

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



TESIS DOCTORAL

**Determinación y tratamiento termodinámico de equilibrios  
líquido-vapor en sistemas binarios isobánicos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Angel Fernando Sáenz de la Torre García**

Madrid, 2015

TP  
1980  

---

061

Angel Fernando Sáenz de La Torre García



x - 53 - 044065 - 1

DETERMINACION Y TRATAMIENTO TERMODINAMICO RIGUROSO  
DE EQUILIBRIOS LIQUIDO-VAPOR EN SISTEMAS BINARIOS ISOBANICOS

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



BIBLIOTECA

© Angel Fernando Sáenz de la Torre García  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1980  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-15598-1980

**Autor: ANGEL F. SAENZ DE LA TORRE GARCIA**

**DETERMINACION Y TRATAMIENTO TERMODINAMICO RIGUROSO  
DE EQUILIBRIOS LIQUIDO-VAPOR  
EN SISTEMAS BINARIOS ISOBARICOS**

**Director: Casiano de Alfonso Díaz-Flores**

**Dr. Quím. Ind. (Madrid)  
Ph. D. Chem. Eng. (Birmingham)  
Profesor de Investigación del CSIC**

**INSTITUTO DE QUIMICA FISICA «ROCASOLANO»  
Unidad de Tribología e Ingeniería Química**

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID**

**Facultad de Ciencias Químicas**

**Departamento de Físicoquímica de los Procesos Industriales**

**Año 1980**

### RESUMEN

En este trabajo se ha perseguido, en primer lugar, la obtención de datos precisos de equilibrio líquido-vapor en condiciones isobáricas a  $760 \pm 1$  mmHg; y, en segundo lugar, un estudio termodinámico riguroso de dichos datos mediante la determinación y análisis de las funciones de exceso.

Se han estudiado doce sistemas binarios en los que intervienen hidrocarburos alifáticos, hidrocarburos aromáticos, alcoholes y un eter cíclico (dioxano). En la determinación experimental de los equilibrios líquido-vapor de estos sistemas se ha empleado un aparato, diseñado en este laboratorio, perteneciente a la familia de los que recirculan ambas fases. Se ha puesto de manifiesto la eficiencia de este aparato y se ha confirmado su satisfactorio funcionamiento observado en trabajos anteriores. Entre sus características más destacadas se encuentran: Empleo de pequeñas cantidades de mezcla y obtención rápida de verdaderos equilibrios, con posibilidad de determinación precisa de la temperatura de ebullición.

Los sistemas binarios objeto de este trabajo tienen gran importancia en los procesos industriales y cubren una amplia gama de comportamiento respecto a la desviación de la idealidad; desde sistemas que presentan una pequeña desviación: n-heptano - p-xileno, n-heptano - etilbenceno, iso-octano - p-xileno, iso-octano - etilbenceno; hasta sistemas con gran desviación de la idealidad: isopropanol - p-xileno, isopropanol - etilbenceno. Este hecho se pone de manifiesto a través del estudio de las diferentes funciones de exceso: coeficientes de actividad de cada componente en fase líquida,  $\gamma_i$ , la función termodinámica  $DL = \log(\gamma_1/\gamma_2)$ , y energía libre molar en exceso en su forma adimensional, Q.

Con ayuda de la ecuación de Gibbs-Duhem se ha realizado un análisis termodinámico riguroso de las ecuaciones de correla-

ción, de los diferentes modelos de disolución, que relacionan las funciones de exceso con la composición. Este examen ha evidenciado que las expresiones existentes, comúnmente utilizadas, carecen de rigurosidad termodinámica para correlacionar las funciones termodinámicas de exceso de sistemas isobáricos, ya que ignoran la función Z correspondiente a la entalpía molar de mezcla,  $\Delta h^M$  ( $Z = -(\Delta h^M/RT^2)(\partial T/\partial x_1)_p$ ).

Como consecuencia de ello, hemos propuesto una modificación a las expresiones de los modelos de disolución más importantes, para conseguir que cumplan las exigencias termodinámicas de la ecuación de Gibbs-Duhem. Esta modificación consiste en introducir la función Z relacionada con la composición mediante una expresión del siguiente tipo:  $Z = x_1 x_2 \{U + V(x_1 - x_2)\}$ . Los modelos de disolución utilizados son: Redlich-Kister (4<sup>º</sup> orden), Margules (3<sup>er</sup> orden), van Laar (2<sup>º</sup>  $\approx$  3<sup>er</sup> orden), Wilson (2 parámetros) y UNIQUAC.

Tras correlacionar los datos experimentales de las funciones termodinámicas de exceso mediante las expresiones existentes y las expresiones modificadas en este trabajo, para lo que se han preparado los correspondientes programas de cálculo, se ha efectuado un análisis comparativo y se ha puesto de manifiesto lo siguiente:

i) Las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo, además de ser termodinámicamente consistentes, correlacionan mucho mejor los datos experimentales, plasmándose este hecho en dos aspectos: a) Las desviaciones típicas de los datos experimentales, respecto a las curvas ajustadas, son bastante menores que con las ecuaciones isobáricas e isotérmicas existentes; b) Los coeficientes de actividad a dilución infinita concuerdan mucho mejor con los obtenidos por extrapolación gráfica que los que se determinan utilizando las ecuaciones existentes.

ii) El ensayo de diferentes métodos de ajuste pone de manifiesto que el más consistente, desde el punto de vista termodinámico, y el que mejores resultados da es el ajuste conjunto ponderado de las funciones Q y DL.

AGRADECIMIENTO

El autor desea expresar su gratitud:

Al Dr. D. Casiano de Alfonso Díaz-Flores, Profesor de Investigación del Instituto de Química Física "Rocasolano" del CSIC, por la dirección y supervisión de este trabajo.

Al Dr. D. Luis Gutierrez Jodra, Catedrático de Fisicoquímica de los Procesos Industriales de la Universidad Complutense de Madrid, por actuar como Ponente en la presentación de este trabajo.

A D. José García Blanco, por su ayuda en el trabajo experimental y elaboración de las representaciones gráficas.

A la Dr. María Pintado, Colaborador Científico del Instituto de Química Física "Rocasolano" del CSIC, por la orientación y corrección en la redacción de este trabajo.

Al Dr. D. Raul Ezama, Subdirector del Centro de Cálculo de la Universidad Complutense de Madrid, por la ayuda y colaboración en la preparación de los programas de Cálculo.

Al Consejo Superior de Investigaciones Científicas, por la Beca de Investigación que le ha permitido utilizar los laboratorios del Instituto de Química Física "Rocasolano" en los que se ha realizado este trabajo.

A todos aquellos que, de alguna manera, han contribuido a que este trabajo se realice.

INDICE

	página
RESUMEN .....	i
AGRADECIMIENTO .....	iii
INTRODUCCION .....	1
I ESTADO ACTUAL DE LOS ESTUDIOS DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR .....	5
1. Aparatos de equilibrio .....	5
2. Métodos de análisis .....	8
3. Tratamiento de los datos de equilibrio .....	10
II SISTEMAS ESTUDIADOS .....	15
III TECNICA EXPERIMENTAL .....	21
1. Aparato de equilibrio líquido-vapor y equipo complementario .....	21
a) Descripción del aparato .....	21
b) Características del funcionamiento del aparato .....	25
c) Condiciones de operación para la obtención de datos de equilibrio de los sistemas estudiados .....	27
d) Error experimental en la presión y la temperatura .....	32
2. Técnica analítica .....	33
IV RESULTADOS EXPERIMENTALES .....	47
V TRATAMIENTO TERMODINAMICO .....	83
1. Funciones de exceso .....	83
2. Correlaciones de ajuste .....	84
2.1 Implicaciones termodinámicas de las ecuaciones de correlación .....	85

	página
2.2 Ecuación de Wohl .....	88
a) Ecuación de Margules .....	90
b) Ecuación de van Laar .....	91
2.3 Ecuación de Redlich-Kister .....	93
2.4 Ecuación UNIQUAC .....	94
2.5 Ecuación de Wilson .....	98
2.6 Contribución de grupos. Ecuación UNIFAC	100
3. Análisis termodinámico de las ecuaciones de ajuste .....	103
3.1 Exigencias de la ecuación de Gibbs-Duhem	103
3.2 Aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem a las ecuaciones de correlación .....	107
3.3 Modificaciones que proponemos a las ecuaciones de correlación .....	109
VI APLICACION DEL TRATAMIENTO TERMODINAMICO .....	113
1. Ajuste de las funciones termodinámicas experi- mentales con las ecuaciones de correlación mo- dificadas .....	113
1.1 Método de ajuste .....	114
2. Programas de cálculo .....	116
2.1 Programas auxiliares .....	117
a) Ajuste del índice de refracción y cálculo de la composición a partir de las medidas refractométricas ...	117
b) Ajuste de la temperatura .....	118
2.2 Programas fundamentales .....	123
a) Funciones termodinámicas experimen- tales .....	123
b) Cálculo de errores .....	125
c) Ajuste conjunto ponderado de Redlich -Kister y Margules .....	125
d) Ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones de van Laar, Wilson y UNIQUAC .....	129

	página
e) Ajuste libre ponderado .....	131
f) Ajuste ponderado en dos etapas .....	133
g) Ajuste conjunto ponderado de la ecuación de Chao .....	133
h) Determinación de los coeficientes de actividad según el modelo UNIFAC de predicción .....	136
3. Valores calculados .....	140
3.1 Datos de composición de las fases en equili- brio .....	140
3.2 Ajuste de la temperatura .....	141
3.3 Cálculo de las funciones termodinámicas de exceso experimentales .....	142
3.4 Cálculo de los errores de las funciones termodinámicas .....	143
3.5 Valores calculados en los ajustes .....	143
a) Ajuste conjunto ponderado de las ecuacio- nes isobáricas propuestas en este tra- bajo .....	143
b) Ajuste conjunto ponderado de las ecua- ciones isobáricas e isotérmicas .....	161
c) Ajuste libre ponderado de las ecuacio- nes de Redlich-Kister .....	165
d) Ajuste ponderado en dos etapas .....	168
e) Ajuste conjunto ponderado de la ecua- ción de Chao .....	170
3.6 Valores calculados utilizando el modelo UNI- FAC de contribución de grupos .....	172
VII DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES .....	175
1. Determinación experimental .....	175
2. Estudio termodinámico .....	179
2.1 Desviación de la idealidad .....	179

	página
2.2 Correlación de las funciones de exceso ....	181
a) Ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo .....	181
b) Ecuaciones isobáricas e isotérmicas ..	207
c) Ajustes libres .....	209
i) Ajuste libre ponderado de la función Q .....	209
ii) Ajuste libre de la función DL isobárica e isotérmica .....	211
iii) Ajuste libre de la función DL de Chao .....	211
iv) Ajuste libre de la función DL con la ecuación isobárica propuesta en este trabajo .....	212
d) Ajuste en dos etapas .....	213
e) Ajuste conjunto ponderado de la ecuación de Chao .....	214
f) Modelo UNIFAC de contribución de grupos .....	215
2.3 Resumen del tratamiento termodinámico de las correlaciones de las funciones de exceso ..	216
a) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo y las ecuaciones isobáricas e isotérmicas ..	216
b) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajustes libres de la función DL	220
b.1) Ajuste conjunto y ajuste libre de la función DL con las ecuaciones isobáricas .....	220
b.2) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste libre de la función DL de Chao .....	220

b.3) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste libre de la función DL isobárica e isotérmica	221
c) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste en dos etapas	222
d) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste conjunto de Chao	223
CONCLUSIONES	224
VIII SUGERENCIAS PARA FUTUROS ESTUDIOS DE EQUILIBRIOS LIQUIDO-VAPOR	229
APENDICES	
APENDICE I	
EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR	233
1. Condición de equilibrio	233
2. Fugacidad en fase de vapor	235
3. Fugacidad en fase de líquido	238
4. Cálculo de los segundos coeficientes del virial	241
a) Gases puros no polares	242
b) Gases polares	243
c) Segundos coeficientes del virial de mezcla	245
5. Fuentes de datos	246
a) Propiedades de los componentes puros	247
b) Volumen molar del líquido	247
c) Presión de vapor	248
APENDICE II	
ECUACION DE GIBBS-DUHEM	251

	página
APENDICE III	
ECUACIONES DE CORRELACION .....	263
1. Ecuación de Wohl .....	265
a) Ecuación aplicada a sistemas binarios .	267
b) Ecuación de Margules .....	271
c) Ecuación simétrica .....	273
d) Ecuación de van Laar .....	274
2. Ecuación de Redlich-Kister .....	275
3. Ecuaciones basadas en la composición local ..	277
a) Ecuación de Wilson .....	278
b) Ecuación NRTL .....	285
c) Ecuación de Heil .....	290
d) Ecuación general para Wilson, NRTL y Heil .....	293
4. Ecuación UNIQUAC .....	295
Fracción local de área .....	298
Energía libre molar en exceso .....	299
Cálculo de los parámetros r y q .....	303
Simplificaciones de la ecuación UNIQUAC ..	305
Características de la ecuación UNIQUAC ...	306
5. Ecuación UNIFAC .....	307
APENDICE IV	
PROPAGACION DE ERRORES .....	315
APENDICE V	
AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE FUNCIONES NO LINEALES	319
Ajuste por mínimos cuadrados no lineal de la ecuación de Wilson de dos parámetros .....	322
APENDICE VI	
TABLAS COMPLEMENTARIAS DE VALORES CALCULADOS .....	325
NOMENCLATURA UTILIZADA .....	365
BIBLIOGRAFIA .....	373

INTRODUCCION  
\*\*\*\*\*

Existen numerosos campos científicos e industriales en los que es de gran interés el conocimiento de los equilibrios líquido-vapor. Su aplicación es múltiple en estudios de la Termodinámica de las disoluciones, determinación de las constantes físicas, y en procesos industriales de separación tales como destilación normal, azeotrópica, extractiva, extracción, - etc. Por tanto, se puede afirmar categóricamente que los estudios de equilibrios líquido-vapor tienen gran importancia teórica y práctica.

Son muchos los artículos y libros que se están publicando últimamente con datos experimentales, imprescindibles para el diseño y operación de plantas industriales en las que intervienen procesos de separación. Por otra parte, se están realizando estudios teóricos sobre el comportamiento de disoluciones; numerosos investigadores están tratando de encontrar relaciones que permitan predecir las características y propiedades de las mezclas líquidas, debido a la importancia que los sistemas en disolución tienen en los procesos industriales.

Actualmente no se ha llegado a poder predecir el comportamiento de un sistema y, por ello, el estudio de equilibrios líquido-vapor tiene que partir, inexorablemente de la experimentación mediante la determinación precisa de los datos de composición de las fases coexistentes, presión y temperatura. Por tanto, el equilibrio entre fases líquido-vapor tiene dos aspectos que es preciso destacar.

Por una parte, es necesario que la determinación experimental sea lo más correcta posible. En este sentido, se están haciendo investigaciones intentando poner a punto nuevos aparatos en los que disminuya el tiempo que tarda el sistema en alcanzar el equilibrio, la medida de las variables del sistema mejore en precisión y la cantidad de producto necesario sea pequeña.

Es preciso observar que, debido a la propagación de errores, el cálculo de las funciones termodinámicas de exceso se ve fuertemente afectado por pequeñas imprecisiones en la determinación experimental de las variables del sistema. Esto dificulta los estudios termodinámicos rigurosos y es la razón fundamental para que se investiguen aparatos de equilibrio y la determinación experimental sea lo más exacta posible.

En segundo lugar, se están realizando estudios termodinámicos teóricos debido al comportamiento no ideal de las disoluciones. Actualmente no existe una teoría generalizada que permita predecir el comportamiento de un sistema problema. Sin embargo, se intenta establecer, al menos cualitativamente, relaciones entre propiedades y grupos funcionales de los componentes puros y la desviación de la idealidad. A partir de interacciones moleculares y contribuciones de grupo se trata de obtener correlaciones que, pudiendo predecir el comportamiento de las mezclas, ahorren trabajo experimental. Mediante el estudio de las funciones termodinámicas de exceso, representativas de la no idealidad, se investiga la bondad de las pocas teorías de disolución existentes. Esto es una señal inequívoca de que estamos ante un largo camino que recorrer y que existen grandes dificultades para poder alcanzar una unificación de estos estudios.

Hay que señalar que, a pesar de las limitaciones existentes, se dispone de correlaciones termodinámicas, basadas en diversos modelos de disolución, que tratan de relacionar, con la

composición, los coeficientes de actividad  $\gamma_i$ , u otras funciones de exceso como la energía libre molar,  $g^E$ , la diferencia de los logaritmos de los coeficientes de actividad de dos componentes DL ( $\equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$ ), etc. Estos modelos utilizan expresiones en serie (ecuación de Wohl y Redlich-Kister), logarítmicas (ecuación de Wilson, UNIQUAC, etc.) o exponenciales (ecuación NRTL).

A pesar del inconveniente emanado de la precisión de las determinaciones experimentales, es necesario, en estos momentos, realizar un estudio termodinámico riguroso de las diferentes ecuaciones de correlación. Resulta interesante investigar las características de cada una respecto a las demás, y establecer las condiciones en las que son aplicables.

A la vista del panorama de este campo científico, se pueden concretar en los siguientes los objetivos del presente trabajo:

- 1.- Obtención de datos precisos de equilibrio isobárico líquido-vapor con el nuevo aparato diseñado en este laboratorio.
- 2.- Estudio termodinámico de los datos de equilibrio - obtenidos aplicando los distintos modelos de disolución.
- 3.- Análisis termodinámico de las expresiones isobáricas de los diferentes modelos de disolución, con el objeto de intentar obtener unas formas más rigurosas que las comúnmente empleadas.
- 4.- Comparar las funciones termodinámicas de exceso experimentales con algún método de predicción basado en contribución de grupos.

I ESTADO ACTUAL DE LOS ESTUDIOS  
\*\*\*\*\*

DE EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR  
\*\*\*\*\*

Es conveniente hacer una referencia de la situación o estado en que se encuentra en estos momentos la investigación sobre equilibrios líquido-vapor. En toda investigación se precisa conocer los avances logrados como punto de partida para seguir adelante. También es necesario tener conocimiento del entorno que rodea a un campo de investigación; tal entorno puede estar constituido por ramas auxiliares, repercusiones en otros campos, aplicaciones, etc.

En este apartado vamos a considerar tres aspectos de interés:

1. Aparatos de equilibrio
2. Métodos de análisis
3. Tratamiento de los datos de equilibrio

1. Aparatos de equilibrio

Existen estudios monográficos que han recopilado los distintos aparatos utilizados a lo largo de los años. Entre las recopilaciones más importantes se pueden mencionar las siguientes: Robinson y Gilliland (70), Hála y colaboradores (21), Krell(35) y Cathala (8).

La determinación directa de los datos de equilibrio líquido-vapor se puede realizar siguiendo dos métodos generales, caracterizados por su forma de operación:

- a) Métodos estáticos
- b) Métodos dinámicos
  - Método de destilación
  - Método de recirculación
  - Método de flujo

Los más utilizados en determinaciones de equilibrios líquido-vapor son los dinámicos y dentro de éstos, los de recirculación de una o ambas fases.

Más que hacer una descripción de los diferentes aparatos, conviene reseñar las condiciones que debe reunir un modelo y las tendencias actuales.

Tras estudios comparativos recientes (21 y 35) para poner de manifiesto las fuentes principales de error en las determinaciones experimentales del equilibrio, se pueden concretar en las siguientes las condiciones deseables en un aparato:

- 1) Debe medir con precisión la temperatura de ebullición. Un procedimiento adecuado es dotar al aparato de una bomba Cottrell (13) que reduce el efecto de sobrecalentamiento del líquido, al mantener en estrecho contacto prolongado las burbujas de vapor y las gotas del líquido.
- 2) No deben existir gradientes de concentración en el líquido en ebullición. Krell (35) recomienda una introducción continua del condensado por la parte inferior del cuerpo del aparato, a la temperatura de ebullición, con objeto de obtener una mayor homogeneidad en el mismo.
- 3) Debe evitarse la condensación parcial del vapor en las paredes del aparato. Krell (35) señala que no es suficiente el aislamiento de la zona de vapor; es necesario el empleo de camisas calefactoras o un sistema de termostatación para mantener

en la pared una temperatura algo superior a la de ebullición de la mezcla, generalmente hasta  $0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  .

- 4) El vapor que abandona la mezcla en ebullición no debe arrastrar gotas de líquido y llevarlas al receptor del vapor.
- 5) Las paredes del aparato no deben tener una sobrecalentación excesiva, es decir, superior a  $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , para evitar la evaporación de las gotas del líquido adheridas.
- 6) El volumen de condensado debe reducirse lo más posible para que sea relativamente pequeño respecto al del líquido y el aparato alcance el equilibrio con rapidez.
- 7) Debe reducirse la perturbación al equilibrio debido a la toma de muestras excesivamente grandes.
- 8) Deben evitarse las llaves engrasadas para eliminar posibles contaminaciones.
- 9) La capacidad del aparato debe ser tan pequeña como sea posible.
- 10) El aparato debe ser de fácil diseño.

En realidad, existen factores ajenos a las características del aparato y que influyen considerablemente en la precisión de los datos obtenidos. Entre ellos se pueden señalar los siguientes: i) Las diferencias entre las temperaturas de ebullición de los componentes. Cuando existen grandes diferencias, la precisión de la temperatura disminuirá debido a su oscilación. ii) El calor latente de vaporización de los componentes. iii) Zona de miscibilidad del sistema.

En resumen, se observa que los últimos aparatos que se ensayan van encaminados a obtener modelos de pequeñas dimensiones, en los que se alcance el equilibrio lo más rápidamente posible. (Los primeros aparatos diseñados eran voluminosos y se precisaban largos períodos de tiempo para alcanzar el equilibrio). No hay que olvidar, sin embargo, que, siendo muy ventajosa la reducción de la cantidad de producto a utilizar y del tiempo

po necesario para alcanzar el equilibrio, lo fundamental en una determinación experimental de equilibrio líquido-vapor es la obtención de datos de composición de ambas fases, temperatura y presión lo más precisos posible. Por tanto, al diseñar un aparato es necesario tener presente, ante todo, la exactitud de los datos que se van a obtener. La precisión en las determinaciones experimentales, como tendremos ocasión de comprobar a lo largo de este trabajo, repercute fundamentalmente en los estudios termodinámicos del equilibrio.

Entre los modelos recientes se pueden señalar el de Mehnert (46) y el de Packer, Ellis y Soares (57).

## 2. Métodos de análisis

Entre los distintos métodos de análisis que existen vamos a señalar los dos que más se utilizan: refractometría y cromatografía de gases.

El análisis cuantitativo de las fases coexistentes en equilibrio tiene una repercusión inmediata en la precisión de los datos obtenidos. Además, el error experimental del aparato de medida debe ser lo más pequeño posible. El buen funcionamiento del equipo de equilibrio y el manejo cuidadoso del instrumento de análisis son dos etapas importantes en el estudio experimental de los equilibrios líquido-vapor.

En ambas técnicas analíticas citadas, se construye primero una curva de calibrado utilizando muestras de composición conocida. En refractometría se representa el índice de refracción frente a la composición. Debido a que el índice de refracción varía con la temperatura, se hacen las medidas recirculando agua de un baño termostaticado. La temperatura más comúnmente utilizada para estas medidas es 25 °C, representándose el índice de refracción por el símbolo  $n_D^{25}$ . En cromatografía de gases

se representa algún parámetro relacionado con el área de los picos frente a la composición. Este calibrado sirve para determinar composiciones de muestras desconocidas midiendo el índice de refracción o el área de los picos según se use la técnica refractométrica o la cromatográfica respectivamente.

Las ventajas de una u otra técnica analítica, aunque existen condicionamientos inherentes a la técnica en sí, dependen también de los componentes que integran el sistema.

La técnica refractométrica tiene el inconveniente, sobre todo cuando al menos uno de los componentes es muy volátil, de que puede haber parcial vaporización, y por tanto perturbación de la composición de equilibrio, en el período transcurrido entre la toma de muestra y su colocación en el refractómetro. Este riesgo puede aminorarse utilizando instrumentos herméticos para el transporte de la muestra.

El error cometido en las determinaciones analíticas mediante la técnica refractométrica depende de la precisión en la regulación de la temperatura y de la perfección del refractómetro. Refiriéndonos a un refractómetro tipo Abbe de la casa Zeiss, el error cometido es de 0,0002 unidades en el índice de refracción, independientemente de la influencia de la regulación de la temperatura. La repercusión de este error en la composición, obtenida a través de la curva de calibrado, depende de la diferencia en el índice de refracción de los componentes puros, es decir, de la pendiente de la curva de calibrado. En general, el error afecta a la tercera cifra decimal de la composición expresada en fracción molar. La técnica analítica refractométrica puede ser aconsejable cuando la diferencia entre los índices de refracción de los componentes puros en un sistema binario sea superior a 0,0500; en caso contrario no es útil esta técnica porque el error en la determinación de la composición empieza a ser ya elevado, según se ha indicado, como consecuencia de la disminución de la pendiente de la curva de calibrado. Por otra parte,

en el caso señalado de  $\Delta n_D > 0,0500$  la refractometría es mucho más rápida que la cromatografía de gases y técnicamente más asequible.

Ultimamente se está extendiendo la utilización de la cromatografía de gases dada la automatización a que se ha llegado en esta técnica. Los integradores y computadores que llevan acoplados los modernos cromatógrafos de gases permite obtener fácilmente la curva de calibrado y la composición de las muestras objeto de análisis.

La precisión en la medida de las áreas en cromatografía de gases es del orden de 0,1 al 2 por 100 (valor expresado como desviación típica relativa). El error en la composición es mayor que el cometido en los casos favorables de la técnica refractométrica. Además de los errores aleatorios de cada procedimiento de medida de áreas en cromatografía de gases, los errores sistémáticos que se presentan pueden ser considerables.

Para evitar vaporizaciones parciales, en caso de sistemas de componentes volátiles, durante el trapaso de muestra del aparato de equilibrio al cromatógrafo, y para facilitar y agilizar la operación, se dispone de inyectores automáticos que toman la muestra del aparato de equilibrio y la ponen en la columna del cromatógrafo. Por ello, este sistema puede resultar más fiable que el refractómetro, sobre todo en el caso de componentes de volatilidad acusada.

### 3. Tratamiento de los datos de equilibrio

El estudio experimental de los equilibrios líquido-vapor tiene una aplicación inmediata en la industria, tanto en el diseño y operación de columnas de rectificación como en otros pro

cesos de separación. Para el éxito en cualquier diseño de separación tal como destilación, extracción líquido-líquido, absorción, vaporización súbita, condensación fraccionada etc., es fundamental conocer los datos de equilibrio correspondientes al sistema. En muchos de estos procesos mencionados los datos necesarios son los de equilibrio líquido-vapor.

El estudio termodinámico del equilibrio entre fases líquido y vapor tiene gran importancia teórica en estudios de teorías de disolución, interacciones moleculares, etc. El tratamiento termodinámico estudia los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  u otras funciones de exceso como energía libre molar en exceso  $g^E$  o en su forma adimensional  $Q$  ( $\equiv g^E/2,303RT$ ), diferencia de los logaritmos de los coeficientes de actividad  $DL$  ( $\equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$ ) etc. de la fase líquida. Estas funciones de exceso son representativas de la no idealidad del sistema y están relacionadas con la diferencia de tamaño de las moléculas de cada componente y con las fuerzas de interacción. La desviación de la idealidad repercute en la presión de vapor, temperatura isobárica de ebullición, presión isotérmica, composición de las fases en equilibrio, etc. Basados en estas consideraciones hay que pensar que si de algún modo determinamos los coeficientes de actividad u otras funciones de exceso, podremos calcular la temperatura y composición del equilibrio, a una presión dada.

Existen correlaciones que, a partir de los datos experimentales, tratan de extender el comportamiento de un sistema en el campo de composiciones. Estas correlaciones termodinámicas, basadas en diversos modelos de disolución, relacionan con la composición los coeficientes de actividad u otras funciones de exceso, indicativas de la no idealidad del sistema. Los modelos de disolución utilizan expresiones en serie (ecuación de Wohl y Redlich-Kister), logarítmicas (ecuación de Wilson, UNIQUAC, etc.) o exponenciales (ecuación NRTL), etc.

El conocimiento de los coeficientes de actividad a dilu-

ción infinita,  $\gamma_i$ , permite obtener las constantes que integran las ecuaciones de correlación. Por tanto, si existe alguna técnica por la que puedan obtenerse estos datos, es inmediato el cálculo de los coeficientes de actividad a cualquier concentración. Además este hecho abre la posibilidad de lograr los datos de equilibrio líquido-vapor, sin tener que recurrir a la tediosa tarea de estudios experimentales.

Existen varios caminos para obtener los coeficientes de actividad a dilución infinita tal como los que describen Hilmi y colaboradores (24 y 25). Sin embargo, es de gran interés disponer de un método rápido y preciso. En estos últimos tiempos se ha apuntado una nueva técnica, cromatografía gas líquido, apropiada para estas determinaciones. No está en estos momentos lo suficientemente desarrollada, al menos para sistemas volátiles, pero se espera que en el futuro se pueda utilizar como una técnica potente, precisa y mucho más rápida que otros métodos empleados. De este modo podremos estudiar los equilibrios líquido-vapor a través de la cromatografía de gases.

Los estudios termodinámicos de equilibrios entre fases líquido-vapor sirven para investigar teorías de disolución que sirvan para predecir el comportamiento de los sistemas. A partir de interacciones moleculares y contribución de grupos se trata de establecer una teoría generalizada que permita predecir las tendencias de las mezclas de líquidos. Se han hecho algunos intentos tales como los modelos UNIFAC (17, 62), y ASOG (14, 71), y los trabajos de Pierotti y colaboradores (58) y otros, obteniéndose los coeficientes de actividad y otras funciones termodinámicas. La investigación en este campo está todavía a falta de grandes logros, pero es algo en lo que se está trabajando a fondo y se podrán obtener éxitos importantes.

En el tratamiento termodinámico de los equilibrios líquido-vapor existe un inconveniente significativo, puesto que las

funciones termodinámicas se pueden ver notablemente afectadas por la precisión de los datos en las determinaciones experimentales de las variables del sistema, a través de la propagación de errores. Por ello, se ha insistido anteriormente en las condiciones deseables en un aparato de equilibrio y el esmero en las determinaciones analíticas.

## II SISTEMAS ESTUDIADOS

\*\*\*\*\*

Se han realizado determinaciones isobáricas de equilibrio líquido-vapor, a la presión de  $760 \pm 1$  mmHg, para un elevado número de sistemas binarios. La justificación de tales estudios isobáricos a la presión atmosférica se encuentra en la operación normal de las plantas industriales que utilizan estos datos en dichas condiciones de presión.

La elección de los sistemas estudiados se ha efectuado en razón de ser sistemas poco o nada estudiados y de interés industrial, y por otra parte, para abarcar un amplio espectro de mezclas en cuanto a su comportamiento y desviación de la idealidad.

Los sistemas estudiados son:

- I Benceno(1) - Isooctano(2)
- II Metanol(1) - Dioxano(2)
- III Etanol(1) - Dioxano(2)
- IV Isopropanol(1) - Dioxano(2)
- V n-Heptano(1) - p-Xileno(2)
- VI Isooctano(1) - p-Xileno(2)
- VII Isopropanol(1) - p-Xileno(2)
- VIII 1-Butanol(1) - p-Xileno(2)
- IX n-Heptano(1) - Etilbenceno(2)
- X Isooctano(1) - Etilbenceno(2)
- XI Isopropanol(1) - Etilbenceno(2)
- XII 1-Butanol(1) - Etilbenceno(2)

Se han utilizado productos de elevada pureza que, en algunos casos, fueron posteriormente purificados en este laboratorio por rectificación con alta relación de reflujo. Se utilizaron para ello columnas de vidrio de 0,7 y 1,4 metros, con relleno de anillos simples Fenske de vidrio de 5 mm de diámetro. La fracción central recogida destilaba en el intervalo máximo de 0,1 °C .

Los productos empleados fueron los siguientes:

Benceno, Carlo Erba, pureza cromatográfica  
Metanol, Merck, pureza cromatográfica  
Etanol absoluto, Merck, pureza cromatográfica  
Isopropanol, F.E.R.O.S.A., purísimo, posteriormente purificado por rectificación en una columna de destilación de 1,4 m de relleno  
1-Butanol, Carlo Erba, pureza cromatográfica  
n-Heptano, Carlo Erba, pureza cromatográfica  
Isooctano, Carlo Erba, pureza cromatográfica  
p-Xileno, Carlo Erba, pequeñas impurezas difícilmente medibles cromatográficamente  
Dioxano, Panreac, posteriormente purificado por destilación con sodio en una columna de 1,4 m.

En la tabla I se indica la pureza obtenida en este laboratorio, por cromatografía de gases, para cada uno de los productos; se incluyen, además, como índices de pureza, algunos datos físicos obtenidos, junto con valores bibliográficos recientes.

Finalmente en la tabla II se expresan las constantes físicas de los productos; estas se han utilizado en el tratamiento termodinámico de los correspondientes datos experimentales de los sistemas.

TABLA I .- Pureza de los productos utilizados.

Pureza	Pureza por CGL % molar	Temp. ebul., °C		Indice refrac., $n_D^{25}$	
		Exper.	Bibliogr. (84,83,90)	Exper.	Bibliogr. (84,83,90)
Benceno	99,99	80,22	80,11(84) 80,07(84) 80,10(84)	1,4980	1,49790(90) 1,49797(83) 1,49807(83) 1,4981 (83)
Metanol	99,99	64,79	64,65(84) 64,57(84)	1,3270	1,32663(90)
Etanol	99,99	78,40	78,30(84) 78,32(84) 78,4 (84)	1,3594	1,35929(84) 1,3596 (84) 1,3595 (83)
Isopropanol	99,99	82,40	82,4 (90) 82,2 (84) 82,26(84) 82,4 (84)	1,3751	1,3747 (90)
1-Butanol	99,8	117,74	117,4 (84) 117,9 (84) 117,7 (83) 117,8 (83)	1,3972	1,3974 (83) 1,3970 (83)
n-Heptano	99,5	98,38	98,43(90) 98,35(84) 98,4 (84) 98,5 (84)	1,3852	1,38512(90) 1,38521(84) 1,38511(84) 1,38517(84)
Isooctano	99,99	99,22	99,24(90) 99,1 (84) 99,2 (84) 99,3 (84)	1,3892	1,38898(90) 1,38906(84) 1,38915(84) 1,38901(84)
p-Xileno	99,5	138,40	138,35(84) 138,35(83) 138,36(83)	1,4932	1,49325(84) 1,49319(83) 1,4932 (83)
Etilbenceno	99,8	136,26	136,4 (84) 136,19(84) 136,25(83)	1,4933	1,49320(84)
Dioxano	99,99	101,10	101,4 (84) 101,38(84) 101,32(83)	1,4200	1,4206 (84) 1,4201 (83) 1,4202 (83)

TABLA II .- Propiedades físicas de los productos empleados en las determinaciones de equilibrio líquido-vapor y parámetros de la ecuación (A-40) de la presión de vapor.

	BENCENO	METANOL	ETANOL	ISOPROPANOL
Peso molecular(36)	78,115	32,04	46,069	60,096
Temp. ebull.(°C)	80,22	64,79	78,40	82,40
T <sub>C</sub> (K) (36)	562,09	512,58	516,2	508,31
p <sub>C</sub> (atm) (36)	48,34	79,9	63,0	47,02
v <sub>C</sub> (l/mol) (36)	0,259	0,118	0,167	0,220
ω factor acéntrico	0,211(61)	0,557(61)	0,637(61)	0,773(55)
ω <sub>H</sub> factor acéntrico del homomorfo	---	0,105(61)	0,152(61)	0,187(55)
μ momento dipolar (Debye)	0,0	1,66(61)	1,69(61)	1,6(55)
η constante de asociación	0,0	1,21(61)	1,10(61)	0,65(55)
Volúmenes molares	(61)	(61)	(61)	(83)
T <sub>1</sub> (K)	273,15	273,15	273,15	173,15
v <sub>1</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,086783	0,039556	0,057141	0,076152
T <sub>2</sub> (K)	323,15	373,15	323,15	298,15
v <sub>2</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,09263	0,044874	0,060356	0,076956
T <sub>3</sub> (K)	373,15	473,15	373,15	328,15
v <sub>3</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,098537	0,057939	0,064371	0,079787
Parámetros de la presión de vapor(*)	(15)	(61)	(61)	(73)
C <sub>1</sub>	91,599548	49,9513216	123,912035	-814,89242
C <sub>2</sub>	-6843,4578	-5970,8229	-8754,0896	16934,2256
C <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
C <sub>4</sub>	0,0130252	0,004249923	0,020198435	-0,235034
C <sub>5</sub>	0,0	0,0	0,0	0,0
C <sub>6</sub>	-13,0945	-5,79200	-18,1	144,854

TABLA II (continuación)

	1-BUTANOL	n-HEPTANO	ISOCTANO
Peso molecular(36)	74,123	100,206	114,233
Temp. ebul. (°C)	117,74	98,38	99,22
T <sub>c</sub> (K) (36)	562,93	540,2	543,89
p <sub>c</sub> (atm) (36)	43,55	27,0	25,34
v <sub>c</sub> (l/mol) (36)	0,274	0,4319	0,468
ω factor acéntrico	0,667(61)	0,349(61)	0,303(61)
ω <sub>H</sub> factor acéntrico del homomorfo	0,253(61)	---	---
μ momento dipolar (Debye)	1,65(61)	0,0	0,0
η constante de asociación	0,45(61)	0,0	0,0
Volúmenes molares	(61)	(83)	(61)
T <sub>1</sub> (K)	273,15	293,15	273,15
v <sub>1</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,089873	0,146564	0,161373
T <sub>2</sub> (K)	298,15	303,15	303,15
v <sub>2</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,091995	0,148396	0,167062
T <sub>3</sub> (K)	307,75	323,15	323,15
v <sub>3</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,092812	0,152242	0,17127
Parámetros de la presión de vapor(*)	(61)	(73)	(15)
C <sub>1</sub>	86,9184361	91,188630	100,5209
C <sub>2</sub>	-9933,2975	-7227,0278	-7277,4631
C <sub>3</sub>	0,0	0,0	0,0
C <sub>4</sub>	-0,004680619	0,0115582	0,0150945
C <sub>5</sub>	0,0	0,0	0,0
C <sub>6</sub>	-10,0	-12,8485	-14,6284

TABLA II (continuación)

	p-XILENO	ETILBENCENO	DIOXANO
Peso molecular(36)	106,169	106,169	88,107
Temp. ebul. (°C)	138,40	136,26	101,10
T <sub>C</sub> (K) (36)	616,2	617,09	587,0
p <sub>C</sub> (atm) (36)	34,65	35,62	51,4
v <sub>C</sub> (l/mol) (36)	0,379	0,374	0,238
ω factor acéntrico	0,321(a)	0,303(a)	0,288(65)
ω <sub>H</sub> factor acéntrico del homomorfo	---	---	0,210(61)
μ momento dipolar (Debye)	0,0	0,0	0,4(45)
η constante de asociación	0,0	0,0	0,0
Volúmenes molares (83)			
T <sub>1</sub> (K)	288,05	288,00	288,15
v <sub>1</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,131994	0,121821	0,084782
T <sub>2</sub> (K)	319,15	333,10	298,15
v <sub>2</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,136232	0,127702	0,085706
T <sub>3</sub> (K)	373,15	399,05	303,15
v <sub>3</sub> <sup>L</sup> (l/mol)	0,144602	0,137853	0,086185
Parámetros de la presión de vapor(*) (26)			
C <sub>1</sub>	9,46585	9,38909	11,65168
C <sub>2</sub>	-3347,24929	-3280,05927	-4390,0477
C <sub>3</sub>	-57,853	-59,944	2,417
C <sub>4</sub>	0,0	0,0	0,0
C <sub>5</sub>	0,0	0,0	0,0
C <sub>6</sub>	0,0	0,0	0,0

(a) Calculado según la expresión (A-23):  $\omega = -\log(p^S/p_C) - 1$

(\*) La ecuación (A-40) de la presión de vapor:

$$\ln p^S(\text{atm}) = C_1 + C_2/(C_3+T) + C_4T + C_5T^2 + C_6 \ln T$$

### III TECNICA EXPERIMENTAL \*\*\*\*\*

En la determinación experimental de datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor hay que diferenciar dos etapas: alcanzar el equilibrio y efectuar el análisis de las fases coexistentes de líquido y vapor. Para lograr el equilibrio se ha utilizado un aparato que funciona según el método dinámico de recirculación de las fases de líquido y vapor. El análisis de las muestras de las fases en equilibrio se ha realizado por refractometría.

#### 1. Aparato de equilibrio líquido-vapor y equipo complementario

##### a) Descripción del aparato

El aparato de equilibrio utilizado en la presente investigación ha sido diseñado en este laboratorio. Pertenece a la familia de los que recirculan ambas fases y es de dimensiones reducidas, con una carga de disolución de unos 45 ml.

En la figura 1 se encuentra una representación del aparato. La ebullición de la fase de líquido, producida por calefacción eléctrica, tiene lugar en el vaso invertido de doble pared A, alimentado del cuerpo principal por la fase de líquido y el vapor condensado que se recirculan. De la parte superior del recipiente de ebullición parte un tubo B, que actúa

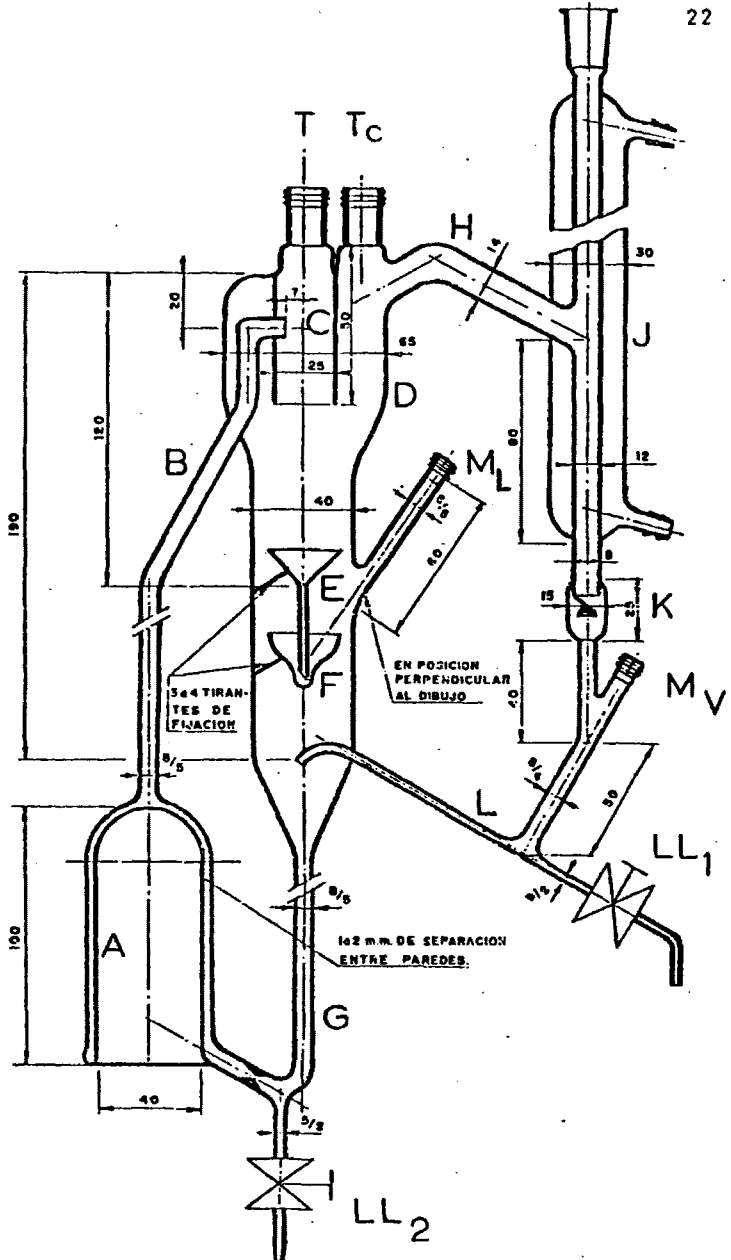


FIGURA 1 .-Aparato de equilibrio líquido-vapor

de bomba de Cottrell, por donde asciende una mezcla de fases de líquido y de vapor. La existencia de esta bomba de Cottrell, que desemboca en un termómetro colocado en el cuerpo del aparato a través de la boca T, evita el sobrecalentamiento del líquido en un amplio intervalo de vaporización.

Dicho termómetro está apantallado por el tubo C, que reduce el arrastre de posibles gotitas de líquido por la fase de vapor a través de la tubuladura H. El líquido que gotea del termómetro, cae al embudo E, que lo canaliza al recipiente F, de unos 3,5 ml de capacidad, y posteriormente, a través del tubo G, vuelve al vaso de calefacción. En la unión de entrada del tubo G al vaso de calefacción A, existe un fuerte estrangulamiento del tubo para evitar el retroceso de la mezcla de ebullición debido a las fluctuaciones producidas en el proceso de desprendimiento de las burbujas de vapor.

El vapor, libre de partículas líquidas, pasa al refrigerante vertical J, donde se condensa y se recoge en el colector L, que tiene una capacidad aproximada de 1,3 ml, de donde pasa al cuerpo del aparato mezclándose en G con la fase del líquido. El colector L lleva un hilo de teflón para evitar las fluctuaciones de la cantidad de fase acumulada, al disminuir la tensión interfacial líquido-pared al final de dicho tubo. Por medio del cuentagotas K se puede observar el régimen de vaporización de la mezcla.

Para evitar la condensación del vapor en el cuerpo del aparato, éste se calorifuga con un aislamiento térmico, y además en la zona D con una resistencia eléctrica, observando su efecto en un segundo termómetro situado en la entrada al refrigerante, en  $T_c$ . Las tubuladuras laterales  $M_L$  y  $M_V$  van provistas de piezas de unión con cabeza roscada con cierre de caucho de silicona. Estas piezas son "Quickfit" de la casa Q.V.F. Ltd. La toma de muestras se hace mediante jeringuillas introduciendo una aguja hipodérmica a través del cierre de caucho de silicona. En

$M_L$  se efectúa la toma de muestra de la fase líquida, y en  $M_V$  la de la fase vapor.

Para su drenaje, el aparato lleva dos llaves de aguja,  $LL_1$  y  $LL_2$ , cuyo eje central roscado es de teflón.

El aparato va equipado de un sistema de regulación de presión conectado a la parte superior del condensador total que permite mantener una presión total constante con una precisión de  $\pm 1$  mmHg. Este sistema consta de una fuente de presión de nitrógeno purificado, dos tubos manométricos de vidrio con mercurio, uno cerrado y otro abierto a la atmósfera, para la medida absoluta y diferencial de la presión, y una válvula de regulación modelo UPC 1 de Edwards High Vacuum Ltd.

Por otra parte, tanto la calefacción como la calorifugación del aparato van alimentadas, para lograr una adecuada constancia, con una fuente de tensión estabilizada modelo 1000-S de Sorensen & Co. Inc., que suministra  $115 \pm 2\%$  V, acoplada mediante sendos autotransformadores, que permiten una variación continua de tensión desde 0 a 135 V a las resistencias de calefacción (de  $56\Omega$ ) y de calorifugación (de  $85\Omega$ ).

