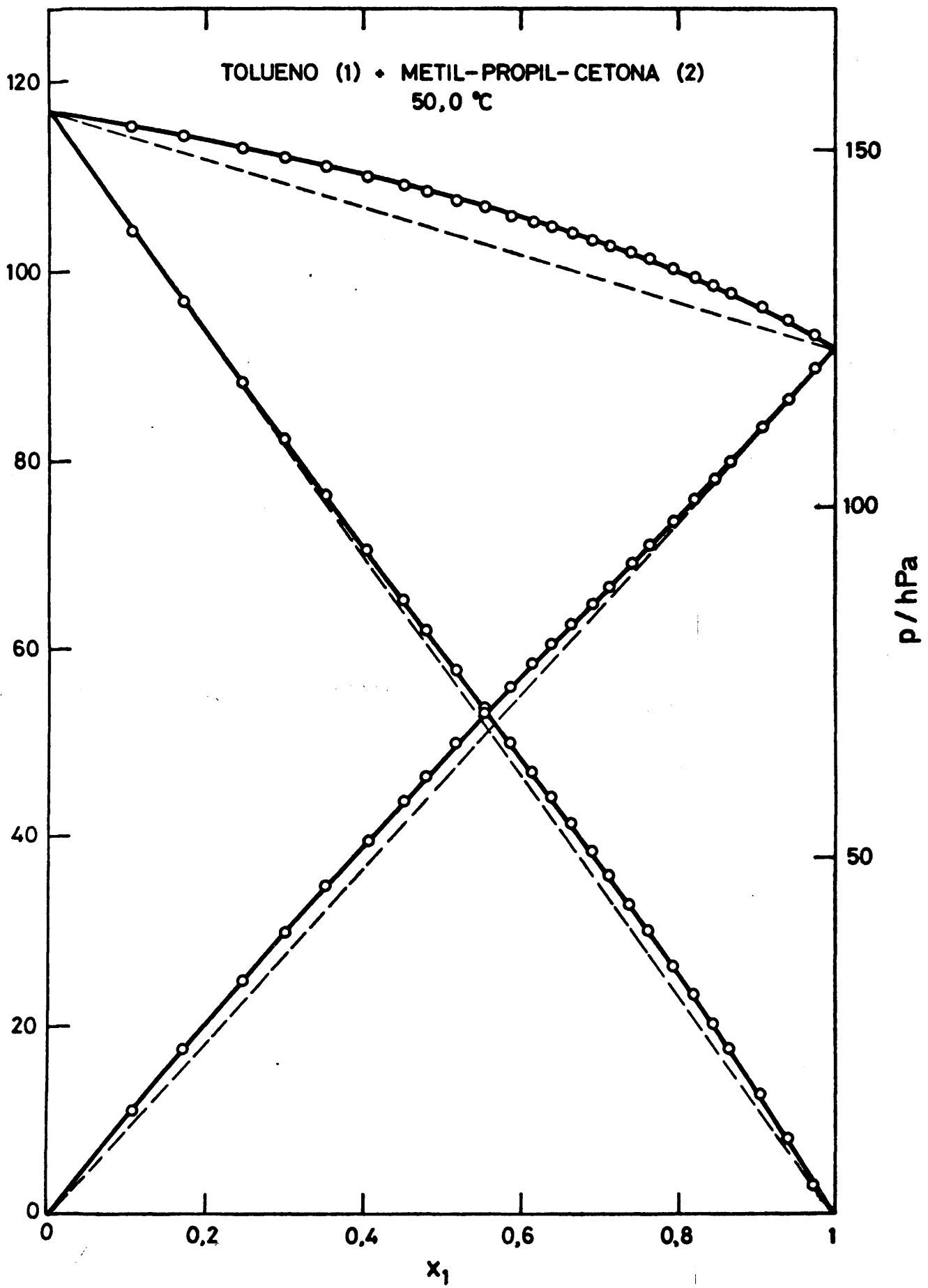


Figura 5.43

Tabla 5.45

SISTEMA

TOLUENO(1) + METIL-PROPIL-CETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 119.501 B11 = -1804.9
 V2 = 110.789 B22 = -3250.0
 B12 = -2457.1

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	G^E
0.0000		155.84				
0.1059	0.0955	153.88	320.96	-2.25	323.22	31.98
0.1713	0.1525	152.59	263.70	4.74	258.97	49.10
0.2465	0.2183	150.80	218.09	12.19	205.90	62.94
0.2998	0.2659	149.53	199.53	18.31	181.21	72.64
0.3501	0.3110	148.13	178.60	23.50	155.10	77.80
0.4029	0.3588	146.80	161.15	34.20	126.95	85.35
0.4495	0.4019	145.47	147.50	41.57	105.93	89.19
0.4784	0.4287	144.57	137.08	47.08	90.01	90.14
0.5165	0.4635	143.56	122.12	63.52	58.60	93.78
0.5536	0.4978	142.45	106.91	80.15	26.76	94.96
0.5860	0.5278	141.37	91.02	97.07	-6.05	93.53
0.6132	0.5539	140.48	81.89	110.22	-28.32	92.85
0.6384	0.5773	139.75	70.90	132.69	-61.79	93.24
0.6650	0.6028	138.76	58.46	152.15	-93.68	89.85
0.6911	0.6285	137.91	50.76	174.13	-123.37	88.87
0.7122	0.6497	137.00	41.51	188.98	-147.47	83.95
0.7384	0.6771	136.02	36.17	207.58	-171.41	81.01
0.7611	0.7004	135.20	29.73	234.44	-204.71	78.64
0.7926	0.7345	133.78	20.23	261.75	-241.52	70.33
0.8200	0.7647	132.55	12.64	293.74	-281.10	63.24
0.8439	0.7925	131.43	8.79	316.34	-307.55	56.80
0.8657	0.8182	130.44	5.94	345.38	-339.44	51.53
0.9049	0.8668	128.50	1.93	397.36	-395.43	39.54
0.9394	0.9114	126.75	-0.24	476.59	-476.84	28.65
0.9780	0.9663	124.27	-3.90	549.74	-553.64	8.28
1.0000		122.95				

Tabla 5.46

SISTEMA

TOLUENO(1) + METIL-PROPIL-CETONA(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	379.44	376.22	370.80	365.90	369.86
A ₁	76.40	73.19	108.68	91.32	65.14
A ₂		14.26	38.28	110.60	50.30
A ₃			-78.91	-35.52	140.19
A ₄				-112.55	-8.16
A ₅					-216.84
σ	1.80	1.56	1.17	1.29	1.46

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X1	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	14.76	15.29	17.17	15.45	17.69
0.10	28.65	29.41	31.39	30.21	31.13
0.15	41.56	42.33	43.42	43.52	42.75
0.20	53.38	53.99	53.83	55.04	53.50
0.25	63.98	64.35	62.98	64.74	63.49
0.30	73.26	73.34	71.08	72.76	72.43
0.35	81.11	80.89	78.21	79.29	79.97
0.40	87.40	86.92	84.29	84.52	85.87
0.45	92.02	91.34	89.20	88.58	90.02
0.50	94.86	94.06	92.70	91.48	92.46
0.55	95.80	94.96	94.54	93.08	93.31
0.60	94.73	93.94	94.42	93.15	92.62
0.65	91.54	90.88	92.07	91.31	90.34
0.70	86.10	85.63	87.22	87.14	86.21
0.75	78.31	78.07	79.66	80.20	79.73
0.80	68.04	68.04	69.24	70.12	70.31
0.85	55.20	55.39	55.92	56.71	57.35
0.90	39.65	39.95	39.76	40.09	40.64
0.95	21.29	21.55	21.00	20.80	20.81

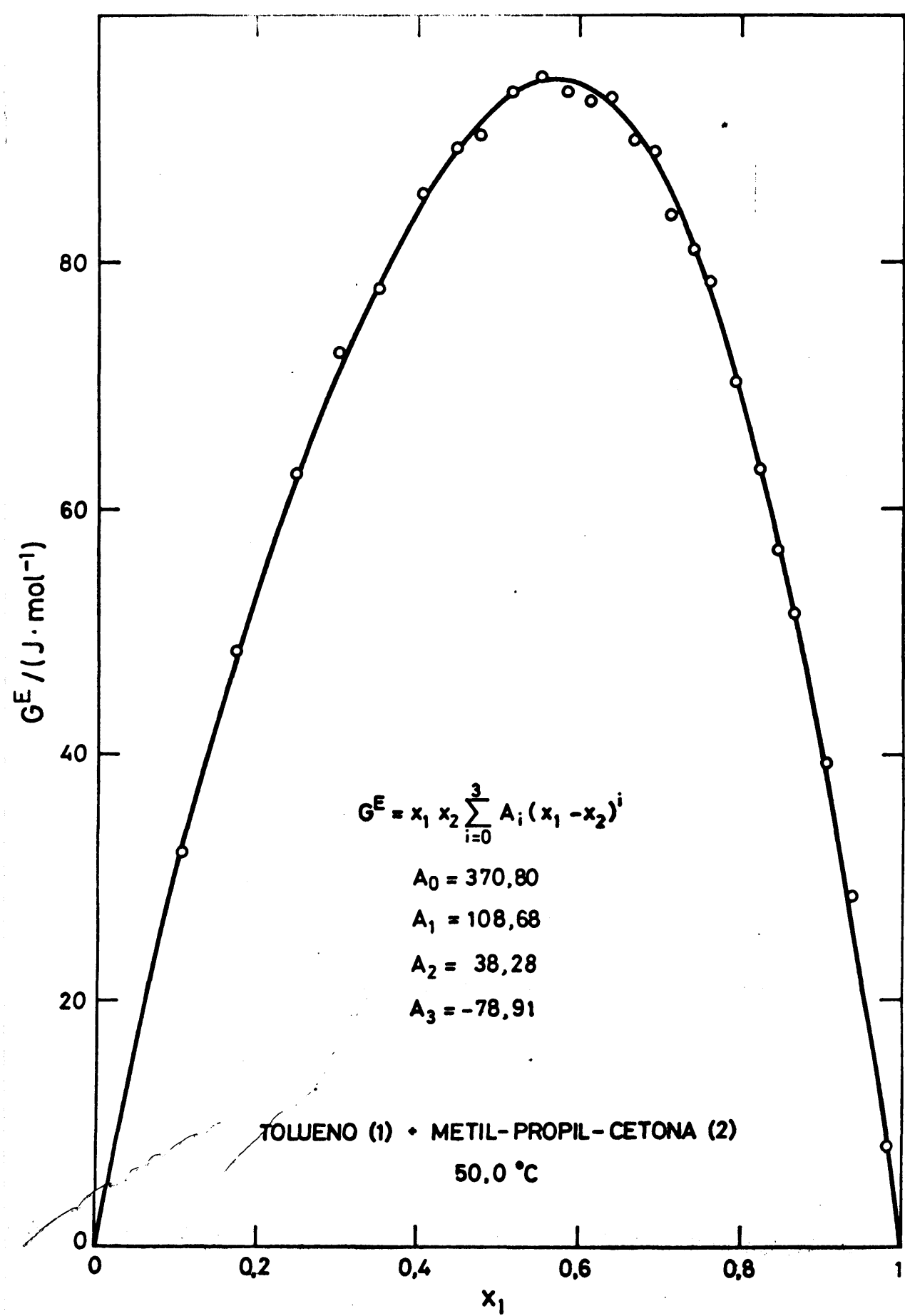


Figura 5.44

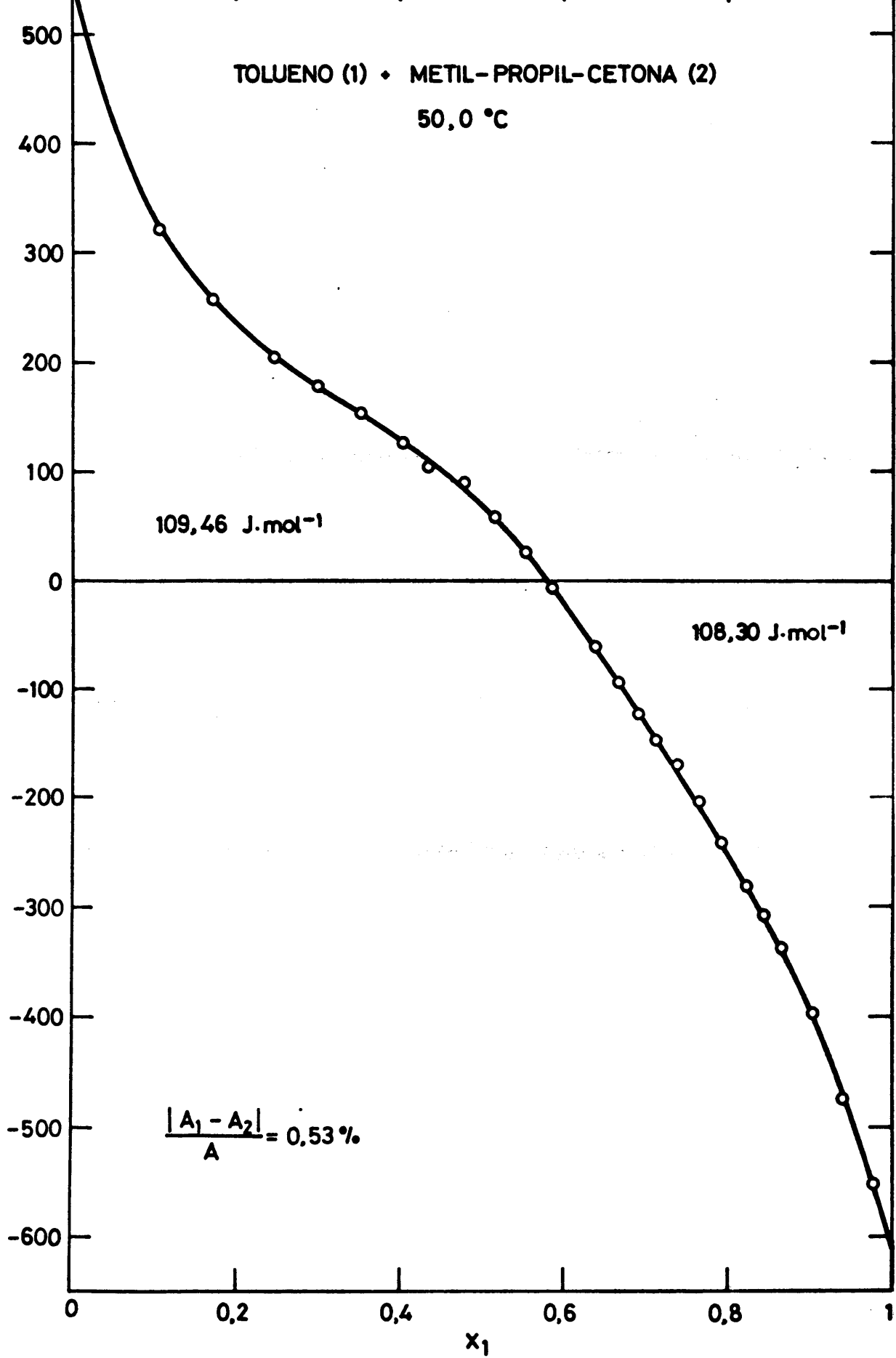


Figura 5.45

Tabla 5.47

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 367.41
 A2 = 106.67
 A3 = 58.37
 A4 = -39.82