En el sistema de regulación de la presión total se hacen correcciones de las lecturas de los manómetros por los errores debidos a las dilataciones del vidrio, mercurio y escala de latón. También se hace la corrección de la gravedad por la altitud y la latitud de Madrid.

Del mismo modo, en las lecturas de los termómetros se introducen las correspondientes correcciones debidas a las diferentes temperaturas de la columna emergente, ya que los termómetros utilizados son de inmersión total, y a las desviaciones observadas en su calibrado frente a un termómetro de platino.

Las muestras de las fases coexistentes, líquido ( $M_L$ ) y vapor ( $M_V$ ), de unos 0,2 ml, se toman con jeringuillas de 2 ml,

equipadas de agujas hipodérmicas de longitud apropiada. Estas muestras son transportadas inmediatamente al refractómetro para su análisis.

#### b) Características del funcionamiento del aparato

Con objeto de determinar las condiciones experimentales en las que se logra un verdadero equilibrio, se efectuaron varias series de experimentos. Se estudió el comportamiento de aquellas variables que pudieran afectar a la obtención del equilibrio, tales como caudal de vaporización dependiente de la calefacción de la mezcla, tiempo de operación del aparato y calorificación del cuerpo del mismo. Manteniendo constantes dos de ellas se examina el comportamiento de la otra.

La calefacción de la mezcla da lugar a una vaporización parcial de la misma cuyo caudal,  $C_V^i$ , puede determinarse directamente en el cuentagotas de vapor condensado K (véase figura 1), expresándolo, por ejemplo, en gotas por minuto, o bien transformándolo en otras unidades, por ejemplo en ml por minuto,  $C_V$  :

$$C_V(\text{ml/min}) = \frac{C_V^i(\text{gotas/min})}{g(\text{gotas/ml})} \quad (1)$$

donde  $g$  es el número de gotas por ml, que en los casos estudiados fué de 18,5.

La velocidad de vaporización y el tiempo de operación del aparato,  $\theta$ , hasta la toma de muestras, pueden englobarse en un parámetro adimensional que denominamos número de barridos,

$N_b$  :

$$N_b = \frac{C_V \theta}{v_c} = \frac{C_V^i \theta}{v_c g} \quad (2)$$

donde  $v_c$  es el volumen del colector de la fase vapor condensada, expresado en ml que, en nuestro aparato, es de 1,3 ml. El citado número de barridos tiene la significación física del número de veces que se renueva en el colector la fase de vapor condensada.

En los ensayos previos realizados, que se encuentran recogidos y ampliamente discutidos en los trabajos de B. LLanas - (42) y de R. Ezama(15), se observa que:

1) Verdaderos equilibrios se obtienen en cualquier tiempo de operación, dentro de límites razonables, con tal de modificar adecuadamente la vaporización para sobrepasar un valor mínimo del número de barridos. Es por tanto impreciso hablar del tiempo de obtención del equilibrio en un determinado aparato, y para un sistema dado, si no se señala de alguna forma el caudal de vaporización.

2) Siendo la desviación de la temperatura de calorifugación:

$$\Delta t = t_c - t_{eq} \quad (3)$$

donde  $t_c$  es la temperatura de calorifugación y  $t_{eq}$  es la temperatura de equilibrio, se observa que para  $\Delta t < 0$  °C se produce condensación parcial de la fase de vapor. Es decir, para cualquier temperatura de calorifugación  $t_c$  inferior a la de equilibrio  $t_{eq}$ , se pone de manifiesto una marcada influencia de la condensación parcial en las paredes del aparato. Esta condensación parcial es particularmente importante con mezclas de elevada temperatura de ebullición. Se observa que una calorifugación hasta 0,5 °C, o bien 1 °C según los casos, por encima de la temperatura de equilibrio da verdaderos valores de equilibrio.

3) Para un tiempo constante de operación se produce un sobrecalentamiento de la fase de vapor a caudales bajos de dicha fase. Hay que sobrepasar un número mínimo de barridos. En

cada caso hay que determinar el caudal mínimo necesario.

4) Aun a caudales altos no tienen lugar fenómenos de arrastre de fase líquida. Antes al contrario, parece apuntarse un ligero efecto de condensación parcial de vapor a pesar de la calorifugación eléctrica.

5) Para un caudal constante, el tiempo de obtención del equilibrio depende del sistema de que se trate. Sistemas con diferencias acusadas entre las temperaturas de ebullición de sus componentes puros, necesitan un período de tiempo más largo para llegar al equilibrio. El equilibrio en tales casos, está favorecido por caudales de vaporización altos.

c) Condiciones de operación para la obtención de datos de equilibrio de los sistemas estudiados

La técnica de operación en la obtención de datos de equilibrios líquido-vapor con el aparato descrito, se puede esquematizar del siguiente modo. En primer lugar se toma una mezcla de composición arbitraria y se introduce en el aparato de equilibrio. Con una carga constante de 45 ml y, una vez a ebullición a la presión deseada, se empieza a contar el tiempo de operación en el momento de la aparición de la primera gota de vapor condensado. Fijados el caudal de vaporización y la magnitud de calorifugación,  $\Delta t$ , se toman muestras de una o ambas fases a distintos tiempos de operación y se analizan, en nuestro caso en el refractómetro. Se observa la constancia o no de la composición de las muestras, y de este modo cuando la composición de una o ambas fases se mantiene constante, se puede afirmar que el sistema se encuentra en equilibrio líquido-vapor. Con el resultado de este ensayo previo determinamos las condiciones de operación en cuanto a caudal de vaporización o número de barridos, temperatura de calorifugación y tiempo necesario para obtener el --

equilibrio.

Conviene tener en cuenta que se pueden obtener estados estacionarios que no corresponden a verdaderos equilibrios, cuando las magnitudes de ciertas variables (tales como caudal de vaporización, tiempo de operación o temperatura de calorifugación) dan lugar a determinadas perturbaciones que desplazan las composiciones de las fases fuera del intervalo de error del equilibrio. Operando fuera del intervalo de magnitudes que ocasionen dichas perturbaciones se han de obtener sistemas en verdadero equilibrio.

Una vez determinadas para cada sistema las condiciones adecuadas de operación, se proseguirá el estudio de otros puntos de equilibrio. Tras una determinación, para el punto experimental siguiente se adiciona uno de los componentes puro o mezcla de composición adecuada, efectuando en caso necesario un drenaje parcial del aparato antes de restituir el volumen total de la carga del mismo. Mediante la adición señalada, la composición media de la carga varía en la dirección y cantidad deseada.

Cuando ha transcurrido el tiempo de operación predeterminado en el ensayo previo y dejando un margen de confianza, se toman muestras de ambas fases y se analizan. Para confirmar el análisis se toman dos muestras de cada fase. De este modo se repite el ciclo para realizar las determinaciones experimentales que se deseen.

En el presente estudio isobárico, a  $760 \pm 1$  mmHg, de los sistemas señalados en el capítulo II, se determinaron las condiciones adecuadas de operación, cuyas representaciones están en las figuras 2, 3 y 4. En estas gráficas se observa el tiempo necesario para llegar al equilibrio manteniendo un caudal constante de 200 gotas/min (equivalente a unos 11 ml/min) y una calorifugación  $\Delta t = 0,5$  °C. Se pone de manifiesto que se ha alcanzado un verdadero equilibrio a los 5 minutos para los sistemas

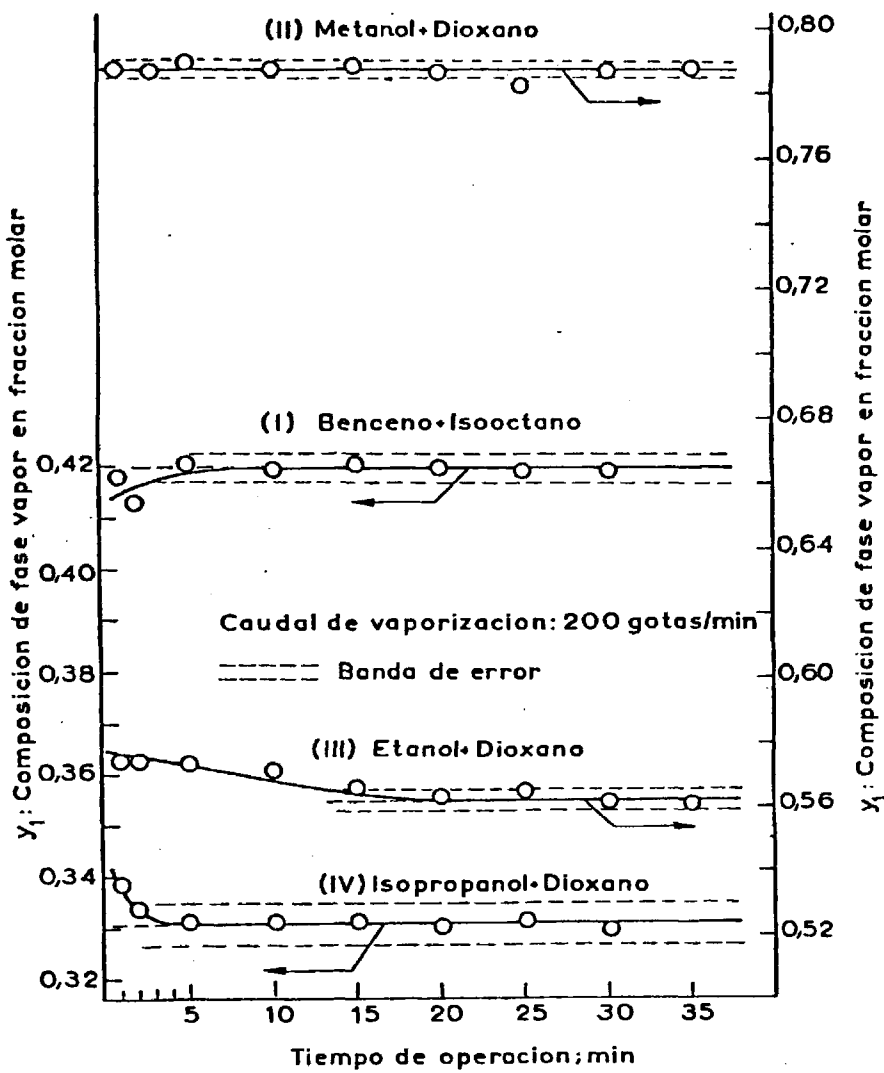


FIGURA 2.- Tiempo de aproximación al equilibrio a un caudal constante de vaporización. Sistemas: (I) benceno - isooctano, (II) metanol - dioxano, (III) etanol - dioxano, y (IV) isopropanol - dioxano.

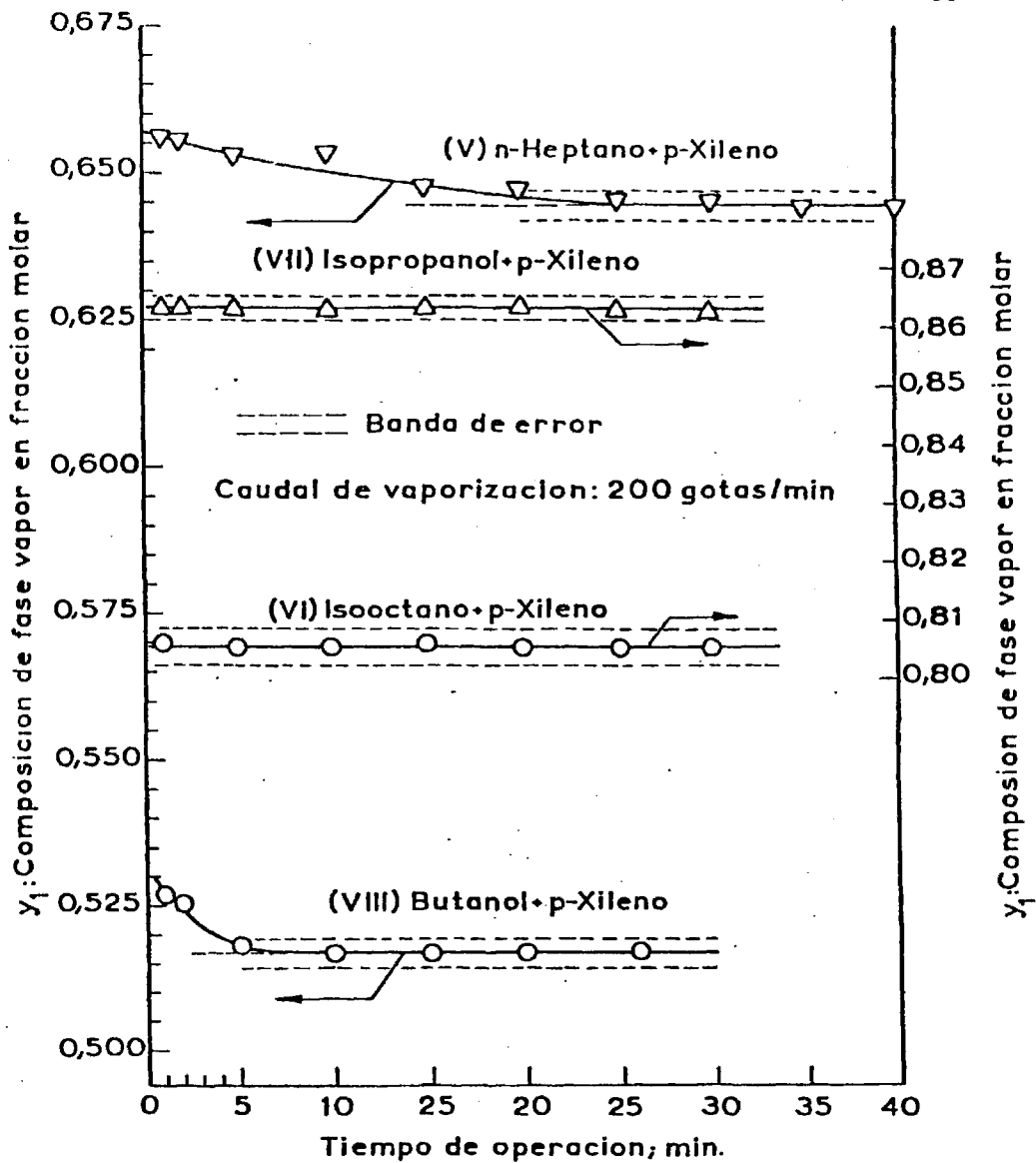


FIGURA 3.- Tiempo de aproximación al equilibrio a un caudal constante de vaporización. Sistemas: (V) n-heptano - p-xileno, (VII) isopropanol - p-xileno, (VI) isooctano - p-xileno y (VIII) 1-butanol - p-xileno.

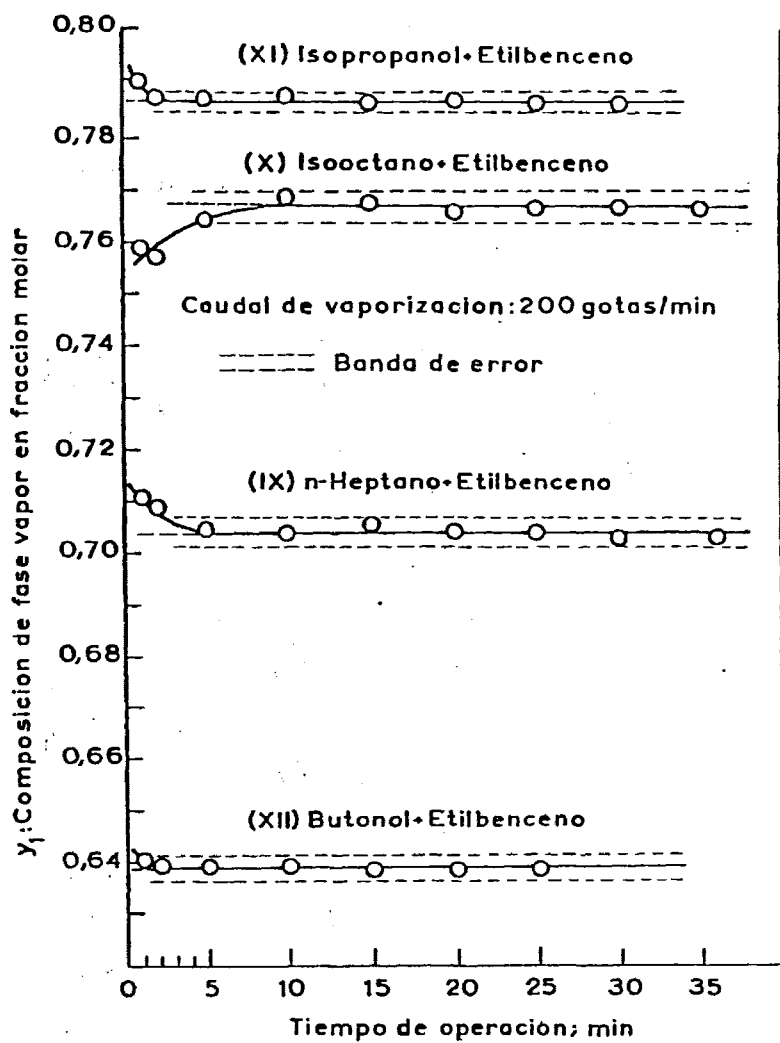


FIGURA 4.- Tiempo de aproximación al equilibrio a un caudal constante de vaporización. Sistemas: (IX) n-heptano - etilbenceno, (X) isooctano - etilbenceno, (XI) isopropanol - etilbenceno, y (XII) 1-butanol - etilbenceno.

(I) benceno - isooctano, (II) metanol - dioxano, (IV) isopropanol - dioxano, (VI) isooctano - p-xileno, (VII) isopropanol - p-xileno, (VIII) 1-butanol - p-xileno, (IX) n-heptano - etilbenceno, (XI) isopropanol - etilbenceno y (XII) 1-butanol - etilbenceno; a los 10 minutos para el sistema (X) isooctano - etilbenceno; a los 15-20 minutos el sistema (III) etanol - dioxano; y por último a los 20-25 minutos el sistema (V) n-heptano - p-xileno.

Fijado el tiempo mínimo de operación y las demás condiciones que aseguren la obtención de verdaderos equilibrios, podemos obtener los datos isobáricos a la presión fijada haciendo variar la composición en el sentido que deseemos.

#### d) Error experimental en la presión y la temperatura.

Como se ha indicado anteriormente el aparato de equilibrio líquido-vapor va equipado de un sistema de regulación de la presión. El tubo manométrico cerrado nos da lecturas de la presión total sobre el sistema en equilibrio; estas lecturas se toman sobre una escala de latón graduada en milímetros. La válvula de regulación y el error humano de lectura nos permite obtener una precisión en la presión experimental de  $\pm 1$  mmHg.

En nuestras determinaciones isobáricas a la presión de 1 atmósfera hay que tener en cuenta la dilatación del vidrio, mercurio y escala de latón, además de la repercusión de la altitud sobre el nivel del mar y la latitud de Madrid. Por ello, la lectura tomada en la escala de latón debe ser distinta a 760 mmHg, para que, una vez hechas las correcciones oportunas, debidas a estos efectos citados, se obtenga la presión deseada de 760 mmHg con el error señalado de  $\pm 1$  mmHg.

Para la medida de la temperatura se han utilizado termómetros graduados en décimas o en dos décimas de grado. Por ello la lectura de la temperatura se puede hacer con una precisión de una décima de grado. Las lecturas se corrigen, como se ha señalado anteriormente, debido a la columna emergente, ya que son termómetros de inmersión total, y a las desviaciones observadas en su calibrado frente a un termómetro de resistencia de platino.

Sin embargo, la temperatura se puede ver afectada por fluctuaciones en la ebullición de la mezcla, y la lectura puede no corresponder a la del verdadero equilibrio. Estas fluctuaciones son importantes en aquellos sistemas con pendiente de las curvas de la temperatura frente a la composición del vapor o del líquido grande. En las determinaciones experimentales de los sistemas estudiados se aprecia este fenómeno sobre todo en los sistemas (VII) isopropanol - p-xileno y (XI) isopropanol - etilbenceno como se observa en las figuras 18 y 24 respectivamente. En ellos, en la zona de composición inferior a 0,25 en fracción molar de la fase líquida ( $x_1 < 0,25$ ), pequeñas variaciones de composición producen una variación apreciable en la temperatura. En otros sistemas en que la diferencia de la temperatura de ebullición de los componentes puros es menor, este efecto no tiene influencia apreciable. En la tabla VIII se señalan, para todos los sistemas, junto al error experimental de la composición y de la presión, el error de la temperatura debido tanto al error de lectura, 0,1 °C, como a las fluctuaciones de ebullición.

## 2. Técnica analítica

Para el análisis de las fases coexistentes de líquido y de vapor se ha utilizado la técnica refractométrica. Para ello se ha empleado un refractómetro tipo Abbe, de la casa Zeiss, -

acoplado a un termostato Colora. El error cometido en las medidas refractométricas es de 0,0002 unidades en el índice de refracción. Se ha operado a una temperatura de 25 °C; por ello el índice de refracción medido se representa por  $n_D^{25}$ .

Hay que obtener en primer lugar, una curva de calibrado para cada sistema, en la que se represente el índice de refracción  $n_D^{25}$  frente a la composición. Para ello se prepararon, por pesada, una serie de muestras de composición conocida, obteniéndose los correspondientes índices de refracción. Los datos obtenidos se encuentran en las tablas III, IV, V y VI y las correspondientes curvas de calibrado en las figuras 5, 6, 7 y 8.

Los índices de refracción  $n_D^{25}$  se han relacionado con la composición en fracción molar mediante la siguiente expresión polinómica:

$$n_D = \sum_{j=0}^n A_j x_1^j \quad (4)$$

truncando el sumatorio a partir de la cuarta potencia. El ajuste de los datos con esta ecuación se efectuó por el método de mínimos cuadrados. En la figura 27 se presenta el diagrama de bloques del programa de cálculo utilizado. Los parámetros  $A_j$  resultantes del ajuste así como la desviación típica de la curva ajustada respecto a los datos experimentales se encuentran, para cada sistema, en la tabla VII.

Según se ha mencionado anteriormente, las muestras de líquido y vapor en equilibrio se toman del aparato por las tubuladuras  $M_L$  y  $M_V$ , respectivamente, mediante unas jeringuillas provistas de agujas hipodérmicas de longitud apropiada. La muestra tomada es depositada directamente en el refractómetro para su análisis. De este modo se evita una vaporización parcial del componente volátil de la mezcla, hecho que introduciría un error en los resultados.

TABLA III.- Índice de refracción a 25 °C (  $n_D^{25}$  ) de las mezclas binarias de composición conocida, en fracción molar, de los sistemas I, II y III .

Sistema I BENCENO(1)- ISOOCTANO(2)		Sistema II METANOL(1)- DIOXANO(2)		Sistema III ETANOL(1)- DIOXANO(2)	
$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$
0,0000	1,3892	0,0000	1,4200	0,0000	1,4200
0,0521	1,3919	0,0494	1,4178	0,0498	1,4176
0,1002	1,3943	0,1029	1,4154	0,1022	1,4155
0,1514	1,3972	0,1473	1,4134	0,1510	1,4132
0,2087	1,4005	0,2036	1,4108	0,2050	1,4109
0,2579	1,4040	0,2525	1,4079	0,2591	1,4082
0,3087	1,4071	0,3013	1,4052	0,2962	1,4063
0,3505	1,4112	0,3513	1,4021	0,3390	1,4042
0,4029	1,4151	0,3993	1,3991	0,3972	1,4011
0,4510	1,4195	0,4477	1,3959	0,4462	1,3986
0,4995	1,4240	0,4937	1,3920	0,4975	1,3958
0,5513	1,4290	0,5486	1,3877	0,5533	1,3923
0,6023	1,4349	0,6000	1,3831	0,5961	1,3898
0,6483	1,4400	0,6470	1,3782	0,6495	1,3863
0,6986	1,4463	0,6956	1,3731	0,6916	1,3834
0,7444	1,4528	0,7522	1,3667	0,7429	1,3800
0,8007	1,4609	0,8028	1,3603	0,7920	1,3761
0,8467	1,4682	0,8428	1,3546	0,8468	1,3723
0,8983	1,4775	0,8989	1,3457	0,8972	1,3681
0,9407	1,4872	0,9460	1,3374	0,9464	1,3641
1,000	1,4980	1,0000	1,3270	1,0000	1,3594

TABLA IV .- Índice de refracción a 25 °C (  $n_D^{25}$  ) de las mezclas binarias de composición conocida, en fracción molar, de los sistemas IV, V y VI .

Sistema IV ISOPROPANOL(1)- DIOXANO(2)		Sistema V n-HEPTANO(1)- p-XILENO(2)		Sistema VI ISOOCTANO(1)- p-XILENO(2)	
$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$
0,0000	1,4200	0,0000	1,4932	0,0000	1,4932
0,0513	1,4172	0,0318	1,4891	0,0505	1,4862
0,1001	1,4150	0,0513	1,4869	0,1014	1,4796
0,1513	1,4129	0,1022	1,4803	0,1483	1,4738
0,1956	1,4109	0,1508	1,4743	0,2001	1,4673
0,2436	1,4089	0,2038	1,4680	0,2492	1,4612
0,3003	1,4061	0,2742	1,4595	0,2935	1,4560
0,3543	1,4038	0,3019	1,4564	0,3465	1,4501
0,3979	1,4018	0,3507	1,4509	0,3955	1,4448
0,4453	1,3998	0,4032	1,4449	0,4427	1,4398
0,4959	1,3975	0,4477	1,4399	0,4483	1,4392
0,5561	1,3948	0,4991	1,4343	0,4972	1,4341
0,5995	1,3929	0,5468	1,4292	0,5452	1,4291
0,6516	1,3902	0,5978	1,4240	0,5980	1,4240
0,6952	1,3884	0,6495	1,4188	0,6466	1,4192
0,7479	1,3861	0,6963	1,4140	0,6991	1,4143
0,7952	1,3841	0,7793	1,4060	0,7440	1,4102
0,8343	1,3822	0,8419	1,3998	0,7974	1,4058
0,8975	1,3796	0,8986	1,3944	0,8470	1,4016
0,9475	1,3772	0,9483	1,3900	0,8970	1,3971
1,0000	1,3751	1,0000	1,3852	0,9474	1,3933
				0,9685	1,3915
				1,0000	1,3892

TABLA V .- Índice de refracción a 25 °C (  $n_D^{25}$  ) de las mezclas binarias de composición conocida, en fracción molar, de los sistemas VII, VIII y IX .

Sistema VII ISOPROPANOL(1)- p-XILENO(2)		Sistema VIII 1-BUTANOL(1)- p-XILENO(2)		Sistema IX n-HEPTANO(1)- ETILBENCENO(2)	
$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$
0,0000	1,4932	0,0000	1,4932	0,0000	1,4933
0,0515	1,4890	0,0528	1,4890	0,0546	1,4862
0,1035	1,4849	0,1162	1,4843	0,1038	1,4799
0,1536	1,4807	0,1504	1,4815	0,1527	1,4738
0,2032	1,4762	0,1949	1,4780	0,2024	1,4679
0,2479	1,4718	0,2563	1,4730	0,2497	1,4620
0,2994	1,4673	0,2972	1,4695	0,3007	1,4561
0,3516	1,4623	0,3460	1,4652	0,3517	1,4501
0,4006	1,4571	0,3962	1,4610	0,3893	1,4460
0,4511	1,4521	0,4488	1,4562	0,4485	1,4393
0,4986	1,4471	0,5001	1,4517	0,5007	1,4338
0,5480	1,4415	0,5487	1,4470	0,5495	1,4287
0,5951	1,4360	0,5982	1,4422	0,5982	1,4235
0,6499	1,4290	0,6507	1,4370	0,6494	1,4182
0,6986	1,4230	0,6968	1,4322	0,6978	1,4135
0,7458	1,4162	0,7431	1,4273	0,7462	1,4088
0,7964	1,4090	0,7927	1,4220	0,7950	1,4041
0,8476	1,4019	0,8471	1,4160	0,8461	1,3992
0,9010	1,3929	0,8963	1,4100	0,8925	1,3950
0,9495	1,3843	0,9658	1,4018	0,9518	1,3896
1,0000	1,3751	1,0000	1,3972	1,0000	1,3852

TABLA VI .- Índice de refracción a 25 °C (  $n_D^{25}$  ) de las mezclas binarias de composición conocida, en fracción molar, de los sistemas X, XI y XII

Sistema X ISOCTANO(1)- ETILBENCENO(2)		Sistema XI ISOPROPANOL(1)- ETILBENCENO(2)		Sistema XII 1-BUTANOL(1)- ETILBENCENO(2)	
$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$	$x_1$	$n_D^{25}$
0,0000	1,4933	0,0000	1,4933	0,0000	1,4933
0,0516	1,4862	0,0486	1,4894	0,0502	1,4891
0,1092	1,4787	0,1121	1,4840	0,1113	1,4847
0,1522	1,4733	0,1570	1,4800	0,1521	1,4812
0,2018	1,4670	0,2033	1,4759	0,2005	1,4773
0,2522	1,4609	0,2479	1,4719	0,2486	1,4734
0,3001	1,4552	0,2993	1,4670	0,2973	1,4693
0,3514	1,4495	0,3499	1,4623	0,3454	1,4652
0,3954	1,4448	0,3985	1,4574	0,3980	1,4607
0,4491	1,4391	0,4481	1,4523	0,4449	1,4563
0,4977	1,4338	0,5050	1,4460	0,4950	1,4518
0,5488	1,4288	0,5448	1,4418	0,5723	1,4445
0,5961	1,4241	0,5926	1,4360	0,6230	1,4394
0,6498	1,4190	0,6455	1,4292	0,6564	1,4361
0,6993	1,4143	0,6990	1,4223	0,6971	1,4320
0,7446	1,4102	0,7445	1,4162	0,7472	1,4268
0,7943	1,4058	0,7981	1,4084	0,7952	1,4213
0,8470	1,4015	0,8454	1,4012	0,8464	1,4159
0,8956	1,3975	0,8930	1,3938	0,8969	1,4099
0,9470	1,3932	0,9429	1,3852	0,9475	1,4039
1,0000	1,3892	1,0000	1,3751	0,9692	1,4011
				1,0000	1,3972

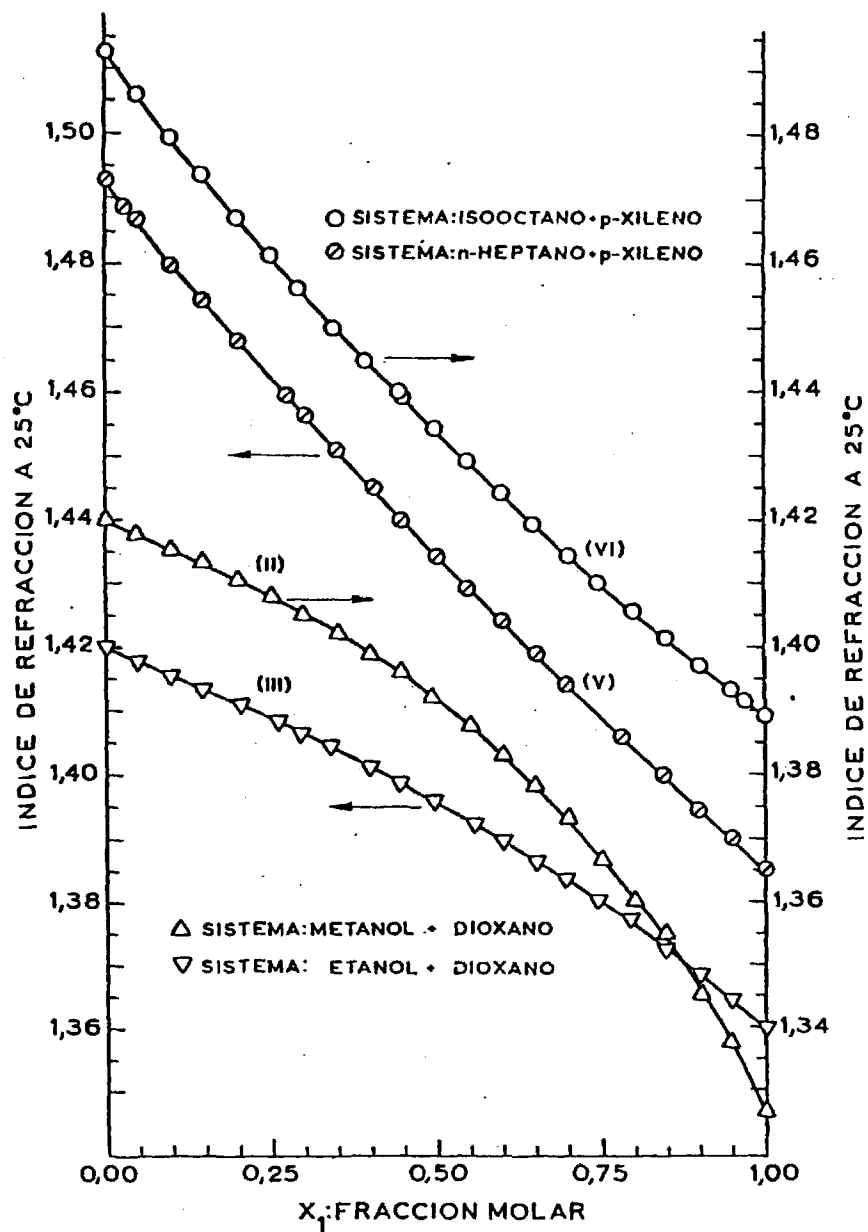


FIGURA 5.- Calibrado refractométrico. Índice de refracción a 25 °C de los sistemas binarios: (II) metanol - dioxano, (III) etanol - dioxano, (V) n-heptano - p-xileno, y (VI) isooctano - p-xileno.

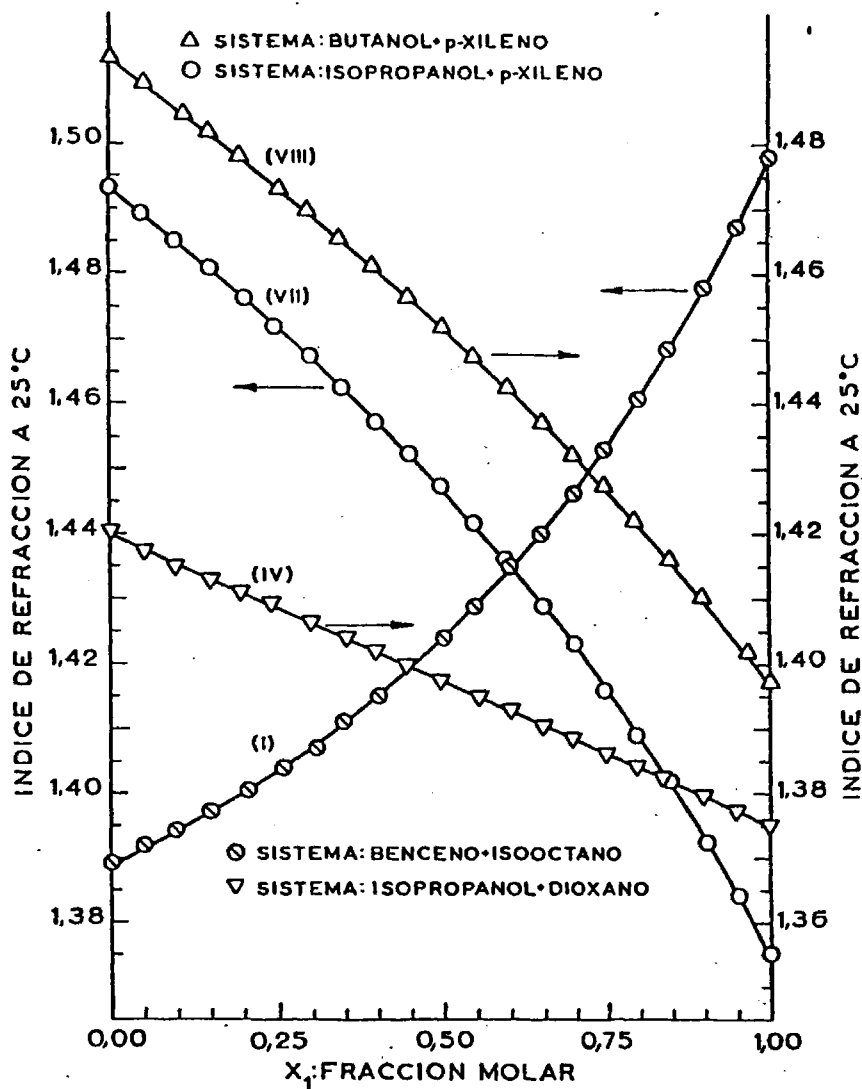


FIGURA 6.- Calibrado refractométrico. Índice de refracción a 25 °C de los sistemas binarios: (I) benceno - isooctano, (IV) isopropanol - dioxano, (VII) isopropanol - p-xileno, y (VIII) 1-butanol - p-xileno.

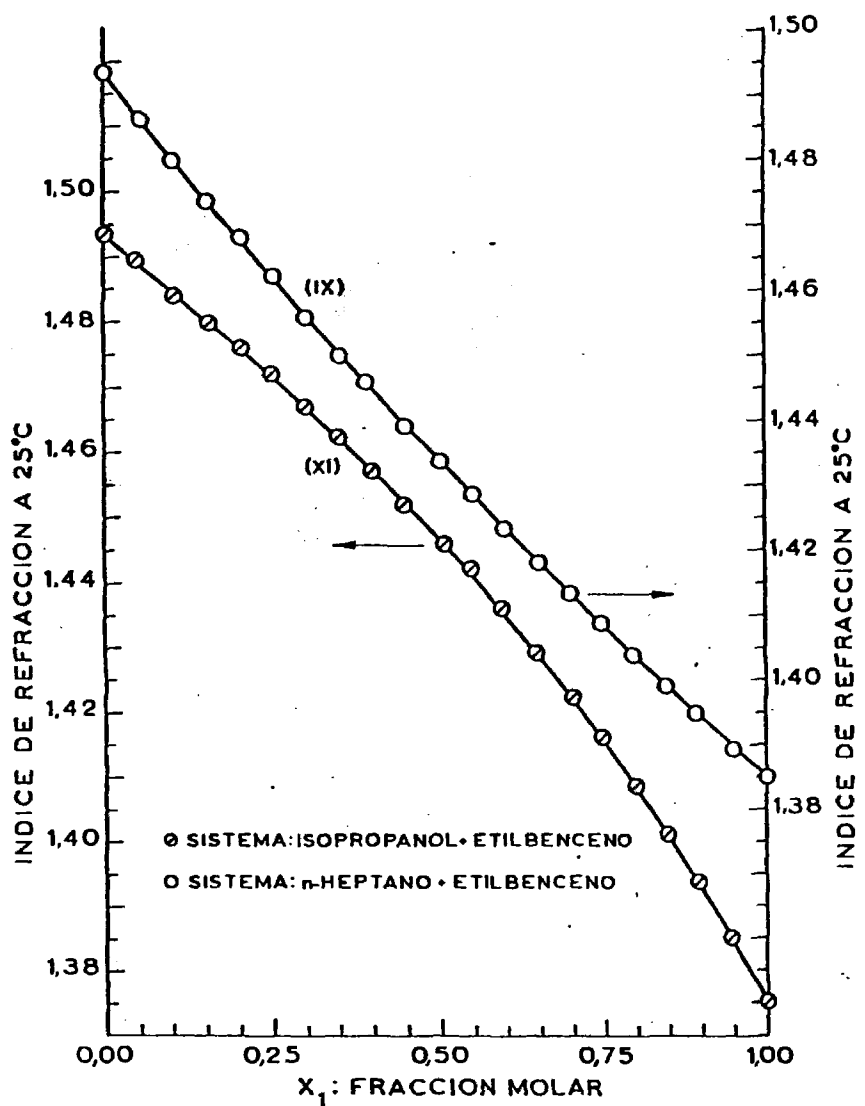


FIGURA 7.- Calibrado refractométrico. Índice de refracción a 25 °C de los sistemas binarios: (XI) isopropanol - etilbenceno y (IX) n-heptano - etilbenceno.

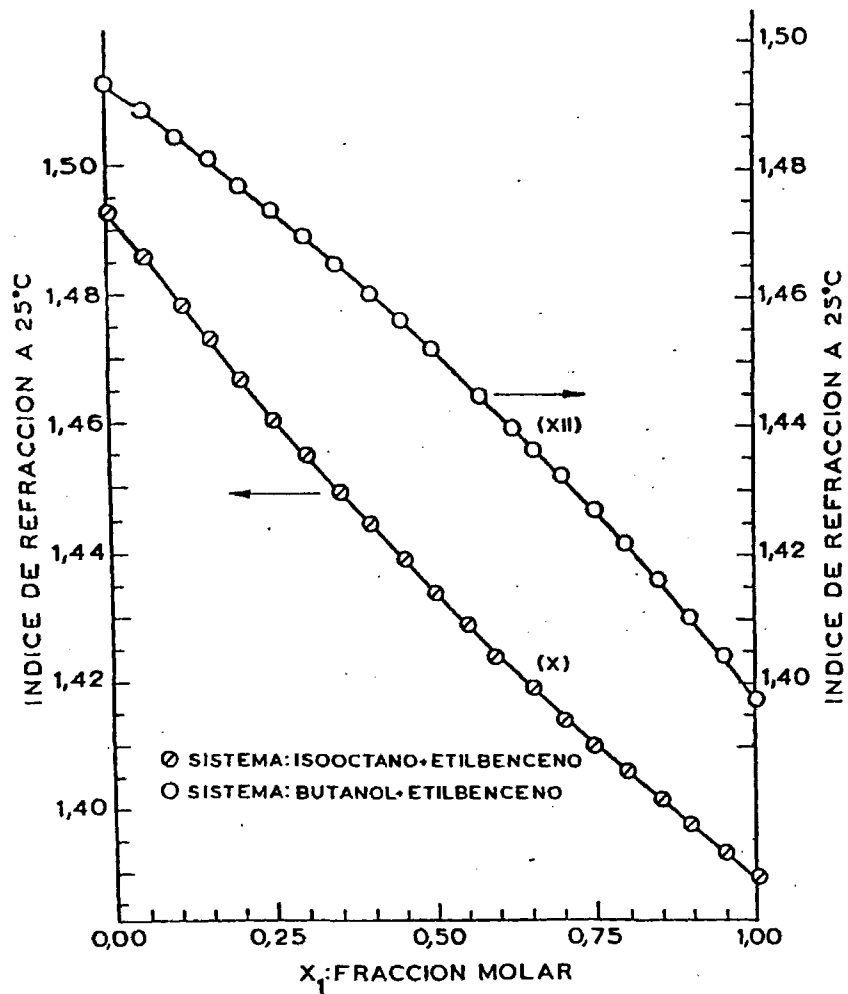


FIGURA 8.- Calibrado refractométrico. Índice de refracción a 25 °C de los sistemas binarios: (X) isooctano - etilbenceno y (XII) 1-butanol - etilbenceno.

TABLA VII.- Parámetros de ajuste de la ecuación  
 $n_D^{25} = \sum_{j=0}^4 A_j x_1^j$  y desviación típica ( $\sigma$ )

Sis- tema	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$\sigma \times 10^5$
I	1,3892	0,04405	0,05680	-0,03097	0,03885	19
II	1,4200	-0,03967	-0,03345	-0,01709	-0,03689	15
III	1,4200	-0,04447	0,00123	-0,02351	0,00620	10
IV	1,4200	-0,04945	0,01785	-0,02633	0,01306	13
V	1,4932	-0,12735	0,01504	0,01150	-0,00720	9
VI	1,4932	-0,13879	0,04824	-0,02057	0,00709	12
VII	1,4932	-0,07721	-0,03507	0,02197	-0,02786	9
VIII	1,4932	-0,07584	-0,01158	-0,00458	-0,00389	9
IX	1,4933	-0,13121	0,02426	0,00199	-0,00312	7
X	1,4933	-0,13904	0,04673	-0,01696	0,00516	9
XI	1,4933	-0,08248	-0,00913	-0,02378	-0,00280	10
XII	1,4933	-0,07777	-0,00715	-0,00988	-0,00122	10

Leído el índice de refracción a 25 °C de las muestras de líquido y de vapor, la composición en fracción molar se puede determinar gráficamente en la curva de calibrado, o analíticamente mediante la ecuación (4), con los parámetros  $A_j$  obtenidos en el ajuste. En este trabajo se ha seguido el segundo método empleando la técnica matemática del tanteo tal como se representa en el diagrama de la figura 27.

El error en la composición procedente del error señalado  $E(n_D) = 0,0002$  unidades en el índice de refracción cometido en la medida de las muestras tomadas de las fases en equilibrio líquido y vapor, se ha calculado mediante el empleo de la siguiente expresión:

$$E(n_D) = \frac{dn_D}{dx_1} E(x_1) \quad (5)$$

de donde:

$$E(x_1) = \frac{E(n_D)}{(dn_D/dx_1)} = \frac{E(n_D)}{\sum_{j=1}^4 j A_j x_1^{j-1}} \quad (6)$$

Sabiendo, como se ha indicado anteriormente, que el índice  $j$  toma solamente hasta el valor  $j = 4$ .

En la tabla VIII se presentan los errores de la composición del líquido o bien del vapor condensado, en cada uno de los sistemas, a lo largo del campo de composiciones. Se indican unos errores medios para intervalos de composición no muy grandes. Se incluyen también, como ya se ha señalado, los errores experimentales de la presión y de la temperatura.

TABLA VIII .- Valores de los errores en la determinación experimental de la composición, en fracción molar, de las fases en equilibrio líquido-vapor, de la presión y de la temperatura.

Sistema	Intervalo de fracción molar	$E(x_1)$ $E(y_1)$	$E(p)$ mmHg	$E(T)$ °C
I Benceno(1)- Isooctano(2)	0,0 - 0,2	0,0035	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0027	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0020	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0015	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0011	1	0,1
II Metanol(1)- Dioxano(2)	0,0 - 0,2	0,0044	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0034	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0025	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0017	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0013	1	0,1
III Etanol(1)- Dioxano(2)	0,0 - 0,2	0,0044	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0040	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0035	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0029	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0024	1	0,1
IV Isopropanol(1)- Dioxano(2)	0,0 - 0,2	0,0043	1	0,1
	0,2 - 0,8	0,0045	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0046	1	0,1
V n-Heptano(1)- p-Xileno(2)	0,0 - 0,2	0,0016	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0017	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0019	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0020	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0021	1	0,1
VI Isooctano(1)- p-Xileno(2)	0,0 - 0,2	0,0015	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0017	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0020	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0022	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0025	1	0,1
VII Isopropanol(1)- p-Xileno(2)	0,0 - 0,2	0,0024	1	0,3
	0,2 - 0,3	0,0021	1	0,2
	0,3 - 0,4	0,0021	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0018	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0015	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0012	1	0,1

TABLA VIII (continuación)

Sistema	Intervalo de fracción molar	$E(x_1)$ $E(y_1)$	$E(p)$ mmHg	$E(T)$ °C
VIII 1-Butanol(1)- p-Xileno(2)	0,0 - 0,2	0,0025	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0024	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0022	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0019	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0017	1	0,1
IX n-Heptano(1)- Etilbenceno(2)	0,0 - 0,2	0,0016	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0017	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0019	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0020	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0022	1	0,1
X Isooctano(1)- Etilbenceno(2)	0,0 - 0,2	0,0016	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0018	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0020	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0022	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0024	1	0,1
XI Isopropanol(1)- Etilbenceno(2)	0,0 - 0,2	0,0023	1	0,2
	0,2 - 0,4	0,0021	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0018	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0015	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0012	1	0,1
XII 1-Butanol(1)- Etilbenceno(2)	0,0 - 0,2	0,0025	1	0,1
	0,2 - 0,4	0,0023	1	0,1
	0,4 - 0,6	0,0021	1	0,1
	0,6 - 0,8	0,0019	1	0,1
	0,8 - 1,0	0,0017	1	0,1

#### IV RESULTADOS EXPERIMENTALES

\*\*\*\*\*

Operando en condiciones que aseguren un verdadero equilibrio, según se ha puesto de manifiesto en el capítulo anterior, se determinaron, en el aparato descrito, los datos de equilibrio líquido-vapor a la presión de  $760 \pm 1$  mmHg y a lo largo de todo el campo de concentraciones. Las variables medidas comprenden las temperaturas de ebullición de la mezcla y las composiciones de la fases coexistentes líquido y vapor, expresadas en fracción molar del componente más volátil.

A partir de estos datos y las propiedades físicas de los componentes puros se han calculado los coeficientes de actividad  $\gamma_i$  de cada componente en la fase líquida. Según se ha desarrollado en el apéndice I, se utiliza la expresión (A-22):

$$\gamma_i = Z_i \frac{y_i p}{x_i p_i^s} \quad (7)$$

donde  $x_i$ ,  $y_i$  son las fracciones molares del componente  $i$  en la fase de líquido y de vapor respectivamente;  $p_i^s$  es la presión de vapor de dicho componente a la temperatura de equilibrio;  $p$  es la presión total del sistema; y  $Z_i$  el factor de corrección que engloba los efectos de la desviación de la idealidad de la fase de vapor, siendo, para un sistema binario:

$$Z_1 = \frac{\exp\left[\left(2(y_1 B_{11} + y_2 B_{12}) - (y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22})\right) \frac{p}{RT}\right]}{\exp\left(\frac{p_1^s B_{11}}{RT}\right) \exp\left(\frac{v_1^L (p - p_1^s)}{RT}\right)}$$

(8a)

$$Z_2 = \frac{\exp\left[\left(2(y_1 B_{21} + y_2 B_{22}) - (y_1^2 B_{11} + 2y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22})\right) \frac{p}{RT}\right]}{\exp\left(\frac{p_2^s B_{22}}{RT}\right) \exp\left(\frac{v_2^L (p - p_2^s)}{RT}\right)}$$

(8b)

donde  $B_{11}$  y  $B_{22}$  son el segundo coeficiente del virial del componente 1 puro y del componente 2 puro respectivamente, y  $B_{12} = B_{21}$  es el segundo coeficiente del virial para la mezcla. Además,  $v_1^L$  y  $v_2^L$  son los volúmenes molares de la fase líquida de los componentes puros 1 y 2. En el cálculo de las ecuaciones (8)  $B_{11}$ ,  $B_{22}$ ,  $B_{12}$ ,  $v_1^L$ ,  $v_2^L$  y  $p_i^s$  se toman a la temperatura termodinámica  $T$  de equilibrio líquido-vapor del sistema. La presión de trabajo  $p$  es de  $760 \pm 1$  mmHg o 1 atm. Las unidades de  $p$ ,  $v_i^L$  y  $R$  deben ser homogéneas. Según se indica en el apéndice I,  $B_{ij}$  se calcula en función de las propiedades físicas de los componentes puros y varía para cada dato experimental, en función de la temperatura.

En las tablas X a XXI ambas incluidas, se presentan los valores correspondientes a las determinaciones experimentales del equilibrio líquido-vapor de todos los sistemas estudiados en condiciones isobáricas a  $760 \pm 1$  mmHg. Se dan los valores de

las composiciones en fracción molar del líquido  $x_1$ , y del vapor  $y_1$ , refiriéndose el subíndice al componente más volátil; la temperatura de ebullición de la mezcla en equilibrio; y las funciones termodinámicas de exceso: coeficientes de actividad  $\gamma_i$  de los dos componentes de cada sistema en la fase líquida, diferencia de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad, es decir DL  $\{\equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)\}$  y energía libre molar en exceso en su forma adimensional  $Q = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2$ .

Asimismo, en las figuras 9, 11, 15, 18, 21 y 24 se halla representada la temperatura frente a la composición del líquido, curva de "liquidus", y frente a la composición del vapor, curva de "vapor". En las figuras 10, 12, 13, 14, 16, 17, 19, 20, 22, 23, 25 y 26 se ha representado la curva de equilibrio, composición del vapor  $y_1$  frente a la composición del líquido  $x_1$ , y el diagrama de reparto entre las fases,  $y_1-x_1$ , frente a la composición del líquido. Cada figura de estas últimas corresponde a un sistema y contiene las dos representaciones reseñadas.

En la Tabla IX se ofrece una correlación entre sistemas, número de la tabla que contiene los datos experimentales y las figuras en que están representados, incluyendo observaciones sobre el particular, y referencias bibliográficas de algunos estudios hechos sobre estos sistemas.

TABLA IX .- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas binarios estudiados en este trabajo. Situación y representación de los datos junto con referencias bibliográficas sobre estos sistemas.

SISTEMA	TABLA	FIGURAS	OBSERVACIONES	REFEREN. BIBLIOG.
I Benceno(1)- Isooctano(2)	X	9 y 10	a	(44)
II Metanol(1)- Dioxano(2)	XI	11 y 12	.	
III Etanol(1)- Dioxano(2)	XII	11 y 13	b	(28), (50)
IV Isopropanol(1)- Dioxano(2)	XIII	9 y 14	.	(12)
V n-Heptano(1)- p-Xileno(2)	XIV	15 y 16	.	(49)
VI Isooctano(1)- p-Xileno(2)	XV	15 y 17	.	
VII Isopropanol(1)- p-Xileno(2)	XVI	18 y 19	c	
VIII 1-Butanol(1)- p-Xileno(2)	XVII	18 y 20	d	(39), (40)
IX n-Heptano(1)- Etilbenceno(2)	XVIII	21 y 22	.	(52)
X Isooctano(1)- Etilbenceno(2)	XIX	21 y 23	.	
XI Isopropanol(1) Etilbenceno(2)	XX	24 y 25	c	
XII 1-Butanol(1)- Etilbenceno(2)	XXI	24 y 26	e	(40), (39) (38)

TABLA IX (Continuación)

a) No se ha encontrado punto azeotrópico, aunque en las composiciones de  $x_1$  próximas a la unidad los valores de  $x_1$  e  $y_1$  difieren muy poco. Sin embargo Marschner y Cropper (44) en 1946 afirman haber encontrado azeótropo de composición  $x_1=0,8548$  a la temperatura de  $80,1$  °C.

b) Se ha encontrado un punto azeotrópico de composición en fracción molar  $x_1=0,9822$  y temperatura  $t=78,39$  °C. Este punto se ha determinado por aproximación paulatina a partir de una mezcla cercana a él y haciendo variar la composición muy poco a poco. Hopkins (28) en 1939 da una composición azeotrópica  $x_1=0,9491$  y temperatura  $t=78,13$  °C. De Mol (50) en 1938 afirmaba que la mezcla etanol(1) - dioxano(2) no forma azeótropo.

c) Estos dos sistemas presentan una gran pendiente en la curva de temperatura frente a composición del líquido para un fracción molar del componente volátil en la fase líquida inferior a  $0,25$  (ver figuras 18 y 24). Debido a esto resultaba difícil que la temperatura de ebullición de la mezcla se estabilizase; se consiguió una estabilización aceptable elevando la velocidad de vaporización hasta unas 220 gotas/min ( $11,9$  ml/min) en el intervalo de concentración  $x_1=0$  a  $x_1=0,25$ .

d) Existe mezcla azeotrópica para el sistema 1-butanol - p-xileno cuya composición en fracción molar es  $x_1=0,7799$  y temperatura  $t=116,15$ . Lecat(39) en 1928 da una composición azeotrópica  $x_1=0,7527$  y una temperatura  $t=115,7$ ; el mismo autor(40) en 1949 da un azeótropo de  $x_1=0,7781$  y  $t=116,2$  °C

e) El sistema 1-butanol - etilbenceno tiene un punto azeotrópico cuya composición en fracción molar es  $x_1=0,7434$  y temperatura  $t=115,95$  °C. Lecat(39) en 1928 y anteriormente(38) en 1918 daba como composición azeotrópica  $x_1=0,7441$  a la temperatura  $t=114,8$  °C. El mismo autor(40) en 1949 dió un nuevo dato de azeotropía con  $x_1=0,7527$  y  $t=115,5$  °C.

TABLA X .- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg. Sistema I: BENCENO (1) - ISOCTANO(2).

No.	t, °C	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	Q	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	96,67	0,0602	0,1311	1,3723	0,9905	0,0044	0,1416
2	95,24	0,0985	0,1985	1,3186	0,9904	0,0081	0,1243
3	93,89	0,1340	0,2562	1,2968	0,9931	0,0125	0,1159
4	92,89	0,1650	0,3012	1,2718	0,9949	0,0154	0,1066
5	91,95	0,1923	0,3394	1,2613	0,9983	0,0188	0,1016
6	90,04	0,2525	0,4187	1,2486	1,0019	0,0250	0,0956
7	88,66	0,3013	0,4712	1,2234	1,0144	0,0307	0,0814
8	87,74	0,3414	0,5185	1,2185	1,0063	0,0311	0,0833
9	87,11	0,3757	0,5480	1,1915	1,0150	0,0326	0,0696
10	86,22	0,4144	0,5799	1,1722	1,0322	0,0366	0,0552
11	85,42	0,4577	0,6146	1,1506	1,0469	0,0387	0,0410
12	84,45	0,5142	0,6572	1,1260	1,0698	0,0407	0,0222
13	83,97	0,5431	0,6801	1,1185	1,0767	0,0411	0,0165
14	83,43	0,5782	0,7051	1,1063	1,0927	0,0416	0,0054
15	83,20	0,6016	0,7241	1,0992	1,0898	0,0396	0,0037
16	83,03	0,6082	0,7263	1,0960	1,1050	0,0412	-0,0036
17	82,84	0,6291	0,7402	1,0858	1,1143	0,0399	-0,0113
18	82,46	0,6564	0,7588	1,0788	1,1296	0,0398	-0,0201
19	82,15	0,6871	0,7765	1,0640	1,1603	0,0387	-0,0376
20	81,85	0,7128	0,7940	1,0580	1,1758	0,0377	-0,0458
21	81,63	0,7397	0,8077	1,0438	1,2191	0,0362	-0,0674
22	81,43	0,7610	0,8227	1,0395	1,2317	0,0344	-0,0737
23	81,23	0,7870	0,8385	1,0305	1,2667	0,0321	-0,0896
24	81,05	0,8061	0,8514	1,0210	1,2873	0,0306	-0,0981
25	80,90	0,8274	0,8651	1,0211	1,3190	0,0283	-0,1112
26	80,78	0,8511	0,8790	1,0122	1,3765	0,0252	-0,1335
27	80,61	0,8730	0,8956	1,0105	1,3997	0,0225	-0,1415
28	80,49	0,8969	0,9126	1,0058	1,4489	0,0189	-0,1585
29	80,42	0,9173	0,9277	1,0018	1,4975	0,0152	-0,1746
30	80,33	0,9312	0,9380	1,0004	1,5479	0,0132	-0,1896
31	80,32	0,9468	0,9505	0,9974	1,5989	0,0098	-0,2050
32	80,31	0,9640	0,9660	0,9958	1,6235	0,0058	-0,2123
33	80,22	0,9773	0,9778	0,9969	1,6859	0,0038	-0,2282
34	80,22	0,9860	0,9863	0,9967	1,6870	0,0018	-0,2286

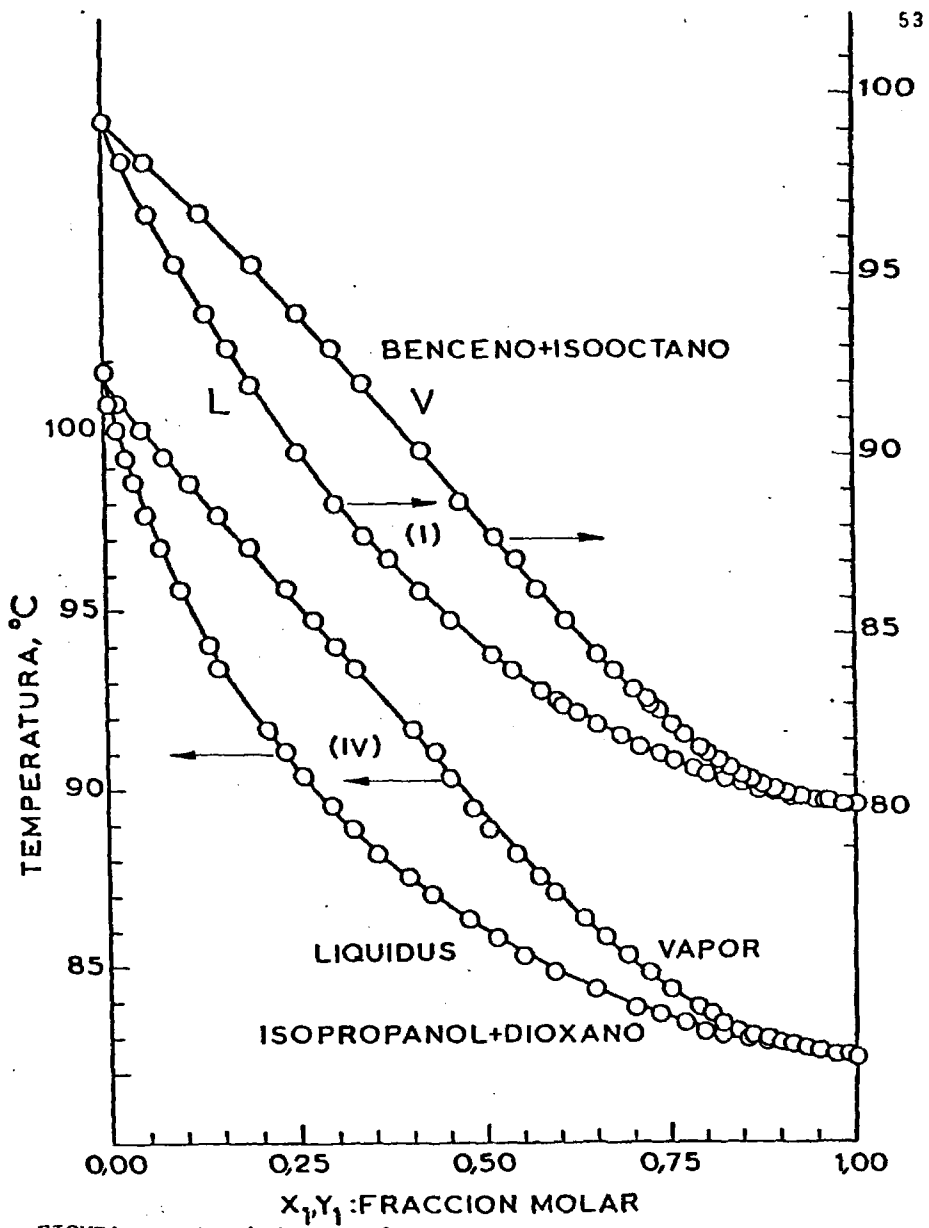


FIGURA 9.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (I) benceno - isooctano y (IV) isopropanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Temperatura de ebullición en función de la composición de las fases coexistentes.

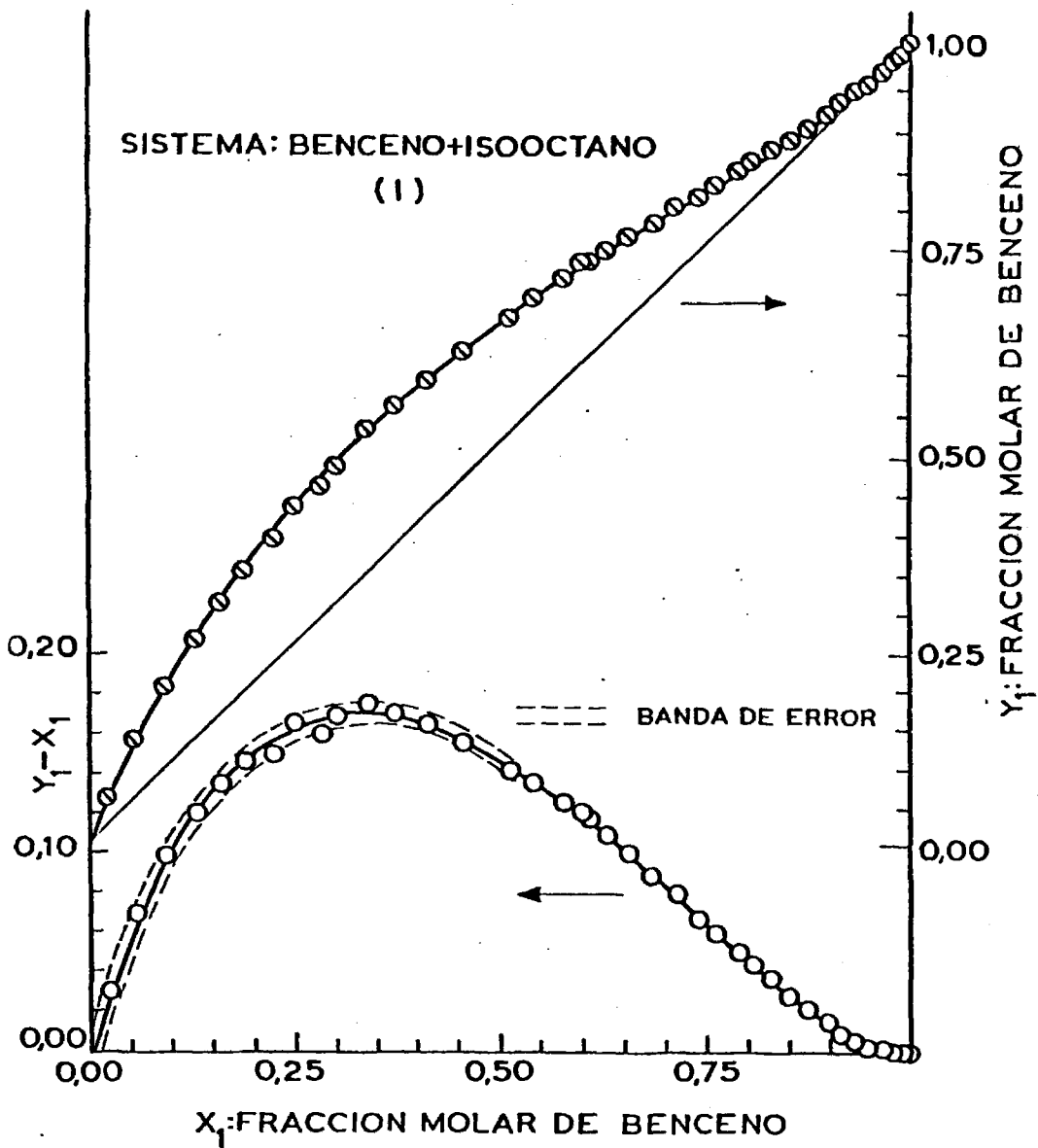


FIGURA 10.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (1) benceno - isooctano a 760±1 mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XI.- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor a 760±1 mmHg. Sistema II :METANOL(1) - DIOXANO(2).

No	t, °C	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	Q	$\log \gamma_1 / \gamma_2$
1	99,28	0,0088	0,0647	2,3251	0,999	0,0032	0,3665
2	98,02	0,0150	0,1164	2,5485	0,9876	0,0007	0,4117
3	92,62	0,0509	0,2734	2,0808	0,9958	0,0145	0,3201
4	92,79	0,0516	0,2866	2,1406	0,9732	0,0059	0,3423
5	91,86	0,0620	0,3176	2,0324	0,9691	0,0063	0,3216
6	90,31	0,0731	0,3549	2,0225	0,9737	0,0116	0,3174
7	89,83	0,0749	0,3545	2,0017	0,9913	0,0191	0,3052
8	89,14	0,0874	0,3885	1,9218	0,9731	0,0140	0,2956
9	88,06	0,0949	0,4005	1,8887	0,9959	0,0246	0,2780
10	87,88	0,0968	0,4259	1,9807	0,9611	0,0132	0,3140
11	86,81	0,1120	0,4523	1,8818	0,9654	0,0172	0,2899
12	86,35	0,1141	0,4571	1,8948	0,9737	0,0214	0,2891
13	85,90	0,1173	0,4730	1,9354	0,9626	0,0190	0,3033
14	84,04	0,1385	0,5192	1,9124	0,9563	0,0223	0,3010
15	82,92	0,1583	0,5459	1,8258	0,9593	0,0262	0,2795
16	81,60	0,1778	0,5614	1,7470	0,9911	0,0399	0,2462
17	81,19	0,1901	0,5833	1,7213	0,9691	0,0338	0,2495
18	80,03	0,2053	0,6004	1,7062	0,9847	0,0423	0,2387
19	79,67	0,2114	0,6026	1,6834	0,9989	0,0475	0,2266
20	79,26	0,2185	0,6197	1,6986	0,9781	0,0427	0,2397
21	78,20	0,2449	0,6430	1,6305	0,9850	0,0471	0,2189
22	77,12	0,2646	0,6615	1,6115	0,9950	0,0532	0,2094
23	76,29	0,2826	0,6795	1,5952	0,9937	0,0553	0,2056
24	75,33	0,3126	0,7000	1,5362	1,0034	0,0593	0,1850
25	74,05	0,3356	0,7162	1,5315	1,0268	0,0698	0,1736
26	73,24	0,3825	0,7282	1,4060	1,0885	0,0793	0,1112
27	72,30	0,4151	0,7489	1,3779	1,0972	0,0814	0,0989
28	71,53	0,4558	0,7657	1,3190	1,1307	0,0838	0,0669
29	70,50	0,4991	0,7873	1,2854	1,1566	0,0861	0,0459
30	69,80	0,5414	0,8022	1,2385	1,2045	0,0874	0,0121
31	69,32	0,5710	0,8123	1,2101	1,2430	0,0878	-0,0116
32	68,35	0,6499	0,8396	1,1388	1,3476	0,0820	-0,0731
33	67,45	0,7171	0,8644	1,0984	1,4563	0,0754	-0,1225
34	66,97	0,7648	0,8781	1,0650	1,6022	0,0691	-0,1774
35	66,45	0,8114	0,8973	1,0459	1,7153	0,0600	-0,2149
36	66,08	0,8437	0,9092	1,0334	1,8547	0,0540	-0,2540
37	65,87	0,8673	0,921	1,0263	1,9151	0,0472	-0,2709
38	65,66	0,8905	0,9319	1,0194	2,0159	0,0408	-0,2961
39	65,44	0,9126	0,9430	1,0149	2,1309	0,0346	-0,3221
40	65,25	0,9281	0,9530	1,0158	2,1506	0,0302	-0,3258
41	65,15	0,9436	0,9609	1,0112	2,2890	0,0248	-0,3548
42	65,04	0,9555	0,9698	1,0120	2,2496	0,0206	-0,3469
43	64,89	0,9835	0,9882	1,0075	2,3832	0,0094	-0,3739

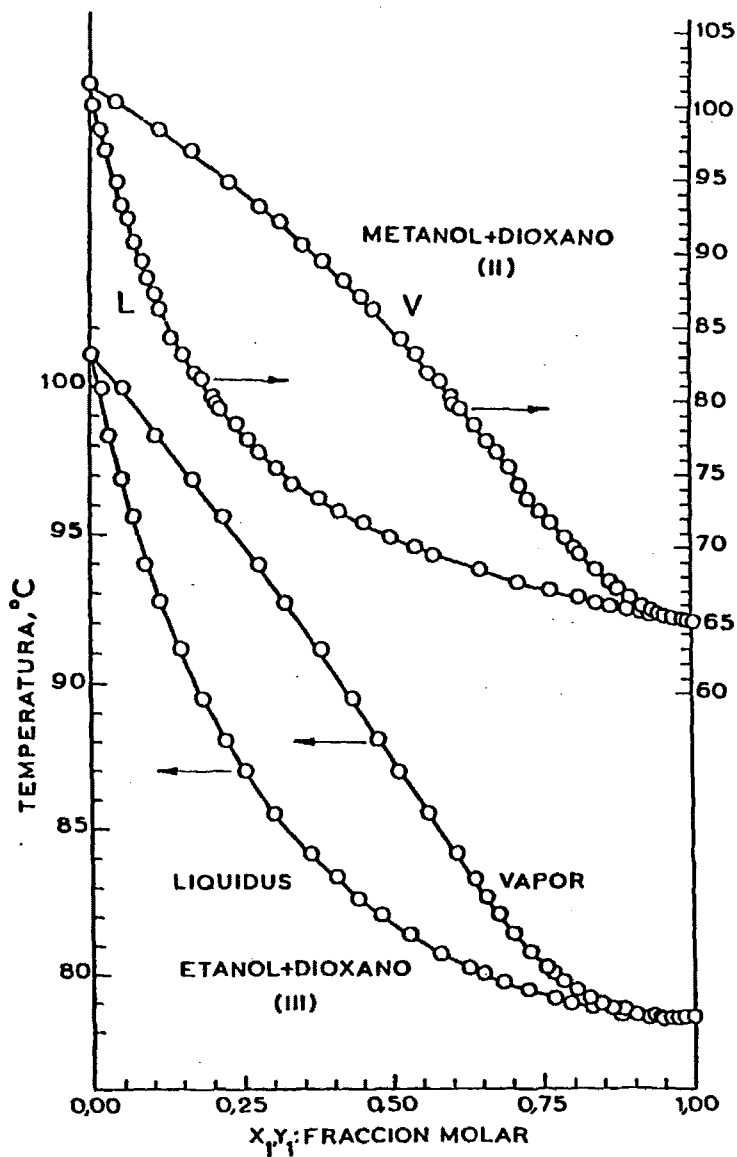


FIGURA 11.- Equilibrio líquido - vapor de los sistemas: (II) metanol - dioxano y (III) etanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Temperatura de ebullición en función de la composición de las fases coexistentes.

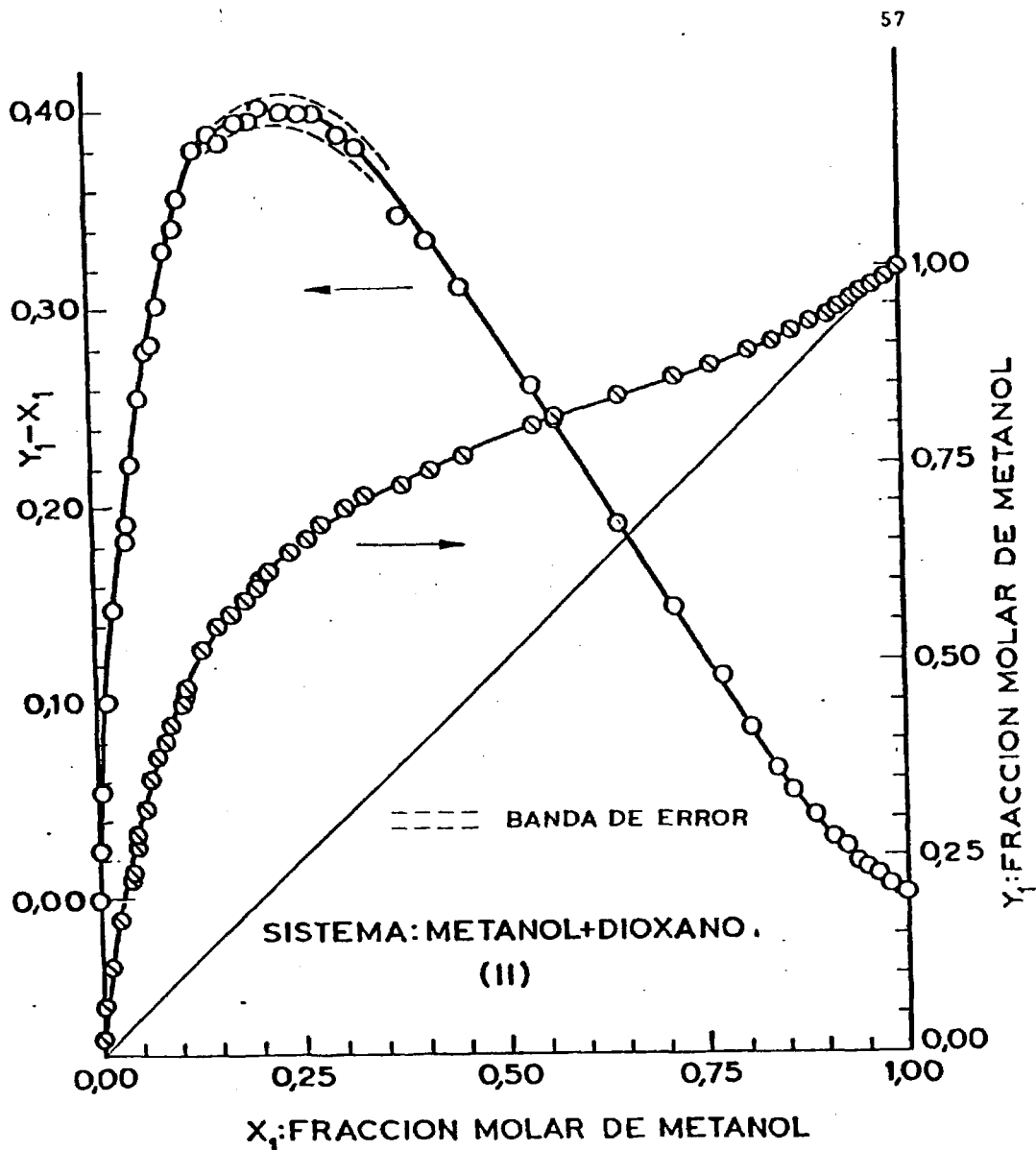


FIGURA 12.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (II) metanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XII.-Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema III : ETANOL(1) - DIOXANO(2) .

No.	t, °C	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	Q	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	99,93	0,0127	0,0500	1,8250	0,9998	0,0033	0,2637
2	98,35	0,0282	0,1077	1,8754	1,0007	0,0080	0,2728
3	96,89	0,0482	0,1693	1,8110	0,9945	0,0101	0,2603
4	95,66	0,0697	0,2220	1,7118	0,9896	0,0120	0,2380
5	94,00	0,0905	0,2979	1,7555	0,9879	0,0169	0,2501
6	92,70	0,1155	0,3238	1,6667	0,9917	0,0224	0,2255
7	91,16	0,1485	0,3813	1,6103	0,9892	0,0267	0,2116
8	89,52	0,1856	0,4346	1,5552	0,9956	0,0340	0,1937
9	88,05	0,2220	0,4765	1,5016	1,0114	0,0430	0,1716
10	86,93	0,2562	0,5103	1,4502	1,0259	0,0496	0,1503
11	85,49	0,3022	0,5602	1,4215	1,0290	0,0548	0,1403
12	84,15	0,3646	0,6067	1,3397	1,0557	0,0613	0,1035
13	83,26	0,4050	0,6364	1,3070	1,0732	0,0653	0,0856
14	82,62	0,4401	0,6552	1,2677	1,1045	0,0695	0,0598
15	82,03	0,4803	0,6765	1,2258	1,1384	0,0717	0,0321
16	81,36	0,5262	0,7000	1,1869	1,1840	0,0739	0,0011
17	80,69	0,5774	0,7287	1,1545	1,2275	0,0736	-0,0266
18	80,21	0,6257	0,7532	1,1212	1,2810	0,0713	-0,0579
19	80,02	0,6502	0,7648	1,1034	1,3146	0,0693	-0,0760
20	79,68	0,6839	0,7827	1,0874	1,3593	0,0670	-0,0969
21	79,40	0,7246	0,8036	1,0649	1,4233	0,0620	-0,1260
22	79,11	0,7675	0,8250	1,0436	1,5167	0,0563	-0,1624
23	78,92	0,7962	0,8457	1,0386	1,5351	0,0510	-0,1697
24	78,76	0,8284	0,8626	1,0244	1,6321	0,0452	-0,2023
25	78,63	0,8635	0,8864	1,0149	1,7034	0,0371	-0,2249
26	78,49	0,8877	0,9012	1,0091	1,8090	0,0324	-0,2535
27	78,51	0,8959	0,9066	1,0051	1,8435	0,0296	-0,2634
28	78,45	0,9232	0,9280	1,0006	1,9297	0,0222	-0,2852
29	78,40	0,9237	0,9292	1,0033	1,9132	0,0228	-0,2803
30	78,54	0,9244	0,9304	0,9985	1,8891	0,0203	-0,2769
31	78,53	0,9388	0,9424	0,9963	1,9316	0,0160	-0,2875
32	78,44	0,9418	0,9445	0,9987	1,9631	0,0165	-0,2935
33	78,42	0,9467	0,9477	0,9977	2,0213	0,0153	-0,3066
34	78,40	0,9478	0,9492	0,9988	2,0060	0,0153	-0,3028
35	78,39	0,9601	0,9613	0,9990	1,9997	0,0116	-0,3014
36	78,39	0,9822	0,9822	0,9978	2,0611	0,0046	-0,3151
37	78,39	0,9884	0,9875	0,9969	2,2209	0,0027	-0,3479

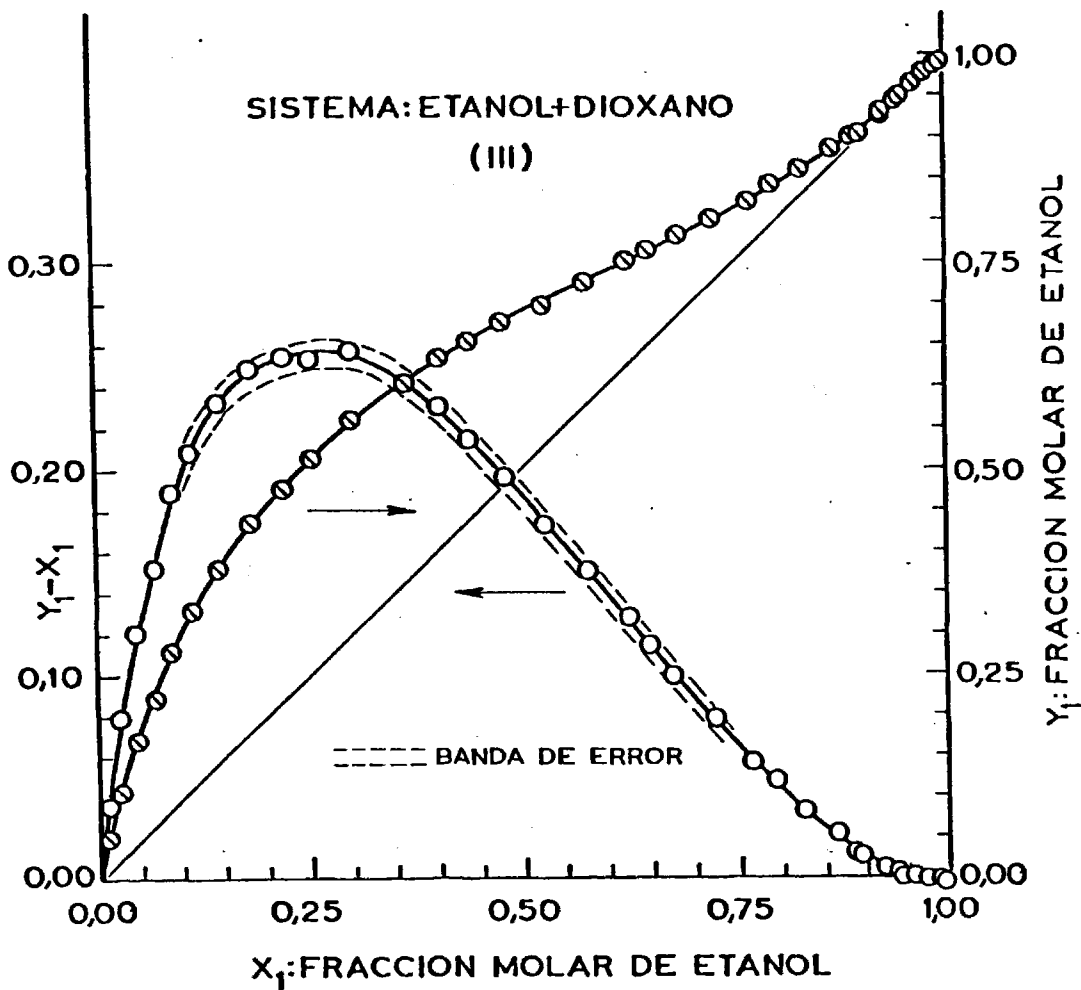


FIGURA 13.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (III) etanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XIII.-Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg. Sistema IV : ISOPROPANOL(1) - DIOXANO(2).

No	t, °C	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>	Q	logγ <sub>1</sub> /γ <sub>2</sub>
1	99,98	0,0188	0,0544	1,6083	0,9998	0,0038	0,2064
2	99,27	0,0317	0,0831	1,4889	1,0037	0,0070	0,1713
3	98,56	0,0434	0,1201	1,6062	0,9961	0,0073	0,2075
4	97,65	0,0609	0,1525	1,4953	1,0047	0,0126	0,1727
5	96,69	0,0806	0,1922	1,4679	1,0073	0,0163	0,1635
6	95,63	0,1043	0,2367	1,4448	1,0093	0,0203	0,1558
7	94,72	0,1240	0,2743	1,4503	1,0092	0,0235	0,1575
8	94,01	0,1401	0,3038	1,4545	1,0082	0,0259	0,1593
9	93,35	0,1523	0,3308	1,4892	1,0035	0,0276	0,1714
10	91,66	0,2124	0,4098	1,3991	1,0043	0,0325	0,1440
11	90,98	0,2369	0,4366	1,3674	1,0109	0,0358	0,1312
12	90,29	0,2595	0,4612	1,3500	1,0183	0,0397	0,1225
13	89,48	0,2957	0,4930	1,3018	1,0337	0,0440	0,1002
14	88,86	0,3252	0,5247	1,2872	1,0316	0,0448	0,0961
15	88,17	0,3556	0,5508	1,2658	1,0437	0,0838	0,0484
16	87,50	0,3984	0,5814	1,2210	1,0645	0,0509	0,0596
17	87,02	0,4276	0,6013	1,1967	1,0822	0,0530	0,0437
18	86,31	0,4807	0,6429	1,1670	1,0931	0,0523	0,0284
19	85,78	0,5209	0,6696	1,1433	1,1152	0,0530	0,0108
20	85,29	0,5601	0,6979	1,1278	1,1283	0,0523	-0,0002
21	84,81	0,6024	0,7251	1,1087	1,1538	0,0517	-0,0173
22	84,36	0,6543	0,7503	1,0735	1,2232	0,0504	-0,0567
23	83,85	0,7060	0,7875	1,0637	1,2445	0,0469	-0,0682
24	83,63	0,7395	0,8063	1,0484	1,2894	0,0439	-0,0899
25	83,36	0,7674	0,8202	1,0377	1,3524	0,0428	-0,1150
26	83,17	0,7957	0,8409	1,0333	1,3708	0,0393	-0,1228
27	83,05	0,8208	0,8616	1,0312	1,3647	0,0352	-0,1217
28	82,93	0,8552	0,8833	1,0190	1,4296	0,0295	-0,1470
29	82,80	0,8826	0,9047	1,0161	1,4459	0,0249	-0,1532
30	82,74	0,9052	0,9182	1,0079	1,5398	0,0209	-0,1841
31	82,69	0,9262	0,9316	1,0011	1,6565	0,0166	-0,2187
32	82,54	0,9558	0,9596	1,0051	1,6414	0,0116	-0,2130
33	82,47	0,9762	0,9784	1,0058	1,6334	0,0075	-0,2106

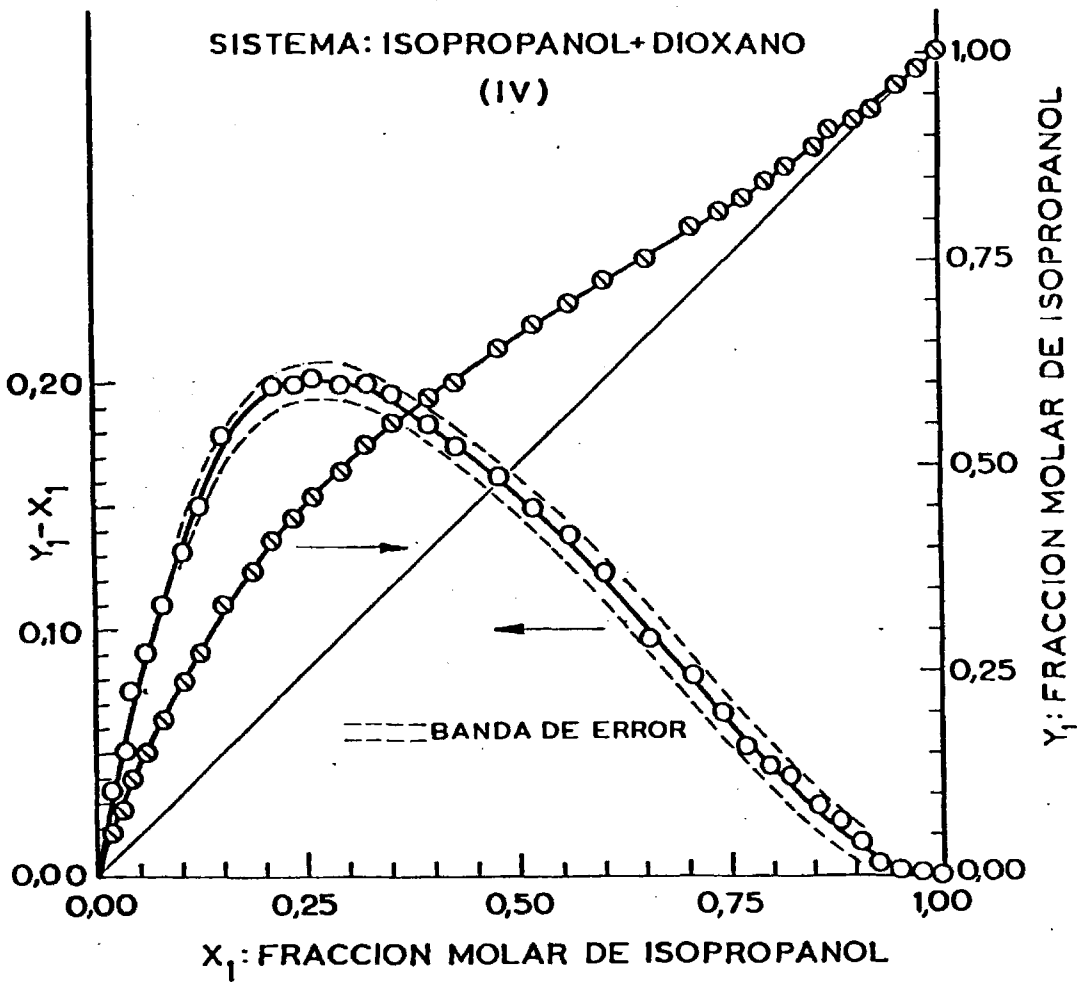


FIGURA 14.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (IV) isopropanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XIV.-Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema V : n-HEPTANO(1) - p-XILENO(2) .

No.	t, °C	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>	Q	logγ <sub>1</sub> /γ <sub>2</sub>
1	136,72	0,0166	0,0568	1,3513	0,9992	0,0018	0,1311
2	135,93	0,0246	0,0877	1,4317	0,9945	0,0015	0,1583
3	135,49	0,0318	0,0988	1,2595	1,0010	0,0036	0,0997
4	134,53	0,0410	0,1382	1,3949	0,9909	0,0021	0,1485
5	132,72	0,0667	0,2026	1,3072	0,9880	0,0029	0,1216
6	131,06	0,0887	0,2468	1,2417	0,9989	0,0079	0,0945
7	129,35	0,1135	0,3047	1,2443	0,9924	0,0078	0,0983
8	127,74	0,1377	0,3456	1,2061	1,0031	0,0124	0,0800
9	126,39	0,1577	0,3803	1,1948	1,0091	0,0155	0,0734
10	125,10	0,1794	0,4197	1,1938	1,0051	0,0156	0,0747
11	123,88	0,2031	0,4555	1,1771	1,0046	0,0160	0,0688
12	122,50	0,2301	0,4914	1,1574	1,0097	0,0178	0,0593
13	121,12	0,2627	0,5288	1,1269	1,0157	0,0186	0,0451
14	118,39	0,3143	0,5938	1,1288	1,0181	0,0219	0,0448
15	117,07	0,3418	0,6265	1,1324	1,0107	0,0215	0,0494
16	116,30	0,3646	0,6441	1,1103	1,0231	0,0229	0,0355
17	114,12	0,4145	0,6893	1,1027	1,0337	0,0260	0,0281
18	113,40	0,4417	0,7068	1,0803	1,0452	0,0255	0,0143
19	111,97	0,4829	0,7359	1,0663	1,0610	0,0268	0,0022
20	110,03	0,5392	0,7766	1,0585	1,0682	0,0265	-0,0040
21	108,26	0,6014	0,8116	1,0379	1,0996	0,0262	-0,0251
22	106,94	0,6455	0,8388	1,0343	1,1021	0,0244	-0,0276
23	106,91	0,6465	0,8407	1,0358	1,0932	0,0236	-0,0234
24	106,06	0,6753	0,8571	1,0337	1,0964	0,0227	-0,0256
25	105,15	0,7085	0,8731	1,0280	1,1160	0,0224	-0,0357
26	104,90	0,7170	0,8776	1,0278	1,1175	0,0222	-0,0363
27	104,70	0,7186	0,8784	1,0319	1,1236	0,0240	-0,0370
28	104,42	0,7349	0,8853	1,0245	1,1350	0,0223	-0,0445
29	103,58	0,7646	0,9003	1,0241	1,1411	0,0214	-0,0470
30	102,75	0,7993	0,9153	1,0183	1,1675	0,0198	-0,0594
31	102,60	0,8176	0,9167	1,0011	1,2695	0,0193	-0,1032
32	101,83	0,8323	0,9277	1,0161	1,2284	0,0207	-0,0824
33	101,17	0,8802	0,9470	0,9984	1,2877	0,0126	-0,1105
34	99,94	0,9374	0,9694	0,9925	1,4808	0,0076	-0,1738

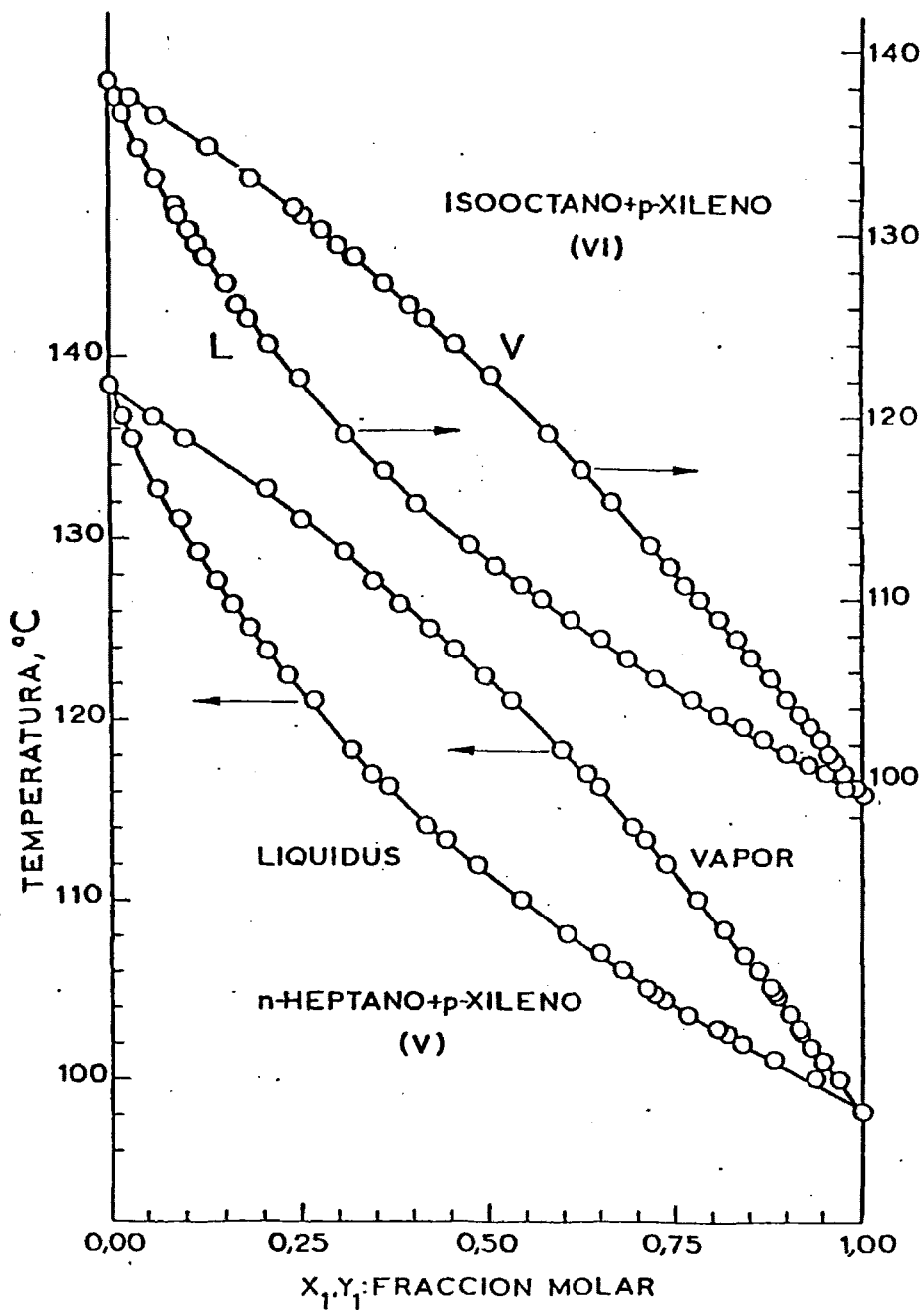


FIGURA 15.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas (V) n-heptano - p-xileno y (VI) isooctano - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Temperatura de ebullición en función de la composición de las fases coexistentes.