x_1	ΔY	ΔP	y_1	y_2	ΔG^E	G^E
0.1059	0.0021	-0.05	1.1020	1.0019	-0.13	32.11
0.1713	0.0022	0.05	1.0870	1.0040	1.71	47.39
0.2465	0.0019	0.01	1.0749	1.0070	1.00	61.95
0.2998	0.0021	0.05	1.0681	1.0094	1.98	70.66
0.3501	0.0020	-0.05	1.0623	1.0120	0.04	77.76
0.4029	0.0018	0.02	1.0564	1.0155	1.35	84.00
0.4495	0.0021	-0.02	1.0511	1.0193	0.78	88.41
0.4784	0.0022	-0.09	1.0477	1.0221	-0.42	90.56
0.5165	0.0015	0.02	1.0431	1.0266	1.14	92.65
0.5536	0.0009	0.04	1.0385	1.0318	1.19	93.78
0.5860	0.0001	-0.02	1.0345	1.0371	-0.43	93.96
0.6132	0.0001	-0.03	1.0311	1.0423	-0.62	93.47
0.6384	-0.0010	0.07	1.0279	1.0476	0.77	92.47
0.6650	-0.0016	0.01	1.0247	1.0539	-0.94	90.79
0.6911	-0.0019	0.09	1.0215	1.0608	0.38	88.48
0.7122	-0.0021	-0.03	1.0190	1.0668	-2.16	86.12
0.7384	-0.0016	-0.02	1.0161	1.0750	-1.51	82.52
0.7611	-0.0021	0.07	1.0137	1.0828	-0.16	78.80
0.7926	-0.0020	-0.04	1.0105	1.0945	-2.31	72.63
0.8200	-0.0022	-0.06	1.0081	1.1057	-3.05	66.29
0.8439	-0.0018	-0.09	1.0061	1.1162	-3.20	60.00
0.8657	-0.0018	-0.03	1.0046	1.1264	-2.08	53.61
0.9049	-0.0015	0.02	1.0023	1.1462	-0.99	40.53
0.9394	-0.0021	0.15	1.0010	1.1650	1.37	27.28
0.9780	-0.0011	-0.06	1.0001	1.1877	-2.22	10.50
σ	0.0018	0.06			1.54	

5.1.10.- Resultados experimentales del sistema Metil-isobutil-
cetona(1) + Tolueno(2) a 50,0°C.

Tabla 5.48

MEZCLAS DE COMPOSICION CONOCIDA A 30,0°C DEL SISTEMA
METIL-ISOBUTIL-CETONA(1) + TOLUENO(2)

N°	x ₁	x ₂	n	n ^E	n _{exp} - n _{cal}
	0,0000	1,0000	1,49139		0,00002
1	0,0513	0,9487	1,48552	-0,00074	0,00000
2	0,0886	0,9114	1,48130	-0,00122	0,00001
3	0,1310	0,8690	1,47656	-0,00172	0,00001
4	0,1697	0,8303	1,47225	-0,00215	-0,00002
5	0,2136	0,7864	1,46745	-0,00256	-0,00002
6	0,2649	0,7351	1,46191	-0,00297	-0,00002
7	0,3240	0,6760	1,45564	-0,00332	-0,00002
8	0,3498	0,6502	1,45292	-0,00346	-0,00003
9	0,4007	0,5993	1,44765	-0,00363	-0,00001
10	0,4172	0,5828	1,44596	-0,00367	-0,00001
11	0,4469	0,5531	1,44293	-0,00373	-0,00001
12	0,5218	0,4782	1,43543	-0,00373	0,00002
13	0,6123	0,3877	1,42657	-0,00353	0,00003
14	0,6465	0,3535	1,42328	-0,00340	0,00003
15	0,7133	0,2867	1,41696	-0,00304	0,00003
16	0,7791	0,2209	1,41086	-0,00255	0,00002
17	0,8418	0,1582	1,40517	-0,00196	0,00002
18	0,8614	0,1386	1,40340	-0,00177	0,00000
19	0,9702	0,0298	1,39386	-0,00042	-0,00002
	1,0000	0,0000	1,39130		-0,00003

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

COEFICIENTES

$$\begin{aligned}
 A_0 &= 1,49137 & A_0 &= -0,01505 \\
 A_1 &= -0,11510 & A_1 &= 0,00031 \\
 A_2 &= 0,01507 & A_2 &= 0,00019 \\
 \sigma &= 0,00002 & \sigma &= 0,00001
 \end{aligned}$$

x ₁	n	n ^E
0,00	1,49137	
0,10	1,48001	-0,00137
0,20	1,46895	-0,00243
0,30	1,45819	-0,00318
0,40	1,44774	-0,00363
0,50	1,43758	-0,00376
0,60	1,42773	-0,00360
0,70	1,41818	-0,00313
0,80	1,40893	-0,00237
0,90	1,39998	-0,00132
1,00	1,39133	

1,48

1,46

ρ

1,44

1,42

1,40

$$\rho = \sum_{i=0}^2 A_i x_i^i$$

$$A_0 = 1,49137$$

$$A_1 = -0,11510$$

$$A_2 = 0,01507$$

0

0,2

0,4

0,6

0,8

1

x_1

METIL-ISOBUTIL- CETONA (1) + TOLUENO (2)
30,0 °C

Figura 5.46

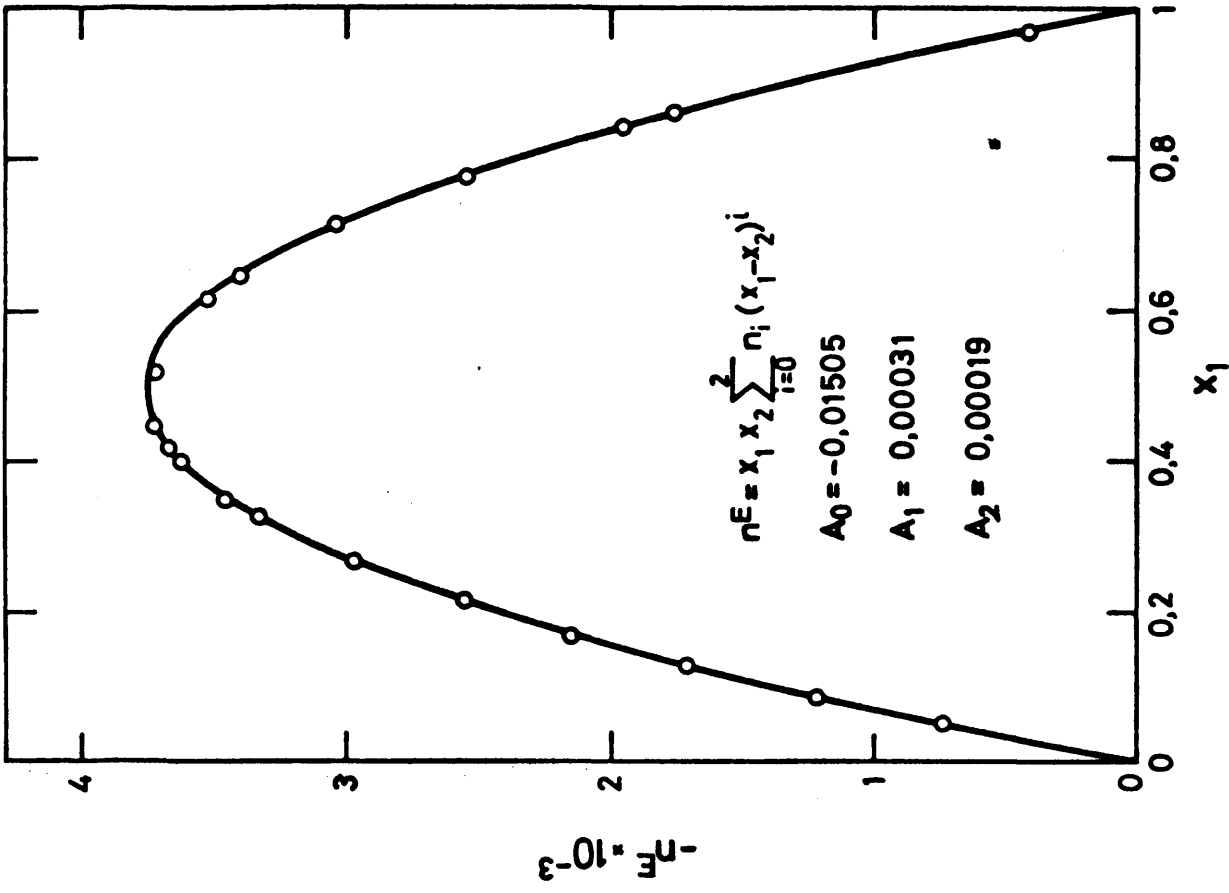


Tabla 5.49

SISTEMA

METIL-ISOBUTIL-CETONA(1) + TOLUENO(2)

PRESIONES DE VAPOR (hPa)

TEMPERATURA = 50.0°C

x_1	y_1	P	P_1	P_2
0.0988	0.0868	121.47	10.55	110.92
0.1205	0.1051	121.15	12.73	108.42
0.1475	0.1279	120.64	15.43	105.22
0.1866	0.1611	119.86	19.31	100.55
0.2234	0.1915	119.08	22.81	96.28
0.2658	0.2270	118.19	26.83	91.36
0.2945	0.2508	117.51	29.47	88.04
0.3152	0.2677	116.99	31.32	85.67
0.3381	0.2869	116.42	33.40	83.02
0.3578	0.3038	115.94	35.22	80.71
0.3871	0.3292	115.16	37.91	77.25
0.4077	0.3471	114.64	39.80	74.85
0.4243	0.3620	114.20	41.34	72.86
0.4482	0.3836	113.52	43.54	69.98
0.4716	0.4052	112.84	45.72	67.12
0.4896	0.4218	112.30	47.37	64.93
0.5059	0.4373	111.82	48.90	62.92
0.5438	0.4739	110.63	52.43	58.20
0.5960	0.5255	109.08	57.32	51.76
0.6602	0.5918	106.99	63.32	43.67
0.7080	0.6430	105.38	67.76	37.62
0.7757	0.7175	103.16	74.02	29.14
0.8177	0.7653	101.72	77.85	23.88
0.8654	0.8213	100.07	82.19	17.88
0.9156	0.8835	98.10	86.67	11.43
0.9685	0.9545	95.93	91.56	4.37