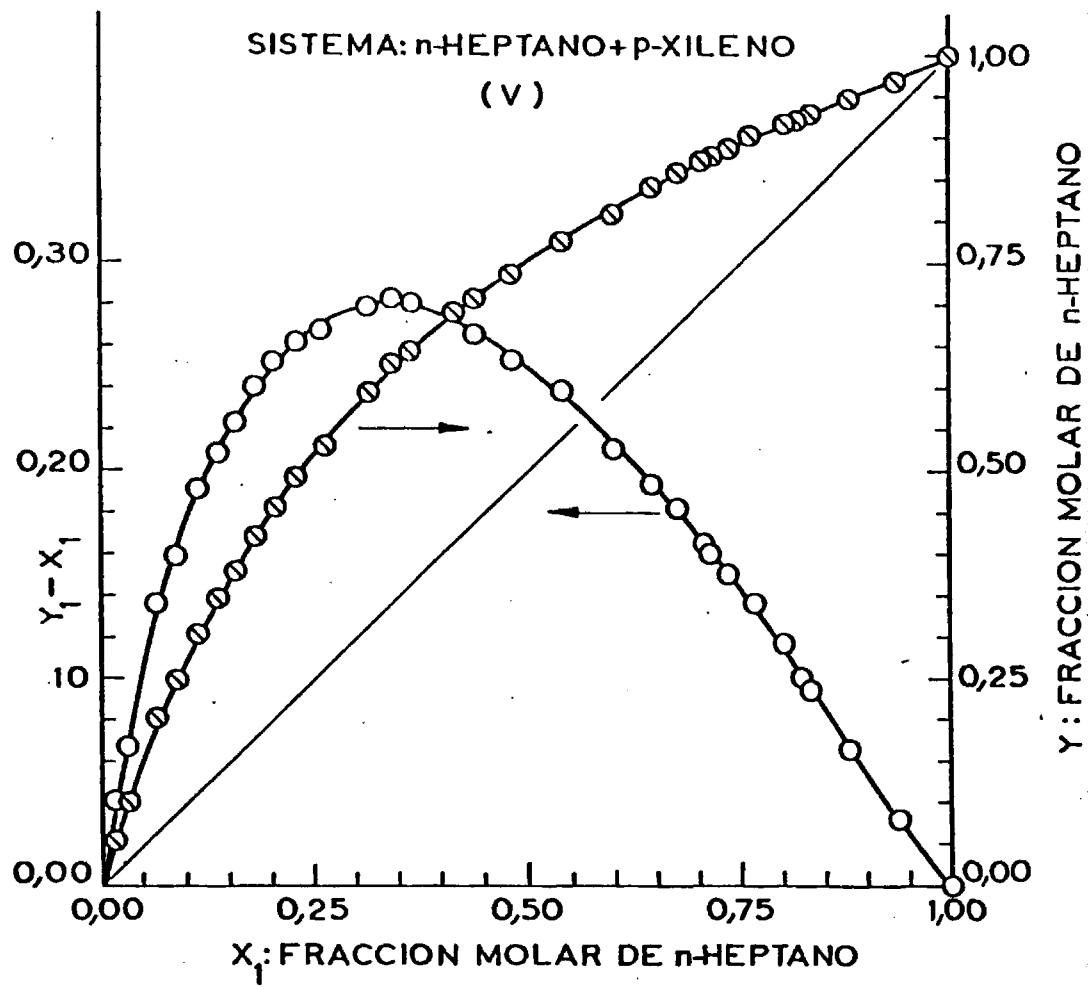


FIGURA 16.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (V) n-heptano - p-xileno a 760±1 mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XV.- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema VI : ISOCTANO(1) - p-XILENO(2) .

No.	t, °C	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Q	log <sub>10</sub> Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub>
1	137,51	0,0079	0,0281	1,4494	1,0001	0,0013	0,1612
2	136,46	0,0185	0,0643	1,4473	0,9999	0,0029	0,1606
3	134,73	0,0397	0,1279	1,3908	0,9962	0,0041	0,1449
4	133,05	0,0617	0,1806	1,3091	1,0011	0,0077	0,1165
5	131,45	0,0849	0,2367	1,2902	0,9976	0,0084	0,1117
6	131,07	0,0899	0,2498	1,2964	0,9959	0,0085	0,1145
7	130,28	0,1029	0,2741	1,2641	0,9985	0,0099	0,1024
8	129,44	0,1137	0,2957	1,2568	1,0030	0,0124	0,0980
9	128,77	0,1221	0,3194	1,2827	0,9964	0,0118	0,1097
10	128,74	0,1226	0,3147	1,2595	1,0047	0,0141	0,0982
11	127,33	0,1516	0,3579	1,1947	1,0116	0,0160	0,0722
12	126,17	0,1624	0,3923	1,2542	1,0011	0,0164	0,0979
13	125,43	0,1781	0,4127	1,2231	1,0063	0,0178	0,0847
14	123,96	0,2084	0,4553	1,1917	1,0095	0,0191	0,0721
15	122,19	0,2439	0,4994	1,1626	1,0208	0,0227	0,0565
16	119,14	0,3053	0,5743	1,1457	1,0306	0,0271	0,0460
17	117,13	0,3586	0,6204	1,1045	1,0551	0,0304	0,0199
18	115,35	0,4001	0,6605	1,0994	1,0629	0,0324	0,0146
19	112,98	0,4703	0,7141	1,0705	1,0877	0,0333	-0,0069
20	111,84	0,5062	0,7367	1,0549	1,1120	0,0345	-0,0229
21	110,83	0,5394	0,7587	1,0451	1,1265	0,0342	-0,0326
22	109,97	0,5670	0,7806	1,0449	1,1184	0,0319	-0,0296
23	108,88	0,6059	0,8048	1,0357	1,1304	0,0302	-0,0380
24	107,78	0,6477	0,8281	1,0248	1,1521	0,0286	-0,0508
25	106,76	0,6824	0,8482	1,0223	1,1649	0,0276	-0,0567
26	105,62	0,7190	0,8740	1,0291	1,1325	0,0241	-0,0416
27	104,53	0,7679	0,8941	1,0136	1,1927	0,0223	-0,0707
28	103,62	0,8025	0,9126	1,0135	1,1906	0,0196	-0,0700
29	102,90	0,8333	0,9268	1,0098	1,2089	0,0173	-0,0781
30	102,32	0,8648	0,9419	1,0040	1,2053	0,0124	-0,0794
31	101,44	0,8941	0,9523	1,0047	1,2996	0,0139	-0,1118
32	100,93	0,9229	0,9648	0,9994	1,3392	0,0095	-0,1271
33	100,40	0,9497	0,9771	0,9974	1,3586	0,0056	-0,1342
34	99,63	0,9772	0,9906	1,0030	1,2616	0,0036	-0,0996

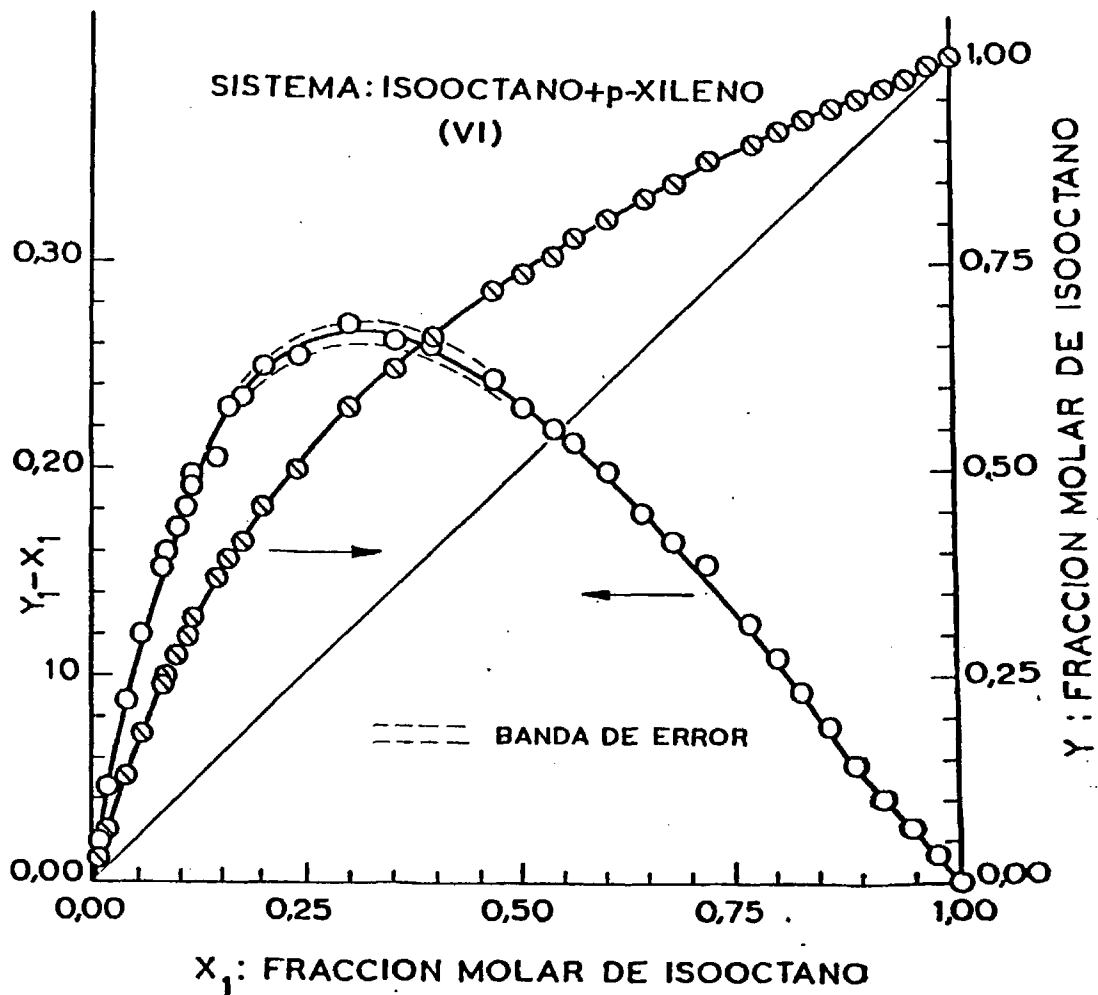


FIGURA 17.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (VI) isooctano - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XVI .- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema VII : ISOPORPANOL(1) - p-XILENO(2) .

No.	t, °C	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	Q	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	134,39	0,0058	0,1032	4,4351	0,9984	0,0031	0,6476
2	131,45	0,0116	0,1648	3,7298	1,0109	0,0113	0,5670
3	130,70	0,0135	0,1945	3,8334	0,9967	0,0065	0,5850
4	128,40	0,0176	0,2496	3,9401	0,9923	0,0072	0,5989
5	124,64	0,0275	0,3226	3,5134	1,0039	0,0166	0,5441
6	120,58	0,0401	0,4031	3,2831	1,0055	0,0230	0,5139
7	118,16	0,0507	0,4522	3,0758	1,0009	0,0251	0,4876
8	114,05	0,0634	0,5175	3,1046	1,0091	0,0349	0,4881
9	112,15	0,0678	0,5505	3,2379	1,0003	0,0347	0,5101
10	109,85	0,0777	0,5864	3,1931	0,9982	0,0385	0,5050
11	107,26	0,0934	0,6267	3,0423	0,9936	0,0426	0,4860
12	104,30	0,1089	0,6611	2,9883	1,0080	0,0548	0,4720
13	102,04	0,1262	0,6914	2,8776	1,0069	0,0605	0,4560
14	100,55	0,1368	0,7063	2,8342	1,0184	0,0687	0,4445
15	96,92	0,1948	0,7595	2,4442	1,0330	0,0870	0,3740
16	94,33	0,2270	0,7783	2,2822	1,0579	0,1002	0,3339
17	92,77	0,2655	0,7927	2,0917	1,0985	0,1150	0,2797
18	92,01	0,2898	0,8025	1,9891	1,1114	0,1191	0,2528
19	91,48	0,3141	0,8129	1,8918	1,1107	0,1182	0,2313
20	90,83	0,3399	0,8205	1,8037	1,1328	0,1228	0,2020
21	89,16	0,4051	0,8384	1,6366	1,2004	0,1339	0,1346
22	88,25	0,4614	0,8457	1,4956	1,3077	0,1434	0,0583
23	87,60	0,5039	0,8532	1,4131	1,3827	0,1455	0,0094
24	87,07	0,5355	0,8627	1,3699	1,4080	0,1422	-0,0119
25	86,63	0,5702	0,8689	1,3160	1,4764	0,1407	-0,0499
26	86,03	0,6269	0,8761	1,2332	1,6428	0,1375	-0,1245
27	85,53	0,6674	0,8828	1,1880	1,7754	0,1328	-0,1745
28	85,15	0,6993	0,8916	1,1602	1,8421	0,1249	-0,2008
29	84,82	0,7347	0,8978	1,1256	1,9926	0,1172	-0,2480
30	84,75	0,7420	0,8996	1,1194	2,0182	0,1150	-0,2560
31	84,46	0,7643	0,9053	1,1053	2,1063	0,1095	-0,2801
32	83,96	0,8190	0,9183	1,0656	2,4111	0,0918	-0,3546
33	83,45	0,8639	0,9322	1,0447	2,7128	0,0754	-0,4144
34	83,05	0,9073	0,9533	1,0324	2,7865	0,0538	-0,4312
35	82,69	0,9545	0,9710	1,0125	3,5753	0,0303	-0,5479
36	82,54	0,9745	0,9839	1,0108	3,5635	0,0186	-0,5472

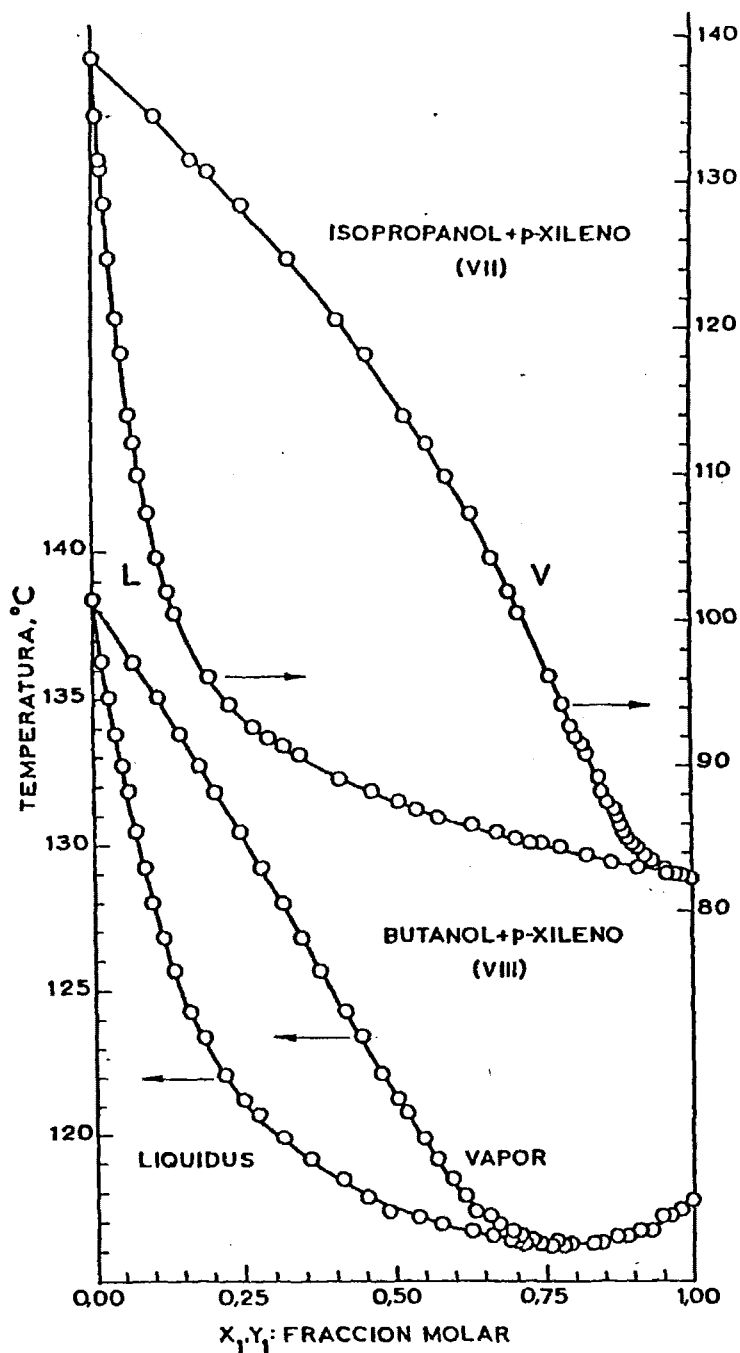


FIGURA 18.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas (VII) isopropanol - p-xileno y (VIII) 1-butanol - p-xileno a 760  $\pm$  1 mmHg. Temperatura de ebullición en función de la composición de las fases coexistentes.

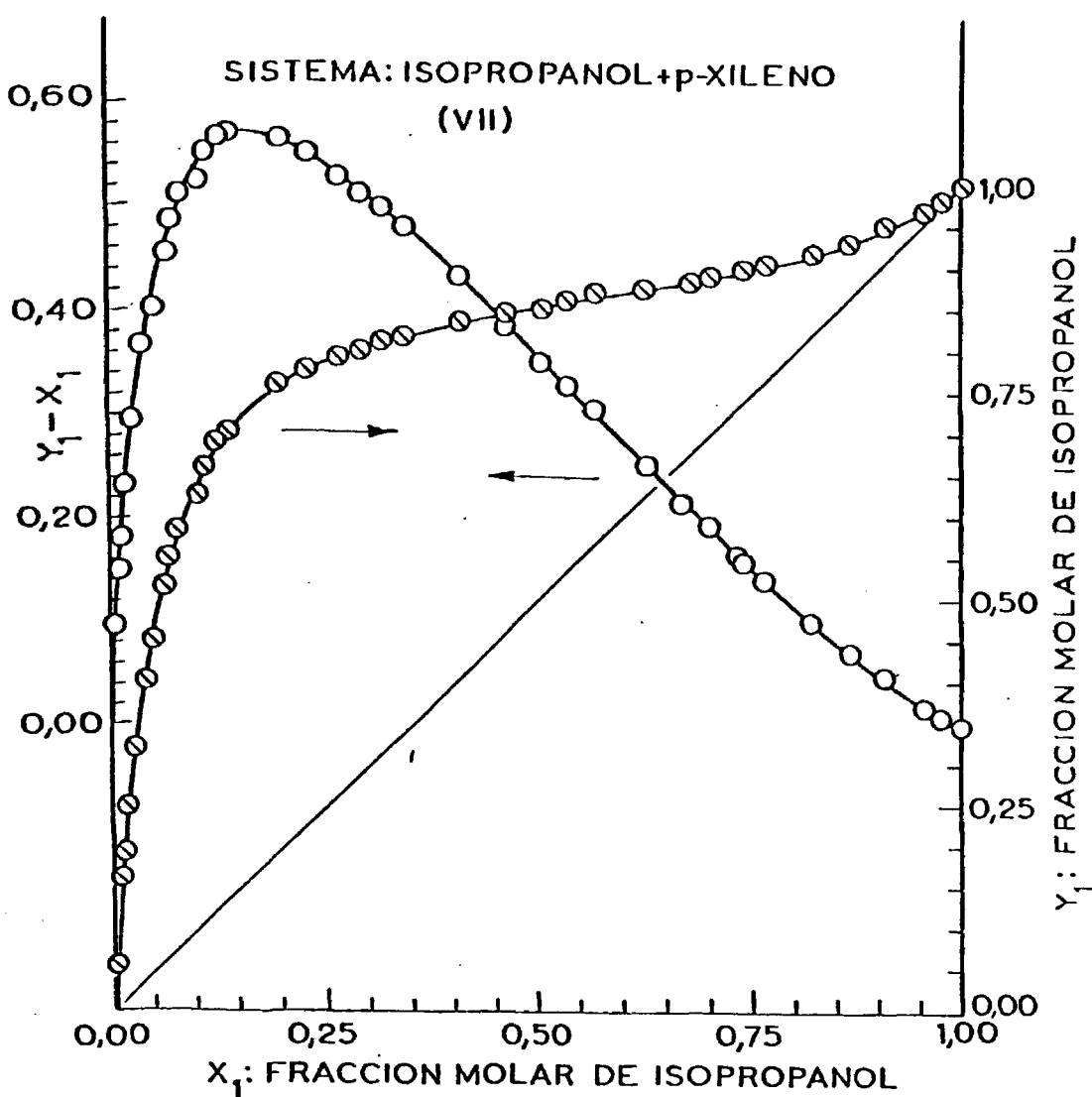


FIGURA 19.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (VII) isopropanol - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XVII.- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema VIII : 1-BUTANOL(1) - p-XILENO(2) .

No.	t, °C	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	γ <sub>1</sub>	γ <sub>2</sub>	Q	logγ <sub>1</sub> /γ <sub>2</sub>
1	136,33	0,0158	0,0691	2,4801	0,9954	0,0042	0,3965
2	135,09	0,0276	0,1089	2,3187	0,9959	0,0083	0,3670
3	133,86	0,0387	0,1487	2,3401	0,9939	0,0117	0,3719
4	132,74	0,0497	0,1793	2,2707	0,9983	0,0170	0,3569
5	131,82	0,0575	0,2058	2,3149	0,9982	0,0202	0,3653
6	130,49	0,0704	0,2449	2,3412	0,9970	0,0248	0,3707
7	129,24	0,0858	0,2798	2,2792	1,0001	0,0308	0,3577
8	127,98	0,0974	0,3130	2,3342	1,0000	0,0358	0,3681
9	126,79	0,1184	0,3417	2,1747	1,0136	0,0451	0,3315
10	125,60	0,1349	0,3729	2,1617	1,0168	0,0514	0,3275
11	124,30	0,1631	0,4149	2,0723	1,0169	0,0577	0,3092
12	123,40	0,1830	0,4395	2,0132	1,0235	0,0638	0,2938
13	122,09	0,2187	0,4736	1,8932	1,0431	0,0749	0,2589
14	121,23	0,2492	0,4997	1,8025	1,0572	0,0819	0,2317
15	120,77	0,2714	0,5168	1,7375	1,0662	0,0854	0,2121
16	119,83	0,3130	0,5423	1,6303	1,1005	0,0950	0,1707
17	119,16	0,3539	0,5653	1,5365	1,1331	0,1011	0,1323
18	118,41	0,4081	0,5922	1,4310	1,1860	0,1074	0,0815
19	117,86	0,4472	0,6115	1,3733	1,2295	0,1112	0,0481
20	117,36	0,4845	0,6297	1,3274	1,2753	0,1140	0,0174
21	117,15	0,5328	0,6506	1,2558	1,3361	0,1115	-0,0269
22	116,90	0,5726	0,6683	1,2104	1,3969	0,1095	-0,0622
23	116,64	0,6231	0,6931	1,1636	1,4772	0,1049	-0,1036
24	116,50	0,6590	0,7089	1,1306	1,5553	0,1005	-0,1385
25	116,35	0,6892	0,7270	1,1142	1,6077	0,0965	-0,1592
26	116,35	0,7008	0,7322	1,1036	1,6383	0,0942	-0,1716
27	116,20	0,7156	0,7387	1,0959	1,6892	0,0932	-0,1879
28	116,15	0,7457	0,7574	1,0801	1,7569	0,0872	-0,2113
29	116,15	0,7564	0,7648	1,0752	1,7783	0,0847	-0,2185
30	116,15	0,7799	0,7799	1,0633	1,8421	0,0792	-0,2386
31	116,15	0,7862	0,7844	1,0609	1,8577	0,0777	-0,2433
32	116,25	0,7912	0,7853	1,0518	1,8887	0,0750	-0,2542
33	116,25	0,8459	0,8283	1,0375	2,0476	0,0615	-0,2952
34	116,50	0,8888	0,8684	1,0264	2,1599	0,0473	-0,3231
35	116,64	0,9309	0,9090	1,0209	2,3049	0,0346	-0,3703
36	117,13	0,9609	0,9452	1,0115	2,5136	0,0204	-0,3953
37	117,39	0,9816	0,9741	1,0115	2,5063	0,0122	-0,3941

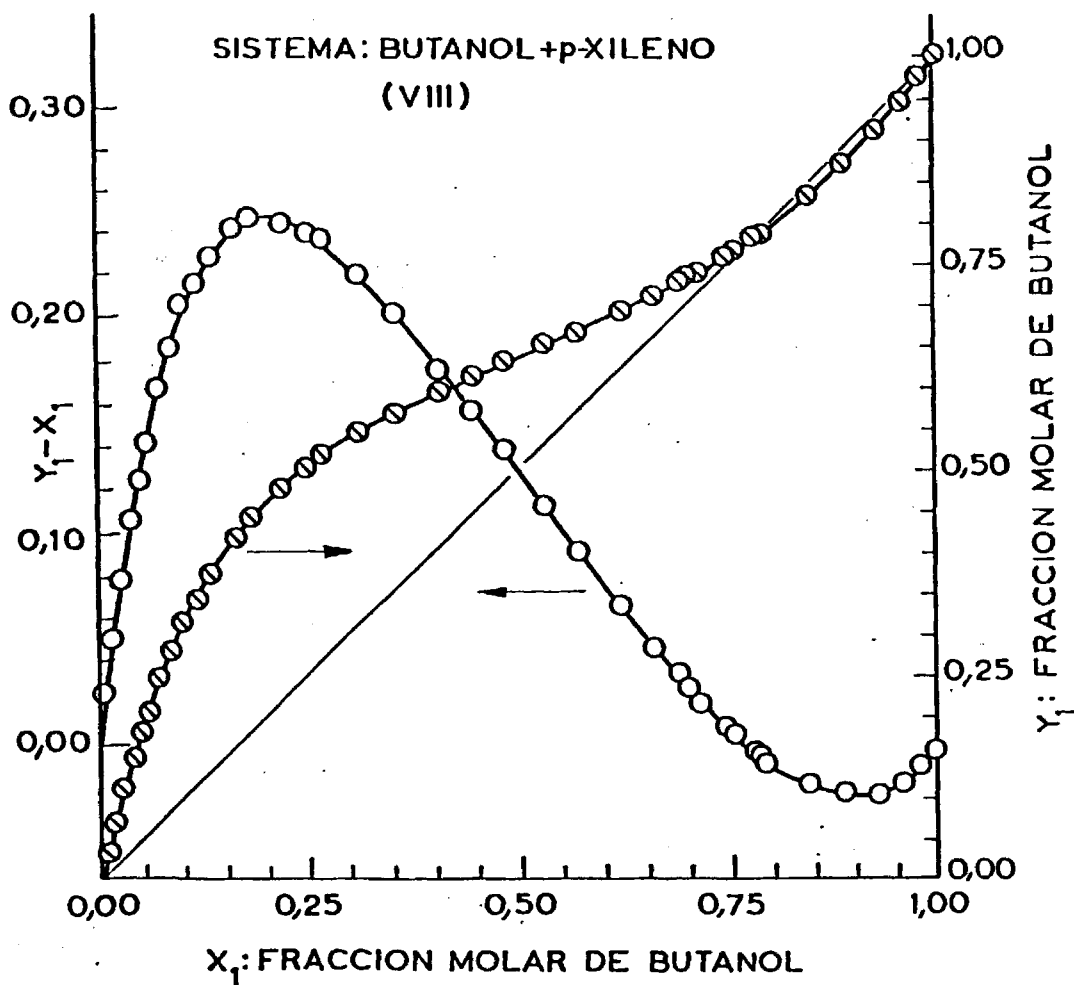


FIGURA 20.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (VIII) 1-butanol - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XVIII-Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a  $760 \pm 1$  mmHg. Sistema IX n-HEPTANO(1) - ETILBENCENO(2).

No.	t, °C	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	Q	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	132,28	0,0480	0,1453	1,3151	0,9925	0,0026	0,1222
2	130,76	0,0695	0,1995	1,2894	0,9900	0,0036	0,1148
3	129,00	0,0943	0,2515	1,2458	0,9967	0,0077	0,0969
4	127,36	0,1160	0,3012	1,2584	0,9965	0,0102	0,1013
5	125,77	0,1441	0,3482	1,2142	1,0025	0,0131	0,0832
6	124,21	0,1700	0,3982	1,2199	0,9963	0,0134	0,0879
7	122,80	0,1912	0,4334	1,2198	1,0011	0,0169	0,0858
8	121,14	0,2252	0,4801	1,1929	1,0046	0,0188	0,0746
9	119,93	0,2486	0,5156	1,1942	0,9988	0,0188	0,0776
10	119,27	0,2617	0,5292	1,1829	1,0067	0,0212	0,0700
11	118,17	0,2914	0,5631	1,1606	1,0045	0,0202	0,0627
12	116,86	0,3202	0,5915	1,1452	1,0168	0,0238	0,0517
13	115,55	0,3520	0,6218	1,1307	1,0259	0,0260	0,0422
14	114,50	0,3790	0,6500	1,1266	1,0217	0,0254	0,0424
15	113,04	0,4229	0,6825	1,0993	1,0413	0,0275	0,0235
16	112,34	0,4438	0,7027	1,0976	1,0330	0,0258	0,0263
17	111,13	0,4760	0,7293	1,0950	1,0353	0,0266	0,0244
18	109,22	0,5397	0,7758	1,0786	1,0342	0,0244	0,0183
19	107,77	0,5935	0,8063	1,0582	1,0577	0,0245	0,0002
20	106,72	0,6326	0,8269	1,0464	1,0802	0,0248	-0,0138
21	105,51	0,6795	0,8499	1,0335	1,1149	0,0249	-0,0329
22	104,59	0,7124	0,8692	1,0330	1,1143	0,0236	-0,0329
23	103,39	0,7654	0,8930	1,0199	1,1606	0,0217	-0,0561
24	102,06	0,8190	0,9214	1,0192	1,1527	0,0179	-0,0535
25	100,86	0,8822	0,9473	1,0049	1,2341	0,0127	-0,0892
26	99,58	0,9437	0,9750	1,0017	1,2699	0,0066	-0,1030
27	98,86	0,9800	0,9901	0,9988	1,4569	0,0028	-0,1639

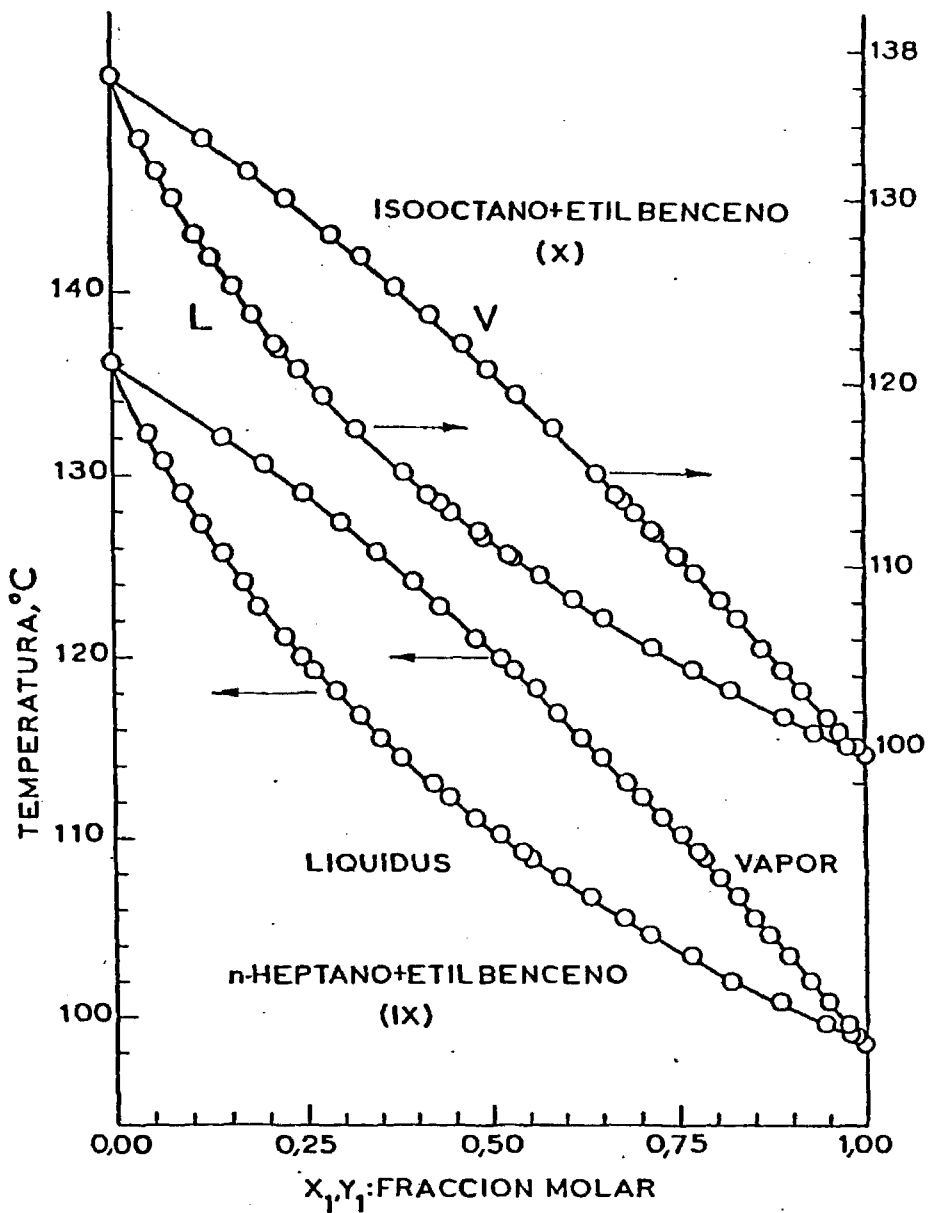


FIGURA 21.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (IX) n-heptano - etilbenceno y (X) isooctano - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Temperatura de ebullición en función de la composición de las fases coexistentes.

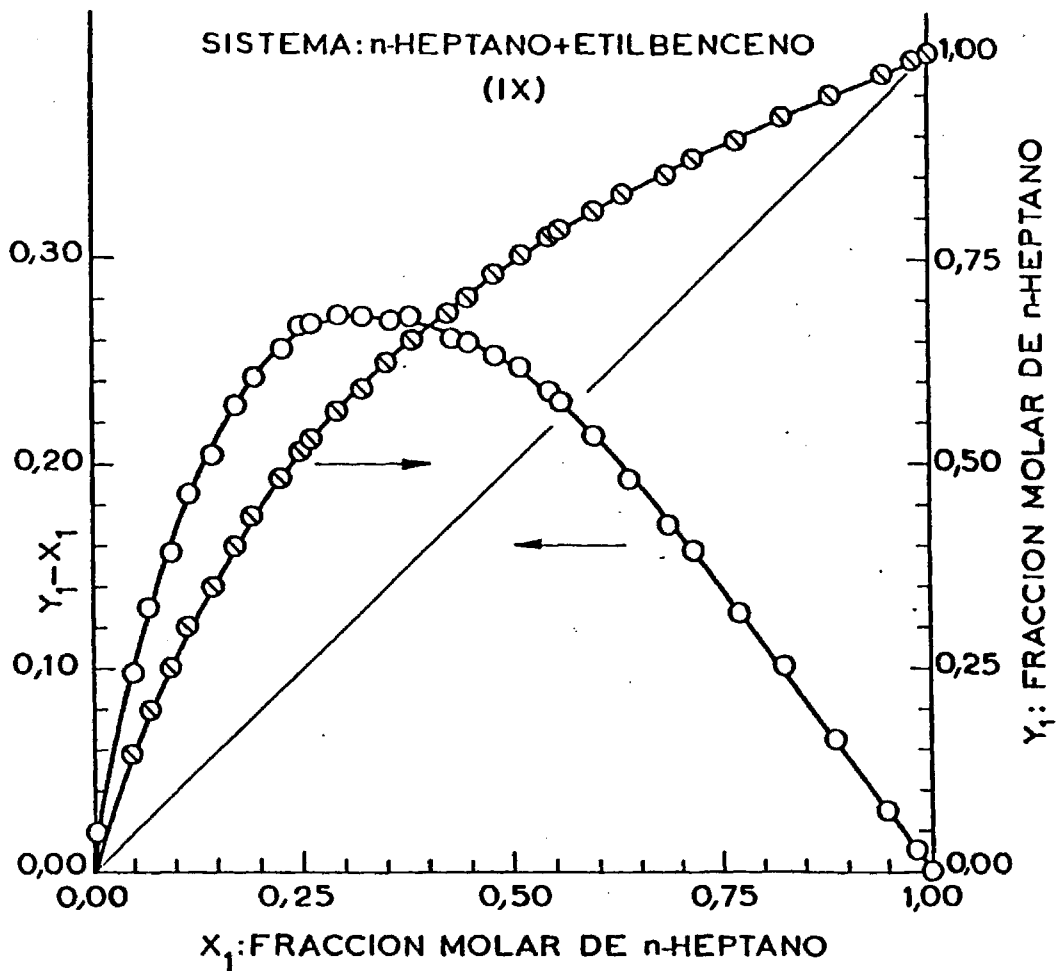


FIGURA 22.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (IX) n-heptano - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XIX .- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema X : ISOCTANO(1) - ETILBENCENO(2) .

No.	t, °C	$x_1$	$y_1$	$Y_1$	$Y_2$	Q	$\log Y_1/Y_2$
1	133,03	0,0386	0,1220	1,4140	0,9899	0,0016	0,1549
2	131,28	0,0605	0,1788	1,3725	0,9921	0,0051	0,1410
3	129,76	0,0828	0,2288	1,3260	0,9937	0,0076	0,1253
4	127,86	0,1081	0,2890	1,3371	0,9914	0,0103	0,1299
5	126,65	0,1314	0,3288	1,2853	0,9931	0,0117	0,1120
6	124,92	0,1587	0,3749	1,2610	1,0012	0,0164	0,1002
7	123,47	0,1856	0,4200	1,2480	0,9989	0,0175	0,0967
8	121,95	0,2142	0,4635	1,2353	0,9991	0,0194	0,0921
9	121,64	0,2192	0,4678	1,2270	1,0062	0,0216	0,0861
10	120,50	0,2443	0,4978	1,2026	1,0131	0,0238	0,0745
11	119,08	0,2765	0,5361	1,1825	1,0178	0,0257	0,0652
12	117,27	0,3200	0,5866	1,1664	1,0165	0,0262	0,0597
13	114,85	0,3831	0,6539	1,1328	1,0357	0,0301	0,0389
14	113,84	0,4126	0,6690	1,1196	1,0416	0,0306	0,0314
15	113,25	0,4436	0,6814	1,0759	1,0771	0,0320	-0,0005
16	112,69	0,4478	0,6933	1,0992	1,0623	0,0329	0,0148
17	111,75	0,4813	0,7158	1,0804	1,0777	0,0330	0,0011
18	111,48	0,4842	0,7196	1,0868	1,0780	0,0343	0,0035
19	110,38	0,5233	0,7475	1,0732	1,0857	0,0331	-0,0051
20	110,24	0,5271	0,7509	1,0740	1,0843	0,0330	-0,0042
21	109,23	0,5648	0,7725	1,0573	1,1096	0,0333	-0,0210
22	107,92	0,6109	0,8047	1,0521	1,1089	0,0310	-0,0228
23	106,82	0,6509	0,8275	1,0440	1,1294	0,0306	-0,0341
24	105,27	0,7142	0,8596	1,0281	1,1782	0,0289	-0,0592
25	104,00	0,7667	0,8863	1,0201	1,2164	0,0265	-0,0764
26	102,90	0,8163	0,9116	1,0140	1,2436	0,0223	-0,0887
27	101,44	0,8869	0,9448	1,0048	1,3215	0,0156	-0,1190
28	100,58	0,9265	0,9646	1,0045	1,3406	0,0112	-0,1254
29	99,77	0,9730	0,9871	1,0000	1,3652	0,0037	-0,1352

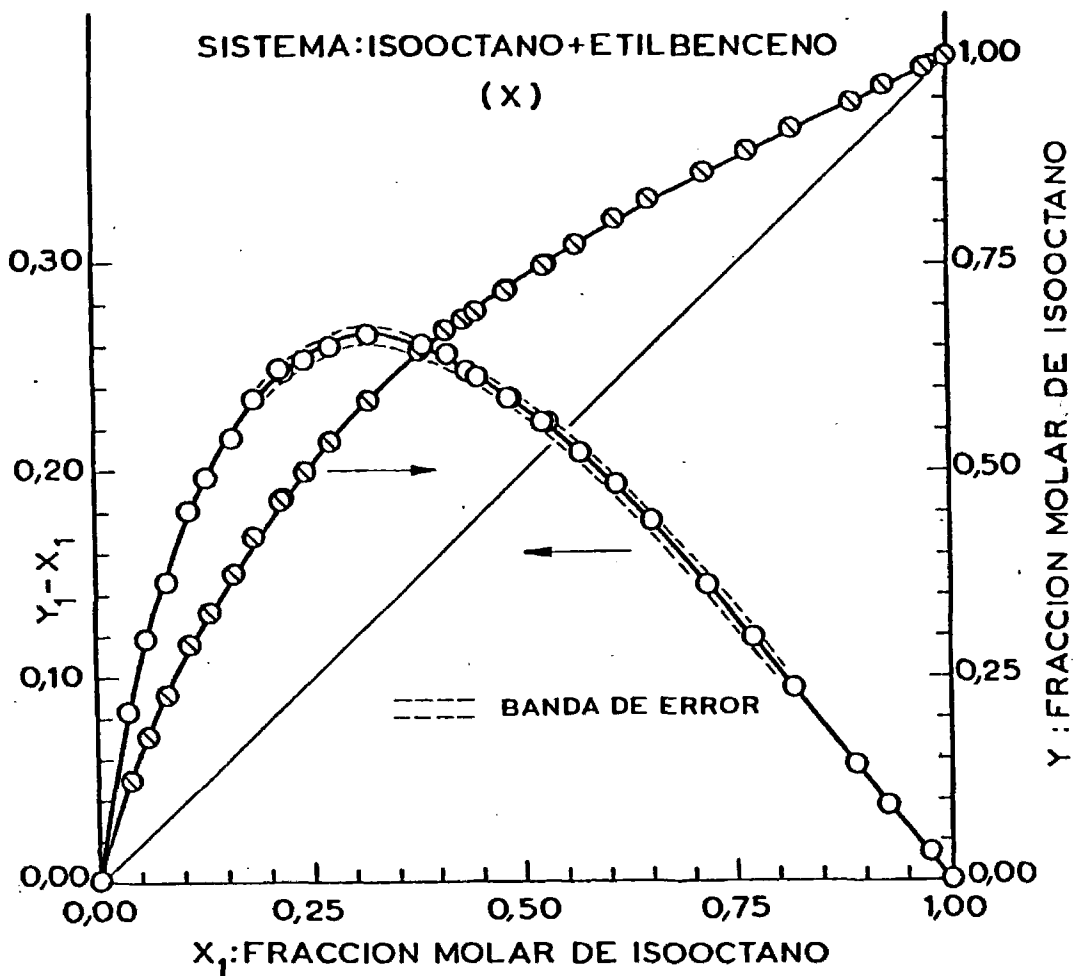


FIGURA 23.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (X) isooctano - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XX .- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema XI : ISOPROPANOL(1) - ETILBENCENO(2) .

No.	t, °C	x <sub>1</sub>	y <sub>1</sub>	Y <sub>1</sub>	Y <sub>2</sub>	Q	log <sub>10</sub> Y <sub>1</sub> /Y <sub>2</sub>
1	123,81	0,0278	0,3123	3,4227	0,9839	0,0080	0,5414
2	120,13	0,0374	0,3897	3,4376	0,9784	0,0109	0,5457
3	116,46	0,0494	0,4599	3,3412	0,9751	0,0155	0,5349
4	113,40	0,0620	0,5110	3,1857	0,9795	0,0227	0,5122
5	110,73	0,0721	0,5497	3,1526	0,9882	0,0312	0,5038
6	107,01	0,0875	0,6068	3,1659	0,9841	0,0375	0,5074
7	105,17	0,1051	0,6394	2,9227	0,9752	0,0392	0,4767
8	100,93	0,1343	0,6982	2,8220	0,9667	0,0478	0,4653
9	99,05	0,1482	0,7152	2,7713	0,9859	0,0603	0,4489
10	97,30	0,1688	0,7342	2,6363	0,9992	0,0708	0,4213
11	96,10	0,1921	0,7513	2,4610	1,0014	0,0756	0,3905
12	93,08	0,2541	0,7858	2,1443	1,0353	0,0954	0,3162
13	91,76	0,2923	0,7970	1,9751	1,0822	0,1107	0,2613
14	91,56	0,2986	0,7997	1,9527	1,0849	0,1116	0,2552
15	90,90	0,3207	0,8067	1,8749	1,1062	0,1173	0,2291
16	90,82	0,3238	0,8084	1,8660	1,1046	0,1169	0,2277
17	89,95	0,3617	0,8163	1,7373	1,1566	0,1271	0,1767
18	89,05	0,4098	0,8269	1,6021	1,2167	0,1342	0,1195
19	87,63	0,4876	0,8451	1,4451	1,3192	0,1396	0,0396
20	87,03	0,5270	0,8495	1,3727	1,4185	0,1443	-0,0143
21	85,98	0,6100	0,8642	1,2523	1,6124	0,1405	-0,1098
22	85,45	0,6547	0,8742	1,2024	1,7200	0,1337	-0,1555
23	85,10	0,6854	0,8791	1,1697	1,8377	0,1298	-0,1962
24	84,52	0,7456	0,8945	1,1171	2,0262	0,1139	-0,2586
25	84,13	0,7874	0,9046	1,0849	2,2245	0,1017	-0,3118
26	83,77	0,8200	0,9150	1,0677	2,3727	0,0909	-0,3468
27	83,60	0,8467	0,9216	1,0479	2,5862	0,0805	-0,3924
28	83,32	0,8742	0,9322	1,0375	2,7546	0,0693	-0,4241
29	82,97	0,9042	0,9444	1,0291	3,0060	0,0571	-0,4655
30	82,81	0,9281	0,9560	1,0209	3,1898	0,0446	-0,4948
31	82,62	0,9531	0,9681	1,0138	3,5719	0,0316	-0,5469
32	82,51	0,9738	0,9819	1,0102	3,6448	0,0190	-0,5573
33	82,41	0,9841	0,9896	1,0115	3,4648	0,0135	-0,5347

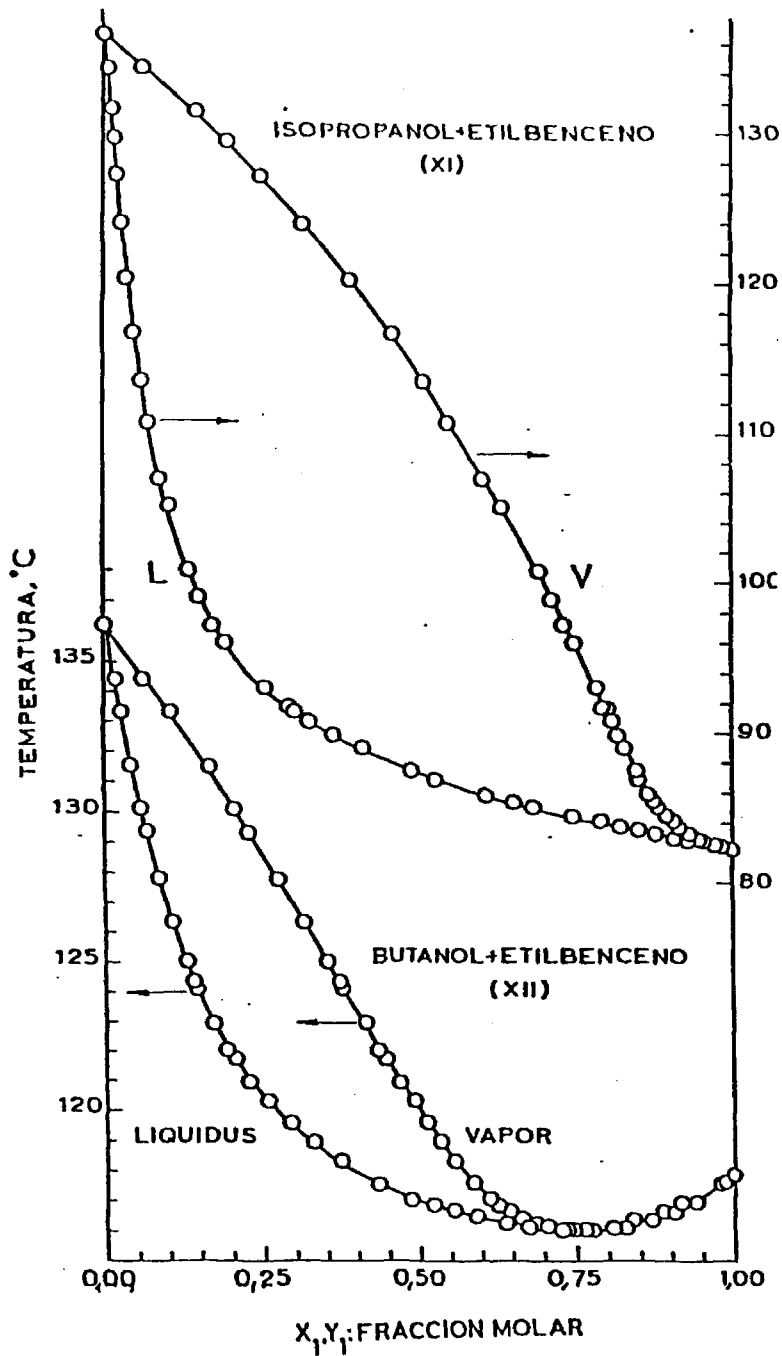


FIGURA 24.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas (XI) isopropanol - etilbenceno y (XII) 1-butanol - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Temperatura de ebullición en función de la composición de las fases coexistentes.

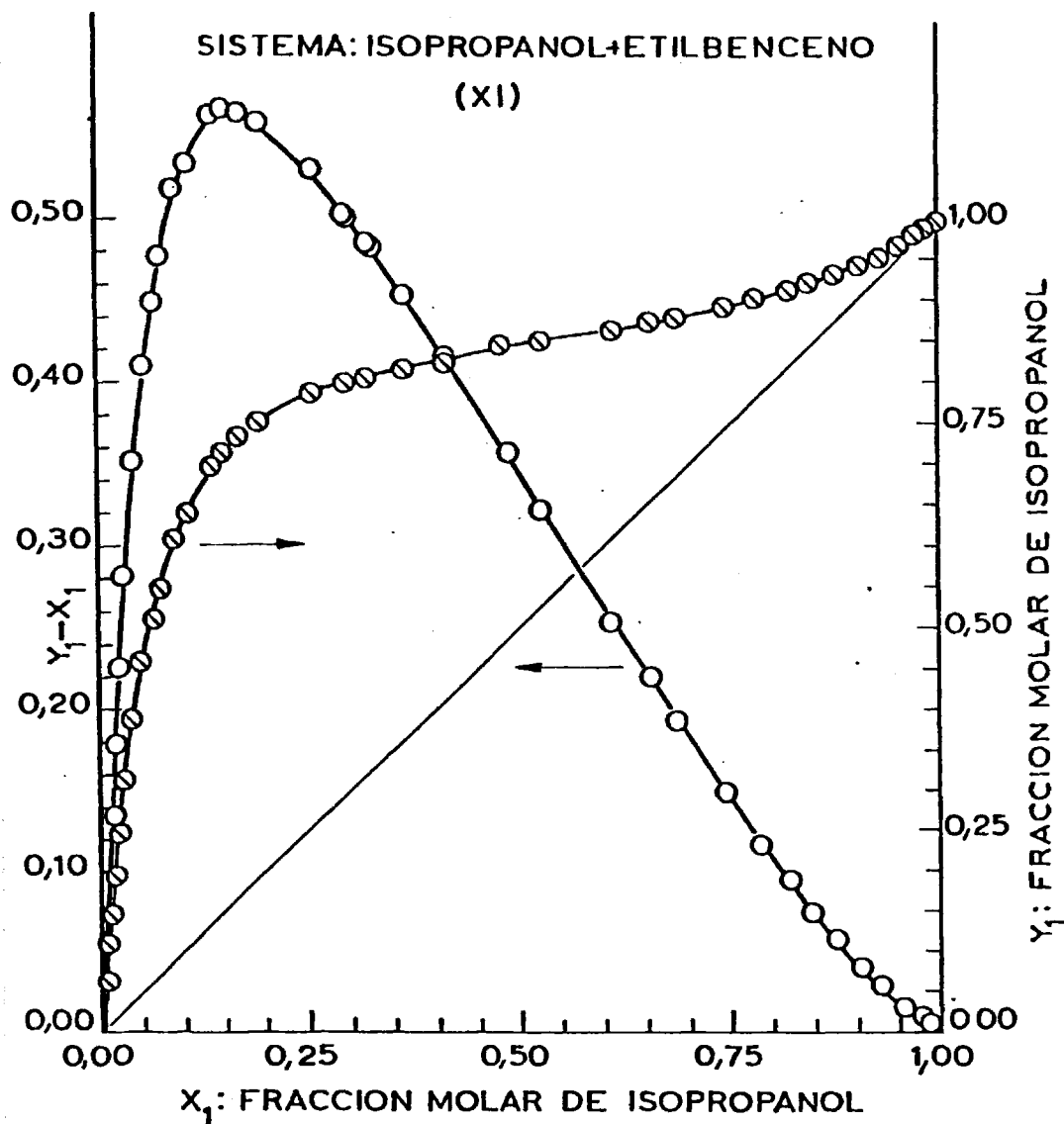


FIGURA 25.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (XI) isopropanol - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

TABLA XXI .- Datos isobáricos de equilibrio líquido-vapor  
a 760±1 mmHg . Sistema XII : 1-BUTANOL(1) - ETILBENCENO(2) .

No.	t, °C	$x_1$	$y_1$	$\gamma_1$	$\gamma_2$	Q	$\log \gamma_1/\gamma_2$
1	134,40	0,0167	0,0690	2,4775	0,9903	0,0024	0,3982
2	133,27	0,0269	0,1056	2,4329	0,9901	0,0062	0,3905
3	131,49	0,0422	0,1641	2,5402	0,9852	0,0109	0,4114
4	130,07	0,0562	0,2034	2,4671	0,9894	0,0177	0,3968
5	129,32	0,0658	0,2265	2,4004	0,9903	0,0211	0,3845
6	127,74	0,0835	0,2721	2,3847	0,9913	0,0280	0,3812
7	126,35	0,1043	0,3100	2,2708	0,9986	0,0366	0,3568
8	124,97	0,1275	0,3496	2,1873	1,0037	0,0447	0,3383
9	124,31	0,1393	0,3703	2,1652	1,0033	0,0480	0,3341
10	124,12	0,1443	0,3760	2,1351	1,0053	0,0495	0,3271
11	122,91	0,1690	0,4088	2,0600	1,0145	0,0582	0,3076
12	122,88	0,1715	0,4145	2,0602	1,0086	0,0569	0,3102
13	122,06	0,1912	0,4295	1,9661	1,0301	0,0666	0,2807
14	121,72	0,2059	0,4462	1,9175	1,0283	0,0679	0,2706
15	120,90	0,2247	0,4643	1,8778	1,0428	0,0756	0,2555
16	120,30	0,2566	0,4894	1,7674	1,0545	0,0806	0,2243
17	119,55	0,2911	0,5120	1,6705	1,0798	0,0885	0,1895
18	118,93	0,3246	0,5311	1,5861	1,1086	0,0953	0,1556
19	118,27	0,3703	0,5564	1,4888	1,1466	0,1014	0,1134
20	117,56	0,4301	0,5859	1,3821	1,2074	0,1071	0,0587
21	117,07	0,4829	0,6129	1,3090	1,2619	0,1087	0,0159
22	116,81	0,5184	0,6270	1,2583	1,3156	0,1091	-0,0193
23	116,63	0,5532	0,6415	1,2137	1,3703	0,1077	-0,0527
24	116,41	0,5926	0,6631	1,1798	1,4216	0,1048	-0,0810
25	116,21	0,6400	0,6858	1,1374	1,5094	0,1002	-0,1229
26	116,08	0,6765	0,7055	1,1118	1,5807	0,0955	-0,1528
27	116,01	0,7260	0,7331	1,0790	1,6952	0,0868	-0,1962
28	115,95	0,7434	0,7434	1,0707	1,7435	0,0840	-0,2118
29	116,01	0,7759	0,7639	1,0519	1,8341	0,0761	-0,2414
30	116,06	0,8242	0,8004	1,0357	1,9744	0,0645	-0,2802
31	116,35	0,8672	0,8366	1,0187	2,1224	0,0504	-0,3188
32	116,61	0,9052	0,8784	1,0156	2,1969	0,0385	-0,3351
33	116,89	0,9377	0,9123	1,0086	2,3924	0,0271	-0,3751
34	117,58	0,9859	0,9791	1,0058	2,4711	0,0080	-0,3904

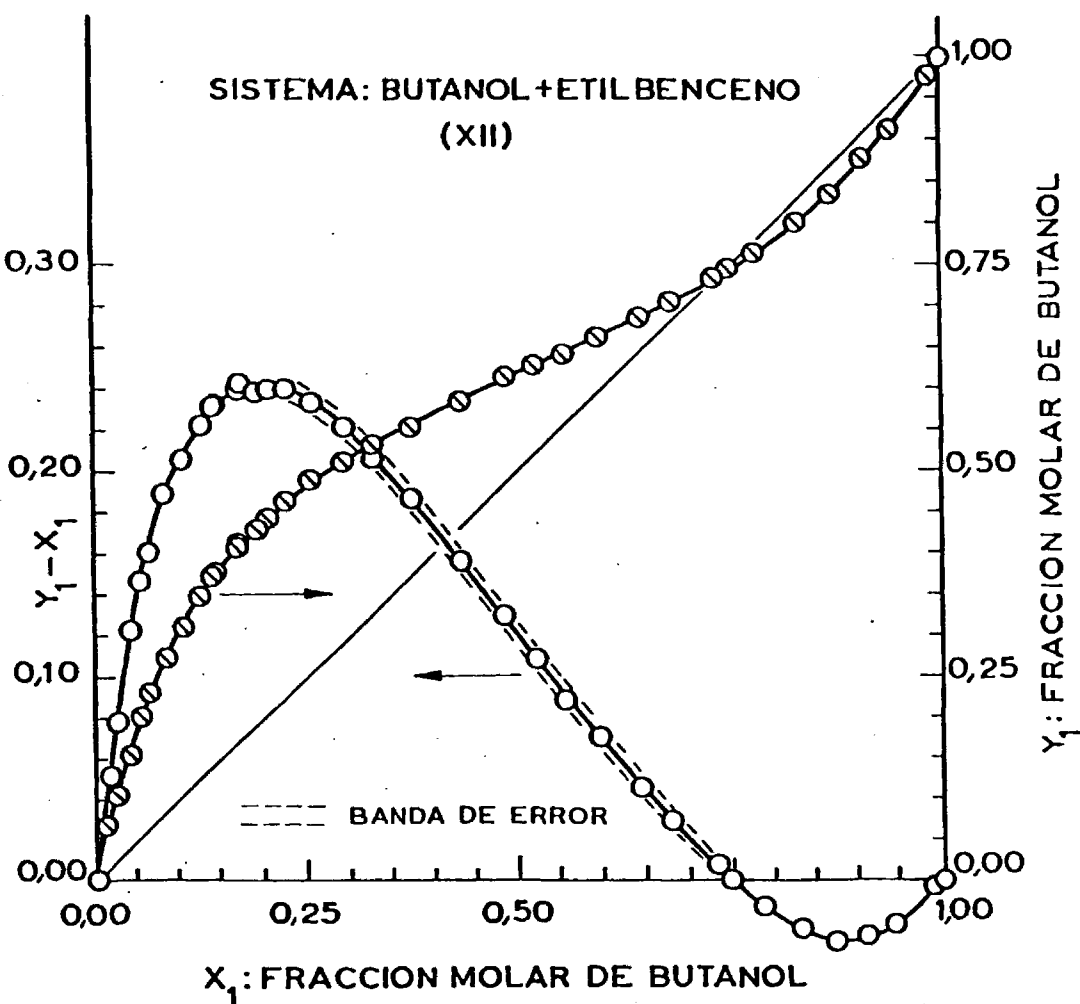


FIGURA 26.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (XII) 1-butanol - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Composición de la fase de vapor en función de la composición de la fase coexistente de líquido, y línea de reparto entre fases en función de la composición de la fase líquida.

V      TRATAMIENTO TERMODINAMICO  
\*\*\*\*\*

El estudio termodinámico de los equilibrios líquido-vapor tiene una importancia fundamental para estudios teóricos de interacción y contribución de grupos.

La idealidad o no idealidad de un sistema va a depender de la diferencia de tamaño de las moléculas de cada componente y la interacción de moléculas de distinta clase entre sí, especialmente a través de grupos funcionales. El estudio termodinámico nos va a indicar la mayor o menor desviación de la idealidad de un sistema y va a permitir poder hacer una predicción, al menos cualitativa, del comportamiento de otros sistemas.

Por otra parte, interesa extender a todo el campo de composición el comportamiento de un sistema a partir de muy pocas determinaciones experimentales.

1. Funciones de exceso

El grado de desviación de la idealidad de un sistema se suele expresar por medio de ciertas funciones de exceso, así llamadas porque indican la diferencia entre el valor que esa función toma en el comportamiento real y el valor que tomaría si el comportamiento fuera ideal. Bien conocido es el uso del coeficiente de actividad en fase líquida  $\gamma_1$ , o su logaritmo  $\log \gamma_1$ , como índice del comportamiento no ideal de las disoluciones; otra función termodinámica muy utilizada es la diferencia de los logaritmos de los coeficientes de actividad entre dos compo

nentes del sistema DL  $\{\equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)\}$ , y, por fin, la energía libre molar en exceso  $g^E$ , o en su forma adimensional en función de logaritmos decimales, Q.

A partir de los datos experimentales de equilibrio: composición de ambas fases  $x_1$ ,  $y_1$ , temperatura de ebullición y presión de trabajo, se pueden calcular las funciones termodinámicas citadas:  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  según la ecuación (7), y de un modo inmediato  $\log\gamma_1$ ,  $\log\gamma_2$  y DL. La función energía libre molar en exceso en su forma adimensional Q, se determina mediante la siguiente expresión para el caso de una mezcla binaria:

$$Q \equiv \frac{g^E}{2,303RT} = x_1 \log\gamma_1 + x_2 \log\gamma_2 \quad (9)$$

que está relacionada con las expresiones (A-66) y (A-66a) y coincide con (A-66b) de los apéndices.

## 2. Correlaciones de ajuste

En termodinámica química es frecuente que se presente la necesidad de interpolación y extrapolación de datos de mezclas líquidas. Una determinación cuantitativa de la no idealidad ha de expresarse por funciones de exceso que dependen de la concentración de los componentes y de la temperatura. Los modelos termodinámicos de las disoluciones tratan de relacionar la energía libre molar en exceso con la composición de la fase líquida, utilizando expresiones en serie de la concentración (ecuaciones de Wohl y de Redlich-Kister), o bien logarítmicas (ecuación de Wilson, ecuación UNIQUAC de Abrams y Prausnitz, etc.), o exponenciales (ecuación NRTL de Renon y Prausnitz). En la práctica es necesario comprobar cuales son las ecuaciones que mejor

ajustan cada sistema particular.

### 2.1 Implicaciones termodinámicas de las ecuaciones de correlación.

Las ecuaciones de correlación son, en definitiva, expresiones que se han propuesto de manera empírica para suplir la falta de la forma integrada de la ecuación de Gibbs-Duhem, en cualquiera de sus formas que aparecen en el apéndice II (A-63), (A-70), (A-71), (A-72) y (A-73). Estas sirven, por tanto, como test termodinámico para definir la validez o condiciones bajo las que son válidas las ecuaciones de correlación que se propongan para el tratamiento termodinámico de las disoluciones.

Generalmente las ecuaciones de correlación se han deducido considerando los distintos factores que producen la desviación de la idealidad de los sistemas, utilizando tratamientos teóricos según diversos enfoques. Es característica común que en estas ecuaciones aparezcan parámetros de interacción molecular:

$a_{ij}$ ,  $a_{ijk}$ , ... parámetros adimensionales de interacción de grupos de moléculas  $ij$ ,  $ijk$ , ..., pertenecientes a la ecuación de Wohl

$\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$  parámetros en J/mol. La relación entre estos dos parámetros indica la diferencia de la energía de interacción entre moléculas del componente  $i$  con moléculas del componente  $j$  y la energía de interacción de moléculas del componente  $i$  entre sí

$u_{ij} - u_{ii}$  parámetros en J/mol. Su significado físico es el mismo que para  $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$ .

Los parámetros  $a_{ij}$ ,  $a_{ijk}$ , ... pertenecen a la ecuación de Wohl;  $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$  a la ecuación de Wilson; y  $u_{ij} - u_{ii}$  a la ecuación de Wilson.

ción UNIQUAC. Existen otros modelos en los que igualmente aparecen parámetros de interacción con un significado físico similar.

Las ecuaciones de correlación, por el hecho de intentar considerar el comportamiento no ideal de los sistemas, suelen expresar la energía libre molar en exceso en función de la composición mediante una ecuación del tipo:

$$\frac{g^E}{RT} = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (10)$$

En esta expresión existen una serie de parámetros que es preciso determinar o ajustar a partir de datos experimentales de las funciones de exceso determinados según se ha explicado en el apartado anterior (apartado 1) de este mismo capítulo.

Es importante que estas ecuaciones de correlación puedan expresar los coeficientes de actividad o sus logaritmos, o también la diferencia de los logaritmos de los coeficientes de actividad entre dos componentes del sistema, en función de la composición de la mezcla líquida. Para ello, veamos como pueden obtenerse unas relaciones entre las diferentes funciones termodinámicas representativas de la no idealidad del sistema.

Según consideraciones matemáticas y termodinámicas se cumple la siguiente ecuación:

$$\left( \frac{\partial (N_g^E/RT)}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} = \ln \gamma_i + \left( n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_i} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_i} + \dots \right) \quad (11)$$

siendo  $N = \sum n_i$

donde  $n_i$  es el número de moles del componente  $i$  en la mezcla.

Hay que tener en cuenta que, a presión y temperatura constantes, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Duhem, se cumple:

$$\left( n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_i} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_i} + \dots = 0 \right)_{T, p} \quad (12)$$

Por ello, derivando la expresión (10) respecto a  $n_i$  según se explicita en la ecuación (11), obtenemos una expresión para el coeficiente de actividad:

$$\ln \gamma_i = f(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad (13)$$

Por otra parte, para un sistema binario y derivando la expresión (9) respecto a  $x_1$ , se obtiene:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_1} = \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} + x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_1} \quad (14)$$

donde a temperatura y presión constantes, de acuerdo con la ecuación de Gibbs-Duhem, se cumple:

$$\left( x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_1} = 0 \right)_{T, p} \quad (15)$$

Por lo que, a partir de la expresión (10) y derivando según se acaba de indicar, conseguimos expresar la función DL en rela-

ción con la composición; para un sistema binario se tiene:

$$DL = f(x_1, x_2) \quad (16)$$

Ante estas interrelaciones entre las diferentes funciones termodinámicas de exceso, hay que resaltar que se puede establecer un test de consistencia a través de diferentes ajustes a los datos experimentales de cada una de estas funciones.

## 2.2 Ecuación de Wohl

Deducida de una forma estadística por Wohl (92, 93), esta ecuación expresa la energía libre en exceso en función de la fracción molar, el volumen molar efectivo  $q_i$ , y la fracción volumétrica efectiva  $z_i$  de los componentes implicados. La expresión, como se indica también en el apéndice III, a temperatura y presión constantes, es de la forma siguiente para un sistema multicomponente:

$$\frac{g^E}{RT(\sum q_i x_i)} = \sum_{ij} z_i z_j a_{ij} + \sum_{ijk} z_i z_j z_k a_{ijk} + \sum_{ijkl} z_i z_j z_k z_l a_{ijkl} + \dots \quad (17)$$

donde

$$z_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (18)$$

$a_{ij}$ ,  $a_{ijk}$ ,  $a_{ijkl}$ , ... son constantes empíricas que miden las interacciones en grupos de moléculas  $ij$ ,  $ijk$ ,  $ijkl$ , ...

En el apéndice III se detallan las consideraciones teóricas de la ecuación de Wohl, llegando, para un sistema binario, y a partir de la ecuación (17) desarrollada hasta el tercer orden, a la siguiente expresión:

$$\frac{g^E}{RT} \frac{1}{q_1 x_1 + q_2 x_2} = 2z_1 z_2 a_{12} + 3z_1^2 z_2 a_{112} + 3z_1 z_2^2 a_{122} \quad (19)$$

llamada también ecuación de "sufijo triple" ya que tiene en cuenta interacciones en grupos de tres moléculas.

Tras consideraciones matemáticas se llega a:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(x_1 + \frac{q_2}{q_1}\right) z_1 z_2 \left(z_1 B \frac{q_1}{q_2} + z_2 A\right) \quad (20)$$

donde:

$$A = q_1 (2a_{12} + 3a_{122}) \quad (21a)$$

$$B = q_2 (2a_{12} + 3a_{112}) \quad (21b)$$

y a través de las ecuaciones (11) y (12) se obtiene:

$$\ln \gamma_1 = z_2^2 A + 2z_1 \left(B \frac{q_1}{q_2} - A\right) \quad (22)$$

$$\ln \gamma_2 = z_1^2 B + 2z_2 \left(A \frac{q_2}{q_1} - B\right) \quad (23)$$

De modo análogo podemos expresar las correspondientes ecuaciones de cuarto orden o "sufijo cuádruple" tal como se ob-

serva en el apéndice III. Si utilizamos la ecuación de tercer orden, las constantes o parámetros a determinar a partir de los datos experimentales son A, B y  $q_2/q_1$ ; sin embargo si la ecuación empleada es la de cuarto orden tendremos un parámetro adicional D que habrá que ajustar también.

Haciendo algunas suposiciones en cuanto al volumen molar efectivo de los componentes de la disolución, las ecuaciones de Wohl de diferente grado, toman formas particulares simplificadas, convirtiéndose en las correspondientes ecuaciones de Scatchard (74), van Laar (86, 87, 7), Margules (43, 7) y simétricas, ecuaciones que ya habían sido deducidas.

Aquí nos limitamos a presentar la de Margules y la de van Laar de tercer orden, para sistemas binarios que son los estudiados en este trabajo.

#### a) Ecuación de Margules

Las simplificaciones que se efectúan en las ecuaciones de Wohl para obtener las de Margules son debidas a la suposición de que el volumen molar efectivo de ambos componentes es igual, es decir  $q_1=q_2$ , con lo que las fracciones volumétricas efectivas  $z_1$  y  $z_2$  se convierten en las fracciones molares  $x_1$  y  $x_2$ , llegando a las siguientes ecuaciones de tercer orden:

$$\frac{g^E}{2,303RT} \equiv Q = x_1 x_2 (B_M x_1 + A_M x_2) \quad (24)$$

$$\log \gamma_1 = x_2^2 A_M + 2x_1 (B_M - A_M) \quad (25)$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 B_M + 2x_2 (A_M - B_M) \quad (26)$$

$$DL = A_M + 2x_1(B_M - 2A_M) + 3x_1^2(A_M - B_M) \quad (27)$$

Hay que señalar que a dilución infinita,  $A_{12} \equiv \log \gamma_1^\infty$  es igual al parámetro  $A_M$ , y que  $A_{21} \equiv \log \gamma_2^\infty$  es igual al parámetro  $B_M$ .

Las ecuaciones de Margules son útiles, sobre todo, cuando los sistemas no son demasiado asimétricos, es decir cuando los coeficientes de actividad a dilución infinita tienen valores muy próximos, o lo que es lo mismo, cuando  $A_M$  y  $B_M$  no difieren mucho.

#### b) Ecuación de van Laar

Las ecuaciones de van Laar se obtienen a partir de las de Wohl haciendo la suposición de que

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{B}{A}$$

con lo que:

$$z_1 = \frac{1}{1 + \frac{B_V x_2}{A_V x_1}} \quad (28)$$

$$z_2 = \frac{1}{1 + \frac{A_V x_1}{B_V x_2}} \quad (29)$$

obteniendo, por tanto, las siguientes ecuaciones:

$$Q = (x_1 + x_2 \frac{B_V}{A_V}) z_1 z_2 A_V = \frac{A_V B_V x_1 x_2}{A_V x_1 + B_V x_2} \quad (30)$$

$$\log \gamma_1 = (1 - z_1)^2 A_V = \frac{A_V}{\left(1 + \frac{A_V x_1}{B_V x_2}\right)^2} \quad (31)$$

$$\log \gamma_2 = z_1^2 B_V = \frac{B_V}{\left(1 + \frac{B_V x_2}{A_V x_1}\right)^2} \quad (32)$$

$$DL = (1 - z_1)^2 A_V - z_1^2 B_V = \frac{A_V B_V x_2^2 - A_V^2 B_V x_1^2}{(A_V x_1 + B_V x_2)^2} \quad (33)$$

Se cumple que  $A_{12} = A_V$  y que  $A_{21} = B_V$ , es decir, los parámetros  $A_V$  y  $B_V$  coinciden con los logaritmos de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

Las ecuaciones de van Laar son apropiadas para sistemas bastante asimétricos, dando mejores resultados que las de Margules. En el límite, cuando  $A_{12} = A_{21}$  las ecuaciones de Margules y de van Laar llegan a identificarse y tendríamos las ecuaciones simétricas.

Estas ecuaciones de van Laar provienen de las de "sufijo triple" de Wohl, es decir, las que consideran interacciones máximas de tripletes. Sin embargo, las aportaciones de dichos tripletes se compensan y las expresiones obtenidas son de segundo orden en lugar de tercero.

### 2.3 Ecuación de Redlich-Kister

La ecuación de Redlich-Kister ha sido obtenida por un desarrollo en serie que toma la siguiente forma:

$$Q = x_1 x_2 \{ B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \} \quad (34)$$

De acuerdo con las expresiones (14) y (15), a presión y temperatura constantes, se llega a:

$$DL = B(x_2 - x_1) + C(6x_1 x_2 - 1) + D(x_2 - x_1)(1 - 8x_1 x_2) + \dots \quad (35)$$

De las ecuaciones (34) y (35) se tiene:

$$\log \gamma_1 = Q + x_2 DL \quad (36)$$

$$\log \gamma_2 = Q - x_1 DL \quad (37)$$

Si las ecuaciones de Redlich-Kister son de cuarto orden, por ser equivalentes a las de Margules, también de cuarto orden, se cumplen las siguientes igualdades:

$$B = \frac{B_M + A_M}{2} - 0,25D_M \quad (38a)$$

$$C = \frac{B_M - A_M}{2} \quad (38b)$$

$$D = 0,25D_M \quad (38c)$$

Los coeficientes de actividad a dilución infinita tienen las siguientes expresiones en función de los parámetros:

$$A_{12} \equiv \log \gamma_1^\infty = B - C + D \quad (39)$$

$$A_{21} \equiv \log \gamma_2^\infty = B + C + D \quad (40)$$

En el caso de que  $A_{12} = A_{21}$  las ecuaciones de Margules, van Laar y Redlich-Kister llegan a ser idénticas tomando las formas de las ecuaciones simétricas.

#### 2.4 Ecuación UNIQUAC

En el apéndice III se indica el fundamento teórico para el desarrollo de la expresión UNIQUAC ("UNiversal QUAsi-Chemical") llevado a cabo por Abrams y Prausnitz (1).

La expresión propuesta para la energía libre molar en exceso consta de una parte combinatoria  $g_c^E$  y una parte residual  $g_r^E$ :

$$g^E = g_c^E + g_r^E \quad (41)$$

donde, para un sistema binario:

$$\frac{g_c^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} (q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2}) \quad (42a)$$

$$\frac{g_r^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (42b)$$

siendo

$$\tau_{12} \equiv \exp\left\{-\frac{u_{12} - u_{22}}{RT}\right\} \quad (43a)$$

$$\tau_{21} \equiv \exp\left\{-\frac{u_{21} - u_{11}}{RT}\right\} \quad (43b)$$

Con  $u_{ij} - u_{jj}$  representando la energía media de interacción entre las moléculas del tipo  $i$  y del tipo  $j$ , menos la energía media de interacción entre las moléculas del tipo  $j$ . Se cumple, además, que  $u_{ij} = u_{ji}$ .

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (44)$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (45)$$

$\phi_i$  es la fracción volumétrica media  
 $\theta_i$  es la fracción superficial media  
 $r_i$  es un parámetro estructural volumétrico  
 $q_i$  es un parámetro estructural de área

Estos dos últimos parámetros estructurales,  $r_i$  y  $q_i$ , son respectivamente el volumen y el área de van der Waals relativos a un segmento estándar, y cuyo cálculo se efectúa según el método dado por Bondi (5 y 6). En el apéndice III se explica con más detalle y se presenta la tabla IA con la contribución a estos parámetros de los distintos grupos funcionales.

Los parámetros ajustables de la ecuación (42) son  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$ . Para sistemas multicomponentes no se precisa de ningún parámetro adicional, utilizándose exclusivamente los parámetros binarios  $\tau_{ij}$  obtenidos a partir de los datos experimentales de los correspondientes sistemas binarios.

A partir de la ecuación (42) y aplicando las expresiones (11) y (12), se obtiene, en condiciones isobáricas e isotérmicas:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left( k_1 - \frac{r_1}{r_2} k_2 \right) - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \\ & + \theta_2 q_1 \left\{ \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right\} \end{aligned} \quad (46)$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left( k_2 - \frac{r_2}{r_1} k_1 \right) - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \\ & + \theta_1 q_2 \left\{ \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right\} \end{aligned} \quad (47)$$

donde

$$k_1 = \frac{z}{2}(r_1 - q_1) - r_1 + 1 \quad (48a)$$

$$k_2 = \frac{z}{2}(r_2 - q_2) - r_2 + 1 \quad (48b)$$

Por otra parte, aplicando las ecuaciones (14) y (15) a la expresión (42) se obtiene en condiciones isobáricas e isotérmicas:

$$\begin{aligned}
 \ln \frac{Y_1}{Y_2} &= \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{\phi_1}{x_1} + \\
 &+ \frac{z}{2} \left\{ q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \left( \frac{\phi_1}{x_1} - \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{\theta_1}{x_1} + \frac{\theta_2}{x_2} \right) (x_1 q_1 + x_2 q_2) \right\} - \\
 &- q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \\
 &+ \frac{q_1 \theta_2 \theta_1 (\tau_{21} - 1)}{x_2 (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})} - \frac{q_2 \theta_2 \theta_1 (\tau_{12} - 1)}{x_1 (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})} \quad (49)
 \end{aligned}$$

Los coeficientes de actividad a dilución infinita se obtienen a partir de las ecuaciones (46) y (47):

Para el componente 1 :

$$\begin{aligned}
 x_1 \ll x_2 \quad x_1 \rightarrow 0 \quad x_2 \rightarrow 1 \\
 \ln \gamma_1^\infty &= \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{z}{2} q_1 \ln \left\{ \frac{q_1 r_2}{q_2 r_1} \right\} + \xi_1 - \frac{r_1}{r_2} \xi_2 - \\
 &- q_1 \ln \tau_{21} + q_1 (1 - \tau_{12}) \quad (50)
 \end{aligned}$$

Para el componente 2 :

$$x_2 \ll x_1 \quad x_2 \rightarrow 0 \quad x_1 \rightarrow 1$$

$$\ln \gamma_2 = \ln \frac{r_2}{r_1} + \frac{z}{2} q_2 \ln \left( \frac{q_2 r_1}{q_1 r_1} \right) + \ell_2 - \frac{r_2}{r_1} \ell_1 - q_2 \ln \tau_{12} + q_2 (1 - \tau_{21}) \quad (51)$$

### 2.5 Ecuación de Wilson

Wilson en 1964 (91, 56) propuso una ecuación que es una generalización semiempírica de la de Flory-Huggins (16, 32).

Sin embargo, la forma de la ecuación de Wilson se puede deducir a partir de la ecuación UNIQUAC mediante algunas simplificaciones. Tomando como punto de partida la ecuación (42) de la energía libre molar en exceso si hacemos

$$q_i = r_i = 1$$

de donde resulta que

$$\theta_i = \phi_i = x_i$$

y sustituimos  $\tau_{21}$  por  $\Lambda_{12}$  y  $\tau_{12}$  por  $\Lambda_{21}$ , obtenemos:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2) \quad (52)$$

que es la ecuación que había obtenido Wilson en 1964 por otros caminos y mediante razonamientos teóricos. El significado de los parámetros ajustables  $\Lambda_{12}$  y  $\Lambda_{21}$  viene expresado por:

$$\Lambda_{12} \equiv \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{11}}{RT}\right) \quad (53)$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp\left(-\frac{\lambda_{12} - \lambda_{22}}{RT}\right) \quad (54)$$

donde  $v_1^L$  y  $v_2^L$  son los volúmenes molares del líquido puro del componente 1 y del componente 2 respectivamente a la temperatura T.  $\lambda_{12}$  y  $\lambda_{11}$  representan las energías de interacción entre moléculas de componentes 1 - 2 y 1 - 1 respectivamente.

Los logaritmos de los coeficientes de actividad se obtienen también de las correspondientes ecuaciones UNIQUAC con la misma simplificación reseñada:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left\{ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right\} \quad (55)$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left\{ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right\} \quad (56)$$

$$\begin{aligned} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} &= -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + \\ &+ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \end{aligned} \quad (57)$$

La ecuación de Wilson se puede extender a sistemas multi-componentes donde solamente se utilizan parámetros binarios  $\Lambda_{ij}$ , obtenidos a partir de los datos experimentales de los sistemas binarios correspondientes.

La ecuación de Wilson de dos parámetros no es aplicable a sistemas de miscibilidad parcial, por ello el mismo Wilson

propuso posteriormente la inclusión de un tercer parámetro. Si en la ecuación (42) del modelo UNIQUAC se hace

$$q_i = r_i = c$$

de donde resulta que

$$\theta_i = \phi_i = x_i$$

obtenemos la ecuación de Wilson de tres parámetros para un sistema binario:

$$\frac{g^E}{RT} = -c\{x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2)\} \quad (58)$$

Esta ecuación es capaz de describir sistemas con miscibilidad parcial.

A dilución infinita, en la ecuación de Wilson de dos parámetros, tenemos:

$$\ln \gamma_1^\infty = -\ln \Lambda_{12} + 1 - \Lambda_{21}$$

$$\ln \gamma_2^\infty = -\ln \Lambda_{21} + 1 - \Lambda_{21}$$

## 2.6 Contribución de grupos. Ecuación UNIFAC

No es exactamente una ecuación de correlación, sino un método para predecir coeficientes de actividad de mezclas líquidas de no electrolitos, basado en la contribución de grupos. El modelo UNIFAC ("UNIQuac Functional-group Activity Coefficients"), propuesto por Fredenslund, Russel y Prausnitz (17), y posteriormente afianzado por estudios más profundos (62), tiene dos parámetros ajustables por cada par de grupos funcionales. Los auto-

res han estudiado varios sistemas y han podido atribuir el valor correspondiente a los parámetros ajustables para cada par de grupos funcionales.

La ecuación UNIFAC está basada en la UNIQUAC y al igual que en ésta, se observan dos contribuciones en la expresión del coeficiente de actividad: una combinatoria debida a las diferencias de tamaño de las moléculas, y otra residual debida a las interacciones energéticas. Tenemos entonces:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (59)$$

siendo

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j \quad (59a)$$

expresión válida tanto para UNIQUAC como para UNIFAC; la parte residual específica de UNIFAC es:

$$\ln \gamma_i^R = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (59b)$$

donde  $\Gamma_k$  es el coeficiente de actividad residual del grupo k en la mezcla

$\Gamma_k^i$  es el coeficiente de actividad residual del grupo k en un líquido donde sólo existen moléculas del tipo i

$v_k^i$  es el número de grupos k que hay en la molécula i

El coeficiente de actividad residual del grupo k,  $\Gamma_k$ , se expresa mediante una ecuación similar a la contribución residual de la ecuación UNIQUAC:

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left\{ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_n \theta_n \Psi_{nm}} \right\} \quad (60)$$

Esta misma expresión es válida para determinar  $\Gamma_k^i$ .  $\theta_m$  es la fracción de área del grupo  $m$ , y su cálculo se efectúa mediante la siguiente expresión:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (61)$$

donde  $X_m$  es la fracción molar del grupo  $m$  en la mezcla, y  $Q_m$  es el parámetro estructural de área del grupo  $m$  y su valor se toma de la tabla IA del apéndice III, según se ha indicado anteriormente

$\Psi_{mn}$  es el parámetro de interacción entre los grupos  $m$  y  $n$ , y viene dado por:

$$\Psi_{mn} = \exp\left\{-\frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT}\right\} = \exp\left\{-\frac{a_{mn}}{RT}\right\} \quad (62)$$

donde  $U_{mn}$  expresa la energía de interacción entre los grupos  $m$  y  $n$ .

Los parámetros  $a_{mn}$  (dos parámetros por cada par de grupos) fueron determinados por los autores del modelo UNIFAC mediante el estudio de varios sistemas binarios; sus valores se presentan en la tabla IIA del apéndice III. Hay que observar que, según se desprende de la ecuación (62),  $a_{mn} \neq a_{nm}$  y que estos parámetros están expresados en kelvin.

### 3. Análisis termodinámico de las ecuaciones de ajuste

Ya se ha indicado que las ecuaciones de correlación suplen la falta de formas integradas de la ecuación de Gibbs-Duhem. De ello se deduce que deben cumplir las condiciones exigidas por ésta.

#### 3.1 Exigencias de la ecuación de Gibbs-Duhem

Una de las maneras de expresar la ecuación de Gibbs-Duhem es la deducida por van Ness (88, 89), sin restricciones de presión, temperatura ni composición:

$$\frac{\Delta v^M}{RT} dp - \frac{\Delta h^M}{RT^2} dT = \sum_i x_i d \ln \gamma_i \quad (63)$$

donde  $\Delta v^M$  es el volumen de mezcla

$\Delta h^M$  es el calor de mezcla

Otra forma de expresar la ecuación de Gibbs-Duhem consiste en generalizar a un sistema multicomponente la ecuación deducida por Ibl y Dodge (33):

$$\frac{\Delta v^M}{RT} \frac{\partial p}{\partial x_j} - \frac{\Delta h^M}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x_j} = \sum_i x_j \frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial x_j} \quad (64)$$

También se puede expresar en forma de integrales entre dos límites arbitrarios 1 y 2; la deducción de esta forma está desarrollada en el apéndice II y su expresión es:

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_2 - \left(\frac{g^E}{RT}\right)_1 = \int_1^2 \frac{\Delta v^M}{RT} dp - \int_1^2 \frac{\Delta h^M}{RT^2} dT + \int_1^2 \sum_i \ln \gamma_i dx_i \quad (65)$$

La discusión de las ecuaciones de ajuste en relación con estas formas de la ecuación de Gibbs-Duhem, la vamos a referir, por simplicidad, a un sistema binario sin que esto vaya en detrimento de la validez totalmente general del tratamiento termodinámico.

Las ecuaciones (64) y (65) referidas a un sistema binario se convierten en:

$$\frac{\Delta v^M}{RT} \frac{\partial p}{\partial x_1} - \frac{\Delta h^M}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x_1} = x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} \quad (64a)$$

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_2 - \left(\frac{g^E}{RT}\right)_1 = \int_1^2 \frac{\Delta v^M}{RT} dp - \int_1^2 \frac{\Delta h^M}{RT^2} dT + \int_1^2 (\ln \gamma_1 - \ln \gamma_2) dx_1 \quad (65a)$$

Si esta última integración se hace entre los límites de la fracción molar  $x_1=0$  y  $x_1=1$ , el primer miembro se anula por ser nulos los dos sumandos, y queda:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta v^M}{RT} \frac{\partial p}{\partial x_1} dx_1 + \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta h^M}{RT^2} \frac{\partial T}{\partial x_1} dx_1 \quad (66)$$

Si analizamos todas las ecuaciones que representan la función  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ , o lo que es equivalente  $\log(\gamma_1/\gamma_2)$ , según los distintos modelos de disolución reseñados en el apartado anterior, y desarrollados más ampliamente en el apéndice III, podremos comprobar la validez de estas expresiones. Efectivamente,

tomando las expresiones (27), (33), (35), (49) y (57) e integrando entre los límites  $x_1=0$  y  $x_1=1$  se obtiene que para todas ellas, así como para las correspondientes a otros modelos no citados - en el apartado 2 de este capítulo, pero reseñados en el apéndice III, la integral del primer miembro de la ecuación (66) se anula, es decir:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{Y_1}{Y_2} dx_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \log \frac{Y_1}{Y_2} dx_1 = 0 \quad (67)$$

Del mismo modo, si se examinan las expresiones que relacionan los logaritmos de los coeficientes de actividad con la composición y se derivan respecto a la composición en fracción molar  $x_1$  del componente 1, aplicando la ecuación (64a), se obtiene para todos los casos (Margules, van Laar, Redlich-Kister, Wilson, Heil, NRTL, UNIQUAC, ...) que el segundo miembro es nulo, es decir:

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = 0 \quad (15a)$$

La condición necesaria y suficiente para que se cumplan las expresiones (12) y (15) es que el sistema sea a presión y temperatura constantes, según se deduce de las ecuaciones (64a) y (66). A presión constante se cumple: el término de las ecuaciones (64a) y (66) correspondiente al volumen de mezcla se hace nulo:

$$\frac{\Delta v^M}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T = 0 \quad (68)$$

y a temperatura constante, en las mismas ecuaciones, se anula - el término correspondiente al calor de mezcla:

$$\frac{\Delta h^M}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p = 0 \quad (69)$$

Si un sistema se encuentra en las condiciones de presión y temperatura constantes se cumplen las condiciones de las ecuaciones (67) y (15), pero si el sistema no está a presión constante o temperatura constante, las citadas ecuaciones no se han de cumplir. Por tanto en condiciones de temperatura constante, tenemos:

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = \frac{\Delta v^M}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T \quad (70a)$$

o bien

$$x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_1} = \frac{\Delta v^M}{2,303RT} \left( \frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T \quad (70b)$$

y, por otra parte:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta v^M}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T dx_1 \quad (71a)$$

o bien

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta v^M}{2,303RT} \left( \frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T dx_1 \quad (71b)$$

Si las condiciones del sistema son de presión constante, se tiene:

$$x_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_1} = - \frac{\Delta h^M}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p \quad (72a)$$

o bien

$$x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_1} = - \frac{\Delta h^M}{2,303RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p \quad (72b)$$

y por otra parte

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta h^M}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p dx_1 \quad (73a)$$

o bien

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta h^M}{2,303RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p dx_1 \quad (73b)$$

### 3.2 Aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem a las ecuaciones de correlación

Como se ha indicado anteriormente, las ecuaciones de correlación cumplen las condiciones de las ecuaciones (67) y (15), por lo tanto, sólo son aplicables a sistemas a presión y temperatura constantes.

Generalmente las determinaciones de equilibrios líquido-vapor se realizan a presión o temperatura constante. En tales con

diciones no son aplicables las ecuaciones de correlación descritas, si se desea efectuar un estudio termodinámico riguroso.

En el caso concreto de equilibrios líquido-vapor determinados con fines industriales, suelen ser a presión constante y sobre todo a presión atmosférica de 760 mmHg, ya que es el modo más usual de operar en la industria.

Las ecuaciones de correlación descritas no son aplicables a sistemas en que la temperatura o la presión varíe, ya que no cumplen la ecuación de Gibbs-Duhem para estas condiciones. La forma de la ecuación de la energía libre molar en exceso tiene validez bien sean condiciones isobáricas, isotérmicas o isobáricas e isotérmicas; hay que señalar solamente que el valor que tomen los parámetros ajustables van a depender de las condiciones de operación. Por lo tanto, podemos partir de las ecuaciones propuestas para la función  $g^E$  y de ellas derivar las demás funciones de exceso.