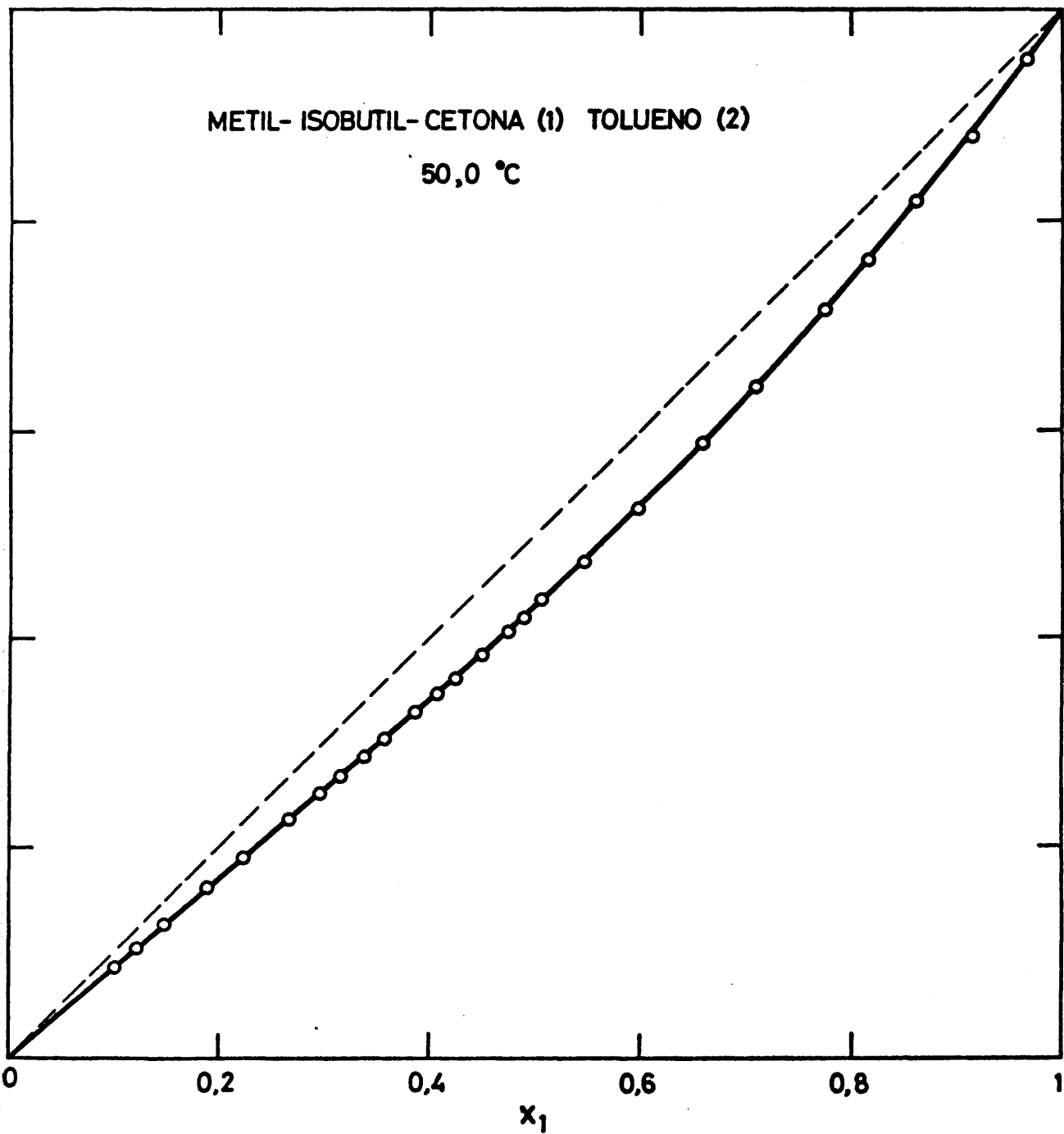


Figura 5.47

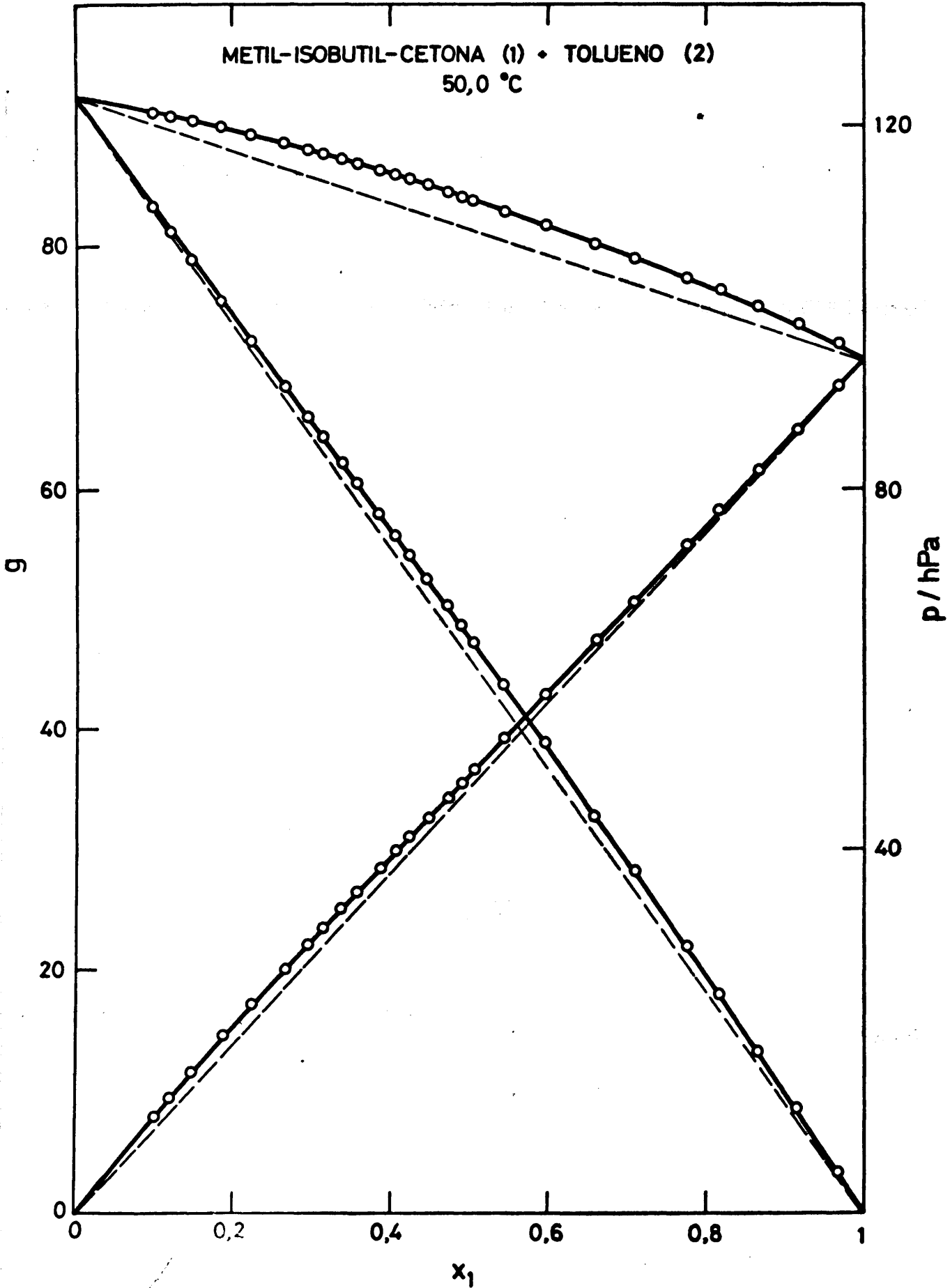


Figura 5.48

Tabla 5.50

SISTEMA

METIL-ISOBUTIL-CETONA(1) + TOLUENO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

V1 = 129.488 B11 = -2147.6
 V2 = 119.501 B22 = -1804.9
 B12 = -1971.3

VALORES EXPERIMENTALES (J.mol⁻¹)

x_1	y_1	P	μ_1^E	μ_2^E	$\mu_1^E - \mu_2^E$	G^E
0.0000		122.95				
0.0988	0.0868	121.47	321.35	3.29	318.06	34.71
0.1205	0.1051	121.15	294.87	7.36	287.50	42.01
0.1475	0.1279	120.64	268.02	10.64	257.39	48.60
0.1866	0.1611	119.86	238.90	15.08	223.83	56.84
0.2234	0.1915	119.08	202.52	23.05	179.47	63.15
0.2658	0.2270	118.19	172.50	33.20	139.30	70.23
0.2945	0.2508	117.51	149.55	40.94	108.61	72.93
0.3152	0.2677	116.99	130.45	47.84	82.61	73.88
0.3381	0.2869	116.42	115.05	54.75	60.30	75.14
0.3578	0.3038	115.94	105.68	60.48	45.20	76.66
0.3871	0.3292	115.16	92.14	68.26	23.87	77.51
0.4077	0.3471	114.64	83.05	75.39	7.66	78.51
0.4243	0.3620	114.20	78.52	79.50	-0.98	79.08
0.4482	0.3836	113.52	71.11	84.97	-13.86	78.76
0.4716	0.4052	112.84	65.57	89.54	-23.97	78.24
0.4896	0.4218	112.30	59.88	93.67	-33.79	77.13
0.5059	0.4373	111.82	57.45	96.46	-39.01	76.72
0.5439	0.4739	110.63	50.41	102.33	-51.92	74.09
0.5960	0.5255	109.08	44.85	113.36	-68.50	72.53
0.6602	0.5918	106.99	37.64	122.30	-84.66	66.41
0.7080	0.6430	105.38	32.31	129.04	-96.72	60.56
0.7757	0.7175	103.16	24.97	152.27	-127.30	53.52
0.8177	0.7653	101.72	19.14	173.79	-154.65	47.34
0.8654	0.8213	100.07	12.91	212.70	-199.79	39.80
0.9156	0.8835	98.10	4.49	264.15	-259.66	26.41
0.9685	0.9545	95.93	1.56	326.37	-324.80	11.79
1.0000		94.47				

- 102 -

Tabla 5.51

SISTEMA

METIL-ISOBUTIL-CETONA(1) + TOLUENO(2)

TEMPERATURA = 50.0°C

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE G^E

COEF	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
A ₀	334.70	308.28	307.32	307.77	307.75
A ₁	-29.37	-39.88	-75.23	-74.59	-71.54
A ₂		105.44	98.63	92.62	95.45
A ₃			70.96	68.92	51.07
A ₄				8.83	2.74
A ₅					20.49
σ	4.28	1.36	0.58	0.57	0.58

VALORES CALCULADOS DEL AJUSTE

X ₁	GRADO DEL POLINOMIO				
	UNO	DOS	TRES	CUATRO	CINCO
0.05	17.15	20.41	19.15	19.26	19.09
0.10	32.24	36.69	35.49	35.55	35.49
0.15	45.30	49.45	48.96	48.94	49.00
0.20	56.37	59.23	59.62	59.54	59.64
0.25	65.51	66.48	67.64	67.53	67.60
0.30	72.75	71.63	73.22	73.13	73.13
0.35	78.15	75.02	76.63	76.60	76.53
0.40	81.74	76.91	78.18	78.20	78.11
0.45	83.56	77.55	78.15	78.23	78.16
0.50	83.67	77.07	76.83	76.94	76.94
0.55	82.11	75.57	74.46	74.57	74.65
0.60	78.92	73.09	71.23	71.31	71.44
0.65	74.14	69.57	67.24	67.26	67.42
0.70	67.82	64.93	62.48	62.45	62.57
0.75	60.00	59.01	56.86	56.77	56.82
0.80	50.73	51.57	50.08	49.98	49.95
0.85	40.05	42.33	41.73	41.65	41.57
0.90	28.01	30.95	31.19	31.16	31.10
0.95	14.64	17.00	17.63	17.66	17.66