Teniendo en cuenta la ecuación(14), podemos escribir:

$$\log \frac{y_1}{y_2} = \frac{\partial Q}{\partial x_1} - x_1 \frac{\partial \log \gamma_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log \gamma_2}{\partial x_1} = \frac{\partial Q}{\partial x_1} - Z$$

(74)

donde, en condiciones isotérmicas, según la ecuación (70b):

$$Z_T = \frac{\Delta v^M}{RT} \left( \frac{\partial p}{\partial x_1} \right)_T$$

(75)

y en condiciones isobáricas según la ecuación (72b):

$$Z_p = - \frac{\Delta h^M}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_p$$

(76)

A partir de la ecuación de la función Q y de la ecuación (74), se obtienen las expresiones para las funciones  $\log \gamma_1$  y  $-\log \gamma_2$ , tal como se ha expresado en las ecuaciones (36) y (37):

$$\log \gamma_1 = Q + x_2 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (36)$$

$$\log \gamma_2 = Q - x_1 \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \quad (37)$$

o lo que es lo mismo:

$$\log \gamma_1 = Q + x_2 \frac{\partial Q}{\partial x_1} - x_2 Z \quad (77)$$

$$\log \gamma_2 = Q - x_1 \frac{\partial Q}{\partial x_1} + x_1 Z \quad (78)$$

### 3.3 Modificaciones que proponemos a las ecuaciones de correlación

Las ecuaciones de correlación que se han descrito en el apartado 2 de este capítulo y las que se ofrecen en el apéndice III no tienen en cuenta el término Z de la ecuación (74), y por ello, manteniendo la forma de la ecuación de la función Q, se proponen las siguientes expresiones modificadas para la función DL  $\{\equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)\}$  :

Margules:

$$DL = A_M + 2x_1(B_M - 2A_M) + 3x_1^2(A_M - B_M) - Z \quad (79)$$

Van Laar:

$$DL = \frac{A_V B_V^2 x_2^2 - A_V^2 B_V x_1^2}{(A_V x_1 + B_V x_2)^2} - Z \quad (80)$$

Redlich-Kister:

$$DL = B(x_2 - x_1) + C(6x_1 x_2 - 1) + D(x_2 - x_1)(1 - 8x_1 x_2) - Z \quad (81)$$

UNIQUAC:

$$DL' = 2,303DL = \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{\phi_1}{x_1} +$$

$$+ \frac{z}{2} \left\{ q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \left( \frac{\phi_1}{x_1} - \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{\theta_1}{x_1} + \frac{\theta_2}{x_2} \right) (x_1 q_1 + x_2 q_2) \right\} -$$

$$- q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) +$$

$$+ \frac{q_1 \theta_2 \theta_1 (\tau_{21} - 1)}{x_2 (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})} - \frac{q_2 \theta_2 \theta_1 (\tau_{12} - 1)}{x_1 (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})} - \frac{Z}{2,303} \quad (82)$$

Wilson:

$$DL' = 2,303DL = - \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) +$$

$$+ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} - \frac{Z}{2,303} \quad (83)$$

Al término  $Z$  se le ha dado la forma de la expresión:

$$\text{Mezclas zeotrópicas} \quad Z = x_1 x_2 \{U + V(x_1 - x_2)\} \quad (84a)$$

$$\text{Mezclas azeotrópicas} \quad Z = x_1 x_2 (x_1 - x_a) \{U + V(x_1 - x_2)\} \quad (84b)$$

Se ha relacionado  $Z$  con la composición por una expresión de este tipo porque tanto  $\Delta v^M$  como  $\Delta h^M$  multiplicados, según se observa en las ecuaciones (75) y (76), por las correspondientes pendientes de la curva de la presión frente a la composición para condiciones isotérmicas, o la curva de la temperatura frente a la composición para condiciones isobáricas, se pueden correlacionar bien mediante una curva del tipo propuesto.

Con las ecuaciones de la función  $Q$  y las que se acaban de expresar para la función  $DL$  se obtienen las ecuaciones correspondientes de las funciones  $\log \gamma_1$  y  $\log \gamma_2$  aplicando las relaciones (36) y (37) o las (77) y (78) respectivamente.

Por otra parte hay que señalar que Chao (9) en 1959 propuso una modificación a la ecuación de Redlich-Kister para hacerla termodinámicamente consistente para condiciones isobáricas y no isotérmicas. En este sentido, manteniendo la forma de la ecuación de la función energía libre molar en exceso adimensional  $Q$ , transforma la función  $DL$  introduciendo una nueva constante  $a$  en representación de la función  $Z$ . Esta ecuación es:

$$DL = a + b(x_2 - x_1) + c(6x_1 x_2 - 1) + d(x_2 - x_1)(1 - 8x_1 x_2) \quad (85)$$

Las constantes  $b$ ,  $c$  y  $d$ , debido a la repercusión de la nueva constante introducida, no coinciden con  $B$ ,  $C$  y  $D$  de la función  $Q$ .

De acuerdo con la ecuación (73b), la constante  $a$  representa la integral del calor de mezcla  $\Delta h^M$  multiplicado por la -



pendiente de la curva de la temperatura frente a la composición del líquido, es decir:

$$a = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = - \int_{x_1=0}^{x_1=1} \frac{\Delta h^M}{RT^2} \left( \frac{\partial T}{\partial x_1} \right)_P dx_1 \quad (86)$$

siendo, por tanto, un término global de la influencia del calor de mezcla.

Según se observa en la ecuación (74), la función DL se relaciona en condiciones isobáricas con la función Q a través de la derivada de esta última respecto a la fracción molar  $x_1$ , y una función Z dependiente de la composición a través de los factores que la integran  $\Delta h^M$  y  $(\partial T / \partial x_1)_P$ . En consecuencia es más consistente, desde el punto de vista termodinámico, proponer una forma para la función Z que varíe con la composición, tal como hemos expresado en la ecuación (84).

VI APLICACION DEL TRATAMIENTO TERMODINAMICO  
\*\*\*\*\*

1. Ajuste de las funciones termodinámicas experimentales  
con las ecuaciones de correlación modificadas

Los datos experimentales obtenidos en este trabajo se han determinado a  $760 \pm 1$  mmHg, es decir, en condiciones isobáricas, - por lo que la función  $Z$  viene expresada por la ecuación (76) y está relacionada con el calor de mezcla del sistema. A partir de nuestros datos experimentales de las funciones de exceso, - que se han presentado en las tablas X a XXI, se pueden determinar los parámetros ajustables de las funciones de correlación de los distintos modelos de disolución. Hemos elegido los modelos de - Margules, de van Laar, y de Redlich-Kister, el modelo de Wilson con dos parámetros, y el de UNIQUAC. Asimismo hemos hecho uso - del modelo UNIFAC de predicción de los coeficientes de actividad, a partir de la contribución de grupos.

Como consecuencia de los ajustes de las ecuaciones de - correlación modificadas con la inclusión de la forma funcional de la ecuación (84) para la función  $Z$ , se obtienen unos valores calculados de esta función y ello nos permite, a través de la - ecuación (76), calcular también el calor de mezcla  $\Delta h^M$ . Para - efectuarlo, se realiza también un ajuste previo de la temperatura en función de la composición del líquido, a través de una expresión polinómica, como se detallará más adelante al describir el programa de cálculo.

### 1.1 Método de ajuste

Los parámetros ajustables de las diferentes ecuaciones de correlación aparecen en todas las funciones de exceso, tanto en la función  $Q$  como en  $DL$ ,  $\log\gamma_1$  y  $\log\gamma_2$ . Simplemente hay que señalar que los nuevos parámetros  $U$  y  $V$  introducidos en la función  $DL$  y que aparecen también en las funciones  $\log\gamma_1$  y  $\log\gamma_2$ , como se deduce de las ecuaciones (77) y (78), no están presentes en la función  $Q$ . Sin embargo, termodinámicamente las funciones  $Q$  y  $DL$  están relacionadas y deben cumplir la ecuación (74). Por tanto, por imperativos de consistencia termodinámica, se ha optado por efectuar un tipo de ajuste de las ecuaciones de correlación a los datos experimentales, que sea conjunto de las dos funciones y a la vez ponderado. Una técnica similar fué propuesta por Holmes (27) en 1970 para ajustar conjuntamente los coeficientes de actividad  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  de un sistema binario, utilizando el método matemático de los mínimos cuadrados.

El método consiste en encontrar los parámetros a ajustar que hagan mínima la siguiente función:

$$F = \sum_i \{w_Q (Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}})^2 + w_{DL} (DL_{\text{exp}} - DL_{\text{cal}})^2\}_i \quad (87)$$

donde  $w_Q$  y  $w_{DL}$  son los factores de ponderación, estando definidos por:

$$\{w_Q = \frac{1}{E(Q)^2}\}_i \quad (88)$$

$$\{w_{DL} = \frac{1}{E(DL)^2}\}_i \quad (89)$$

siendo  $E(Q)_i$  y  $E(DL)_i$ , el error experimental propagado de la -

energía libre molar en exceso en su forma adimensional y de la diferencia de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad, respectivamente.

En el caso de funciones lineales, como ocurre con las ecuaciones de Redlich-Kister y Margules, la aplicación de las condiciones de mínimo a la función  $F$  de la expresión (87) da como resultado un sistema de ecuaciones lineales en los parámetros ajustables, y la resolución del sistema se efectúa por los métodos matemáticos comunmente conocidos. Si las funciones no son lineales (van Laar, Wilson, UNIQUAC), el método seguido se describe en el apéndice V, realizándose iteraciones hasta que se cumple:

para van Laar:

$$|\Delta A| + |\Delta B| + |\Delta U_V| + |\Delta V_V| < 10^{-5} \quad (90)$$

para Wilson:

$$|\Delta \lambda_{12}| + |\Delta \lambda_{21}| + |\Delta U_W| + |\Delta V_W| < 10^{-5} \quad (91)$$

para UNIQUAC:

$$|\Delta \tau_{21}| + |\Delta \tau_{12}| + |\Delta U_U| + |\Delta V_U| < 10^{-5} \quad (92)$$

En las iteraciones ha sido necesario emplear un factor de subrelajación para que se produjera la convergencia. El valor elegido ha sido:

$$\lambda = \frac{1}{10}$$

Una vez obtenidos los ajustes se ha calculado la desviación típica,  $\sigma$ , como un índice de la bondad del ajuste. El cálculo se ha efectuado según la siguiente expresión:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum (L_{\text{exp}} - L_{\text{cal}})_i^2}{N}} \quad (93)$$

donde L es una función cualquiera y los subíndices exp y cal se refieren a los valores experimentales y calculados, respectivamente. El sumatorio se extiende hasta N, siendo éste el número de datos experimentales disponibles.

En el cálculo de la desviación típica se han descrito - (15) otras expresiones en las que se introduce un factor de ponderación que es el inverso del cuadrado del error de cada punto experimental. Se ha ensayado este cálculo de desviación típica ponderada para los ajustes de las funciones termodinámicas. Se ha comprobado que no se consigue una notable mejora y, por el contrario, se ha considerado más consistente, en las funciones Q y DL, calcular una desviación típica en la que se han eliminado los puntos de composición extrema, y se han utilizado los comprendidos entre  $0,1 < x_1 < 0,9$ . Esto se justifica en base a que en las zonas próximas a los componentes puros hay mayor dispersión en los datos experimentales, y en la función DL la banda de error se acerca asintóticamente al eje de ordenadas.

## 2. Programas de cálculo

Para realizar los cálculos, tanto de las funciones termodinámicas experimentales como de los ajustes de las ecuaciones de correlación, y para obtener los valores calculados a partir de los ajustes, se han preparado programas en lenguaje FORTRAN IV.

## 2.1 Programas auxiliares

a) Ajuste del índice de refracción y cálculo de la composición a partir de las medidas refractométricas

Al describir la técnica analítica (véase apartado III.2) se ha indicado el método seguido. Consiste en preparar muestras de composición conocida y construir una curva de calibrado que nos permita determinar la composición de una mezcla a partir - del índice de refracción medido.

El índice de refracción de las muestras patrón binarias se ha relacionado con la composición en fracción molar mediante el desarrollo polinómico de la expresión (4):

$$n_D = \sum_{j=0}^4 A_j x_1^j \quad (4)$$

Para determinar las constantes  $A_j$  se ha hecho un ajuste por mínimos cuadrados en el que  $A_0$  se da como dato ya que coincide con el índice de refracción del componente 2 puro.

Con las constantes obtenidas, aplicando la ecuación (93) se calcula la desviación típica  $\sigma$  de los índices de refracción experimentales de las muestras patrón respecto a la curva obtenida en el ajuste.

La determinación de la composición de las muestras de las fases líquido y vapor en equilibrio se puede hacer por método gráfico construyendo la curva de calibrado en papel milimetrado, o por método analítico empleando la ecuación (4). En esta expresión polinómica no es posible expresar  $x_1$  en función del índice de refracción medido  $n_D$ , por lo que la técnica matemática seguida ha sido la de tanteo. Se asigna un valor arbitrario a  $x_1$  que aquí hemos tomado igual a 0,5; con este valor se calcula un índice de refracción  $n_D'$  que se compara con el medido experimental

mente  $n_D$ . Observando si es mayor o menor el índice de refracción del componente 2 respecto al componente 1, observando si es positiva o negativa la diferencia  $n_D - n_D'$ , y según sea la cuantía en valor absoluto de esta diferencia  $|n_D - n_D'|$ , se efectúa la corrección apropiada al valor inicial dado a  $x_1$ , obteniendo un nuevo valor de la fracción molar  $x_1'$ . Con este nuevo valor se repite el cálculo de  $n_D'$  que se compara de nuevo con el valor experimental  $n_D$ . Este proceso se repite hasta que  $n_D$  y  $n_D'$  coinciden en sus cuatro cifras decimales. El valor que tenga  $x_1$  en ese momento es el correcto y se toma como resultado. Este cálculo se hace para el índice de refracción medido, tanto para las muestras de la fase de líquido como para las muestras de las fases de vapor. Con ello se obtienen las composiciones en fracción molar de la fase líquida  $x_1$ , y de la fase vapor  $y_1$ .

Utilizando la expresión (6) obtenemos los errores correspondientes en la composición,  $E(x_1)$  y  $E(y_1)$ , procedentes del error en la medida del índice de refracción que es, como se ha señalado  $E(n_D) = 0,0002$ .

En la figura 27 se presenta un diagrama esquemático de estos cálculos.

#### b) Ajuste de la temperatura

Los datos de la temperatura de ebullición de la mezcla en equilibrio líquido-vapor representados frente a la composición del líquido se pueden correlacionar mediante una expresión del siguiente tipo:

$$\frac{1}{t} = t_1 + t_2(2x_1-1) + t_3(2x_1-1)^2 + t_4(2x_1-1)^3 + t_5(2x_1-1)^4 + \dots \quad (94)$$

AJUSTE DEL INDICE DE REFRACCION Y CALCULO DE LA COMPOSICION EN FUNCION DEL INDICE DE REFRACCION

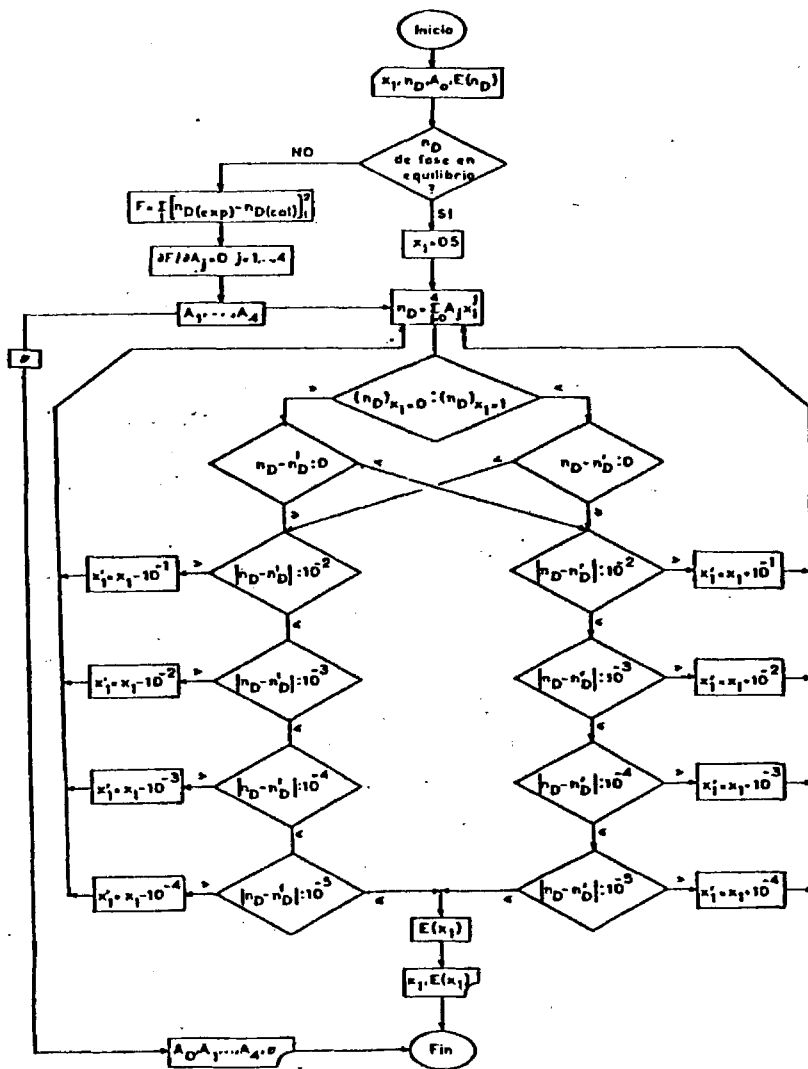


FIGURA 27.- Diagrama de bloques. Ajuste del índice de refracción y cálculo de la composición en función del índice de refracción.

Se ha hecho un ajuste por mínimos cuadrados, tomando la temperatura en grados centígrados. El parámetro  $t_1$  coincide con el inverso de la temperatura a una composición  $x_1=0,5$ , es decir:

$$\left(\frac{1}{t}\right)_{x_1=0,5} = t_1 \quad (95)$$

El valor de  $t_1$  puede obtenerse como dato experimental o como valor interpolado gráficamente a partir de los datos experimentales. El ajuste del programa puede hacerse con  $t_1$  como dato de entrada o siendo  $t_1$  un parámetro a ajustar.

Por otra parte, existen también dos posibilidades en cuanto el número de parámetros NP a ajustar. Se introduce un dato NP que puede tomar el valor 3 ó el 4 .

El siguiente esquema resume las posibilidades del programa en cuanto al parámetro  $t_1$  y al dato NP:

Se da el valor de $t_1$ ?	Valor de NP	Ecuación ajustada	
		Orden	Parámetros totales
No	3	2°	3
No	4	3°	4
Si	3	3°	4
Si	4	4°	5

Por otra parte, cuando existe punto azeotrópico de composición  $x_{az}$  se debe cumplir que la curva de la temperatura frente a la composición del líquido tenga un punto de pendiente cero, es decir, derivando la ecuación (94) respecto a  $x_1$ :

$$DZ = \left(\frac{d(1/t)}{dx_1}\right)_{x_1=x_{az}} = 2t_2 + 4t_3(2x_{az}-1) + 6t_4(2x_{az}-1)^2 + 8t_5(2x_{az}-1)^3 + \dots \quad (96)$$

Está claro que en este caso de azeotropía, el ajuste de la temperatura ha de ser distinto. El método seguido ha sido - también el de mínimos cuadrados, pero se ha introducido la condición de la ecuación (96) mediante un multiplicador de Lagrange. Por tanto, el sistema de ecuaciones a resolver para obtener los parámetros ajustables es:

$$\begin{aligned} \frac{\partial R}{\partial t_j} + \lambda \frac{\partial}{\partial t_j} [t_2 + 2t_3(2x_{az} - 1) + 3t_4(2x_{az} - 1)^2 + 4t_5(2x_{az} - 1)^3 + \dots] &= 0 \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \cdot & \\ \frac{\partial R}{\partial t_n} + \lambda \frac{\partial}{\partial t_n} [t_2 + 2t_3(2x_{az} - 1) + 3t_4(2x_{az} - 1)^2 + 4t_5(2x_{az} - 1)^3 + \dots] &= 0 \\ t_2 + 2t_3(2x_{az} - 1) + 3t_4(2x_{az} - 1)^2 + 4t_5(2x_{az} - 1)^3 + \dots &= 0 \end{aligned} \quad (97)$$

En el caso que se dé  $t_1$  como dato de entrada, se tiene que  $j=2$  y  $n=NP+1$ . Si  $t_1$  se toma como un nuevo parámetro a ajustar,  $j=1$  y  $n=NP$ .

En este sistema la función  $R$  que se minimiza es:

$$R = \sum_i \left[ \begin{pmatrix} 1 \\ - \\ t \end{pmatrix}_{\text{exp}} - \begin{pmatrix} 1 \\ - \\ t \end{pmatrix}_{\text{cal}} \right]_i^2 \quad (98)$$

En este sistema se obtiene, al resolverlo, el valor del multiplicador de Lagrange  $\lambda$ , pero no tiene mayor interés para - nosotros ya que solamente nos ha servido como técnica matemática para introducir la condición de pendiente nula en la composición azeotrópica.

Para el cálculo del calor de mezcla  $\Delta h^M$  es necesario calcular la pendiente de la curva de la temperatura, como se des-

AJUSTE DE LA TEMPERATURA

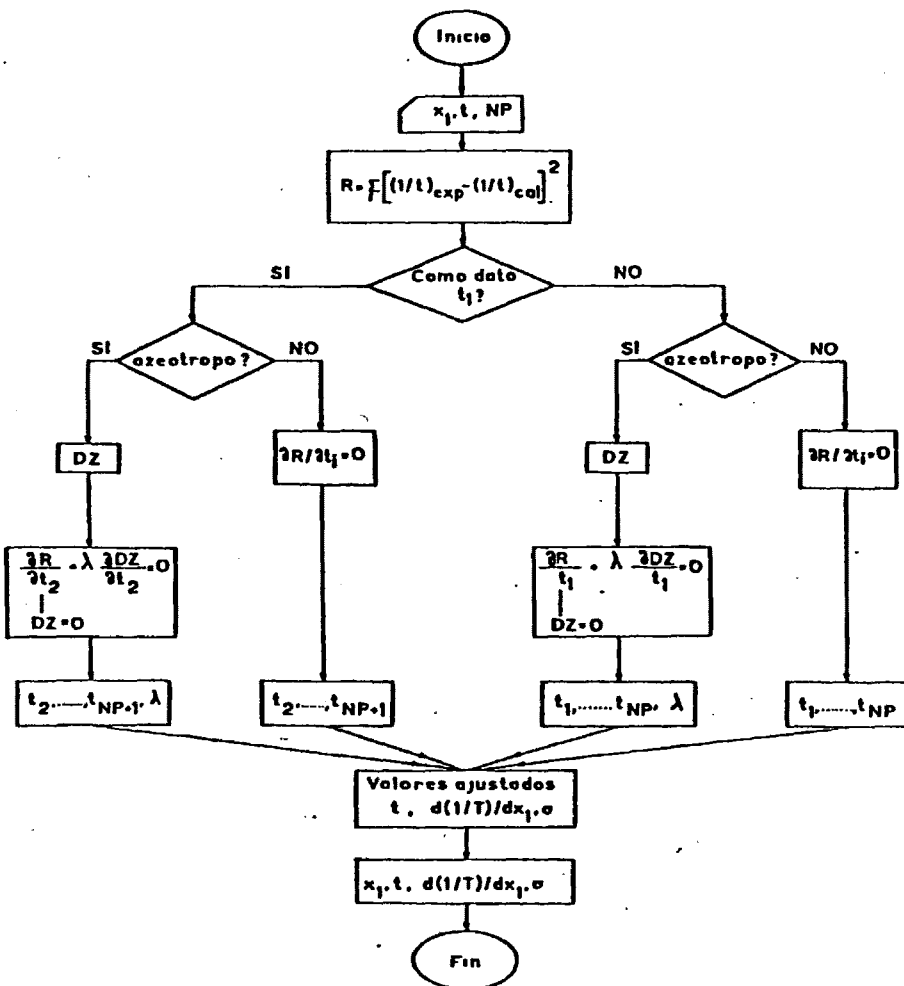


FIGURA 28.- Diagrama de bloques. Ajuste de la temperatura.

prende de la ecuación (76). Los datos calculados según la expresión (94) corresponden a grados centígrados, por lo que se han de convertir a kelvin para obtener la pendiente de la curva. La expresión resultante para la pendiente es:

$$-\frac{1}{T^2} \frac{dT}{dx_1} = \frac{d(1/T)}{dx_1} = \frac{d(1/t)}{dx_1} \frac{1}{\{1+273,15(1/t)\}^2} \quad (99)$$

En la figura 28 se presenta el diagrama de bloques para todo el cálculo descrito en este apartado.

## 2.2 Programas fundamentales

### a) Funciones termodinámicas experimentales

En el apéndice I se describe el método seguido para calcular los coeficientes de actividad. En definitiva, se utiliza la ecuación (7), pero es laborioso el cálculo de los factores  $Z_1$  y  $Z_2$  de las ecuaciones (8a) y (8b) en las que intervienen los segundos coeficientes del virial que, a su vez, se calculan a partir de las propiedades de los componentes puros, y las condiciones del sistema en equilibrio líquido-vapor: temperatura, presión y composición. Las propiedades críticas y otras propiedades de los componentes puros, necesarias para estos cálculos, se han recogido en la tabla II.

Como se observa en el apéndice I, los coeficientes del virial se calculan de distinto modo en función de la polaridad o no polaridad de los componentes del sistema. Todo el proceso, con este y otros detalles, se ha esquematizado en el diagrama de bloques que se presenta en la figura 29.

CALCULO DE LAS FUNCIONES TERMODINAMICAS  $\gamma_1, \gamma_2$

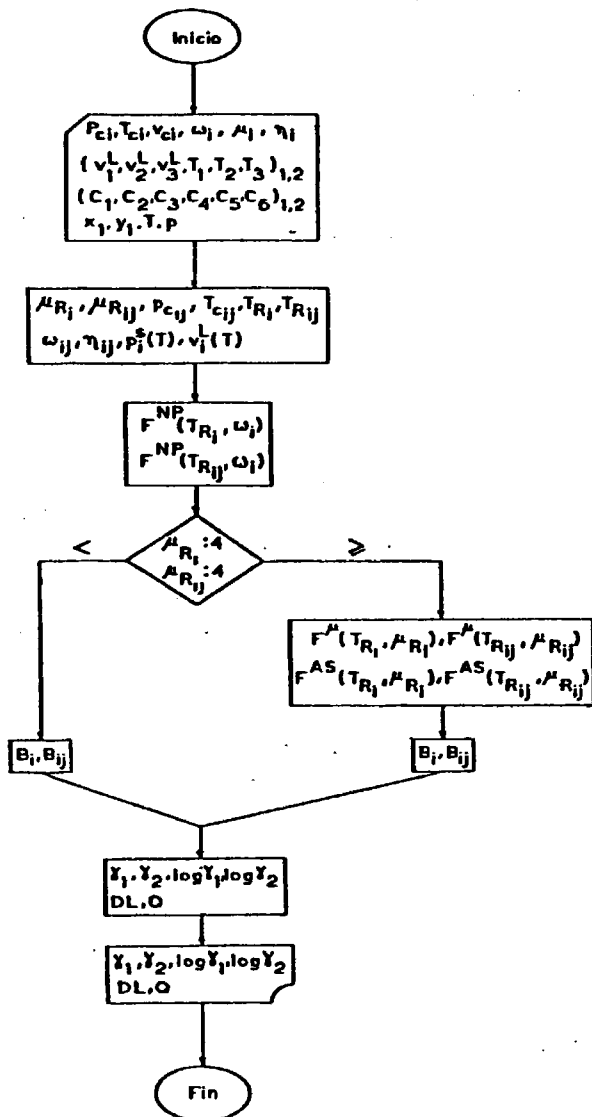


FIGURA 29.- Diagrama de bloques. Cálculo de las funciones termodinámicas de exceso a partir de los datos experimentales de equilibrio.

#### b) Cálculo de errores

Se calcula el error propagado de las funciones termodinámicas:  $E(\log Y_1)$ ,  $E(\log Y_2)$ ,  $E(DL)$ ,  $E(Q)$ . El método seguido en el cálculo de estos errores es el que se describe en el apéndice IV.

Los errores propagados de las funciones termodinámicas son necesarios tanto para ver si la dispersión de los datos experimentales de dichas funciones queda englobada en la banda de error, como para realizar el ajuste conjunto ponderado donde intervienen  $E(Q)$  y  $E(DL)$ .

En la determinación experimental de las variables del sistema se comete un error que repercute en los valores calculados. Los errores que se han tomado en las variables medidas han sido: en la presión  $E(p)=1$  mmHg; en la temperatura  $E(T) = 0,1$  °C; y los correspondientes al análisis de la composición de las fases coexistentes  $E(x_1)$ ,  $E(y_1)$ , han sido expresados para todos los sistemas al hablar de la técnica analítica (véase tabla VIII).

El diagrama de bloques para estos cálculos se presenta en la figura 30.

#### c) Ajuste conjunto ponderado de Redlich-Kister y Margules

Se trata de correlacionar las funciones termodinámicas  $\log Y_1$ ,  $\log Y_2$ ,  $Q$  y  $DL$  mediante las ecuaciones de Redlich-Kister y Margules. Aunque las dos ecuaciones son equivalentes, hay que señalar que la primera se ha empleado en expresión de cuarto orden y la segunda en expresión de tercer orden.

## CALCULO DE ERRORES

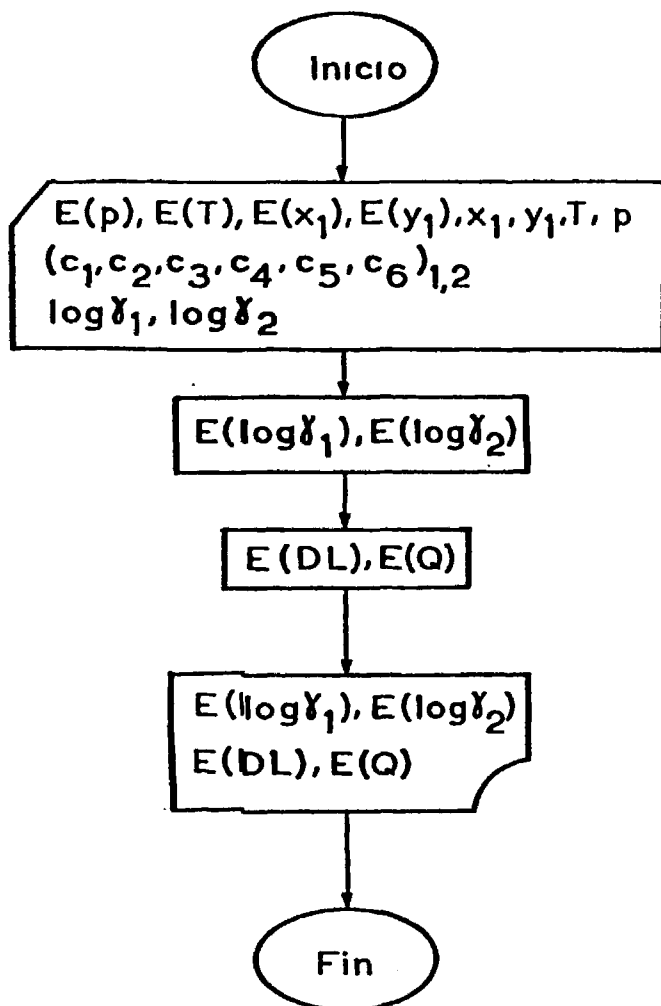


FIGURA 30.- Diagrama de bloques. Cálculo de los errores propagados a las funciones termodinámicas de exceso.

Como se ha indicado en el apartado 1 de este capítulo, - el ajuste es conjunto y ponderado y se realiza según la técnica de mínimos cuadrados (ecuación (87)). Se han ajustado conjuntamente las funciones energía libre molar en exceso en su forma - adimensional  $Q$ , y la diferencia de los logaritmos de los coeficientes de actividad  $DL$ . Se ha hecho intervenir el inverso del cuadrado del error de la correspondiente función para cada punto, para que los valores afectados de una banda de error grande influyan poco en el ajuste.

El resultado del ajuste nos da las constantes de las ecuaciones de Redlich-Kister  $B, C, D, U, V$  y las de las ecuaciones de Margules  $A_M, B_M, U_M$  y  $V_M$ . Con estos valores obtenidos para - las constantes, se determinan los valores calculados para las - funciones  $Q, DL, \log \gamma_1, \log \gamma_2$ , y  $\Delta h^M$ . En el caso de las funciones  $DL, \log \gamma_1$  y  $\log \gamma_2$ , además de los valores obtenidos con todas las constantes del ajuste, se han obtenido otros valores en los que a  $U$  y  $V$  para Redlich-Kister, y a  $U_M$  y  $V_M$  para Margules se les ha supuesto valores nulos. Esto se ha efectuado para poder constatar la diferencia entre los valores calculados teniendo en cuenta la influencia del calor de mezcla y los calculados suponiendo  $\Delta h^M = 0$ . Se ha determinado la desviación típica de la función  $Q$  ( $\sigma_Q$ ) y de la función  $DL$  en ambos casos:  $\Delta h^M \neq 0$  ( $\sigma_{DLZ}$ ) y suponiendo  $\Delta h^M = 0$  ( $\sigma_{DL}$ ).

En la figura 31 se presenta un diagrama de bloques de este ajuste, donde se ha tomado una forma general de ecuación en función de unos parámetros ajustables  $c_i$ :

$$Q = Q(c_1, c_2, \dots, c_n) \quad (100)$$

$$DL = DL(c_1, c_2, \dots, c_p) \quad p=n+2 \quad (101)$$

En el caso de Redlich-Kister los parámetros  $c_i$  son  $B, C, D, U$  y  $V$ , y en el caso de Margules  $A_M, B_M, U_M$  y  $V_M$ .

FORMA GENERAL DE AJUSTE DE LAS ECUACIONES  
DE REDLICH KÍSTER Y MARGULES

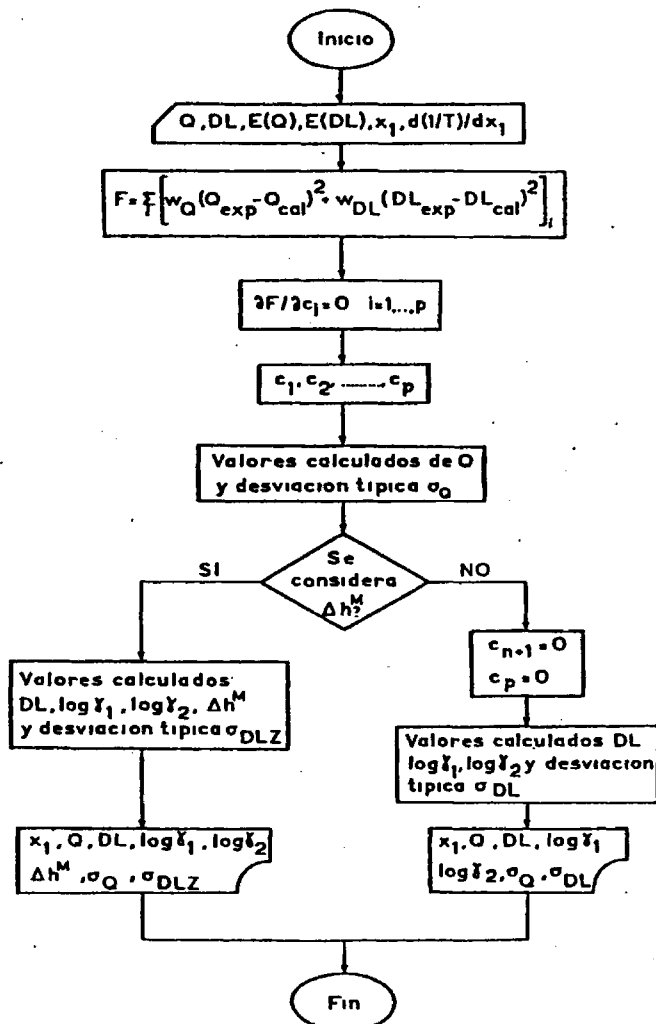


FIGURA 31.- Diagrama de bloques. Ajuste conjunto ponderado, por mínimos cuadrados, de las funciones Q y DL de los modelos de Redlich-Kister y Margules.

d) Ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones de van Laar, Wilson y UNIQUAC

El ajuste de estas ecuaciones se ha realizado conjuntamente, según se ha indicado en el apartado 1 de este capítulo, de las ecuaciones de las funciones energía libre en exceso adimensional  $Q$ , y la diferencia de los logaritmos de los coeficientes de actividad  $DL$ . El ajuste ha sido ponderado introduciendo el inverso del cuadrado de los errores propagados de los datos experimentales de las mencionadas funciones (ver ecuación (87)). Debido a la no linealidad de las ecuaciones de estos modelos, se ha utilizado la técnica de mínimos cuadrados para ecuaciones no lineales tal como se describe en el apéndice V. Las iteraciones se han efectuado hasta que se han cumplido las condiciones expresadas en las ecuaciones (90), (91) y (92) correspondientes a cada uno de los tres modelos: van Laar, Wilson y UNIQUAC. Para conseguir una convergencia en las iteraciones ha sido necesario utilizar un factor de subrelajación que ha sido  $\lambda = 1/10$  en todos los casos.

Con los ajustes se han obtenido los valores de las constantes del modelo de van Laar  $A_V$ ,  $B_V$ ,  $U_V$  y  $V_V$ , los correspondientes a las del modelo de Wilson  $\Lambda_{12}$ ,  $\Lambda_{21}$ ,  $U_W$  y  $V_W$ , y asimismo los correspondientes a las del modelo UNIQUAC  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{12}$ ,  $U_U$  y  $V_U$ .

Con estos valores de los parámetros se han obtenido, al igual que en los modelos de Redlich-Kister y Margules, los valores ajustados de las funciones  $Q$ ,  $DL$ ,  $\log y_1$ ,  $\log y_2$  y  $\Delta h^M$ , teniendo en cuenta que para  $DL$ ,  $\log y_1$  y  $\log y_2$  se han obtenido también unos valores calculados suponiendo  $\Delta h^M = 0$ , es decir  $Z = 0$ . Además se han obtenido los valores de las desviaciones típicas de la función  $Q$  ( $\sigma_Q$ ) y los dos señalados en el epígrafe anterior para la función  $DL$  ( $\sigma_{DLZ}$ ) y ( $\sigma_{DL}$ ).

En la figura 32 se presenta un diagrama de bloques general donde se ha tomado la forma de las funciones expresadas en

FORMA GENERAL DE AJUSTE DE LAS ECUACIONES DE VAN LAAR, WILSON Y UNIQUAC

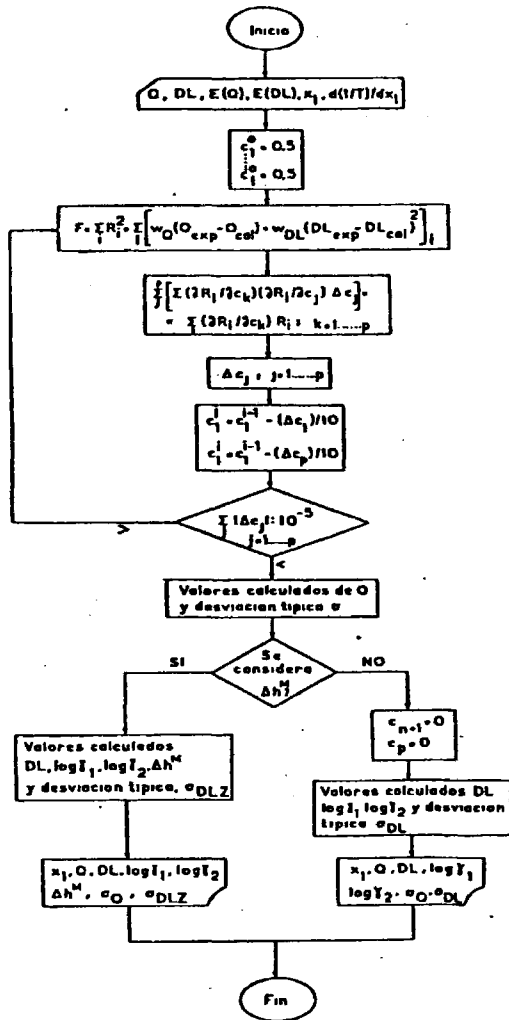


FIGURA 32.- Diagrama de bloques. Ajuste conjunto ponderado, por mínimos cuadrados, de las funciones Q y DL de los modelos de van Laar, Wilson y UNIQUAC.

las ecuaciones (100) y (101). Los parámetros ajustables  $c_i$  corresponden a  $A_V$ ,  $B_V$ ,  $U_V$  y  $V_V$  en la ecuación de van Laar;  $\Lambda_{12}$ ,  $\Lambda_{21}$ ,  $U_W$  y  $V_W$  en la de Wilson; y  $\tau_{21}$ ,  $\tau_{12}$ ,  $U_U$  y  $V_U$  en la ecuación UNIQUAC.

e) Ajuste libre ponderado

El ajuste libre ponderado consiste en minimizar - las funciones siguientes:

$$F = \sum_i \{w_Q (Q_{\text{exp}} - Q_{\text{cal}})^2\}_i \quad (102a)$$

$$F = \sum_i \{w_{DL} (DL_{\text{exp}} - DL_{\text{cal}})^2\}_i \quad (102b)$$

donde, como en el ajuste conjunto, cada punto interviene ponderado por el error propagado, de modo que influya en el ajuste - menos el que se encuentra más afectado por el error.

Los parámetros  $c_i$  que coinciden en la función  $Q$  y  $DL$ , al hacer los ajustes independientes, no tomarán los mismos valores en los dos casos. La función  $DL$  se puede tomar en su forma clásica, válida para condiciones isobáricas e isotérmicas, o en su forma modificada en este trabajo, válida para condiciones isobáricas y no isotérmicas, o por último en la forma modificada por Chao. Las ecuaciones propuestas en este trabajo nos permiten - calcular el calor de mezcla  $\Delta h^M$  a partir de la ecuación (76) en función de  $Z(c_{n+1}, \dots, c_p)$ .

A partir de los valores calculados de la función  $Q$  y  $DL$  obtenemos los correspondientes de  $\log \gamma_1$  y  $\log \gamma_2$  aplicando las - ecuaciones (36) y (37) respectivamente.

En la figura 33 se encuentra un diagrama de bloques de estos cálculos para ecuaciones lineales como la de Redlich-Kister y Margules.

AJUSTE LIBRE PONDERADO. ECUACIONES LINEALES

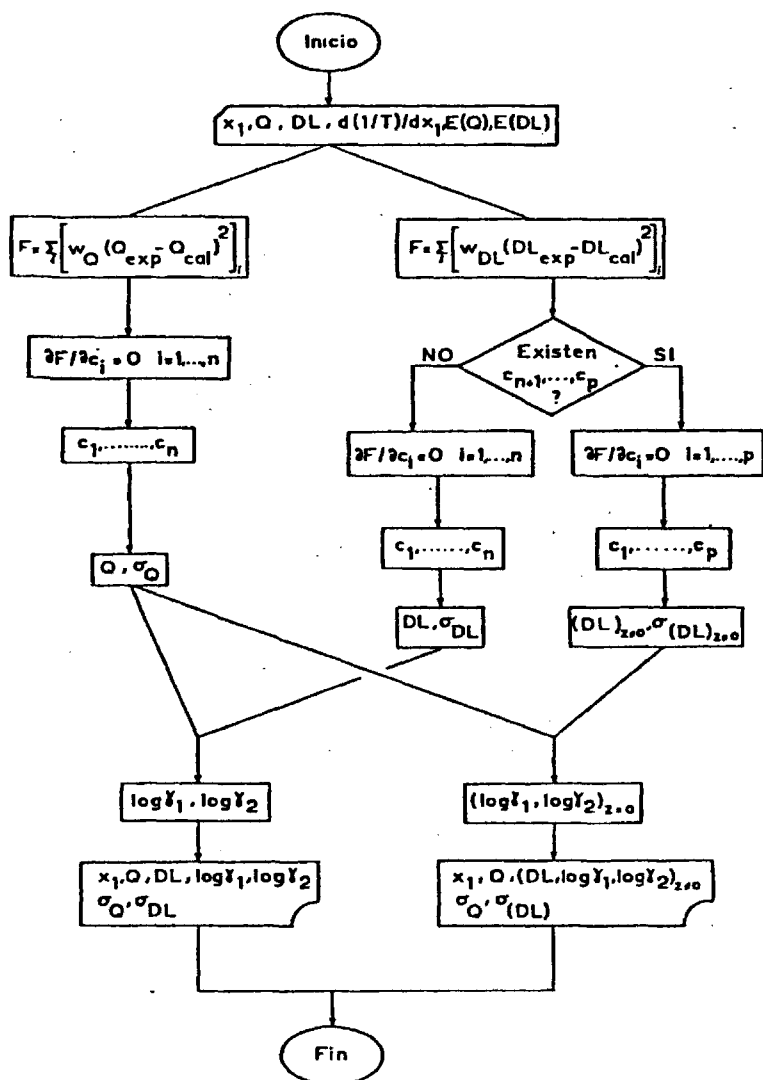


FIGURA 33.- Diagrama de bloques. Ajuste libre ponderado de las funciones Q y DL en expresiones lineales.

f) Ajuste ponderado en dos etapas

El ajuste en dos etapas es posible cuando en las funciones Q y DL hay parámetros ajustables comunes y otros adicionales en una de ellas. Este es el caso de las ecuaciones modificadas en este trabajo donde en la función DL se han introducido dos parámetros adicionales U y V no presentes en la función Q. En la forma general, sin referirnos a ningún modelo concreto de disolución, los parámetros comunes son  $c_1, \dots, c_n$ , y los adicionales de la función DL,  $c_{n+1}, \dots, c_p$ .

Según consideraciones termodinámicas, los valores de las constantes  $c_1, \dots, c_n$  obtenidos en el ajuste ponderado de la función Q deben ser válidos para la función termodinámica DL. La primera etapa consiste, por tanto, en el ajuste ponderado por mínimos cuadrados de la función Q. En la segunda etapa se toman los valores de las constantes obtenidos en la primera, y se ajusta por mínimos cuadrados la función DL para obtener los valores de los parámetros  $c_{n+1}, \dots, c_p$ . En la figura 34 se presenta un diagrama de bloques donde se esquematizan los cálculos para el caso de que Q y DL sean lineales en los parámetros  $c_i$ , es decir para los modelos de Redlich-Kister y Margules.

g) Ajuste conjunto ponderado de la ecuación de Chao

La modificación propuesta por Chao a la forma original de Redlich-Kister para hacerla aplicable a sistemas estudiados en condiciones isobáricas, implica la existencia de tres parámetros ajustables en la función Q y cuatro en la función DL, es decir, en total es necesario ajustar siete parámetros.