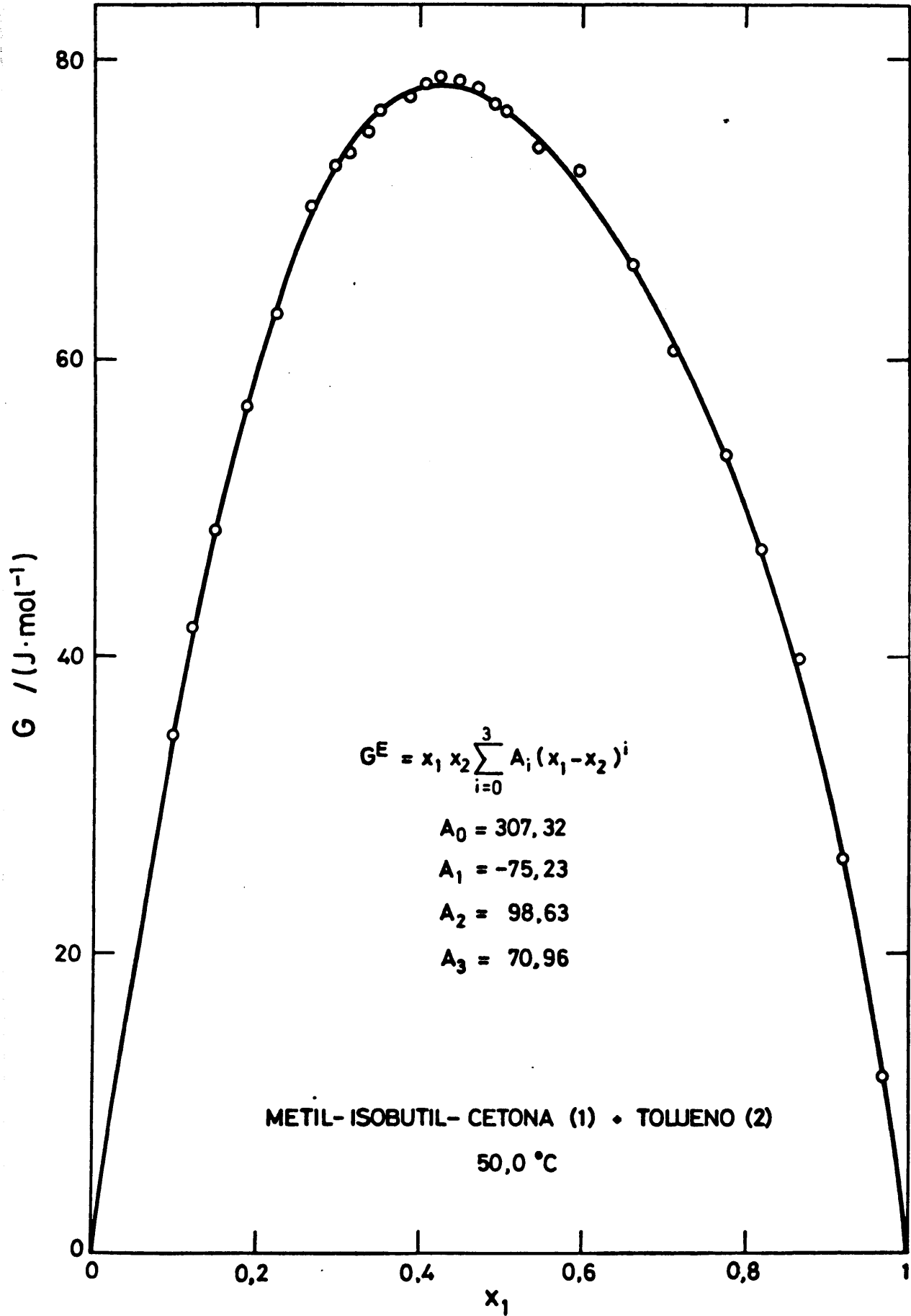


Figura 5.49

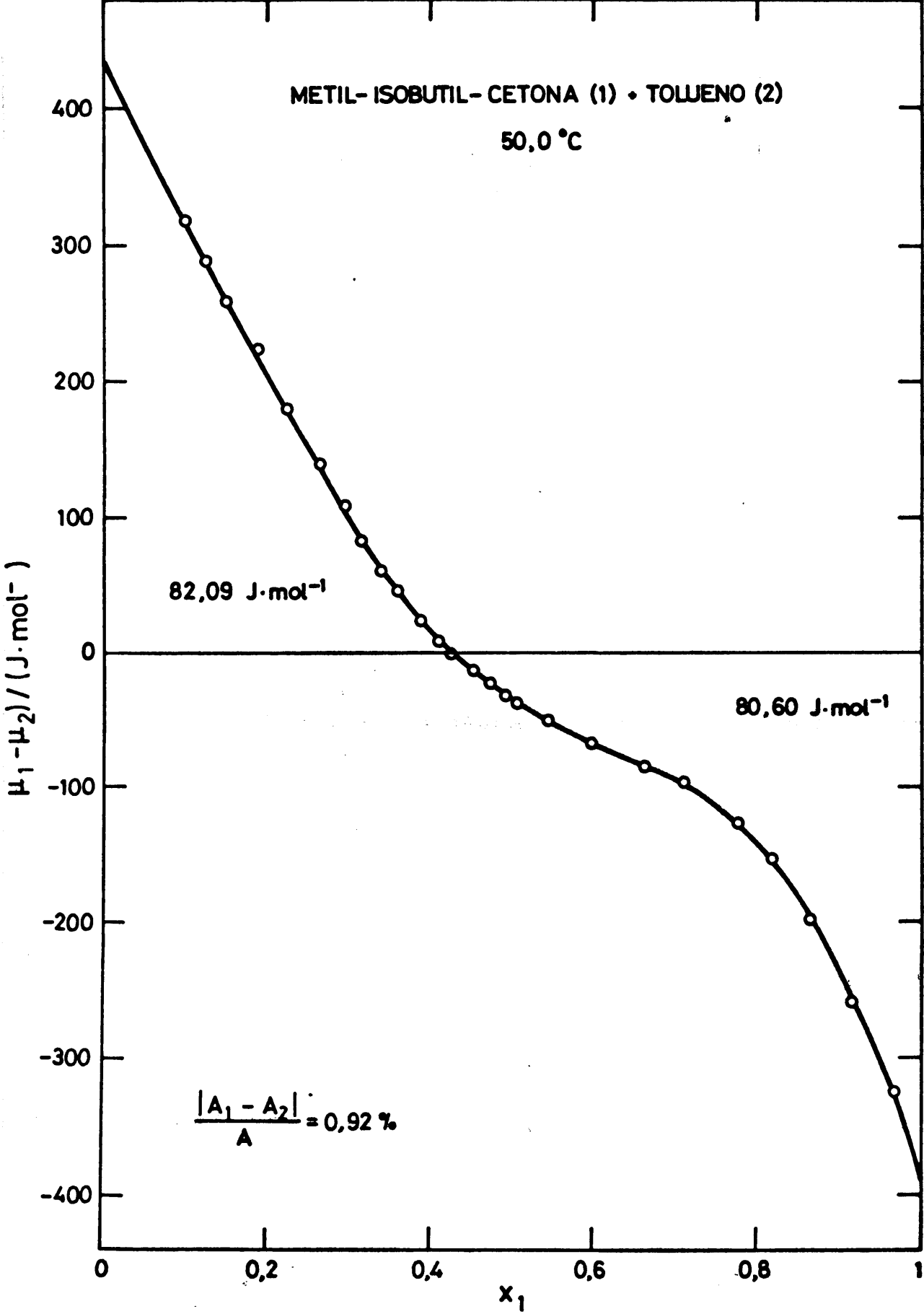


Figura 5.50

Tabla 5.52

CALCULO DE G^E POR EL METODO DE BARKER

POLINOMIO DE GRADO = 3

COEFICIENTES

A1 = 306.86
 A2 = -77.25
 A3 = 93.31
 A4 = 78.17

x_1	ΔY	ΔP	γ_1	γ_2	ΔG^E	G^E
0.0988	0.0006	-0.01	1.1195	1.0019	0.12	34.60
0.1205	0.0005	0.04	1.1108	1.0029	1.20	40.81
0.1475	0.0005	0.02	1.1002	1.0044	0.78	47.82
0.1866	0.0011	-0.01	1.0859	1.0070	0.27	56.57
0.2234	0.0009	-0.03	1.0736	1.0100	-0.16	63.31
0.2658	0.0011	0.01	1.0610	1.0138	0.86	69.37
0.2945	0.0009	-0.01	1.0536	1.0166	0.43	72.50
0.3152	0.0003	-0.03	1.0487	1.0187	-0.42	74.30
0.3381	0.0001	-0.03	1.0437	1.0210	-0.73	75.87
0.3578	0.0001	-0.01	1.0399	1.0230	-0.22	76.88
0.3871	0.0001	-0.02	1.0349	1.0260	-0.35	77.86
0.4077	-0.0002	0.02	1.0317	1.0280	0.32	78.19
0.4243	-0.0000	0.04	1.0295	1.0296	0.81	78.27
0.4482	-0.0000	0.03	1.0266	1.0319	0.66	78.10
0.4716	0.0002	0.02	1.0241	1.0340	0.60	77.63
0.4896	0.0000	0.00	1.0225	1.0355	0.04	77.09
0.5059	0.0002	0.00	1.0211	1.0369	0.24	76.48
0.5439	0.0004	-0.03	1.0185	1.0398	-0.54	74.63
0.5960	0.0004	0.04	1.0157	1.0436	1.25	71.28
0.6602	0.0006	-0.00	1.0131	1.0481	0.40	66.01
0.7080	0.0008	-0.05	1.0113	1.0522	-0.74	61.30
0.7757	0.0006	-0.00	1.0086	1.0605	0.33	53.20
0.8177	0.0004	0.00	1.0067	1.0684	0.30	47.03
0.8654	-0.0001	0.05	1.0044	1.0815	1.27	38.53
0.9156	-0.0002	-0.02	1.0021	1.1021	-0.80	27.20
0.9685	0.0002	-0.00	1.0004	1.1346	0.18	11.61
σ	0.0005	0.03			0.64	

CAPITULO VI

PREDICCIONES TEÓRICAS

6.1.- INTRODUCCION

La teoría de mezclas de fluídos empezó con los trabajos de van der Waals y colaboradores³⁵, que desarrollaron una teoría consistente basada en su conocida ecuación de estado. Desde entonces, y por varias décadas, se progresó -- lentamente y las contribuciones teóricas fueron muy escasas, hasta que el desarrollo de la termodinámica estadística y la teoría de las fuerzas intermoleculares vinieron a dar nuevo auge a esta teoría.

Hildebrand y colaboradores desarrollaron la -- teoría de las *disoluciones regulares* (también conocida como teoría de Scatchard-Hildebrand), cuyo desarrollo y aplicaciones se expone en tres monografías^{36,37,38}. Por esta época, - Guggenheim³⁹ aplicó la teoría de red a mezclas y Flory⁴⁰ y - Huggins⁴¹ publicaban la primera teoría valedera para disoluciones de polímeros, basada en el *modelo de red*.

En la década de los 50, se propusieron nuevas aproximaciones. Una de ellas, basada en el modelo de celda - del estado líquido, fue desarrollada por Prigogine y Garikian y más recientemente por Prausnitz y colaboradores. La segunda aproximación estaba basada en el principio de los estados correspondientes y fue publicada en 1.951 con el nombre de - *teoría de mezclas conformes*.

Prigogine y Bellemans por una parte, con su -- *teoría del potencial medio* y Scott por otra con su *modelo de dos fluídos*, intentaron combinar las ventajas de las dos ---

aproximaciones anteriores.

Los detalles de estos esfuerzos se encuentran resumidos en tres libros excelentes^{42,43,44} y en varios artículos de revisión^{45,46,47}.

Durante esta misma época, aparece una teoría que, sorprendentemente, precide bastante bien los resultados teóricos, basada en un concepto abstracto de equilibrio entre grados de libertad de tipo gaseoso y de tipo sólido que existen en un líquido. Dicha teoría fue propuesta por Eyring, Ree y colaboradores. Posteriormente la aplicaron a mezclas con un éxito similar⁴⁸.

Al mismo tiempo la teoría estadística de fluidos puros, tratados como un conjunto de esferas rígidas, hizo un gran progreso y abrió nuevos caminos para el desarrollo de una teoría general de mezclas. Una de las de más éxito, conocida con el nombre de *aproximación de van der Waals* a mezclas (aunque no utiliza dicha ecuación de estado), es debida a Leland, Rowlinson y colaboradores⁴⁹. En esencia es una extensión a mezclas de una ecuación de estado, basada en las suposiciones hechas por van de Waals, realizada por Longuet-Higgins. La aplicabilidad de varias ecuaciones de estado a este fin fue comprobada por McGlashan, Marsh y Warr⁵⁰.

Recientemente, Barker y Henderson⁵¹ han derivado una ecuación de estado para un fluido de esferas rígidas, en el que hay un potencial intermolecular de atracción, que se trata como una *perturbación* del potencial de esferas rígidas, extendiendo posteriormente sus resultados a mezclas⁵². Aunque la teoría fue comprobada por sus autores⁵² con resultados satisfactorios, por comparación de los resultados experimentales con los calculados de las funciones de exceso, la verdadera validez de la teoría fue demostrada por Rogers y Prausnitz⁵³ quienes calcularon el equilibrio líquido-vapor hasta el punto crítico con una concordancia excelente entre

teoría y experiencia. Una de las desventajas de esta teoría es que los cálculos son muy complejos.

Las teorías anteriores de esferas rígidas, --- aplicadas a mezclas, son de escaso valor para mezclas de moléculas de cadena larga, y una teoría que se aplique a este tipo de moléculas se ha de desarrollar independientemente.

Flory y colaboradores⁵⁴ han publicado una teoría que se ha popularizado ampliamente, aplicable a moléculas alargadas, basada en una ecuación generalizada de van -- der Waals. Huggins⁵⁵ ha desarrollado una teoría para disoluciones de polímeros basada en una detallada estadística de -- superficies y de energías de interacción de segmentos en --- contacto.

Desgraciadamente, todas las teorías anteriores son sólo aplicables a moléculas que carecen de momentos dipololares, y por tanto no las podemos aplicar a nuestras medidas, en las que existe una fuerte interacción entre las moléculas de cetonas e hidrocarburos, debido al grupo CO. Por tanto, sólo nos queda la posibilidad de teorías basadas en *interacción* de grupos. Una de las ideas fundamentales de esta aproximación es que grupos específicos en una molécula, como el grupo metileno o el grupo OH interaccionan con grupos de otras moléculas, siempre de la misma manera, independientemente del tipo de molécula que los posea.

Pierotti, Deal y Derr⁵⁶ han publicado un método empírico para predecir el equilibrio líquido-vapor, en el que tratan un gran número de sistemas. Está basado en el número y distribuciones de los átomos de carbono en moléculas orgánicas determinándose las constantes empíricas para varios tipos de sistemas binarios, con las que se pueden calcular -- los coeficiente de actividad a dilución infinita. Una vez conocidos estos coeficientes de actividad para cada componente de la mezcla, se pueden determinar los coeficientes de actividadad para todo el intervalo de composición, con la ayuda de al

guna de las formas integradas de la ecuación de Gibbs-Duhem. Debido al carácter empírico de dicha aproximación, y que más que una teoría es una correlación, vamos a desecharla.

Otro método que también se basa en la interacción de grupos, pero que está firmemente fundamentado en la termodinámica estadística es la *teoría de Barker*⁵⁷, que se basa en un modelo cuasi-cristalino del estado líquido. La teoría ha sido aplicada con éxito por Barker y colaboradores⁵⁸ a varios sistemas que incluyen líquidos asociados, es decir, líquidos con fuertes interacciones o con grupos polares. Dicho modelo será aplicado en la presente Memoria, por ser el más apropiado para nuestros fines.

Dicha teoría ha sido aplicada por varios autores a medidas de H^E y G^E . Barker, Brown y Smith⁵⁸ la aplican a medidas de equilibrio líquido-vapor del sistema etanol + tetracloruro de carbono. Goates y colaboradores⁵⁹ a medidas de H^E y G^E en sistemas de alcohol + hidrocarburos aromáticos.

Sweeney y Rose⁶⁰ a presiones de vapor de sistemas formados por n-alcoholes y sus acetatos (metanol + acetato de metilo, etc.) Dacre y Benson⁶¹ al calor de mezcla de tetracloruro de carbono con n-alcoholes, Lewell y Kristmanson⁶² al equilibrio líquido vapor de sistemas formados por alcoholes y cetonas, Watson, Knight, McKinnon y Williamson⁶³ al sistema n-heptano + 1,4-dioxano, y Menduiña⁶⁴ al calor de mezcla de sistemas formados por benceno + n-alcanos.

6.2.- TEORIA

El desarrollo teórico de las ecuaciones necesarias ha sido dado con detalle por Barker⁵⁷, y está basado en un modelo cuasi-cristalino, generalizado para tener en cuenta distintos tipos de contacto en cada molécula. Se supone que cada molécula ocupa un determinado número de sitios en

una red bien definida.

Cada sitio se identifica con un átomo o con un grupo de átomos de la molécula. Cada sitio posee un cierto número de coordinación, que se refiere al número de posibles direcciones o superficies de contacto entre un grupo de una molécula y los posibles grupos de las demás moléculas. En la Figura 6.1 se indica una representación plana de las moléculas estudiadas en la presente Memoria, en donde hemos supuesto que cada átomo de carbono ocupa un punto en la red. Por supuesto, que la red debe de ser tridimensional, para poder presentar la realidad del estado líquido, y los desarrollos matemáticos se basan en dichas tres dimensiones. Sin embargo, una red tetragonal, tal como la que usaremos, no es fácil -- representarla en un dibujo, y por ello, y sólo con 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 las que las moléculas de la clase k ocupan r_k sitios en la red, el número de sitios de contacto de una molécula k , $q_k z$, viene dado --- por

$$q_k z = r_k z - 2r_k + 2 \tag{6.1}$$

Si la molécula A y la molécula B ocupan sitios vecinos, de tal manera que el punto de contacto i de la molécula A está en contacto con el punto j de la molécula B, se define la energía de interacción entre estos dos puntos por $*U_{ij}^{AB}$. Las energías de interacción usadas en los cálculos se obtienen de

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

Los resultados finales de la teoría, cuyo desarrollo omitimos, son para los potenciales químicos de exce-

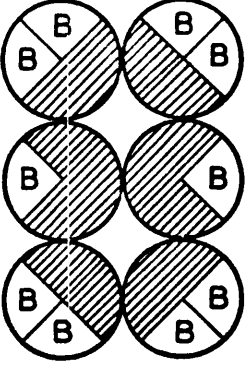
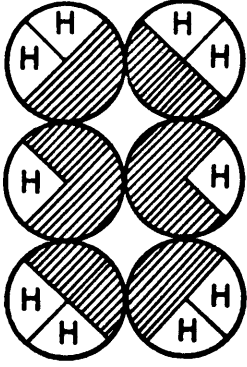
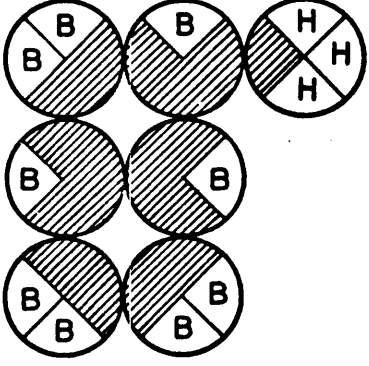
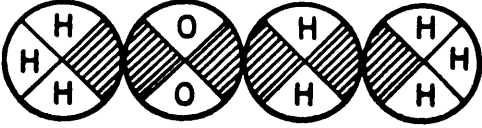
	
<p style="text-align: center;">Benceno $Q_B = 10$</p>	<p style="text-align: center;">Ciclohexano $Q_H = 10$</p>
	
<p style="text-align: center;">Tolueno $Q_B = 9 ; Q_H = 3$</p>	<p style="text-align: center;">Metil - etil - cetona $Q_H = 8 ; Q_O = 2$</p>

Figura 6.1.- Número de contactos. H = hidrógeno metilénico;
B = hidrógeno bencénico ; O = oxígeno

so

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

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

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

viniendo dados μ_A^E y μ_B^E , 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 diferentes Q_i^k se han de elegir de tal manera 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 X se obtienen resolviendo el sistema de ecuaciones

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

donde

$$n_{ij}^{k1} = \exp(-U_{ij}^{k1}/kT) \quad (6.7)$$

Las ecuaciones (6.6) se han de resolver para $x_k = 1$ y $x_k = 0$, dando los valores representados por x_i^{k1} , para k = A, B, respectivamente.

6.3.- NUMERO DE CONTACTOS

El número de contactos presentes en las moléculas de cetonas y en las de hidrocarburos aromáticos, se ha calculado, suponiendo que cada átomo de carbono ocupa una posición en una red cuyo número de coordinación es $z = 4$. En la Figura 6.1 se ha 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, y que no hay que tener en cuenta. Se ha distinguido los contactos del hidrógeno bencénico (B), de los del hidrógeno metilénico (H), ya que es de esperar que haya interacción entre ellos, pues de lo contrario el sistema ciclohexano + benceno, que sólo tiene estos tipos de contactos debería de ser un sistema ideal, cosa que no ocurre en la realidad. El contacto del oxígeno cetónico se distingue por una (O). En las cetonas $Q_H = 2n$, siendo n el número de átomos de carbono.

El número de contactos está indicado en la figura, y se resume en la Tabla 6.1. El valor de r_k se calculó mediante la expresión (6.1), es decir,

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

donde $qz = \sum_i Q_i$, es el número total de contactos externos de cada molécula.

Tabla 6.1

Número de contactos entre moléculas de la clase A y B

	Moléculas A				Moléculas B			
	Q_H^A	Q_O^A	q_{Az}	r_A	Q_H^B	Q_B^B	q_{Bz}	r_B
Cetonas	2n	2	2n+2	n				
Acetona	6	2	8	3				
MEC	8	2	10	4				
MPC	10	2	12	5				
MIBC	12	2	14	6				
Benceno					--	10	10	4
Tolueno					3	9	12	5
Ciclohexano					10	--	10	4

MEC = metil-etil-cetona
 MPC = metil-propil-cetona
 MIBC= metil-isobutil-cetona

6.4.- ECUACIONES PARA LAS X

Teniendo en cuenta los valores dados en la Tabla 6.1, la ecuación (6.6) se puede escribir desarrollada en la siguiente forma

$$\begin{aligned}
 x_H^A (x_H^A + \eta_{OH} x_O^A + \eta_{HB} x_B^B + x_H^B) &= x_A Q_H^A / 2 \\
 x_O^A (\eta_{OH} x_H^A + x_O^A + \eta_{OB} x_B^B + \eta_{OH} x_H^B) &= x_A Q_O^A / 2 \\
 x_B^B (\eta_{HB} x_H^A + \eta_{OB} x_O^A + x_B^B + \eta_{HB} x_H^B) &= x_B Q_B^B / 2 \\
 x_H^B (x_H^A + \eta_{OH} x_O^A + \eta_{HB} x_B^B + x_H^B) &= x_B Q_H^B / 2
 \end{aligned}
 \tag{6.9}$$

donde los subíndices, H, B, O, se refieren a los tipos de -- contactos, antes definidos, y los superíndices A, B, al tipo de moléculas. En la deducción de la fórmula anterior se ha supuesto que las energías de interacción entre contactos del mismo tipo, H-H, O-O y B-B, son iguales a cero. Utilizando la siguiente nomenclatura, con objeto de hacer más fácil la notación,

$$\begin{aligned}
 x_1 &= x_H^A & ; & & Q_1 &= Q_H^A & ; & & \eta_1 &= \eta_{OH} \\
 x_2 &= x_O^A & ; & & Q_2 &= Q_O^A & ; & & \eta_2 &= \eta_{HB} \\
 x_3 &= x_B^B & ; & & Q_3 &= Q_B^B & ; & & \eta_3 &= \eta_{OB} \\
 x_4 &= x_H^B & ; & & Q_4 &= Q_H^B & ; & & &
 \end{aligned}
 \tag{6.10}$$

resulta para (6.9) en los sistemas:

a) *Cetonas + tolueno*

$$\begin{aligned}
 x_1 (x_1 + \eta_1 x_2 + \eta_2 x_3 + x_4) &= x_A Q_1 / 2 \\
 x_2 (\eta_1 x_1 + x_2 + \eta_3 x_3 + \eta_1 x_4) &= x_A Q_2 / 2 \\
 x_3 (\eta_2 x_1 + \eta_3 x_2 + x_3 + \eta_2 x_4) &= x_B Q_3 / 2 \\
 x_4 (x_1 + \eta_1 x_2 + \eta_2 x_3 + x_4) &= x_B Q_4 / 2
 \end{aligned}
 \tag{6.11}$$

que es la ecuación general, y contiene tres tipos de energías de interacción, η_1 , η_2 y η_3 . Esta ecuación es aplicable a los sistemas formados por cetonas(A) + tolueno(B).

b) *Cetonas + benceno*. En este caso $x_H^B = x_4 = 0$, y $Q_H^B = Q_4 = 0$, por lo que la ecuación de las X se obtiene de la general, -- ecuación (6.11), sin más que no tener en cuenta la fila 4 y columna 4, es decir:

$$\begin{aligned}
X_1(X_1 + n_1 X_2 + n_2 X_3) &= x_A Q_1 / 2 \\
X_2(n_1 X_1 + X_2 + n_3 X_3) &= x_A Q_2 / 2 \\
X_3(n_2 X_1 + n_3 X_2 + X_3) &= x_B Q_3 / 2
\end{aligned}
\tag{6.12}$$

Las interacciones de este tipo de sistemas son n_1 , n_2 y n_3 , igual que en el caso anterior.

c) *Cetonas + ciclohexano*. Para este tipo de sistemas $X_B^B = X_3 = 0$ y $Q_B^B = Q_3 = 0$, por lo que la ecuación para las X se obtiene de (6.11), eliminando la tercera fila y columna, resultando

$$\begin{aligned}
X_1(X_1 + n_1 X_2 + X_4) &= x_A Q_1 / 2 \\
X_2(n_1 X_1 + X_2 + n_1 X_4) &= x_A Q_2 / 2 \\
X_4(X_1 + n_1 X_2 + X_4) &= x_B Q_4 / 2
\end{aligned}
\tag{6.13}$$

Las interacciones en este caso son sólo n_1 .

d) *Ciclohexano + benceno*. Para este sistema $X_2 = X_4 = 0$ y $Q_2 = Q_4 = 0$, por lo que, suprimiendo en (6.11) las segunda y cuarta fila y columna, se obtiene para la ecuación de las X

$$\begin{aligned}
X_1(X_1 + n_2 X_3) &= x_A Q_1 / 2 \\
X_3(n_2 X_1 + X_3) &= x_B Q_3 / 2
\end{aligned}
\tag{6.14}$$

existiendo únicamente en este caso la interacción n_2 .

En todo lo dicho anteriormente, la molécula (A) es la escrita en primer lugar, y la (B) la escrita en segundo.

6.5.- POTENCIALES QUIMICOS

La fórmula general viene dada por la ecuación (6.3), que aplicada a los distintos tipos de sistemas y con la actual notación, toman la siguiente forma:

c) *Cetonas + tolueno*. Puede considerarse como el caso general, ya que los demás se obtienen a partir de él. Llamando - para abreviar

$$r = x_A r_A + x_B r_B \quad (6.15)$$

resulta de (6.3)

$$\mu_A^E = RT\{Q_1 \ln(X_1/(x_A X_1^1)) + Q_2 \ln(X_2/(x_A X_2^1)) + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.16)$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_3 \ln(X_3/(x_B X_3^1)) + Q_4 \ln(X_4/(x_B X_4^1)) + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (6.17)$$

b) *Cetonas + benceno*

$$\mu_A^E = RT\{Q_1 \ln(X_1/(x_A X_1^1)) + Q_2 \ln(X_2/(x_A X_2^1)) + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.18)$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_3 \ln(X_3/(x_B X_3^1)) + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (6.19)$$

c) *Cetonas + ciclohexano*

$$\mu_A^E = RT\{Q_1 \ln(X_1/(x_A X_1^1)) + Q_2 \ln(X_2/(x_A X_2^1)) + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.20)$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_4 \ln(X_4/(x_B X_4^1)) + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (6.21)$$

d) *Ciclohexano + benceno*

$$\mu_A^E = RT\{Q_1 \ln(X_1/(x_A X_1^1)) + r_A \ln(r/r_A)\} \quad (6.22)$$

$$\mu_B^E = RT\{Q_3 \ln(X_3/(x_B X_3^1)) + r_B \ln(r/r_B)\} \quad (6.23)$$

6.6- METODO DE CALCULO

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

Las X se obtienen resolviendo el sistema de -- ecuaciones no lineales (6.11). Para ello se ha hecho uso del método de Newton⁶⁶. El método consiste en la resolución del sistema de ecuaciones siguiente, puesto en forma matricial,

$$\begin{pmatrix} f_{11} & f_{12} & f_{13} & f_{14} \\ f_{21} & f_{22} & f_{23} & f_{24} \\ f_{31} & f_{32} & f_{33} & f_{34} \\ f_{41} & f_{42} & f_{43} & f_{44} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \delta_1 \\ \delta_2 \\ \delta_3 \\ \delta_4 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -f_1 \\ -f_2 \\ -f_3 \\ -f_4 \end{pmatrix} \quad (6.24)$$

donde

$$\begin{aligned} f_1 &= X_1^2 + n_1 X_1 X_2 + n_2 X_1 X_3 + X_1 X_4 - x_A Q_1 / 2 \\ f_2 &= n_1 X_1 X_2 + X_2^2 + n_3 X_2 X_3 + n_1 X_2 X_4 - x_A Q_2 / 2 \\ f_3 &= n_2 X_1 X_3 + n_3 X_3 X_2 + X_3^2 + n_2 X_3 X_4 - x_B Q_3 / 2 \\ f_4 &= X_4 X_1 + n_1 X_4 X_2 + n_2 X_4 X_3 + X_4^2 - x_B Q_4 / 2 \end{aligned} \quad (6.25)$$

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

$$\begin{aligned} f_{11} &= 2X_1 + n_1 X_2 + n_2 X_3 + X_4 \\ f_{12} &= n_1 X_1 \\ f_{13} &= n_2 X_1 \\ f_{14} &= X_1 \\ f_{21} &= n_1 X_2 \\ f_{22} &= n_1 X_1 + 2X_2 + n_3 X_3 + n_1 X_4 \\ f_{23} &= n_3 X_2 \\ f_{24} &= n_1 X_2 \\ f_{31} &= n_2 X_3 \end{aligned} \quad (6.26)$$

$$f_{32} = \eta_3 X_3 \quad (6.26)$$

$$f_{33} = \eta_2 X_1 + \eta_3 X_2 + 2X_3 + \eta_2 X_4$$

$$f_{34} = \eta_2 X_3$$

$$f_{41} = X_4$$

$$f_{42} = \eta_1 X_4$$

$$f_{43} = \eta_2 X_4$$

$$f_{44} = X_1 + \eta_1 X_2 + \eta_2 X_3 + 2X_4$$

siendo δ_i las incógnitas:

Para un valor dado de la η_i , se fijan unos valores iniciales de X_1 , X_2 , X_3 y X_4 , y se resuelve (6.24), 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 otros nuevos valores de δ_i , y por tanto de X_i , que son mejores que los anteriores. El proceso se repite hasta que todas las δ_i sean menor que un valor, que se fija de antemano y que resultó ser $\epsilon = 0,000001$, que es una precisión más que suficiente para comprobar la teoría.

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

Una vez obtenidos estos valores de X para el valor fijado de η , se trata de mejorar el valor de este parámetro. Para el cálculo de η_2 en el sistema ciclohexano + benceno, o de η_1 en los sistemas formados por cetonas + ciclohexano, en los que sólo existe esta iteración, se ha utilizado el método de la interpolación inversa⁶⁶.