Si observamos las ecuaciones (74) y (76) se cumple que:

AJUSTE PONDERADO EN DOS ETAPAS POR MINIMOS CUADRADOS DE UNA ECUACION LINEAL

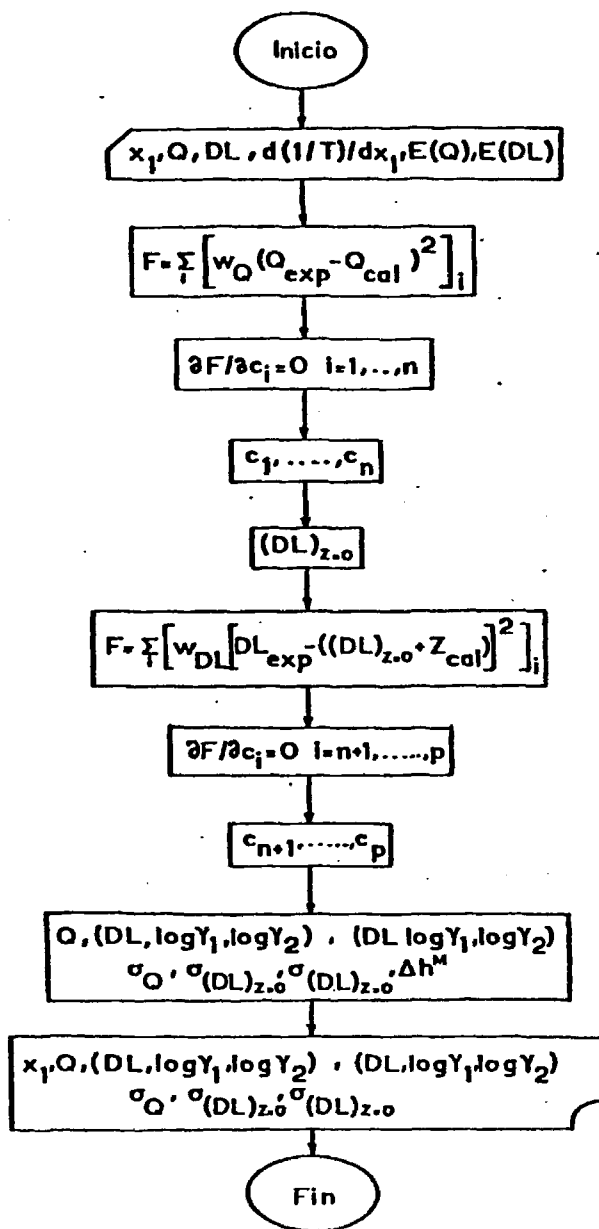


FIGURA 34.- Diagrama de bloques. Ajuste ponderado en dos etapas, por mínimos cuadrados. Las funciones Q y DL son expresiones lineales.

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{x_1=0} = \log\left(\frac{Y_1}{Y_2}\right)_{x_1=0} \quad (103a)$$

$$\left(\frac{\partial Q}{\partial x_1}\right)_{x_1=1} = \log\left(\frac{Y_1}{Y_2}\right)_{x_1=1} \quad (103b)$$

en el caso de Chao, expresado en función de los parámetros ajustables, equivale a:

$$A_{12} \equiv \log Y_1^{\infty} = B - C + D = a + b - c + d \quad (104a)$$

$$-A_{21} \equiv -\log Y_2^{\infty} = -B - C - D = a - b - c - d \quad (104b)$$

El ajuste conjunto ponderado por mínimos cuadrados de las ecuaciones Q y DL lleva consigo la presencia de las dos condiciones expresadas, y éstas se introducen mediante dos multiplicadores de Lagrange. Es decir, se ha de hacer mínima la función F de la ecuación (87) cumpliéndose además que:

$$ACR1 = B - C + D - a - b + c - d = 0 \quad (105a)$$

$$ACR2 = -B - C - D - a + b + c + d = 0 \quad (105b)$$

Por tanto, se resuelve un sistema lineal con 9 ecuaciones y 9 incógnitas que son los 7 parámetros ajustables de Chao y los dos multiplicadores de Lagrange  $\lambda$  y  $\epsilon$ .

En la figura 35 se presenta un diagrama de bloques donde para simplificar el esquema de cálculo, la función Q se ha expresado de la forma general de la ecuación (100):

$$Q = Q(c_1, \dots, c_n) \quad (100)$$

y la función DL de modo análogo a la expresión (101), reemplazando los parámetros ajustables  $c_i$  por  $b_i$ :

$$DL = DL(b_1, b_2, \dots, b_m) \quad (106)$$

En este cálculo de ajuste conjunto ponderado se determinan los valores de los parámetros de Lagrange  $\lambda$  y  $\epsilon$ , pero no tienen ningún interés para nosotros, como resultado, y por ello no se imprimen.

Tras realizar el ajuste y obtener los parámetros, se determinan las desviaciones típicas de la función Q y DL experimentales respecto a la curva obtenida en el ajuste, y se calculan una serie de valores de las funciones Q, DL,  $\log \gamma_1$  y  $\log \gamma_2$  de la curva ajustada. Para calcular  $\log \gamma_1$  y  $\log \gamma_2$  se emplean las ecuaciones (36) y (37). En la figura 35 se presenta el diagrama de bloques para los cálculos reseñados en este apartado.

#### h) Determinación de los coeficientes de actividad según el modelo UNIFAC de predicción

El cálculo se efectúa a partir de los datos de la composición en fracción molar  $x_1$ , la temperatura T de ebullición de la mezcla en equilibrio líquido-vapor, los parámetros estructurales  $R_k$  (volumétrico) y  $Q_k$  (superficial) correspondientes a los distintos grupos funcionales k de los dos componentes de la mezcla, y por último los parámetros de interacción  $a_{mn}$ , entre el grupo m y el n.

Los datos  $R_k$  y  $Q_k$  se obtienen de la tabla IA del apéndice III, y los valores de  $a_{mn}$  se toman de la tabla IIA del mismo apéndice.

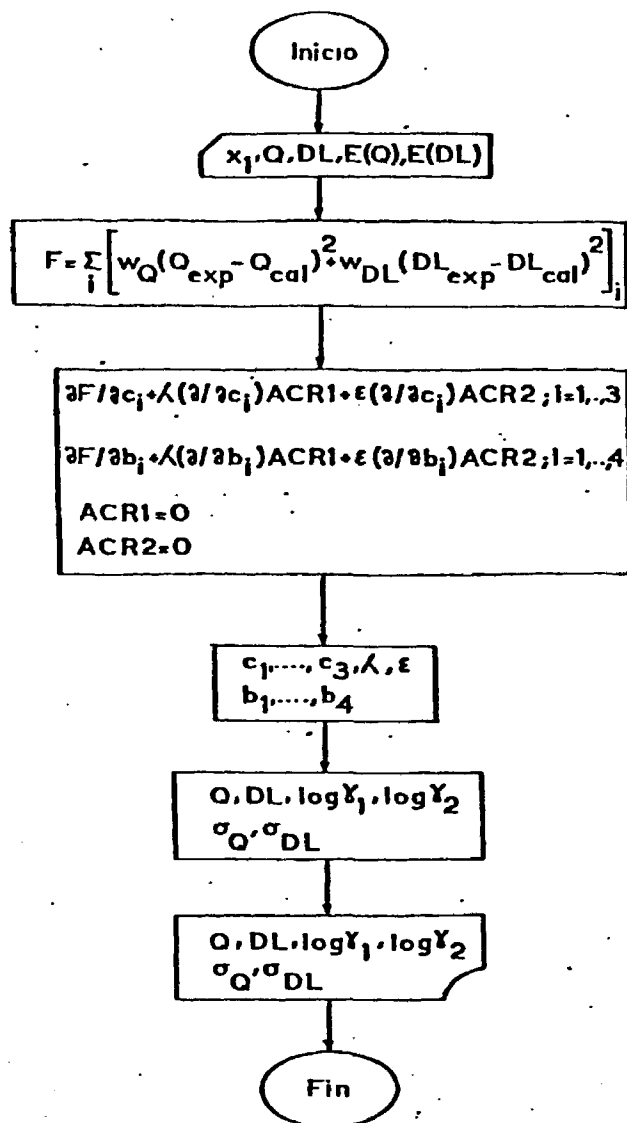


FIGURA 35.- Diagrama de bloques. Ajuste conjunto ponderado, por mínimos cuadrados, de la función Q y de la función DL de Chao.

A partir de estos datos de entrada se calcula el parámetro estructural volumétrico  $r_i$ , y superficial  $q_i$ , correspondientes a las moléculas del componente 1 y del componente 2, y, a partir de ellos, las fracciones medias volumétricas o de segmento,  $\phi_i$ , y las fracciones medias de área,  $\theta_i$ . Con ello determinamos, según la ecuación (59a), la contribución combinatoria a los coeficientes de actividad  $\ln\gamma_1^C$  y  $\ln\gamma_2^C$ .

Para el cálculo de la contribución residual se determina en primer lugar la fracción media de área de cada grupo funcional  $k$ , tanto para los componentes puros,  $\theta_k^i$ , como en la mezcla,  $\theta_k$ . Por otra parte, y de la ecuación (62), se obtienen los parámetros  $\Psi_{mn}$ . Con ello se determinan los sumatorios de la ecuación (60) para los componentes puros y para la mezcla, y posteriormente el coeficiente de actividad del grupo  $k$  en los componentes puros,  $\Gamma_k^i$ , y en la mezcla,  $\Gamma_k$ . La contribución residual al coeficiente de actividad se obtiene aplicando la ecuación (59b).

Sumando ambas contribuciones, combinatoria y residual, se determinan los valores de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad  $\log\gamma_1$  y  $\log\gamma_2$ , la energía libre molar en exceso en su forma adimensional  $Q$ , y la diferencia de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad  $DL$ . Se calculan también las desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$ , de las funciones  $Q$  y  $DL$  del modelo UNIFAC respecto a los valores experimentales.

En la figura 36 se observa el diagrama de bloques correspondiente a estos cálculos.

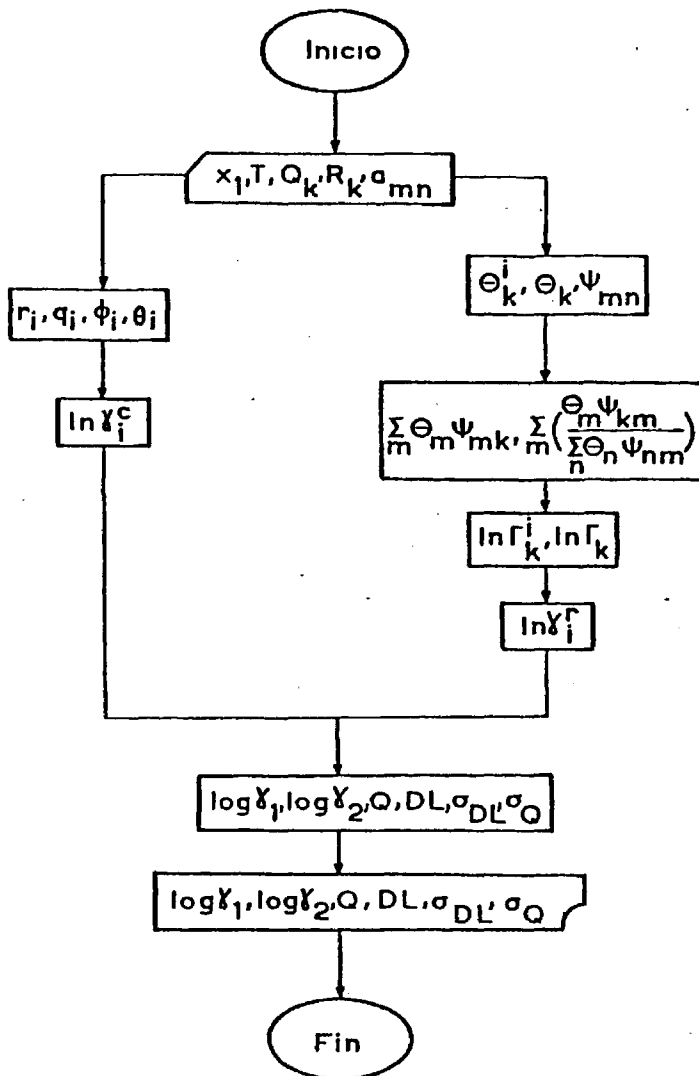


FIGURA 36.- Diagrama de bloques. Cálculo de los coeficientes de actividad con el modelo UNIFAC de contribución de grupos.

### 3. Valores calculados

En el apartado 2 de este capítulo se ha esquematizado una serie de cálculos correspondientes a la determinación de los datos de equilibrio y al tratamiento termodinámico de los sistemas estudiados.

Se han presentado unos cálculos auxiliares para la obtención misma de los datos de composición de las fases en equilibrio y la correlación de la curva de temperatura frente a  $x_1$  mediante expresión polinómica. Asimismo se han indicado unos cálculos fundamentales que comprenden la determinación de las funciones de exceso y su correlación mediante los distintos modelos de disolución: Redlich-Kister, Margules, van Laar, Wilson y UNIQUAC, así como la predicción de los coeficientes de actividad utilizando el modelo UNIFAC de contribución de grupos.

En este apartado se ofrece una guía de los resultados obtenidos con la indicación precisa de su localización en el texto.

#### 3.1 Datos de composición de las fases en equilibrio

Utilizando la técnica analítica de refractometría se ha determinado el índice de refracción de las muestras en equilibrio de las fases de líquido y de vapor. Previamente, mediante muestras patrón de composición conocida, se han determinado los índices de refracción y se ha construido una curva de calibrado que se ha correlacionado mediante la expresión polinómica de la ecuación (4). El ajuste por mínimos cuadrados, según se señala en el esquema de la figura 27, de los datos de calibrado mediante dicha expresión, nos ha dado las constantes  $A_j$  y la desviación típica  $\sigma$ , que se presentan en la tabla VII. Los datos de

las muestras patrón aparecen en las tablas III, IV, V y VI, y las curvas de calibrado correspondientes, en las figuras 5, 6, 7 y 8.

Las muestras de las fases en equilibrio se han analizado por refractometría, determinando su índice de refracción. El cálculo de la composición correspondiente se ha efectuado por tanteo, según se señala en la figura 27, aplicando la ecuación (4) y obteniendo los valores  $x_1$  e  $y_1$  en fracción molar. Estos datos se presentan, junto con las funciones termodinámicas de exceso, en las tablas X a XXI. Su representación gráfica se ha realizado en diversas formas: temperatura de equilibrio frente a composición  $x_1$  e  $y_1$ ; composición de la fase vapor  $y_1$  frente a la composición de la fase líquida  $x_1$ ; diferencia de composición de las fases de vapor y de líquido,  $y_1 - x_1$ , frente a la composición del líquido. Estas representaciones gráficas se presentan, para todos los sistemas en las figuras 9 a 26.

Asimismo, utilizando la expresión (6), se han calculado los errores en la composición  $E(x_1)$  y  $E(y_1)$ , procedentes del error en la medida del índice de refracción  $E(n_D) = 0,0002$ . Estos errores, junto con el error en la medida de la temperatura y de la presión de equilibrio se presentan en la tabla VIII.

### 3.2 Ajuste de la temperatura

La temperatura de equilibrio líquido-vapor se ha ajustado por mínimos cuadrados con una expresión polinómica dada por la ecuación (94). El método seguido se ha esquematizado en el diagrama de la figura 28.

Para todos los sistemas se ha dado como dato  $t_1$  que es el inverso de la temperatura para  $x_1 = 0,5$ , tras comprobar que, de este modo, la bondad del ajuste es mayor. Se han determinado 4 parámetros, es decir  $t_2$ ,  $t_3$ ,  $t_4$  y  $t_5$ . El ajuste se ha hecho -

para la temperatura expresada en grados centígrados, ya que así su inverso es menor que si se expresara en unidades de temperatura termodinámica (kelvin), y resulta una desviación típica menor.

Los parámetros  $t_1, \dots, t_5$  se presentan en la tabla IIIA del apéndice VI, junto con la desviación típica.

### 3.3 Cálculo de las funciones termodinámicas de exceso experimentales

El proceso de obtención de las funciones termodinámicas de exceso se ha descrito detalladamente en el apéndice I. En el diagrama de bloques de la figura 29 se esquematiza el cálculo, determinando en primer lugar los segundos coeficientes del virial a partir de las constantes críticas y propiedades de los componentes puros; así se obtiene empleando la ecuación (8), el factor  $Z_1$  representante de la no idealidad de la fase vapor y, finalmente, los coeficientes de actividad  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  de la fase líquida, aplicando la ecuación (7).

Los valores de los coeficientes de actividad, junto con la composición de las fases en equilibrio y la temperatura, la energía libre molar en exceso,  $Q$ , calculada por la ecuación (9), y la diferencia de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad,  $DL$ , se presentan en las tablas X a XXI. Estos datos de las funciones de exceso experimentales se han representado en las figuras 37 a 54. En ellas se representan los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad frente a la composición, la diferencia de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad frente a la fracción molar  $x_1$ , y la energía libre molar en exceso,  $Q$ , también frente a la composición.

### 3.4 Cálculo de los errores de las funciones termodinámicas

En el apéndice IV se describe el fundamento y el método para el cálculo de los errores propagados de las funciones termodinámicas de exceso. En el diagrama de la figura 30 se esquematiza el camino seguido para la obtención de dichos errores. Es necesario conocer la composición, la temperatura y la presión, sus errores correspondientes y los valores de las funciones termodinámicas de exceso  $\log \gamma_1$  y  $\log \gamma_2$ , así como las constantes de la ecuación de la presión de vapor. Las ecuaciones utilizadas en el cálculo son (A-192), (A-194) y (A-195) expresadas en el apéndice IV, donde el error de la temperatura, aunque en algunas zonas de composición para algunos sistemas es mayor debido a las fluctuaciones en la ebullición, se ha tomado constante e igual a 0,1 °C. Como se ha indicado anteriormente, los errores de composición presión y temperatura se encuentran en la tabla VIII. El error de la presión es 1 mmHg, como se señala en dicha tabla. Los valores que se obtienen son:  $E(\log \gamma_1)$ ,  $E(\log \gamma_2)$ ,  $E(DL)$  y  $E(Q)$ . Algunos de estos errores, seleccionados a lo largo de todo el rango de composiciones, se presentan en las tablas IVA a VIIA del apéndice VI. En dichas tablas también aparecen los correspondientes errores en la composición  $E(x_1)$  y  $E(y_1)$ .

### 3.5 Valores calculados en los ajustes

- a) Ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo

Se ha realizado un ajuste conjunto ponderado de las funciones  $Q$  y  $DL$  donde cada punto experimental se ha ponderado a

través del inverso del cuadrado de su error.

Las ecuaciones que se ajustan son (34) y (81) de Redlich-Kister, (24) y (79) de Margules, (30) y (80) de van Laar, (52) y (83) de Wilson, y (42) y (82) del modelo UNIQUAC. Es decir, se utilizan las ecuaciones de la función  $Q$  y las ecuaciones de la función  $DL$  modificadas en este trabajo, para que sean termodinámicamente consistentes en el tratamiento de los datos obtenidos isobáricamente. El método empleado es el de mínimos cuadrados esquematizado en los diagramas de las figuras 31 y 32. En el caso de los modelos de Redlich-Kister y Margules es el conocido para funciones lineales, y, en el caso de van Laar, Wilson y UNIQUAC, el método de mínimos cuadrados no lineal, tal como se describe detalladamente en el apéndice V y se esquematiza en la figura 32.

Los valores obtenidos para las constantes se presentan en la tabla XXII, para todos los sistemas. En la tabla XXIII se encuentran las desviaciones típicas de los datos experimentales de las funciones  $Q$  y  $DL$  respecto a las curvas de los ajustes. En ella aparecen dos desviaciones típicas para la función  $DL$ : una considerando los parámetros  $U$  y  $V$  añadidos en nuestra modificación, y otra correspondiente a la función  $DL$  a la que se resta el valor de  $Z$  obtenido en los ajustes a través de dichos parámetros. Esto se hace con el objeto de apreciar si representa o no alguna ventaja la modificación propuesta a las ecuaciones. Para evitar la obtención de valores poco significativos de las desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$ , se han limitado estos cálculos a los datos correspondientes a zonas de composición  $0,1 < x_1 < 0,9$ , ya que en las zonas próximas a los componentes puros la banda de error de la función  $DL$  matemáticamente tiende a infinito.

En la tabla XXIV se presentan los coeficientes de actividad a dilución infinita,  $\log \gamma_1^\infty$  y  $\log \gamma_2^\infty$ , para todos los sistemas, y los diferentes modelos de disolución, donde se han incluido

TABLA XXII.- Valores obtenidos en los ajustes conjuntos ponderados para los parámetros de las ecuaciones isobáricas de Redlich-kister, Margules, van Laar, Wilson y UNIQUAC, presentadas en este trabajo.

Sistema Ecuación	I	II	III	IV	V	VI	
REDLICH- KISTER	B	0,1565	0,3225	0,2863	0,2148	0,0997	0,1279
	C	0,0527	0,0535	0,0539	0,0184	0,0163	-0,0127
	D	0,0273	0,0242	0,0033	0,0076	0,0458	-0,0043
	U	0,0289	0,0893	0,0442	0,0522	-0,0034	-0,0289
	V	-0,1034	-0,3139	0,3168	-0,0401	-0,1778	0,0012
MARGULES	AM	0,0994	0,2843	0,2332	0,1992	0,1067	0,1380
	BM	0,2225	0,3962	0,3409	0,2342	0,1122	0,1158
	UM	0,0249	0,3101	-0,2518	0,0660	0,0232	-0,0163
	VM	0,0079	-0,1406	0,3355	0,0406	0,0091	-0,0461
VAN LAAR	AV	0,1165	0,2883	0,2418	0,1997	0,1064	0,1383
	BV	0,2412	0,4048	0,3484	0,2359	0,1129	0,1171
	UV	0,0234	0,0839	0,0412	0,0527	0,0154	-0,0321
	VV	-0,0859	-0,2619	0,3415	-0,0181	-0,0075	-0,0184
WILSON	$\Lambda_{12}$	1,4339	0,9123	0,9843	0,9099	0,9339	0,7199
	$\Lambda_{21}$	0,3714	0,4223	0,4515	0,6332	0,8232	1,0098
	U <sub>W</sub>	0,0235	0,0837	0,0382	0,0523	0,0153	-0,0323
	V <sub>W</sub>	-0,0861	-0,2836	0,3508	-0,0229	-0,0080	-0,0195
UNIQUAC	$\tau_{21}$	0,8302	0,5389	0,8373	0,9860	1,0996	1,2191
	$\tau_{12}$	1,0567	1,0531	0,8885	0,8495	0,8610	0,7685
	U <sub>U</sub>	0,0517	0,1898	0,0443	0,1213	0,0378	-0,0737
	V <sub>U</sub>	-0,1860	-0,5997	0,7042	-0,0424	-0,0129	-0,0446

TABLA XXII (continuación)

Sistema		VII	VIII	IX	X	XI	XII
Ecuación							
REDLICH- KISTER	B	0,5779	0,4371	0,1049	0,1277	0,5607	0,4335
	C	0,0090	0,0284	0,0044	0,0047	0,0138	0,0150
	D	0,0197	0,0060	0,0195	0,0242	0,0325	-0,0038
	U	0,0832	0,1899	0,0588	-0,0035	0,0871	0,1911
	V	-0,0135	0,5706	-0,1109	-0,1927	-0,2269	0,6462
MARGULES	A <sub>M</sub>	0,5774	0,4092	0,1102	0,1354	0,5589	0,4182
	B <sub>M</sub>	0,5902	0,4655	0,1057	0,1264	0,5848	0,4482
	U <sub>M</sub>	0,0242	-0,3523	0,1091	0,1185	0,1849	-0,4688
	V <sub>M</sub>	0,1500	0,1218	0,0280	-0,0956	-0,0119	0,8491
VAN LAAR	A <sub>V</sub>	0,5773	0,4100	0,1104	0,1358	0,5589	0,4190
	B <sub>V</sub>	0,5904	0,4683	0,1056	0,1262	0,5853	0,4483
	U <sub>V</sub>	0,0869	0,1927	0,0688	0,0119	0,0861	0,1868
	V <sub>V</sub>	0,0626	0,5599	-0,0407	-0,1074	-0,0996	0,6546
WILSON	A <sub>12</sub>	0,4593	0,8396	0,8406	0,7929	0,4807	0,6003
	A <sub>21</sub>	0,4133	0,4747	0,9193	0,9191	0,4128	0,5195
	U <sub>W</sub>	0,0796	0,1804	0,0687	0,0117	0,0833	0,1674
	V <sub>W</sub>	-0,0492	0,5725	-0,0412	-0,1083	-0,2039	0,6607
UNIQUAC	τ <sub>21</sub>	0,5363	0,8291	0,9694	1,3136	0,5595	0,7849
	τ <sub>12</sub>	1,1158	0,9174	0,9870	0,6914	1,0887	0,9643
	U <sub>U</sub>	0,1968	0,3918	0,1585	0,0260	0,1981	0,4298
	V <sub>U</sub>	0,0922	1,1931	-0,0934	-0,2519	-0,2745	1,5174

TABLA XXIII.- Valores de las desviaciones típicas  $\sigma_Q$ ,  $\sigma_{DL}$  ( $Z=0$ ) y  $\sigma_{DLZ}$  ( $Z \neq 0$ ) determinadas para los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas presentadas en este trabajo. Se incluyen también  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$  del modelo de contribución de grupos UNIFAC .

Sistema		I	II	III	IV	V	VI
	$\sigma \times 10^3$						
REDLICH-K.	$\sigma_Q$	1,2	7,8	1,8	1,2	1,4	1,7
	$\sigma_{DL}$	9,4	40,5	11,7	13,9	16,0	9,8
	$\sigma_{DLZ}$	3,5	13,8	5,1	8,2	8,2	9,0
MARGULES	$\sigma_Q$	0,8	7,4	1,8	1,3	1,8	1,7
	$\sigma_{DL}$	6,4	35,3	11,2	13,6	11,0	9,7
	$\sigma_{DLZ}$	5,1	15,6	5,2	7,8	10,6	9,1
VAN LAAR	$\sigma_Q$	1,0	7,4	2,0	1,3	1,8	1,7
	$\sigma_{DL}$	8,1	37,3	12,4	13,6	10,9	9,8
	$\sigma_{DLZ}$	3,7	15,2	5,0	7,9	10,5	9,2
WILSON	$\sigma_Q$	1,0	7,4	2,2	1,3	1,8	1,7
	$\sigma_{DL}$	8,2	38,3	12,7	13,6	10,9	9,8
	$\sigma_{DLZ}$	3,7	14,6	5,1	8,0	10,5	9,2
UNIQUAC	$\sigma_Q$	1,0	7,5	2,2	1,3	1,8	1,7
	$\sigma_{DL}$	7,9	37,6	12,2	13,6	11,3	9,8
	$\sigma_{DLZ}$	3,7	16,0	5,6	7,9	10,9	9,2
UNIFAC	$\sigma_Q$	6,3	30,5	37,4	55,5	11,6	9,5
	$\sigma_{DL}$	50,6	58,2	108,2	139,2	26,5	27,2
Sistema		VII	VIII	IX	X	XI	XII
REDLICH-K.	$\sigma_Q$	3,3	2,1	1,2	1,8	7,9	1,4
	$\sigma_{DL}$	18,9	11,7	17,1	14,0	31,4	13,7
	$\sigma_{DLZ}$	7,5	5,6	5,8	6,6	13,0	3,7
MARGULES	$\sigma_Q$	3,7	2,2	1,4	2,0	7,9	1,5
	$\sigma_{DL}$	19,9	11,3	16,2	11,1	26,1	13,9
	$\sigma_{DLZ}$	8,2	5,8	6,2	7,2	14,1	3,6
VAN LAAR	$\sigma_Q$	3,7	2,2	1,4	2,0	7,8	1,5
	$\sigma_{DL}$	19,8	11,6	16,2	11,1	26,1	13,9
	$\sigma_{DLZ}$	8,2	5,7	6,2	7,1	14,2	3,6
WILSON	$\sigma_Q$	3,2	1,9	1,4	2,0	7,7	1,8
	$\sigma_{DL}$	18,9	11,8	16,2	11,1	30,0	14,6
	$\sigma_{DLZ}$	7,4	5,6	6,2	7,1	13,5	4,0
UNIQUAC	$\sigma_Q$	3,6	2,2	1,4	2,0	7,8	1,6
	$\sigma_{DL}$	19,3	11,1	16,2	11,1	26,7	14,0
	$\sigma_{DLZ}$	7,9	5,6	6,2	7,1	13,9	3,6
UNIFAC	$\sigma_Q$	27,6	19,6	8,9	6,9	20,2	23,2
	$\sigma_{DL}$	77,9	52,1	27,3	21,4	96,5	49,6

TABLA XXIV.- Coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas de Redlich-Kister, Margules, van Laar, Wilson y UNIQUAC presentadas en este trabajo y los valores calculados según el modelo UNIFAC de contribución de grupos.

	$\log Y_1^\infty$	$\log Y_2^\infty$	$\log Y_1^\infty$	$\log Y_2^\infty$	$\log Y_1^\infty$	$\log Y_2^\infty$
<b>Sistema</b>	<b>I</b>		<b>II</b>		<b>III</b>	
REDLICH-K.	0,1310	0,2365	0,3031	0,4101	0,2357	0,3434
MARGULES	0,0994	0,2225	0,2843	0,3961	0,2332	0,3409
VAN LAAR	0,1165	0,2412	0,2883	0,4048	0,2418	0,3484
WILSON	0,1164	0,2418	0,2907	0,4125	0,2450	0,3522
UNIQUAC	0,1154	0,2394	0,2907	0,4080	0,2462	0,3405
UNIFAC	0,1125	0,2734	0,4113	0,6454	0,0767	0,1162
<b>Sistema</b>	<b>IV</b>		<b>V</b>		<b>VI</b>	
REDLICH-K.	0,2039	0,2408	0,1291	0,1618	0,1362	0,1108
MARGULES	0,1992	0,2342	0,1067	0,1122	0,1380	0,1158
VAN LAAR	0,1997	0,2359	0,1064	0,1129	0,1383	0,1171
WILSON	0,2003	0,2376	0,1065	0,1132	0,1384	0,1174
UNIQUAC	0,1998	0,2361	0,1066	0,1129	0,1384	0,1172
UNIFAC	-0,0697	-0,0477	0,1546	0,1732	0,1789	0,1743
<b>Sistema</b>	<b>VII</b>		<b>VIII</b>		<b>IX</b>	
REDLICH-K.	0,5886	0,6065	0,4148	0,4715	0,1200	0,1289
MARGULES	0,5774	0,5902	0,4092	0,4655	0,1102	0,1057
VAN LAAR	0,5773	0,5904	0,4100	0,4683	0,1104	0,1056
WILSON	0,5926	0,6185	0,4222	0,4801	0,1104	0,1057
UNIQUAC	0,5801	0,5960	0,4128	0,4663	0,1104	0,1056
UNIFAC	0,3873	0,4680	0,5969	0,5138	0,2012	0,1426
<b>Sistema</b>	<b>X</b>		<b>XI</b>		<b>XII</b>	
REDLICH-K.	0,1474	0,1566	0,5794	0,6070	0,4147	0,4447
MARGULES	0,1354	0,1264	0,5589	0,5847	0,4182	0,4482
VAN LAAR	0,1358	0,1262	0,5587	0,5853	0,4190	0,4483
WILSON	0,1359	0,1266	0,5731	0,6097	0,4303	0,4580
UNIQUAC	0,1358	0,1270	0,5615	0,5894	0,4200	0,4495
UNIFAC	0,2308	0,1632	0,3922	0,4625	0,6039	0,5003

TABLA XXV.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema I : BENCENO(1) - ISOCTANO(2) .

$x_1$	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,1310	0,1310	0,0000	0,0994	0,0994	0,0000	0,1165	0,1165
0,05	0,0062	0,1241	0,1183	0,0050	0,1020	0,1008	0,0057	0,1155	0,1107
0,10	0,0119	0,1171	0,1070	0,0101	0,1025	0,1004	0,0111	0,1126	0,1043
0,20	0,0215	0,1017	0,0872	0,0198	0,0975	0,0941	0,0208	0,1020	0,0900
0,30	0,0293	0,0836	0,0689	0,0286	0,0846	0,0804	0,0290	0,0850	0,0729
0,40	0,0353	0,0614	0,0495	0,0357	0,0636	0,0593	0,0353	0,0621	0,0524
0,50	0,0391	0,0336	0,0264	0,0402	0,0349	0,0308	0,0393	0,0332	0,0274
0,60	0,0403	-0,0011	-0,0031	0,0416	-0,0016	-0,0051	0,0405	-0,0019	-0,0034
0,70	0,0382	-0,0440	-0,0414	0,0390	-0,0456	-0,0484	0,0383	-0,0443	-0,0421
0,80	0,0317	-0,0964	-0,0914	0,0317	-0,0972	-0,0990	0,0318	-0,0957	-0,0912
0,90	0,0195	-0,1604	-0,1555	0,0189	-0,1562	-0,1571	0,0196	-0,1594	-0,1554
0,95	0,0107	-0,1968	-0,1938	0,0103	-0,1885	-0,1889	0,0109	-0,1976	-0,1950
1,00	0,0000	-0,2365	-0,2365	0,0000	-0,2225	-0,2225	0,0000	-0,2412	-0,2412
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,1164	0,1164	0,0000	0,1154	0,1154			
0,05	0,0057	0,1154	0,1106	0,0056	0,1144	0,1099			
0,10	0,0111	0,1126	0,1043	0,0110	0,1117	0,1039			
0,20	0,0208	0,1020	0,0900	0,0207	0,1014	0,0901			
0,30	0,0290	0,0850	0,0729	0,0289	0,0848	0,0733			
0,40	0,0353	0,0621	0,0523	0,0352	0,0622	0,0529			
0,50	0,0393	0,0332	0,0273	0,0393	0,0334	0,0278			
0,60	0,0406	-0,0020	-0,0035	0,0406	-0,0018	-0,0033			
0,70	0,0384	-0,0444	-0,0421	0,0384	-0,0444	-0,0423			
0,80	0,0318	-0,0957	-0,0912	0,0318	-0,0960	-0,0918			
0,90	0,0196	-0,1594	-0,1553	0,0196	-0,1595	-0,1557			
0,95	0,0109	-0,1977	-0,1952	0,0108	-0,1970	-0,1946			
1,00	0,0000	-0,2418	-0,2418	0,0000	-0,2394	-0,2394			

TABLA XXVI.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema II : METANOL(1) - DIOXANO(2) .

$x_1$	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,3031	0,3031	0,0000	0,2843	0,2843	0,0000	0,2883	0,2883
0,05	0,0144	0,2921	0,2744	0,0138	0,2798	0,2662	0,0139	0,2825	0,2674
0,10	0,0275	0,2774	0,2468	0,0266	0,2703	0,2464	0,0267	0,2718	0,2454
0,20	0,0494	0,2377	0,1933	0,0491	0,2371	0,2019	0,0490	0,2371	0,1985
0,30	0,0661	0,1854	0,1403	0,0667	0,1874	0,1506	0,0663	0,1867	0,1471
0,40	0,0775	0,1221	0,0856	0,0790	0,1238	0,0927	0,0782	0,1233	0,0906
0,50	0,0831	0,0491	0,0268	0,0850	0,0492	0,0280	0,0842	0,0493	0,0283
0,60	0,0826	-0,0322	-0,0385	0,0843	-0,0339	-0,0434	0,0836	-0,0330	-0,0406
0,70	0,0751	-0,1201	-0,1125	0,0761	-0,1227	-0,1215	0,0758	-0,1215	-0,1171
0,80	0,0597	-0,2134	-0,1976	0,0598	-0,2144	-0,2064	0,0599	-0,2141	-0,2023
0,90	0,0352	-0,3106	-0,2960	0,0346	-0,3065	-0,2979	0,0350	-0,3090	-0,2977
0,95	0,0190	-0,3601	-0,3510	0,0186	-0,3518	-0,3462	0,0188	-0,3569	-0,3497
1,00	0,0000	-0,4101	-0,4101	0,0000	-0,3961	-0,3961	0,0000	-0,4048	-0,4048
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,2907	0,2907	0,0000	0,2907	0,2907			
0,05	0,0140	0,2845	0,2684	0,0140	0,2839	0,2688			
0,10	0,0268	0,2733	0,2453	0,0269	0,2722	0,2461			
0,20	0,0490	0,2376	0,1970	0,0491	0,2362	0,1980			
0,30	0,0661	0,1865	0,1451	0,0663	0,1852	0,1460			
0,40	0,0779	0,1227	0,0890	0,0781	0,1217	0,0894			
0,50	0,0838	0,0488	0,0279	0,0840	0,0482	0,0275			
0,60	0,0832	-0,0330	-0,0394	0,0834	-0,0333	-0,0406			
0,70	0,0756	-0,1207	-0,1145	0,0757	-0,1207	-0,1162			
0,80	0,0600	-0,2132	-0,1994	0,0599	-0,2127	-0,2009			
0,90	0,0353	-0,3101	-0,2972	0,0351	-0,3084	-0,2971			
0,95	0,0191	-0,3604	-0,3523	0,0189	-0,3577	-0,3504			
1,00	0,0000	-0,4125	-0,4125	0,0000	-0,4080	-0,4080			

TABLA XXVII.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema III : ETANOL(1) - DIOXANO(2) .

$x_1$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,2357	0,2357	0,0000	0,2332	0,2332	0,0000	0,2418	0,2418
0,05	0,0114	0,2316	0,2209	0,0113	0,2297	0,2198	0,0117	0,2364	0,2247
0,10	0,0221	0,2216	0,2050	0,0220	0,2202	0,2048	0,0225	0,2251	0,2067
0,20	0,0408	0,1873	0,1691	0,0408	0,1869	0,1701	0,0412	0,1885	0,1680
0,30	0,0557	0,1395	0,1276	0,0558	0,1397	0,1288	0,0559	0,1390	0,1253
0,40	0,0661	0,0830	0,0804	0,0663	0,0835	0,0811	0,0661	0,0820	0,0782
0,50	0,0716	0,0216	0,0269	0,0718	0,0219	0,0269	0,0714	0,0208	0,0258
0,60	0,0713	-0,0428	-0,0330	0,0715	-0,0429	-0,0337	0,0711	-0,0426	-0,0326
0,70	0,0648	-0,1097	-0,0996	0,0648	-0,1102	-0,1008	0,0646	-0,1085	-0,0979
0,80	0,0512	-0,1802	-0,1734	0,0511	-0,1807	-0,1744	0,0512	-0,1785	-0,1714
0,90	0,0298	-0,2567	-0,2545	0,0297	-0,2564	-0,2544	0,0300	-0,2566	-0,2543
0,95	0,0160	-0,2985	-0,2989	0,0159	-0,2973	-0,2968	0,0162	-0,3004	-0,2998
1,00	0,0000	-0,3434	-0,3434	0,0000	-0,3409	-0,3409	0,0000	-0,3484	-0,3484
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,2450	0,2450	0,2450	0,0000	0,2462	0,2462			
0,05	0,0118	0,2390	0,2267	0,0119	0,2393	0,2279			
0,10	0,0227	0,2270	0,2078	0,0228	0,2268	0,2089			
0,20	0,0415	0,1892	0,1677	0,0417	0,1888	0,1683			
0,30	0,0561	0,1388	0,1242	0,0563	0,1388	0,1241			
0,40	0,0662	0,0813	0,0769	0,0663	0,0816	0,0758			
0,50	0,0713	0,0203	0,0249	0,0713	0,0205	0,0228			
0,60	0,0710	-0,0427	-0,0327	0,0707	-0,0428	-0,0355			
0,70	0,0646	-0,1077	-0,0971	0,0640	-0,1082	-0,0998			
0,80	0,0513	-0,1774	-0,1701	0,0505	-0,1772	-0,1713			
0,90	0,0302	-0,2563	-0,2540	0,0295	-0,2530	-0,2510			
0,95	0,0163	-0,3016	-0,3010	0,0159	-0,2949	-0,2944			
1,00	0,0000	-0,3522	-0,3522	0,0000	-0,3405	-0,3405			

TABLA XXVIII.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema IV : ISOPROPANOL(1) - DIOXANO(2) .

$x_1$	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,2039	0,2039	0,0000	0,1992	0,1992	0,0000	0,1997	0,1997
0,05	0,0097	0,1885	0,1843	0,0095	0,1856	0,1825	0,0096	0,1859	0,1826
0,10	0,0184	0,1726	0,1650	0,0182	0,1710	0,1653	0,0183	0,1712	0,1651
0,20	0,0330	0,1391	0,1269	0,0330	0,1391	0,1293	0,0330	0,1390	0,1289
0,30	0,0438	0,1030	0,0886	0,0440	0,1035	0,0912	0,0440	0,1034	0,0908
0,40	0,0507	0,0641	0,0497	0,0512	0,0645	0,0510	0,0511	0,0644	0,0509
0,50	0,0527	0,0223	0,0092	0,0542	0,0221	0,0088	0,0541	0,0222	0,0090
0,60	0,0525	-0,0228	-0,0335	0,0528	-0,0234	-0,0356	0,0528	-0,0233	-0,0351
0,70	0,0469	-0,0715	-0,0791	0,0470	-0,0720	-0,0821	0,0470	-0,0719	-0,0814
0,80	0,0366	-0,1238	-0,1283	0,0363	-0,1234	-0,1307	0,0364	-0,1235	-0,1302
0,90	0,0211	-0,1802	-0,1820	0,0208	-0,1775	-0,1814	0,0209	-0,1782	-0,1817
0,95	0,0113	-0,2099	-0,2107	0,0110	-0,2055	-0,2075	0,0111	-0,2067	-0,2084
1,00	0,0000	-0,2408	-0,2408	0,0000	-0,2342	-0,2342	0,0000	-0,2359	-0,2359
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,2003	0,2003	0,0000	0,1998	0,1998			
0,05	0,0096	0,1863	0,1828	0,0096	0,1860	0,1827			
0,10	0,0183	0,1714	0,1651	0,0183	0,1712	0,1651			
0,20	0,0330	0,1391	0,1285	0,0330	0,1390	0,1288			
0,30	0,0439	0,1033	0,0904	0,0440	0,1034	0,0908			
0,40	0,0510	0,0643	0,0507	0,0511	0,0644	0,0509			
0,50	0,0540	0,0221	0,0091	0,0541	0,0222	0,0090			
0,60	0,0528	-0,0232	-0,0347	0,0528	-0,0233	-0,0350			
0,70	0,0470	-0,0718	-0,0808	0,0470	-0,0719	-0,0814			
0,80	0,0365	-0,1236	-0,1298	0,0364	-0,1235	-0,1302			
0,90	0,0209	-0,1788	-0,1819	0,0209	-0,1783	-0,1817			
0,95	0,0112	-0,2077	-0,2092	0,0111	-0,2068	-0,2085			
1,00	0,0000	-0,2376	-0,2376	0,0000	-0,2361	-0,2361			

TABLA XXIX.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema V : n-HEPTANO(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,1291	0,1291	0,0000	0,1067	0,1067	0,0000	0,1064	0,1064
0,05	0,0058	0,1110	0,1036	0,0051	0,0976	0,0966	0,0051	0,0974	0,0963
0,10	0,0104	0,0950	0,0825	0,0097	0,0883	0,0863	0,0096	0,0881	0,0862
0,20	0,0170	0,0680	0,0514	0,0173	0,0688	0,0656	0,0172	0,0688	0,0656
0,30	0,0211	0,0459	0,0316	0,0228	0,0485	0,0445	0,0227	0,0485	0,0447
0,40	0,0236	0,0264	0,0187	0,0261	0,0273	0,0231	0,0261	0,0274	0,0233
0,50	0,0249	0,0073	0,0082	0,0274	0,0054	0,0014	0,0274	0,0055	0,0016
0,60	0,0251	-0,0137	-0,0043	0,0264	-0,0171	-0,0207	0,0265	-0,0171	-0,0205
0,70	0,0238	-0,0388	-0,0232	0,0232	-0,0403	-0,0431	0,0233	-0,0403	-0,0430
0,80	0,0202	-0,0704	-0,0528	0,0178	-0,0639	-0,0658	0,0179	-0,0641	-0,0659
0,90	0,0128	-0,1106	-0,0975	0,0101	-0,0879	-0,0889	0,0101	-0,0883	-0,0892
0,95	0,0072	-0,1347	-0,1269	0,0053	-0,1000	-0,1005	0,0053	-0,1006	-0,1010
1,00	0,0000	-0,1618	-0,1618	0,0000	-0,1122	-0,1122	0,0000	-0,1129	-0,1129
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,1065	0,1065	0,0000	0,1066	0,1066			
0,05	0,0051	0,0974	0,0964	0,0051	0,0974	0,0964			
0,10	0,0096	0,0881	0,0862	0,0096	0,0881	0,0862			
0,20	0,0172	0,0688	0,0656	0,0172	0,0687	0,0655			
0,30	0,0227	0,0485	0,0446	0,0227	0,0484	0,0445			
0,40	0,0261	0,0274	0,0233	0,0261	0,0274	0,0232			
0,50	0,0274	0,0055	0,0017	0,0274	0,0057	0,0016			
0,60	0,0265	-0,0171	-0,0204	0,0264	-0,0168	-0,0204			
0,70	0,0233	-0,0403	-0,0429	0,0238	-0,0399	-0,0429			
0,80	0,0179	-0,0641	-0,0658	0,0178	-0,0636	-0,0657			
0,90	0,0101	-0,0884	-0,0892	0,0101	-0,0880	-0,0891			
0,95	0,0054	-0,1008	-0,1011	0,0053	-0,1004	-0,1009			
1,00	0,0000	-0,1132	-0,1132	0,0000	-0,1129	-0,1129			

TABLA XXX .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema VI : ISOCTANO(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	Q	(DL) $_{z \neq 0}$	(DL) $_{z=0}$	Q	(DL) $_{z \neq 0}$	(DL) $_{z=0}$	Q	(DL) $_{z \neq 0}$	(DL) $_{z=0}$
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,1362	0,1362	0,0000	0,1380	0,1380	0,0000	0,1383	0,1383
0,05	0,0064	0,1203	0,1217	0,0065	0,1213	0,1222	0,0065	0,1214	0,1222
0,10	0,0122	0,1045	0,1072	0,0122	0,1049	0,1066	0,0122	0,1049	0,1065
0,20	0,0214	0,0732	0,0780	0,0214	0,0730	0,0766	0,0214	0,0730	0,0763
0,30	0,0278	0,0429	0,0490	0,0276	0,0426	0,0479	0,0275	0,0425	0,0477
0,40	0,0313	0,0138	0,0208	0,0310	0,0137	0,0205	0,0309	0,0137	0,0206
0,50	0,0320	-0,0135	-0,0063	0,0317	-0,0134	-0,0056	0,0317	-0,0133	-0,0053
0,60	0,0300	-0,0388	-0,0320	0,0299	-0,0385	-0,0303	0,0299	-0,0384	-0,0298
0,70	0,0256	-0,0616	-0,0556	0,0257	-0,0615	-0,0537	0,0258	-0,0615	-0,0532
0,80	0,0190	-0,0814	-0,0769	0,0192	-0,0821	-0,0757	0,0193	-0,0824	-0,0755
0,90	0,0103	-0,0980	-0,0955	0,0106	-0,1003	-0,0964	0,0107	-0,1010	-0,0968
0,95	0,0054	-0,1049	-0,1036	0,0056	-0,1084	-0,1063	0,0056	-0,1094	-0,1070
1,00	0,0000	-0,1108	-0,1108	0,0000	-0,1158	-0,1158	0,0000	-0,1171	-0,1171
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,1384	0,1384	0,0000	0,1384	0,1384			
0,05	0,0065	0,1215	0,1222	0,0065	0,1215	0,1222			
0,10	0,0122	0,1050	0,1065	0,0122	0,1050	0,1065			
0,20	0,0214	0,0730	0,0763	0,0214	0,0730	0,0762			
0,30	0,0275	0,0425	0,0477	0,0275	0,0425	0,0476			
0,40	0,0309	0,0138	0,0206	0,0309	0,0138	0,0205			
0,50	0,0317	-0,0133	-0,0052	0,0317	-0,0132	-0,0052			
0,60	0,0299	-0,0384	-0,0297	0,0299	-0,0384	-0,0298			
0,70	0,0258	-0,0615	-0,0531	0,0258	-0,0615	-0,0532			
0,80	0,0193	-0,0825	-0,0755	0,0193	-0,0824	-0,0755			
0,90	0,0107	-0,1012	-0,0969	0,0107	-0,1011	-0,0968			
0,95	0,0056	-0,1096	-0,1072	0,0056	-0,1095	-0,1071			
1,00	0,0000	-0,1174	-0,1174	0,0000	-0,1172	-0,1172			

TABLA XXXI.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema VII : ISOPROPANOL(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,5886	0,5886	0,0000	0,5774	0,5774	0,0000	0,5773	0,5773
0,05	0,0278	0,5292	0,5246	0,0275	0,5223	0,5208	0,0275	0,5222	0,5208
0,10	0,0525	0,4710	0,4626	0,0521	0,4674	0,4641	0,0521	0,4673	0,4640
0,20	0,0927	0,3576	0,3430	0,0928	0,3579	0,3500	0,0928	0,3579	0,3500
0,30	0,1213	0,2467	0,2281	0,1221	0,2482	0,2352	0,1220	0,2482	0,2352
0,40	0,1384	0,1365	0,1159	0,1398	0,1375	0,1196	0,1398	0,1375	0,1196
0,50	0,1445	0,0253	0,0045	0,1459	0,0250	0,0032	0,1459	0,0250	0,0033
0,60	0,1393	-0,0887	-0,1080	0,1404	-0,0900	-0,1139	0,1404	-0,0900	-0,1139
0,70	0,1228	-0,2071	-0,2234	0,1231	-0,2083	-0,2318	0,1231	-0,2083	-0,2318
0,80	0,0945	-0,3318	-0,3438	0,0940	-0,3306	-0,3505	0,0940	-0,3306	-0,3505
0,90	0,0538	-0,4643	-0,4708	0,0530	-0,4576	-0,4700	0,0530	-0,4577	-0,4700
0,95	0,0286	-0,5341	-0,5375	0,0280	-0,5232	-0,5300	0,0280	-0,5233	-0,5301
1,00	0,0000	-0,6065	-0,6065	0,0000	-0,5902	-0,5902	0,0000	-0,5904	-0,5904
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,5926	0,5926	0,0000	0,5801	0,5801			
0,05	0,0279	0,5312	0,5253	0,0275	0,5240	0,5217			
0,10	0,0526	0,4718	0,4611	0,0522	0,4684	0,4635			
0,20	0,0926	0,3575	0,3400	0,0927	0,3579	0,3481			
0,30	0,1208	0,2464	0,2256	0,1218	0,2478	0,2332			
0,40	0,1378	0,1363	0,1149	0,1394	0,1371	0,1186			
0,50	0,1438	0,0253	0,0055	0,1455	0,0250	0,0036			
0,60	0,1389	-0,0883	-0,1051	0,1401	-0,0897	-0,1121			
0,70	0,1227	-0,2067	-0,2193	0,1230	-0,2079	-0,2292			
0,80	0,0948	-0,3321	-0,3401	0,0942	-0,3308	-0,3483			
0,90	0,0543	-0,4677	-0,4713	0,0533	-0,4597	-0,4703			
0,95	0,0290	-0,5408	-0,5425	0,0282	-0,5269	-0,5326			
1,00	0,0000	-0,6185	-0,6185	0,0000	-0,5960	-0,5960			

TABLA XXXII.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema VIII : 1-BUTANOL(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,4148	0,4148	0,0000	0,4092	0,4092	0,0000	0,4100	0,4100
0,05	0,0198	0,3877	0,3765	0,0196	0,3838	0,3735	0,0196	0,3846	0,3738
0,10	0,0376	0,3543	0,3380	0,0373	0,3519	0,3369	0,0374	0,3525	0,3369
0,20	0,0676	0,2743	0,2601	0,0673	0,2740	0,2613	0,0673	0,2742	0,2609
0,30	0,0896	0,1845	0,1806	0,0895	0,1853	0,1822	0,0894	0,1851	0,1819
0,40	0,1036	0,0919	0,0988	0,1036	0,0928	0,0998	0,1036	0,0925	0,0999
0,50	0,1093	0,0009	0,0142	0,1093	0,0011	0,0141	0,1093	0,0010	0,0145
0,60	0,1063	-0,0869	-0,0738	0,1063	-0,0877	-0,0751	0,1063	-0,0875	-0,0743
0,70	0,0944	-0,1728	-0,1658	0,0942	-0,1743	-0,1676	0,0943	-0,1738	-0,1668
0,80	0,0730	-0,2607	-0,2624	0,0727	-0,2619	-0,2635	0,0729	-0,2614	-0,2631
0,90	0,0417	-0,3571	-0,3641	0,0414	-0,3562	-0,3628	0,0416	-0,3566	-0,3636
0,95	0,0222	-0,4114	-0,4171	0,0220	-0,4083	-0,4137	0,0221	-0,4097	-0,4154
1,00	0,0000	-0,4715	-0,4715	0,0000	-0,4655	-0,4655	0,0000	-0,4683	-0,4683
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,4222	0,4222	0,0000	0,4128	0,4128			
0,05	0,0201	0,3927	0,3811	0,0197	0,3859	0,3756			
0,10	0,0381	0,3574	0,3404	0,0376	0,3529	0,3379			
0,20	0,0681	0,2746	0,2594	0,0675	0,2738	0,2608			
0,30	0,0900	0,1834	0,1785	0,0896	0,1848	0,1810			
0,40	0,1038	0,0908	0,0968	0,1036	0,0925	0,0986			
0,50	0,1093	0,0006	0,0132	0,1092	0,0013	0,0132			
0,60	0,1063	-0,0860	-0,0733	0,1062	-0,0871	-0,0753			
0,70	0,0945	-0,1709	-0,1640	0,0941	-0,1735	-0,1672			
0,80	0,0733	-0,2588	-0,2605	0,0726	-0,2612	-0,2627			
0,90	0,0421	-0,3580	-0,3649	0,0414	-0,3560	-0,3623			
0,95	0,0225	-0,4153	-0,4209	0,0220	-0,4086	-0,4137			
1,00	0,0000	-0,4801	-0,4801	0,0000	-0,4663	-0,4663			

TABLA XXXIII .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema IX : n-HEPTANO(1) - ETILBENCENO(2) .