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 $f(\eta_1)$ $f(\eta_2)$ donde

$$f = G_{cal}^E - G_{exp}^E \quad (6.27)$$

En cada etapa posterior se calcula η_i mediante la expresión

$$\eta_{i+1} = \eta_i - (\eta_i - \eta_1 / f(\eta_i) - f(\eta_1)) f(\eta_i) \quad (6.28)$$

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

Para los demás sistemas en los que existen las tres interacciones η_1 , η_2 y η_3 , se fijan η_1 y η_2 , obtenidas de los sistemas anteriores y se calcula η_3 para los sistemas formados por cetonas + benceno y cetonas + tolueno.

6.7.- RESULTADOS

Los resultados obtenidos se resumen en las Tablas 6.2 - 6.11, en las que se dan el valor o valores de la energía, U_i , que mejor ajusta los resultados para la fracción molar de 0,5, los correspondientes valores de las X , -- calculados para cada fracción molar, y los valores de G^E --- (exp) y G^E (cal), así como Δ , que representa la diferencia en tre valores experimentales y calculados.

Tabla 6.2

Acetona (1) + Ciclohexano (2)

$$U_1 = 8271,0 \text{ J.mol}^{-1}; \quad n_1 = 0,046$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	-----	-----	2,24	-----	-----	-----
0,1	0,14	0,27	2,05	396,78	583,47	-186,69
0,2	0,28	0,40	1,86	693,80	871,25	-177,45
0,3	0,43	0,50	1,66	897,00	1020,95	-123,95
0,4	0,58	0,59	1,45	1012,48	1072,68	- 60,21
0,5	0,74	0,66	1,24	1045,58	1045,58	0,00
0,6	0,92	0,73	1,02	1000,04	950,68	49,36
0,7	1,10	0,79	0,78	877,09	794,93	82,16
0,8	1,29	0,85	0,54	674,57	582,81	91,75
0,9	1,49	0,91	0,28	386,06	317,25	68,81
1	1,71	0,96	-----	-----	-----	-----
Desviación standard 109,38 J.mol ⁻¹						

Tabla 6.3

Metil-etil-cetona (1) + Ciclohexano (2)

$$U_1 = 6742,6 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_1 = 0,081$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	-----	-----	2,24	-----	-----	-----
0,1	0,18	0,24	2,02	332,38	462,09	-129,71
0,2	0,36	0,37	1,81	565,93	690,95	-125,02
0,3	0,55	0,47	1,60	716,31	804,51	- 88,20
0,4	0,74	0,55	1,38	794,65	837,73	- 43,08
0,5	0,93	0,63	1,16	808,28	808,28	- 0,00
0,6	1,13	0,70	0,94	761,60	726,89	34,71
0,7	1,33	0,76	0,71	656,80	600,78	56,03
0,8	1,54	0,82	0,48	494,74	435,15	59,59
0,9	1,75	0,87	0,24	275,65	233,88	41,76
1	1,96	0,92	-----	-----	-----	-----

Desviación standard 75,81 J.mol⁻¹

Tabla 6.4

Ciclohexano (1) + Benceno (2)

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_2 = 0,965$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	----	----	2,24	-----	-----	-----
0,1	0,23	2,01	2,01	98,64	92,43	6,21
0,2	0,46	1,79	1,79	172,42	163,91	8,50
0,3	0,68	1,57	1,57	222,13	214,75	7,38
0,4	0,91	1,35	1,35	249,21	245,17	4,04
0,5	1,13	1,13	1,13	255,31	255,31	-0,00
0,6	1,35	0,91	0,91	241,97	245,17	-3,20
0,7	1,57	0,68	0,68	210,24	214,76	-4,52
0,8	1,79	0,46	0,46	160,31	163,92	-3,61
0,9	2,01	0,23	0,23	91,12	92,43	-1,31
1	2,24	0,00	----	-----	-----	-----
Desviación standard 5,02 J.mol ⁻¹						

Tabla 6.5

Acetona (1) + Benceno (2)

$$U_1 = 7506,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_1 = 0,061$$

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_2 = 0,962$$

$$U_3 = 3278,7 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_3 = 0,295$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	-----	-----	2,24	-----	-----	-----
0,1	0,14	0,13	2,03	118,59	131,11	-12,52
0,2	0,29	0,25	1,83	203,66	216,79	-13,12
0,3	0,44	0,35	1,62	260,14	268,31	- 8,17
0,4	0,60	0,45	1,41	289,16	291,94	- 2,77
0,5	0,77	0,53	1,19	291,63	291,62	0,01
0,6	0,94	0,62	0,97	270,04	269,97	0,07
0,7	1,12	0,71	0,74	228,51	228,85	- 0,34
0,8	1,31	0,79	0,50	170,99	169,59	1,41
0,9	1,50	0,87	0,26	97,74	93,10	4,56
1	1,70	0,95	-----	-----	-----	-----

Desviación standard 6,89 J.mol⁻¹

Tabla 6.6

Metil-etil-cetona (1) + Benceno (2)

$$U_1 = 7506,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_1 = 0,061$$

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_2 = 0,962$$

$$U_3 = 3003,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_3 = 0,327$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol^{-1}		
0	-----	-----	2,24	-----	-----	-----
0,1	0,19	0,13	2,01	58,38	59,48	-1,09
0,2	0,38	0,24	1,79	93,80	96,14	-2,35
0,3	0,57	0,34	1,57	113,56	116,30	-2,74
0,4	0,77	0,43	1,35	121,89	123,69	-1,80
0,5	0,96	0,53	1,12	120,79	120,79	0,01
0,6	1,16	0,61	0,90	110,92	109,33	1,59
0,7	1,36	0,70	0,68	92,49	90,63	1,87
0,8	1,56	0,78	0,45	66,17	65,67	0,50
0,9	1,77	0,86	0,23	33,94	35,26	-1,31
1	1,97	0,94	-----	-----	-----	-----
Desviación standard 1,68 J.mol^{-1}						

Tabla 6.7

Metil-propil-cetona (1) + Benceno (2)

$$U_1 = 7506,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_1 = 0,061$$

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_2 = 0,962$$

$$U_3 = 2955,3 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_3 = 0,333$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	-----	-----	2,24	-----	-----	-----
0,1	0,23	0,12	1,99	29,84	24,51	5,33
0,2	0,46	0,24	1,76	43,64	37,39	6,25
0,3	0,69	0,34	1,52	47,79	42,86	4,93
0,4	0,91	0,43	1,29	45,92	43,31	2,61
0,5	1,14	0,53	1,07	40,30	40,30	0,01
0,6	1,36	0,61	0,85	32,68	34,80	-2,13
0,7	1,57	0,70	0,63	24,57	27,58	-3,00
0,8	1,79	0,78	0,42	17,03	19,12	-2,09
0,9	2,00	0,86	0,21	9,80	9,82	-0,02
1	2,21	0,93	-----	-----	-----	-----

Desviación standard 3,60 J.mol⁻¹

Tabla 6.8

Metil-isobutil-cetona (1) + Benceno (2)

$$U_1 = 7506,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_1 = 0,061$$

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_2 = 0,962$$

$$U_3 = 3132,7 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_3 = 0,312$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	-----	-----	2,24	-----	-----	-----
0,1	0,27	0,13	1,97	27,22	26,05	1,17
0,2	0,54	0,25	1,72	40,57	39,34	1,23
0,3	0,80	0,35	1,48	45,94	44,81	1,13
0,4	1,05	0,45	1,25	45,96	45,13	0,82
0,5	1,30	0,54	1,03	41,94	41,94	-0,00
0,6	1,53	0,62	0,81	35,12	36,24	-1,12
0,7	1,76	0,70	0,60	27,01	28,76	-1,75
0,8	1,99	0,78	0,39	18,99	19,98	-0,99
0,9	2,21	0,86	0,19	11,10	10,30	0,79
1	2,42	0,93	-----	-----	-----	-----
Desviación standard 1,09 J.mol ⁻¹						

Tabla 6.9

Metil-etil-cetona (1) + Tolueno (2)

$$U_1 = 7506,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad n_1 = 0,061$$

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad n_2 = 0,962$$

$$U_3 = 2806,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad n_3 = 0,352$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	-----	-----	1,84	-----	-----	-----
0,1	0,17	0,13	1,67	88,94	92,66	-3,72
0,2	0,35	0,24	1,49	142,56	149,95	-7,39
0,3	0,53	0,35	1,32	175,03	181,61	-6,58
0,4	0,71	0,44	1,14	190,31	193,24	-2,93
0,5	0,91	0,53	0,96	188,66	188,67	-0,00
0,6	1,11	0,62	0,77	170,73	170,58	0,15
0,7	1,31	0,70	0,59	139,40	141,14	-1,73
0,8	1,53	0,78	0,40	99,26	101,99	-2,73
0,9	1,75	0,86	0,20	53,74	54,55	-0,81
1	1,97	0,94	-----	-----	-----	-----

Desviación standard 3,82 J.mol⁻¹

Tabla 6.10

Metil-propil-cetona (1) + Tolueno (2)

$$U_1 = 7506,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_1 = 0,061$$

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_2 = 0,962$$

$$U_3 = 2710,6 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_3 = 0,365$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol^{-1}		
0	-----	-----	1,84	-----	-----	-----
0,1	0,21	0,13	1,65	39,77	51,92	-12,15
0,2	0,42	0,24	1,47	69,24	81,14	-11,91
0,3	0,64	0,34	1,28	87,22	95,06	- 7,84
0,4	0,86	0,44	1,10	94,42	97,95	- 3,53
0,5	1,08	0,53	0,92	92,70	92,70	0,00
0,6	1,30	0,61	0,73	84,29	81,31	2,98
0,7	1,53	0,70	0,55	71,09	65,30	5,78
0,8	1,75	0,78	0,37	53,83	45,83	8,00
0,9	1,98	0,86	0,18	31,39	23,81	7,58
1	2,21	0,93	-----	-----	-----	-----
Desviación standard 7,65 J.mol^{-1}						

Tabla 6.11

Metil-isobutil-cetona (1) + Tolueno (2)

$$U_1 = 7506,8 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_1 = 0,061$$

$$U_2 = 103,1 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_2 = 0,962$$

$$U_3 = 2841,3 \text{ J.mol}^{-1}; \quad \eta_3 = 0,347$$

x_1	X_1	X_2	X_3	G_{exp}^E	G_{cal}^E	Δ
				J.mol ⁻¹		
0	----	----	1,84	-----	-----	-----
0,1	0,25	0,13	1,64	35,49	45,72	-10,23
0,2	0,50	0,25	1,44	59,62	69,97	-10,35
0,3	0,75	0,35	1,25	73,22	80,64	- 7,42
0,4	0,99	0,45	1,07	78,18	82,03	- 3,85
0,5	1,24	0,53	0,88	76,83	76,84	- 0,01
0,6	1,48	0,62	0,70	71,23	66,88	4,35
0,7	1,72	0,70	0,52	62,49	53,41	9,08
0,8	1,95	0,78	0,34	50,08	37,30	12,79
0,9	2,19	0,86	0,17	31,19	19,34	11,85
1	2,42	0,93	----	-----	-----	-----

Desviación standard 8,74 J.mol⁻¹

Los mismos resultados se representan gráficamente en las Figuras 6.2 - 6.5, en las que los puntos representan los valores experimentales y las líneas de trazo continuo, las predicciones de la teoría.

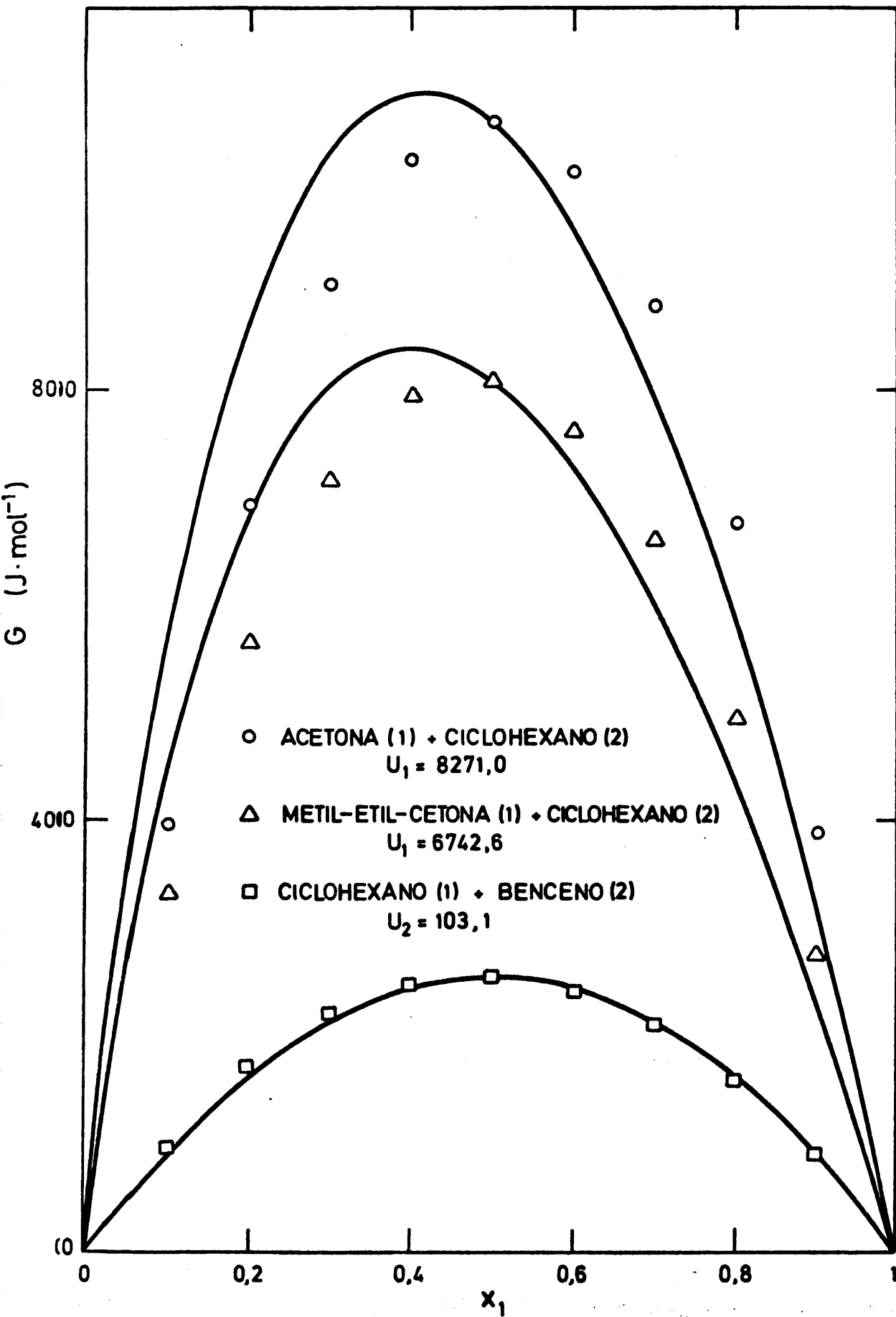


Figura 6.2

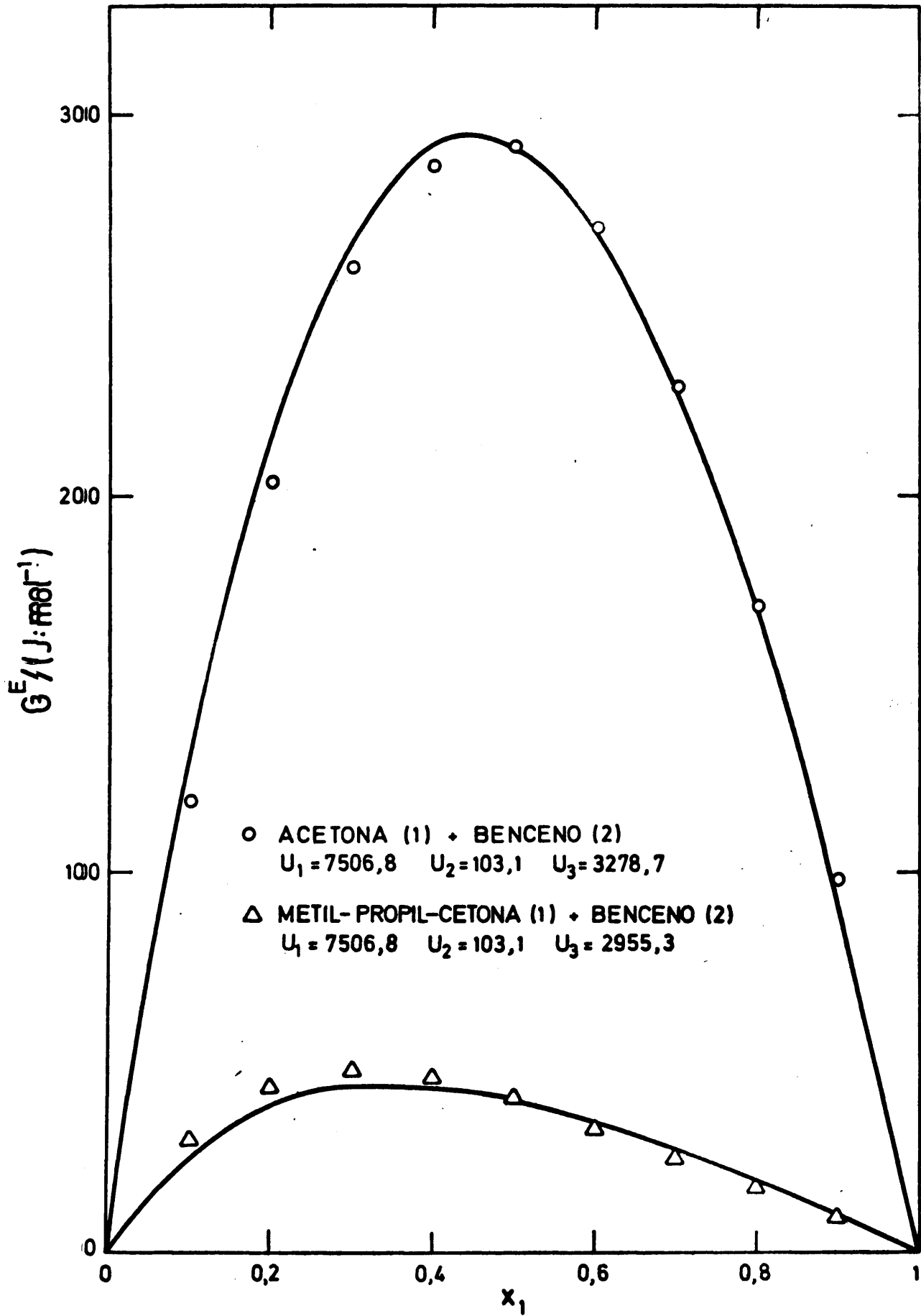


Figura 6.3

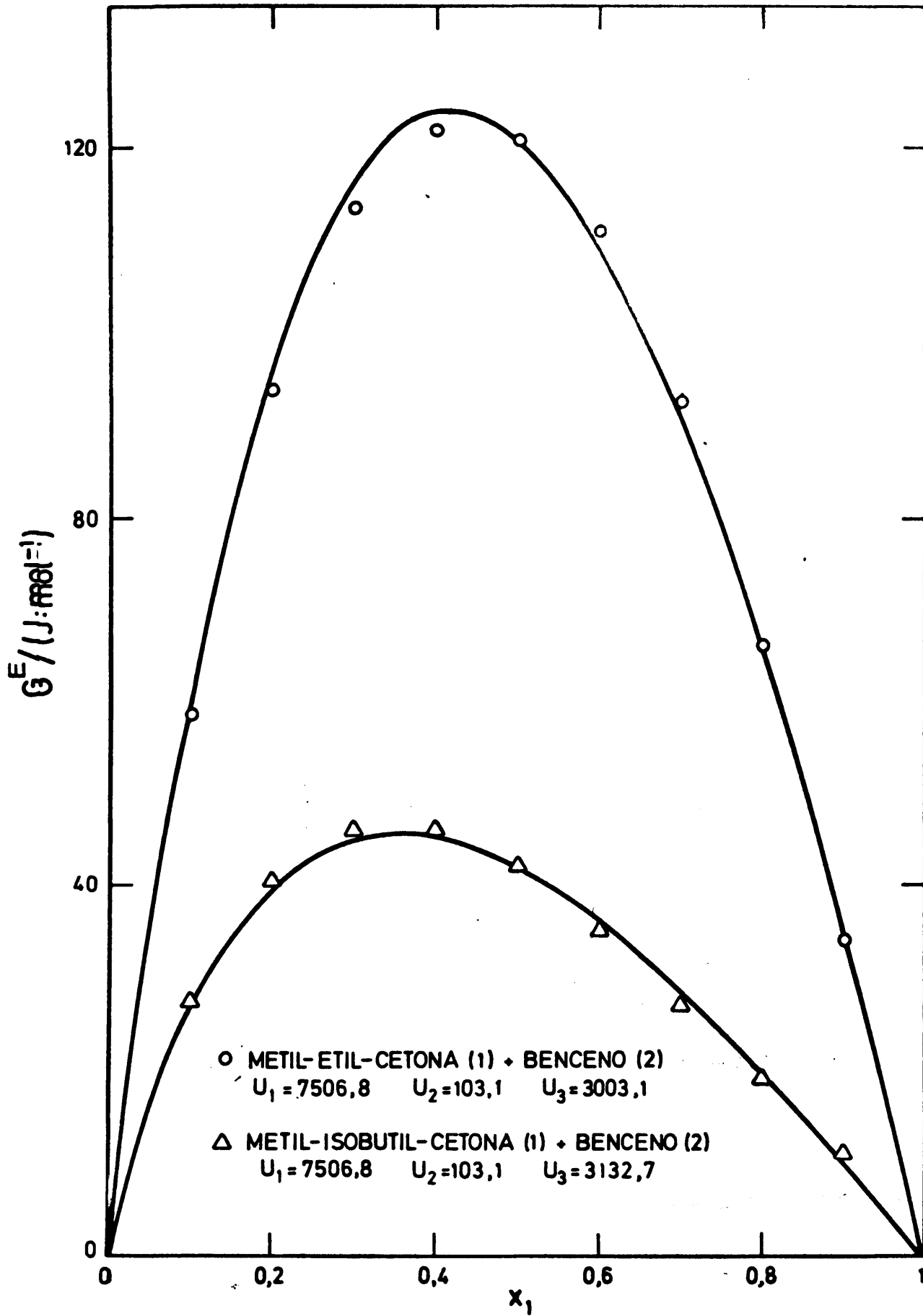


Figura 6.4

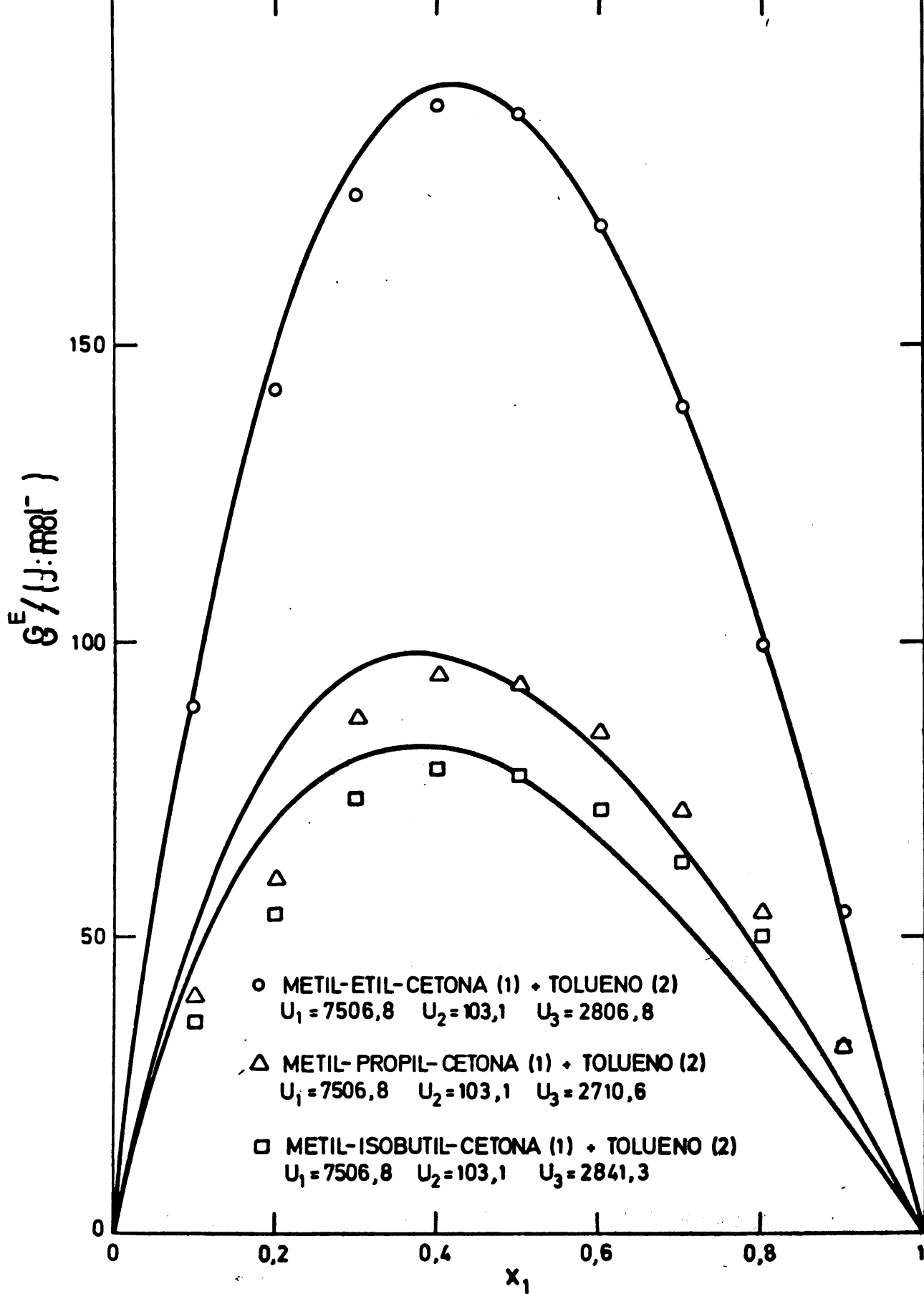


Figura 6.5

Se han repetido los cálculos, utilizando para U_1 el valor medio de los obtenidos para los sistemas de cetonas + ciclohexano, que según la teoría debería ser constante; para U_2 , el valor del sistema ciclohexano + benceno, y para U_3 el valor medio del obtenido para los sistemas formados -- por cetonas + benceno y cetonas + tolueno. Las desviaciones standard con estos valores se indican en la segunda columna de la Tabla 6.12. En la columna tercera de dicha tabla, se representan las desviaciones standard, utilizando valores redondeados para U_1 , U_2 y U_3 , ya que debido a las aproximaciones de la teoría, sería justificado utilizar dichos valores.

Tabla 6.12

Desviaciones standard obtenidas utilizando distintas series de parámetros energéticos

Sistema	$U_1 = 7506,8$ $U_2 = 103,1$ $U_3 = 2961,2$	$U_1 = 7500,0$ $U_2 = 100,0$ $U_3 = 3000,0$	$U_1 = 7506,8$ $U_2 = 103,1$ $U_3 = 3092,4$	$U_1 = 7506,8$ $U_2 = 103,1$ $U_3 = 2786,2$
C + B	5,00	8,50		
A + C	98,70	98,65		
MEC + C	101,06	100,83		
A + B	94,65	86,29	53,51	
MEC + B	12,29	5,46	27,14	
MPC + B	3,42	7,16	38,27	
MIBC + B	47,22	42,21	11,05	
MEC + T	45,04	52,71		4,12
MPC + T	68,66	75,51		23,30
MIBC + T	31,73	37,76		16,55

C = ciclohexano

B = benceno

A = acetona

T = tolueno

Aunque, según la teoría, los valores U_3 deberían de ser los mismos para todos los sistemas, y de hecho -- así ocurre, ya que todos salen con el mismo orden de magnitud, alrededor de 3000 J.mol^{-1} , sin embargo, hemos calculado los valores de G^E , utilizando para U_3 , por una parte los valores medios de los sistemas formados por cetonas + benceno, y por otra los de los sistemas de cetonas + tolueno. Las desviaciones standard se encuentran en las columnas 4 y 5 de la Tabla 6.12.

Del análisis de los diez sistemas estudiados, parece ser que la teoría generalizada del modelo cuasi-cristalino, es útil para interpretar, y en algunos casos para -- predecir *a priori*, las propiedades termodinámicas de exceso (función Gibbs) en los sistemas formados por cetonas e hidrocarburos aromáticos. Dando valores a los parámetros de red -- basados únicamente en la geometría de las moléculas y con valores medios de los parámetros energéticos, se puede obtener una información cualitativa acerca de las curvas experimentales de la G^E . Mediante la serie de parámetros dados en la Tabla 6.12 se pueden hacer estimaciones semi-cuantitativas, -- del orden del 10%.

RESUMEN Y CONCLUSIONES

Para la realización de este trabajo, en primer lugar se ha comprobado el perfecto funcionamiento de la técnica experimental, a partir de medidas de presiones de vapor a 70,0°C del sistema ciclohexano + benceno, calculándose posteriormente los valores de la energía libre de Gibbs de exceso que, comparados con los bibliográficos, presentan una excelente concordancia.

El estudio de los resultados experimentales se puede resumir en los siguientes apartados:

1.- En un amplio intervalo de temperatura, se han medido las presiones de vapor de las sustancias puras: benceno, tolueno, ciclohexano, acetona, metil-etil-cetona, metil-propil-cetona y metil-isobutil-cetona.

2.- Se han medido a la temperatura de 50,0°C las presiones de vapor de los sistemas:

ciclohexano + acetona
metil-etil-cetona + ciclohexano
benceno + acetona
metil-etil-cetona + benceno
metil-propil-cetona + benceno
metil-isobutil-cetona + benceno
tolueno + metil-etil-cetona
tolueno + metil-propil-cetona
metil-isobutil-cetona + tolueno

3.- Por refractometría, han sido determinados los índices de refracción a 30,0°C y para todo el intervalo de frac-

ciones molares de los sistemas mencionados en el apartado anterior, calculándose las correspondientes expresiones analíticas de n y n^E .

- 4.- A partir de los valores de presiones de vapor de todos los sistemas, se ha calculado la función de Gibbs de exceso, G^E , a la temperatura de $50,0^\circ\text{C}$. Mediante un ajuste se llega a una expresión analítica de G^E , en función de las fracciones molares para cada sistema.
- 5.- La consistencia termodinámica de todos los resultados ha sido comprobada por el método gráfico y el analítico de Barker.
- 6.- Se ha aplicado la teoría de Barker generalizada a todos los sistemas polares analizados, comparándose nuestros datos con los resultados teóricos.
- 7.- La validez de la teoría, queda comprobada para los diez sistemas estudiados en esta Memoria, ya que nos permite predecir los correspondientes valores de G^E , con un error aproximado del 10%, pudiéndose así considerar como una buena aproximación a la estructura del estado líquido.

BIBLIOGRAFIA

- 1.- BROWN, I; *Aust. J. Sci. Res.*, A5, 530 (1952).
- 2.- "International Critical Tables". (McGraw-Hill, New York, London, 1928).
- 3.- "Handbook of Chemistry and Physics". (The Chemical Rubber Co., Cheveland, Ohio, 1964).
- 4.- BROWN, I. y SMITH, F.; *Aust. J. Chem.*, 8, 62 (1955).
- 5.- FEW, A.V. y SMITH, J.W.; *J. Chem. Soc. (London)*, 753 -- (1949).
- 6.- FORTZIATI, A.F., NOERIS, W.R. y ROSSINI, F.D.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 43, 555 (1949).
- 7.- DE BRUYNE, J.M.A., DAVIS, R.H. y GROSS, P.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 55, 3936 (1933).
- 8.- FORTZIATI, A.F. y ROSSINI, F.D.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 43, 473 (1949).
- 9.- KYLE, B.G. y REED, T.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 80, 6170 --- (1958).
- 10.- SAEZ, C.; Tesis Doctoral. Madrid, 1973.
- 11.- SCATCHARD, G., WOOD, S.E. y MOCHEL, J.M.; *J. Phys. Chem.*, 43, 119 (1939); *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3206 (1939).
- 12.- FORTZIATI, A.F., GLASGOW Jr., A.R., WILLINGHAM, C.B. y ROSSINI, F.D.; *J. Res. Natl. Bur. Stand.*, 36, 129 ----- (1946).

- 13.- KURMANADHARAO, K.V., KRISHNAMURTY, V.V.G. y VENKATARAO, C.; *Rec. Trav. Chim.*, 76, 769 (1957).
- 14.- ALBRIGHT, P.S.; *J. Am. Chem. Soc.*, 59, 2098 (1937).
- 15.- HUGHES, O.L. y HARTLEY, H.; *Phil. Mag.*, (7), 15, 610 -- (1933).
- 16.- TIMMERMAN, J.; "Physical Constants of Pure Organic Compounds", (Elsevier, New York, 1950).
- 17.- CEUTERICK, P.; *Bull. soc. chim. Belg.*, 45, 553 (1936).
- 18.- LANDOLT-BÖRNSTEIN ; "Zahlenwerte und Funktionen aus -- Physik-Chemie" 5^o Teil. Transportphänomene. I (Viscosität und Diffusion). Springer-Verlag. Berlin (1969).
- 19.- WEISSBERGER; "Technique of Organic Chemistry", Vol. 7, (Interscience, New York, 1955).
- 20.- ROSSINI, F.D. et al.; "Selected Values of Physical and Thermodynamics Properties of Hidrocarbons and Related - Compounds" API Research Project 44 (1953).
- 21.- JORDAN, T.E.; "Vapour Pressure of Pure Organic Solvents" (Interscience, New York, 1954).
- 22.- RODRIGUEZ CHEDA, D.; Tesis Doctoral, Madrid, 1969 .
- 23.- LAMBERT, J.D., ROBERTS, G.A.H., ROWLINSON, J.S. y WIL-- KINSON, V.J.; *Proc. R. Soc.*, A196, 112 (1949).
- 24.- PENNINGTON, R.E. y KOBE, K.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 79, - 300 (1957).
- 25.- ZAALISHVILI, Sh.D. y BELOUSOVA, Z.S.; *Russ. J. Phys. -- Chem.*, 38, 296 (1964); *Zh. Fiz. Khim.*, 38, 503 (1964).

- 26.- BOTTOMLEY, G.A. y SPURLING, T.H.; *Aust. J. Chem.*, 20, - 1789 (1967).
- 27.- NICKERSON, J.K., KOBE, K.A. y MCKETTA, J.J.; *J. Phys. -- Chem., Ithaca*, 65, 1037 (1961).
- 28.- KUDCHADKER, A.P., ALANI, G.H. y ZWOLINSKI, B.J.; *Chem. Rev.*, 68, 659 (1968).
- 29.- WOOD, S.E. y AUSTIN, A.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, 67, 480 - (1945).
- 30.- EGLOFF, G.; "Physical Constants of Hydrocarbons", (Reinhold, New York, 1946).
- 31.- WOOD, S.E. y GRAY, J.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 89, 6814 -- (1967).
- 32.- GUGGENHEIM, E.A.; "Termodinámica", (Tecnos, Madrid(1970)
- 33.- REDLICH, O. y KISTIR, A.T.; *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 -- (1948).
- 34.- BARKER, J.A.; *Aust. J. Chem.*, 6, 207 (1953).
- 35.- VAN DER WAALS, J.D.; *Arch. Neer. Sci. Exactes Natur.*, - 24, (1890)
- 36.- HILDEBRAND, H.D. y SCOTT, R.L.; "The Solubility of Nonelectrolytes", (Reinhold, New York, 1950).
- 37.- HILDEBRAND, J.H. y SCOTT, R.L.; "Regular Solutions", -- (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1962).
- 38.- HILDEBRAND, J.H., PRAUSNITZ, J.M. y SCOTT, R.L.; "Regular and Related Solutions", (Van Nostrand Reinhold, N.Y., 1970).

- 202
- 39.- GUGGENHEIM, E.A.; "Mixtures", (Oxford Press, 1959).
 - 40.- FLORY, P.J.; "Principles of Polymer Chemistry" (Cornell University Press, Ithaca, N.Y., 1953).
 - 41.- HUGGINS, M.L.; "Physical Chemistry of High Polymers", - (Wiley, N.Y. 1958).
 - 42.- PRIGOGINE, I., BELLEMANS, A. y MATHOT, V.; "The Molecular Theory of Solutions", (North Holland, Amsterdam, -- 1957).
 - 43.- ROWLINSON, J.S.; "Liquids and Liquids Mixtures", Butterworths, Londres, 1959).
 - 44.- PRAUSNITZ, J.M.; "Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria". (Prentice-Hall, Englewood Cliffs, N.J., 1969).
 - 45.- BELLEMANS, A., MATHOT, V. y SIMON, M.; *Adv. Chem. Phys.*, 11, 117 (1967).
 - 46.- LELAND, T.W. y CHAPPELEAR, P.S.; "The Corresponding States Principle". Revisión en *Applied Thermodynamics*, Publicación de la American Chemical Society, 1968.
 - 47.- BARKER, J.A.; *Rev. Pure Appl. Chem.*, 5, 247 (1955).
BROWN, I; *An. Rev. Phys. Chem.*, 16, 147 (1965).
SCOTT, R.L. y FENBY, D.V.; *An. Rev. Phys. Chem.*; 20, -- 111 (1969).
 - 48.- EYRING, H., REE, T. y HIRAI, N.; *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.*; 44, 683 (1958).
LIANG, K., EYRING, H. y MARCHI; *ibid*, 52, 1107 (1964).
MA, S.M. y EYRING, H.; *J. Chem. Phys.*, 42, 1920 (1965).
 - 49.- LELAND, T.W. CHAPPELEAR, P.S. y GAMSON, B.W.; *AICHE J.*, 8, 482 (1962).
LELAND, T.W. ROWLINSON, J.S. y SATHER, G.A.; *Trans. Faraday Soc.*, 64, 1447 (1968); 65, 2034 (1969).
ROWLINSON, J.S.; *Disc. Faraday Soc.*; N° 39 y 40 (1970).

- 50.- McGLASHAN, M.L.; *Trans. Faraday Soc.*; 66, 18 (1970).
MARSH, K.N., McGLASHAN, M.L. y WARR, C.; *ibid*, 66, 2453,
(1970).
MARSH, K.N.; *J. Chem. Thermodynamics*; 3, 355 (1971).
- 51.- BARKER, J.A. y HENDERSON, D.; *J. Chem. Phys.*; 47, 2856
y 4714 (1967).
- 52.- HENDERSON, D. y BARKER, J.A.; *J. Chem. Phys.*; 49 3377 -
(1968).
LEONARD, P.J., HENDERSON, D. y BARKER, J.A.; *Trans. Fa-
raday Soc.*; 66, 2439 (1970).
- 53.- ROGERS, B.L. y PRAUSNITZ, J.M.; *Trans. Faraday Soc.*; 67,
3474 (1971).
- 54.- FLORY, P.J.; *J. Amer. Chem. Soc.*; 87, 1833 (1965).
ABE, A., y FLORY, P.J.; *ibid*, 86, 3563 (1964); 87, 1838
(1965); 88, 2887 (1966).
ORWOLL, R.O. y FLORY, P.J.; *ibid*, 89, 6814 (1967).
EICHINGER, B.E. y FLORY, P.J.; *Trans. Faraday Soc.*, 64,
2035 (1968).
FLORY, P.J.; *Disc. Faraday Soc.*, n° 49 (1970).
- 55.- HUGGINS, M.L.; *J. Phys. Chem.*; 74, 371 (1970); 75, 1255
(1971).
HUGGINS, M.L.; *Macromolecules*, 4, 274 (1971).
HUGGINS, M.L.; *Polymer*, 12, 389 (1971).
- 56.- PIEROTTI, G.J., DEAL, C.H. y DERR, E.L.; *Ind. Eng. Chem.*,
51, 95 (1959).
- 57.- BARKER, J.A.; *J. Chem. Phys.*, 20, 1526 (1952).
- 58.- BARKER, J.A., BROWN, I. y SMITH, F.; *Disc. Faraday Soc.*,
15, 142 (1953).
BARKER, J.A. y SMITH, F.; *J. Chem. Phys.*, 22, 375 (1954).

- 59.- GOATES, J.R. SNOW, R.L., y JAMES, M.R.; *J. Chem. Phys.*, 65, 335 (1961).
GOATES, J.R., SNOW, R.L. y OTT, J.B.; *J. Chem. Phys.*, -
66, 1301 (1962).
- 60.- SWEENEY, R.F. y ROSE, A.; *A.I.Ch.E., J.*, 9,390 (1963).
- 61.- DACRE, B. y BENSON, G.C.; *Canadian J. Chem.*, 41,278 ---
(1963).
- 62.- LEWEEL, P.A. y KRISTMANSON, D.D.; 16th Canadian Chemi--
cal Engineering Conference, Windsor, Ontario, 1966.
- 63.- WATSON, I.D., KNIGHT, R.J., McKINNON, I.R. y WILLIAMSON,
A.G.; *Trans. Faraday Soc.*, 64, 547 (1968).
- 64.- MENDUIÑA, C.; Tesis Doctoral. Madrid, 1971.
- 65.- MILLER, A.R.; "Theory of High Polymer Solutions". (Ox--
ford Press., N.Y., 1948), pg. 18.
- 66.- McCALLA, T.M.R., "Introduction to Numerical Methods and
Fortran Programing".(Wiley, New York, 1967).