$x_1$	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,1200	0,1200	0,0000	0,1102	0,1102	0,0000	0,1104	0,1104
0,05	0,0055	0,1097	0,1022	0,0052	0,1038	0,0988	0,0052	0,1039	0,0989
0,10	0,0102	0,0995	0,0863	0,0099	0,0965	0,0874	0,0099	0,0966	0,0874
0,20	0,0175	0,0795	0,0595	0,0175	0,0797	0,0649	0,0175	0,0797	0,0648
0,30	0,0223	0,0595	0,0378	0,0229	0,0604	0,0426	0,0229	0,0604	0,0425
0,40	0,0252	0,0388	0,0193	0,0260	0,0390	0,0206	0,0260	0,0390	0,0205
0,50	0,0262	0,0169	0,0022	0,0270	0,0160	-0,0011	0,0270	0,0160	-0,0012
0,60	0,0256	-0,0067	-0,0154	0,0258	-0,0081	-0,0226	0,0258	-0,0081	-0,0226
0,70	0,0231	-0,0325	-0,0355	0,0225	-0,0328	-0,0438	0,0225	-0,0327	-0,0438
0,80	0,0183	-0,0611	-0,0598	0,0171	-0,0576	-0,0647	0,0170	-0,0575	-0,0646
0,90	0,0109	-0,0930	-0,0903	0,0096	-0,0821	-0,0853	0,0095	-0,0820	-0,0852
0,95	0,0059	-0,1104	-0,1085	0,0050	-0,0940	-0,0956	0,0050	-0,0939	-0,0954
1,00	0,0000	-0,1289	-0,1289	0,0000	-0,1057	-0,1057	0,0000	-0,1056	-0,1056
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,1104	0,1104	0,0000	0,1104	0,1104			
0,05	0,0052	0,1039	0,0989	0,0052	0,1039	0,0989			
0,10	0,0099	0,0966	0,0874	0,0099	0,0966	0,0874			
0,20	0,0175	0,0797	0,0648	0,0175	0,0797	0,0648			
0,30	0,0229	0,0604	0,0425	0,0229	0,0604	0,0425			
0,40	0,0260	0,0390	0,0205	0,0260	0,0390	0,0205			
0,50	0,0270	0,0160	-0,0012	0,0270	0,0160	-0,0012			
0,60	0,0258	-0,0081	-0,0226	0,0258	-0,0080	-0,0226			
0,70	0,0225	-0,0328	-0,0437	0,0225	-0,0327	-0,0438			
0,80	0,0171	-0,0576	-0,0646	0,0170	-0,0575	-0,0646			
0,90	0,0096	-0,082	-0,0853	0,0095	-0,0820	-0,0853			
0,95	0,0050	-0,0940	-0,0955	0,0050	-0,0939	-0,0955			
1,00	0,0000	-0,1057	-0,1057	0,0000	-0,1056	-0,1056			

TABLA XXXIV.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema X : ISOCTANO(1) - ETILBENCENO(2) .

$x_1$	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>	Q	(DL) <sub>Z≠0</sub>	(DL) <sub>Z=0</sub>
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,1472	0,1472	0,0000	0,1354	0,1354	0,0000	0,1358	0,1358
0,05	0,0068	0,1331	0,1251	0,0064	0,1262	0,1210	0,0064	0,1264	0,1212
0,10	0,0125	0,1190	0,1054	0,0121	0,1155	0,1068	0,0121	0,1157	0,1069
0,20	0,0214	0,0903	0,0724	0,0214	0,0908	0,0787	0,0214	0,0909	0,0786
0,30	0,0272	0,0612	0,0457	0,0279	0,0626	0,0512	0,0279	0,0626	0,0510
0,40	0,0306	0,0316	0,0232	0,0316	0,0321	0,0242	0,0316	0,0320	0,0240
0,50	0,0319	0,0015	0,0024	0,0327	0,0006	-0,0023	0,0327	0,0006	-0,0024
0,60	0,0311	-0,0291	-0,0190	0,0312	-0,0306	-0,0282	0,0312	-0,0305	-0,0282
0,70	0,0280	-0,0602	-0,0433	0,0271	-0,0601	-0,0535	0,0271	-0,0600	-0,0535
0,80	0,0223	-0,0918	-0,0727	0,0205	-0,0868	-0,0784	0,0205	-0,0867	-0,0783
0,90	0,0132	-0,1239	-0,1097	0,0115	-0,1093	-0,1027	0,0114	-0,1091	-0,1025
0,95	0,0072	-0,1402	-0,1318	0,0060	-0,1186	-0,1146	0,0060	-0,1184	-0,1144
1,00	0,0000	-0,1566	-0,1566	0,0000	-0,1264	-0,1264	0,0000	-0,1262	-0,1262
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,1359	0,1359	0,0000	0,1358	0,1358			
0,05	0,0064	0,1265	0,1213	0,0064	0,1264	0,1212			
0,10	0,0121	0,1157	0,1069	0,0121	0,1157	0,1068			
0,20	0,0214	0,0909	0,0786	0,0214	0,0908	0,0785			
0,30	0,0279	0,0626	0,0510	0,0279	0,0626	0,0510			
0,40	0,0316	0,0321	0,0240	0,0316	0,0321	0,0241			
0,50	0,0327	0,0006	-0,0023	0,0327	0,0007	-0,0022			
0,60	0,0312	-0,0305	-0,0281	0,0312	-0,0305	-0,0280			
0,70	0,0271	-0,0600	-0,0534	0,0271	-0,0601	-0,0533			
0,80	0,0205	-0,0867	-0,0782	0,0205	-0,0869	-0,0782			
0,90	0,0115	-0,1093	-0,1026	0,0115	-0,1096	-0,1028			
0,95	0,0060	-0,1187	-0,1146	0,0060	-0,1191	-0,1149			
1,00	0,0000	-0,1266	-0,1266	0,0000	-0,1270	-0,1270			

TABLA XXXV.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema XI : ISOPROPANOL(1) - ETILBENCENO(2)

$x_1$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,5794	0,5794	0,0000	0,5589	0,5589	0,0000	0,5587	0,5587
0,05	0,0273	0,5267	0,5129	0,0266	0,5137	0,5054	0,0266	0,5135	0,5052
0,10	0,0513	0,4737	0,4495	0,0505	0,4663	0,4515	0,0505	0,4662	0,4513
0,20	0,0903	0,3661	0,3304	0,0902	0,3658	0,3426	0,0902	0,3658	0,3424
0,30	0,1177	0,2563	0,2190	0,1190	0,2585	0,2321	0,1189	0,2585	0,2321
0,40	0,1342	0,1440	0,1122	0,1366	0,1455	0,1201	0,1366	0,1456	0,1201
0,50	0,1402	0,0287	0,0069	0,1429	0,0281	0,0065	0,1429	0,0282	0,0067
0,60	0,1355	-0,0901	-0,1001	0,1379	-0,0926	-0,1087	0,1378	-0,0925	-0,1084
0,70	0,1200	-0,2126	-0,2118	0,1212	-0,2154	-0,2254	0,1212	-0,2154	-0,2251
0,80	0,0929	-0,3393	-0,3315	0,0927	-0,3392	-0,3436	0,0928	-0,3393	-0,3435
0,90	0,0533	-0,4707	-0,4622	0,0524	-0,4627	-0,4634	0,0524	-0,4630	-0,4635
0,95	0,0285	-0,5382	-0,5326	0,0277	-0,5240	-0,5239	0,0277	-0,5244	-0,5242
1,00	0,0000	-0,6070	-0,6070	0,0000	-0,5847	-0,5847	0,0000	-0,5853	-0,5853
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,5731	0,5731	0,0000	0,5615	0,5615			
0,05	0,0271	0,5223	0,5096	0,0267	0,5154	0,5062			
0,10	0,0510	0,4709	0,4487	0,0506	0,4673	0,4510			
0,20	0,0900	0,3658	0,3329	0,0902	0,3659	0,3407			
0,30	0,1178	0,2570	0,2224	0,1188	0,2582	0,2301			
0,40	0,1346	0,1446	0,1148	0,1362	0,1453	0,1189			
0,50	0,1408	0,0286	0,0078	0,1425	0,0281	0,0066			
0,60	0,1361	-0,0906	-0,1008	0,1375	-0,0922	-0,1071			
0,70	0,1205	-0,2131	-0,2135	0,1210	-0,2149	-0,2230			
0,80	0,0932	-0,3393	-0,3330	0,0928	-0,3391	-0,3414			
0,90	0,0535	-0,4705	-0,4633	0,0526	-0,4642	-0,4633			
0,95	0,0286	-0,5388	-0,5341	0,0279	-0,5268	-0,5258			
1,00	0,0000	-0,6097	-0,6097	0,0000	-0,5894	-0,5894			

TABLA XXXVI.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema XII : 1-BUTANOL(1) - ETILBENCENO(2) .

$x_1$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$	Q	(DL) $_{Z \neq 0}$	(DL) $_{Z=0}$
	REDLICH-KISTER			MARGULES			VAN LAAR		
0,00	0,0000	0,4147	0,4147	0,0000	0,4182	0,4182	0,0000	0,4190	0,4190
0,05	0,0198	0,3902	0,3773	0,0199	0,3925	0,3792	0,0200	0,3929	0,3797
0,10	0,0377	0,3579	0,3390	0,0379	0,3592	0,3397	0,0380	0,3594	0,3399
0,20	0,0677	0,2772	0,2601	0,0679	0,2772	0,2593	0,0679	0,2771	0,2592
0,30	0,0896	0,1846	0,1783	0,0897	0,1840	0,1772	0,0898	0,1839	0,1769
0,40	0,1033	0,0889	0,0940	0,1033	0,0884	0,0932	0,1033	0,0884	0,0930
0,50	0,1084	-0,0041	0,0075	0,1083	-0,0041	0,0075	0,1083	-0,0041	0,0073
0,60	0,1047	-0,0918	-0,0808	0,1047	-0,0911	-0,0801	0,1047	-0,0910	-0,0801
0,70	0,0922	-0,1746	-0,1705	0,0922	-0,1735	-0,1694	0,0922	-0,1734	-0,1693
0,80	0,0706	-0,2561	-0,2613	0,0708	-0,2552	-0,2605	0,0707	-0,2551	-0,2604
0,90	0,0399	-0,3428	-0,3528	0,0401	-0,3434	-0,3535	0,0401	-0,3434	-0,3534
0,95	0,0211	-0,3912	-0,3987	0,0212	-0,3929	-0,4006	0,0212	-0,3930	-0,4006
1,00	0,0000	-0,4447	-0,4447	0,0000	-0,4482	-0,4482	0,0000	-0,4483	-0,4483
	WILSON			UNIQUAC					
0,00	0,0000	0,4303	0,4303	0,0000	0,4200	0,4200			
0,05	0,0204	0,4000	0,3859	0,0200	0,3936	0,3802			
0,10	0,0386	0,3633	0,3424	0,0380	0,3598	0,3401			
0,20	0,0686	0,2770	0,2571	0,0680	0,2772	0,2590			
0,30	0,0901	0,1823	0,1733	0,0898	0,1838	0,1766			
0,40	0,1033	0,0871	0,0900	0,1033	0,0882	0,0927			
0,50	0,1081	-0,0038	0,0064	0,1083	-0,0041	0,0073			
0,60	0,1045	-0,0890	-0,0787	0,1047	-0,0908	-0,0799			
0,70	0,0922	-0,1702	-0,1663	0,0922	-0,1731	-0,1690			
0,80	0,0711	-0,2525	-0,2576	0,0708	-0,2548	-0,2601			
0,90	0,0405	-0,3444	-0,3542	0,0401	-0,3435	-0,3535			
0,95	0,0216	-0,3976	-0,4050	0,0213	-0,3935	-0,4012			
1,00	0,0000	-0,4580	-0,4580	0,0000	-0,4495	-0,4495			

los correspondientes al modelo UNIFAC de contribución de grupos.

En las tablas XXV a XXXVI se encuentran los valores calculados en los ajustes para las funciones Q, DL y  $(DL)_{Z=0} = DL - Z$ ; el resto de los valores calculados:  $\log \gamma_1$ ,  $\log \gamma_2$ ,  $(\log \gamma_1, \log \gamma_2)$  con  $Z=0$ ,  $Z$  y  $\Delta h^M$  se presentan en las tablas VIII A a XIX A del apéndice VI. Las ecuaciones utilizadas en el cálculo de  $\log \gamma_i$  son (36) y (37), o las equivalentes (77) y (78).

b) Ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas

Las ecuaciones de los diferentes modelos de disolución, en su forma original, tal como se expresan para la función DL, ecuaciones (35) de Redlich-Kister, (27) de Margules, (33) de van Laar, (57) de Wilson y (49) del modelo UNIQUAC, son sólo termodinámicamente rigurosas para sistemas estudiados en condiciones isobáricas e isotérmicas.

Se ha hecho un ajuste conjunto ponderado de las funciones Q y DL utilizando el método de los mínimos cuadrados en su forma lineal para las ecuaciones de Redlich-Kister y Margules, y en su forma no lineal, descrita en el apéndice V, para las ecuaciones de van Laar, Wilson y UNIQUAC. El proceso seguido en el cálculo se puede apreciar en los diagramas de las figuras 31 y 32, donde no existirían ahora los parámetros  $c_{n+1}, \dots, c_p$ ; es decir, las funciones Q y DL tienen los mismo parámetros, no existiendo ningún parámetro ajustable adicional en la función DL. La última parte del diagrama, donde se considera la opción de tener en cuenta o no el calor de mezcla para las ecuaciones isobáricas y no isotérmicas, no tiene sentido en este caso, por lo que, tras determinar el valor de los parámetros ajustables  $c_1, \dots, c_n$ , se pasa directamente a obtener los valores calculados de las funciones termodinámicas de exceso Q, DL,  $\log \gamma_1$  y

TABLA XXXVII.- Valores de los parametros obtenidos en los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas.

Sistema	REDLICH-KISTER			MARGULES	
	B	C	D	$A_M$	$B_M$
I	0,1596	0,0656	0,0067	0,0918	0,2268
II	0,3584	0,0813	-0,0378	0,2776	0,4373
III	0,2961	0,0477	-0,0153	0,2505	0,3410
IV	0,2207	0,0361	0,0007	0,1847	0,2567
V	0,1123	0,0111	0,0121	0,1035	0,1203
VI	0,1231	-0,0222	-0,0064	0,1438	0,1023
VII	0,5813	0,0364	0,0229	0,5456	0,6161
VIII	0,4422	0,0109	-0,0018	0,4315	0,4531
IX	0,1223	0,0253	-0,0023	0,0965	0,1485
X	0,1405	0,0001	-0,0122	0,1381	0,1440
XI	0,5828	0,0384	-0,0097	0,5438	0,6219
XII	0,4400	-0,0014	-0,0163	0,4418	0,4393

	VAN LAAR		WILSON		UNIQUAC	
	$A_V$	$B_V$	$A_{12}$	$A_{21}$	$\tau_{21}$	$\tau_{12}$
I	0,1194	0,2488	1,4351	0,3642	0,8410	1,0416
II	0,2975	0,4487	0,9343	0,3702	0,5687	0,9850
III	0,2591	0,3450	0,9094	0,4901	0,7874	0,9334
IV	0,1896	0,2643	1,0449	0,5169	1,1551	0,7003
V	0,1034	0,1221	1,293	0,7326	1,2322	0,7491
VI	0,1456	0,1070	0,6194	1,1430	1,0084	0,9550
VII	0,5467	0,6198	0,5077	0,3580	0,6052	1,0219
VIII	0,4318	0,4534	0,5818	0,5185	0,7553	0,9953
IX	0,1006	0,1575	1,2644	0,5336	1,4602	0,5830
X	0,1382	0,1439	0,8815	0,8074	1,3947	0,6302
XI	0,5465	0,6244	0,5143	0,3512	0,6185	0,9994
XII	0,4418	0,4393	0,5502	0,5534	0,7165	1,0380

TABLA XXXVIII.- Valores de las desviaciones típicas  $\sigma_Q$ , y  $\sigma_{DL}$  determinados para los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas. Se incluye  $\sigma_{DLZ}$  ( $Z \neq 0$ ) de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas.

Sistema		I	II	III	IV	V	VI
	$\sigma \times 10^3$						
REDLICH-K.	$\sigma_Q$	1,1	6,4	2,4	1,7	2,0	2,4
	$\sigma_{DL}$	6,3	28,6	7,1	12,8	9,5	9,0
	$\sigma_{DLZ}$	3,5	13,8	5,1	8,2	8,2	9,0
MARGULES	$\sigma_Q$	1,0	7,8	2,9	1,7	1,8	2,3
	$\sigma_{DL}$	6,3	29,5	7,3	12,8	10,2	8,9
	$\sigma_{DLZ}$	5,1	15,6	5,2	7,8	10,6	9,1
VAN LAAR	$\sigma_Q$	1,5	8,6	3,3	1,8	1,8	2,3
	$\sigma_{DL}$	6,6	29,3	7,6	12,8	10,1	8,9
	$\sigma_{DLZ}$	3,7	15,2	5,0	7,9	10,5	9,2
WILSON	$\sigma_Q$	1,5	9,0	3,4	1,8	1,8	2,3
	$\sigma_{DL}$	6,7	29,5	7,9	12,7	10,0	8,9
	$\sigma_{DLZ}$	3,7	14,6	5,1	8,0	10,5	9,2
UNIQUAC	$\sigma_Q$	1,4	8,8	3,2	1,8	1,8	2,3
	$\sigma_{DL}$	6,6	29,7	8,2	12,8	10,5	8,9
	$\sigma_{DLZ}$	3,7	16,0	5,6	7,9	10,9	9,2
Sistema		VII	VIII	IX	X	XI	XII
REDLICH-K.	$\sigma_Q$	2,5	1,7	3,0	2,4	6,9	2,2
	$\sigma_{DL}$	16,8	8,4	10,9	8,1	24,5	8,7
	$\sigma_{DLZ}$	7,5	5,6	5,8	6,6	13,0	3,7
MARGULES	$\sigma_Q$	2,6	1,7	3,0	2,5	7,2	2,8
	$\sigma_{DL}$	18,0	8,4	10,9	7,8	24,4	8,7
	$\sigma_{DLZ}$	8,2	5,8	6,2	7,2	14,1	3,6
VAN LLAR	$\sigma_Q$	2,6	1,7	3,2	2,5	7,3	2,8
	$\sigma_{DL}$	17,9	8,4	10,6	7,8	24,4	8,7
	$\sigma_{DLZ}$	8,2	5,7	6,2	7,1	14,2	3,6
WILSON	$\sigma_Q$	2,5	1,4	3,2	2,6	8,0	3,2
	$\sigma_{DL}$	16,0	8,8	10,6	7,8	24,6	9,4
	$\sigma_{DLZ}$	7,4	5,6	6,2	7,1	13,5	4,0
UNIQUAC	$\sigma_Q$	2,6	1,7	3,3	2,6	7,4	2,9
	$\sigma_{DL}$	17,4	8,4	10,5	7,8	24,4	8,8
	$\sigma_{DLZ}$	7,9	5,6	6,2	7,1	13,9	3,6

TABLA XXXIX.- Coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas de Redlich-Kister, Margules, van Laar, Wilson, UNIQUAC y los calculados según el modelo UNIFAC de contribución de grupos .

	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$
<b>Sistema</b>	<b>I</b>		<b>II</b>		<b>III</b>	
REDLICH-K.	0,1006	0,2319	0,2393	0,4018	0,2331	0,3286
MARGULES	0,0918	0,2268	0,2776	0,4373	0,3286	0,2505
VAN LAAR	0,1194	0,2488	0,2975	0,4487	0,2591	0,3450
WILSON	0,1192	0,2498	0,3030	0,4600	0,2627	0,3491
UNIQUAC	0,1177	0,2472	0,2995	0,4522	0,2604	0,3411
UNIFAC	0,1125	0,2734	0,4113	0,6454	0,0767	0,1162
<b>Sistema</b>	<b>IV</b>		<b>V</b>		<b>VI</b>	
REDLICH-K.	0,1853	0,2575	0,1133	0,1355	0,1389	0,0944
MARGULES	0,1847	0,2567	0,1035	0,1203	0,1438	0,1023
VAN LAAR	0,1896	0,2643	0,1034	0,1221	0,1456	0,1070
WILSON	0,1907	0,2671	0,1035	0,1224	0,1070	0,1459
UNIQUAC	0,1898	0,2647	0,1036	0,1231	0,1455	0,1071
UNIFAC	-0,0697	-0,0477	0,1546	0,1732	0,1789	0,1743
<b>Sistema</b>	<b>VII</b>		<b>VIII</b>		<b>IX</b>	
REDLICH-K.	0,5678	0,6406	0,4296	0,4514	0,0947	0,1453
MARGULES	0,5456	0,6161	0,4315	0,4531	0,0965	0,1485
VAN LAAR	0,5467	0,6198	0,4318	0,4534	0,1006	0,1575
WILSON	0,5732	0,6599	0,4443	0,4668	0,1006	0,1580
UNIQUAC	0,5507	0,6251	0,4331	0,4545	0,1018	0,1601
UNIFAC	0,3873	0,4680	0,5969	0,5138	0,2012	0,1426
<b>Sistema</b>	<b>X</b>		<b>XI</b>		<b>XII</b>	
REDLICH-K.	0,1282	0,1284	0,5347	0,6114	0,4251	0,4223
MARGULES	0,1381	0,1440	0,5438	0,6219	0,4418	0,4393
VAN LAAR	0,1382	0,1439	0,5465	0,6244	0,4418	0,4393
WILSON	0,1384	0,1444	0,5705	0,6653	0,4534	0,4523
UNIQUAC	0,1387	0,1447	0,5496	0,6299	0,4432	0,4415
UNIFAC	0,2308	0,1632	0,3922	0,4625	0,6039	0,5003

$\log y_2$ , obteniendo también las desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$ , de los puntos experimentales respecto a la curva calculada.

Los parámetros de los ajustes se presentan en la tabla XXXVII. Los coeficientes de actividad a dilución infinita en la tabla XXXIX, y los valores calculados de las funciones Q y DL, para todos los sistemas y los diferentes modelos de disolución, en las tablas XXA a XXVA incluidas en el apéndice VI.

En la Tabla XXXVIII se presentan las desviaciones típicas de los puntos experimentales de las funciones Q y DL respecto a la curva ajustada. Se han incluido también en dicha tabla las desviaciones típicas correspondientes a  $(DL)_{z \neq 0}$  procedentes del ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas modificadas en este trabajo. Nuevamente en el cálculo de la desviación típica de estos ajustes de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas, nos hemos limitado a la zona de composición  $0,1 < x_1 < 0,9$ .

c) Ajuste libre ponderado de las ecuaciones de Redlich-Kister

Se han realizado ajustes libres ponderados de la ecuación de Redlich-Kister, es decir, las funciones Q y DL se han ajustado independientemente. Las distintas formas que existen de la ecuación de Redlich-Kister se pueden resumir como sigue:

- \* Ajuste libre de la función Q ..... ecuación (34)
- \* Ajuste libre de la función DL isobárica e isotérmica ..... ecuación (35)
- \* Ajuste libre de la función DL isobárica propuesta por nosotros ..... ecuación (79)
- \* Ajuste libre de la función DL de Chao ..... ecuación (85)

El método de cálculo ha sido esquematizado en el diagrama de la figura 33, donde se ha recogido la posibilidad de que

TABLA XL .- Valores de los parámetros de las ecuaciones de Redlich-Kister obtenidos en los ajustes libres de la función Q y las diferentes expresiones de la función DL .

Sistema		I	II	III	IV	V	VI
Q	B	0,1599	0,3428	0,2919	0,2123	0,1048	0,1327
	C	0,0594	0,1247	0,0633	0,0236	0,0176	-0,0002
	D	-0,0092	-0,0475	-0,0514	0,0276	0,0109	-0,0268
DL isobárico e isotérmico	B	0,1645	0,3720	0,3018	0,2243	0,1231	0,1203
	C	0,0656	0,0657	0,0416	0,0398	0,0145	-0,0295
	D	0,0155	-0,0168	-0,0087	0,0029	0,0305	-0,0038
DL isobárico	B	0,1398	0,2754	0,3087	0,1396	19,8620	0,0297
	C	0,0479	0,0223	0,0229	0,0141	0,0150	-0,0225
	D	0,0576	0,1089	-0,0056	0,0736	-19,7076	0,0947
	U	0,0358	0,1252	-0,0948	0,0580	-0,0008	-0,0145
	V	-0,2710	-0,8152	-0,1453	-0,6205	157,9082	-0,7583
DL de Chao	a	0,0060	0,0209	0,0047	0,0097	-0,0000	-0,0024
	b	0,1737	0,3773	0,3055	0,2171	0,1231	0,1245
	c	0,0538	0,0431	0,0348	0,0237	0,0146	-0,0249
	d	0,0237	0,0070	-0,0043	-0,0039	0,0305	-0,0000
Sistema		VII	VIII	IX	X	XI	XII
Q	B	0,5724	0,4470	0,1059	0,1336	0,5718	0,4376
	C	0,0475	0,0279	0,0095	0,0218	0,1063	0,0203
	D	0,0455	-0,0042	-0,0043	-0,0100	-0,0466	-0,0344
DL isobárico e isotérmico	B	0,5846	0,4349	0,1388	0,1545	0,5949	0,4458
	C	0,0356	0,0053	0,0343	0,0011	0,0256	-0,0058
	D	0,0248	-0,0116	0,0268	0,0116	0,0046	-0,0037
DL isobárico	B	0,8801	0,4234	0,1549	-0,3861	1,5637	0,4336
	C	-0,0077	0,0119	-0,0001	-0,0098	-0,0171	-0,0046
	D	-0,2955	-0,0067	-0,0260	0,5405	-0,9649	0,0029
	U	0,1047	0,0662	0,0666	0,0218	0,1230	0,0101
	V	2,4389	0,4516	0,2892	-4,2721	7,7900	0,3282
DL de Chao	a	0,0175	0,0065	0,0111	0,0036	0,0205	0,0067
	b	0,5753	0,4340	0,1188	0,1479	0,5899	0,4425
	c	0,0098	-0,0043	0,0110	-0,0062	0,0034	-0,0155
	d	0,0094	-0,0179	0,0102	0,0065	-0,0155	-0,0077

TABLA XLI .- Valores de las desviaciones típicas para los ajustes libres con el modelo de Redlich-Kister de la función Q ( $\sigma_Q$ ), y de la función DL en sus diferentes expresiones: isobárica e isotérmica ( $\sigma_{DLR}$ ), ecuación de Chao ( $\sigma_{DLC}$ ), e isobárica ( $\sigma_{DLZ}$ ). Se incluyen también los correspondientes coeficientes de actividad a dilución infinita.

Sistema	$\sigma \times 10^3$			
	$\sigma_Q$	$\sigma_{DLR}$	$\sigma_{DLC}$	$\sigma_{DLZ}$
I Benceno-Isooctano	0,7	5,7	3,6	3,6
II Metanol-Dioxano	3,1	24,1	9,6	9,6
III Etanol-Dioxano	1,0	5,8	4,9	4,8
IV Isopropanol-Dioxano	0,9	13,2	7,4	7,4
V n-Heptano-p-Xileno	1,3	8,9	8,9	8,9
VI Isooctano-p-Xileno	1,0	9,2	8,5	8,5
VII Isopropanol-p-Xileno	2,1	16,3	6,4	6,4
VIII 1-Butanol-p-Xileno	1,2	7,9	4,0	3,4
IX n-Heptano-Etilbenceno	1,2	12,0	5,7	5,7
X Isooctano-Etilbenceno	0,9	5,8	5,7	5,7
XI Isopropanol-Etilbenceno	2,4	22,4	7,1	7,1
XII 1-Butanol-Etilbenceno	1,2	7,0	3,6	3,2

Sistema	Q		DL isobárico e isotérmico		DL de Chao		DL isobárico	
	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$
I	0,0913	0,2101	0,1144	0,2457	0,1496	0,2453	0,1496	0,2453
II	0,1706	0,4200	0,2896	0,4209	0,3621	0,4066	0,3621	0,4066
III	0,1772	0,3038	0,2515	0,3346	0,2711	0,3312	0,2802	0,3261
IV	0,2164	0,2635	0,1873	0,2669	0,1991	0,2272	0,1991	0,2272
V	0,0981	0,1333	0,1390	0,1681	0,1391	0,1683	0,1394	0,1694
VI	0,1061	0,1057	0,1460	0,0870	0,1469	0,1020	0,1469	0,1020
VII	0,5705	0,6654	0,5739	0,6450	0,5923	0,5770	0,5923	0,5770
VIII	0,4149	0,4707	0,4180	0,4287	0,4268	0,4055	0,4048	0,4286
IX	0,0951	0,1141	0,1314	0,2000	0,1291	0,1288	0,1291	0,1288
X	0,1081	0,1454	0,1650	0,1673	0,1642	0,1446	0,1642	0,1446
XI	0,4189	0,6315	0,5740	0,6252	0,6158	0,5817	0,6158	0,5817
XII	0,3830	0,4236	0,4479	0,4364	0,4570	0,4127	0,4409	0,4316

la función DL sea isotérmica e isobárica en su forma original (ecuación (35)), o que sea isobárica de acuerdo con la modificación propuesta en este trabajo (ecuación (79)). La forma explícita de la ecuación de Chao no está recogida en el esquema, pero será válido el camino de la forma clásica sustituyendo los parámetros  $c_i$  por otros  $b_i$  correspondientes a la expresión de Chao (ecuación (85)).

Los valores de los parámetros obtenidos en los ajustes se recogen en la tabla XL, incluyendo los correspondientes a los cuatro ajustes señalados. En la tabla XLI se presentan los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita y las desviaciones típicas calculadas para los datos que corresponden a la zona de composición comprendida entre  $0,1 < x_1 < 0,9$ .

#### d) Ajuste ponderado en dos etapas

En este caso se ha utilizado solamente la ecuación de Redlich-Kister. Consiste este cálculo en determinar, en primer lugar, los parámetros de la función Q mediante el ajuste libre ponderado, por mínimos cuadrados, tal como se presenta esquematizado en el diagrama de la figura 33, y del que se ha hablado ya en el epígrafe c) de este mismo apartado. En la segunda etapa se han realizado, para la función termodinámica DL, dos ajustes: uno con la forma isobárica que se ha propuesto en este trabajo (ecuación (79)), y otro con la forma propuesta por Chao (ecuación (85)). En el caso de la forma propuesta por nosotros se han considerado válidos, para la función DL, los valores de los parámetros B, C y D obtenidos en el ajuste libre ponderado de la función Q, y solamente se han ajustado, de un modo ponderado, los parámetros adicionales introducidos, U y V. En el caso de la forma propuesta por Chao se ha impuesto solamente la condición de que los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita sean los mismos que los obtenidos a

TABLA XLII .- Ajuste ponderado en dos etapas de la ecuación de Redlich-Kister. Valores de los parámetros del ajuste libre de Q, de la segunda etapa de DL con la ecuación propuesta en este trabajo y de la segunda etapa de DL con la ecuación de Chao. Desviaciones típicas  $\sigma_Q$ ,  $\sigma_{DLR}$  y  $\sigma_{DLC}$  respectivamente y valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita.

Sistema	I	II	III	IV	V	VI
B	0,1599	0,3428	0,2919	0,2123	0,1048	0,1327
C	0,0594	0,1247	0,0633	0,0236	0,0176	-0,0002
D	-0,0092	-0,0475	-0,0514	0,0276	0,0109	-0,0268
U	0,0204	-0,0007	0,0463	0,0457	-0,0033	-0,0459
V	0,0000	-0,0970	0,0596	-0,0987	-0,0746	0,0264
a	0,0034	-0,0001	-0,0028	0,0076	-0,0005	-0,0076
b	0,1599	0,3549	0,2886	0,2247	0,1141	0,1294
c	0,0628	0,1246	0,0605	0,0312	0,0171	-0,0078
d	-0,0092	-0,0596	-0,0482	0,0153	0,0016	-0,0235

Sistema	VII	VIII	IX	X	XI	XII
B	0,5724	0,4470	0,1089	0,1336	0,5718	0,4376
C	0,0475	0,0279	0,0095	0,0218	0,1063	0,0203
D	0,0455	-0,0042	-0,0043	-0,0100	-0,0466	-0,0344
U	0,0339	0,0166	0,0494	-0,0344	-0,0243	0,2480
V	-0,1168	0,3668	-0,0492	-0,1369	-0,0211	0,6100
a	0,0057	-0,0017	0,0082	-0,0057	-0,0041	-0,0015
b	0,5870	0,4413	0,1150	0,1507	0,5744	0,4383
c	0,0531	0,0263	0,0177	0,0161	0,1022	0,0188
d	0,0309	0,0015	-0,0104	-0,0271	-0,0492	-0,0350

Sistema	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\sigma \times 10^3$		
			$\sigma_Q$	$\sigma_{DLR}$	$\sigma_{DLC}$
I	0,0913	0,2101	0,7	5,8	5,8
II	0,1706	0,4200	3,1	37,5	37,5
III	0,1772	0,3038	1,0	11,5	12,1
IV	0,2164	0,2635	0,9	9,8	9,8
V	0,0981	0,1333	1,3	10,2	10,2
VI	0,1061	0,1057	1,0	12,1	12,1
VII	0,5705	0,6654	2,1	14,2	14,2
VIII	0,4149	0,4707	1,2	9,0	11,3
IX	0,0951	0,1141	1,2	7,0	7,0
X	0,1018	0,1454	0,9	11,5	11,5
XI	0,4189	0,6315	2,4	39,5	39,5
XII	0,3830	0,4236	1,2	7,3	13,9

partir del ajuste libre ponderado de Q. Por tanto, se han determinado en un ajuste ponderado y condicionado, por mínimos cuadrados, los parámetros a, b, c y d de la ecuación de Chao.

El método seguido en el primer caso de la segunda etapa, en la determinación de los parámetros U y V, ha sido el esquematizado en el diagrama de la figura 34. En el segundo caso se ha realizado un ajuste ponderado, también por mínimos cuadrados, - en el que se han introducido, mediante dos multiplicadores de Lagrange, las condiciones expresadas en las ecuaciones (104). El método sería similar al esquematizado en el diagrama de la figura 35, donde ahora no se efectuaría un ajuste conjunto, sino solamente de la función DL, y se determinarían tan solo los parámetros  $b_i$  de Chao, siendo idénticas las condiciones  $ACR_1=0$  y  $ACR_2=0$  de las ecuaciones (105), pero con los valores de B, C y D obtenidos en el ajuste libre ponderado de la función Q.

En la tabla XLII aparecen los valores de los parámetros. Los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad a dilución infinita y las desviaciones típicas, calculadas para la zona de composición  $0,1 < x_1 < 0,9$ , de los datos experimentales de la función Q y DL respecto a las curvas de ajuste, se presentan en la misma tabla XLII.

#### e) Ajuste conjunto ponderado de la ecuación de Chao

Se ajustan ponderada y conjuntamente la función Q en la forma de la expresión (34) y la función DL de Chao (ecuación(85)). Se determinan los valores de los tres parámetros B, C y D de la función Q, y los parámetros a, b, c y d de la función DL de Chao que son diferentes. La condición que se les ha impuesto a unos y otros parámetros es que deben dar el mismo valor para los coeficientes de actividad a dilución infinita. Esto se ha conseguido mediante dos multiplicadores de Lagrange. En el diagrama de

TABLA XLIII.- Ajuste conjunto ponderado de Q y DL con la ecuación de Chao. Valores de los parámetros, coeficientes de actividad a dilución infinita y desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$ .

Sistema	B	C	D	a	b	c	d
I	0,1564	0,0527	0,0274	0,0048	0,1694	0,0575	0,0144
II	0,3320	0,0524	0,0262	0,0147	0,3707	0,0671	-0,0125
III	0,2875	0,0403	-0,0025	0,0024	0,3008	0,0427	-0,0159
IV	0,2148	0,0184	0,0076	0,0087	0,2198	0,0271	0,0026
V	0,0999	0,0146	0,0433	0,0000	0,1205	0,0146	0,0227
VI	0,1279	-0,0127	-0,0044	-0,0048	0,1277	-0,0174	-0,0042
VII	0,5780	0,0091	0,0193	0,0139	0,5795	0,0229	0,0178
VIII	0,4525	0,0015	-0,0281	0,0039	0,4363	0,0054	-0,0118
IX	0,1049	0,0044	0,0197	0,0098	0,1188	0,0142	0,0058
X	0,1277	0,0048	0,0241	-0,0006	0,1518	0,0042	0,0000
XI	0,5605	0,0138	0,0327	0,0145	0,5890	0,0284	0,0042
XII	0,4339	-0,0093	-0,0062	0,0042	0,4418	-0,0051	-0,0142

	$\log y_1^\infty$	$\log y_2^\infty$	$\sigma \times 10^3$	
			$\sigma_Q$	$\sigma_{DL}$
I	0,1311	0,2366	1,2	3,5
II	0,3058	0,4106	7,9	14,8
III	0,2446	0,3253	2,4	5,7
IV	0,2040	0,2408	1,2	8,2
V	0,1288	0,1578	1,4	9,1
VI	0,1362	0,1108	1,7	9,0
VII	0,5882	0,6063	3,3	7,5
VIII	0,4229	0,4260	2,0	5,7
IX	0,1201	0,1289	1,2	5,8
X	0,1471	0,1566	1,8	6,6
XI	0,5794	0,6071	7,9	13,0
XII	0,4369	0,4183	2,6	5,5

la figura 35 se presenta un esquema del cálculo realizado.

En la tabla XLIII se presentan los valores de los parámetros, los coeficientes de actividad a dilución infinita y las desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$ , determinadas para la zona de composición  $0,1 < x_1 < 0,9$ .

En la tabla XXVIA del apéndice VI se presentan los valores del parámetro  $\underline{a}$  de Chao y los valores correspondientes a la siguiente expresión:

$$\int_{x_1=0}^{x_1=1} Z dx_1 = \int_{x_1=0}^{x_1=1} x_1 x_2 U + V(x_1 - x_2) dx_1 \quad (107)$$

incluyendo los datos para todos los sistemas y los diferentes modelos de disolución en los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo.

### 3.6 Valores calculados utilizando el modelo UNIFAC de contribución de grupos

Los estudios realizados con el modelo UNIFAC de contribución de grupos por Fredenslund, Russel, Prausnitz y otros (17 y 62) han hecho posible la obtención de una serie de parámetros  $a_{mn}$  de interacción de grupos, que presentamos en la tabla IIA del apéndice III. Por otra parte, en la tabla IA del mismo apéndice aparecen los parámetros estructurales volumétricos  $R_k$  y superficiales  $Q_k$ , obtenidos según el método dado por Bondi (5 y 6). En relación con los sistemas estudiados en este trabajo hay que añadir el valor  $R_k = 0,3428$  y  $Q_k = 0,296$  correspondientes al grupo eter del dioxano, ya que los que aparecen en dicha tabla se refieren a éteres lineales.

Utilizando los citados valores de  $a_{mn}$  y los correspondientes  $R_k$  y  $Q_k$  se han calculado los valores de los coeficientes de actividad, y las funciones termodinámicas  $Q$  y  $DL$ , así como las desviaciones típicas de estas dos últimas funciones respecto a los valores experimentales. El método seguido en estos cálculos es el esquematizado en el diagrama de la figura 36; se emplean la ecuación (59) y las complementarias (44), (45), (60), (61) y (62).

En la tabla XXIII se presentan las desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$  junto con las correspondientes a los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas de los diferentes modelos de disolución. Los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad a dilución infinita se encuentran, junto a los obtenidos en los ajustes conjuntos ponderados, tanto de las ecuaciones isobáricas como isobáricas e isotérmicas, en las tablas XXIV y XXXIX. Por último, en las tablas XXVIIA a XXXA del apéndice VI se presentan los valores de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad, según el modelo UNIFAC, para los mismos valores de composición que los experimentales.

## VII DISCUSION DE RESULTADOS Y CONCLUSIONES

\*\*\*\*\*

El examen de los estudios realizados en condiciones isobáricas a  $760 \pm 1$  mmHg de los sistemas binarios, objeto de este trabajo, nos lleva a destacar los aspectos que describimos a continuación.

Esta discusión se puede concretar en dos apartados referidos a la determinación experimental de los datos de equilibrio, y al tratamiento termodinámico.

### 1. Determinación experimental

La obtención de los valores de composición de las fases líquido y vapor en equilibrio se ha efectuado determinando en primer lugar las condiciones que aseguran la consecución de verdaderos equilibrios. En las figuras 2, 3, 4, 5 se representan las condiciones de caudal de vaporización y tiempo de operación necesario para conseguir el equilibrio. En estas figuras se ha puesto de manifiesto que, operando a un caudal constante de 200 gotas/min (equivalente a 11 ml/min) y con una calorificación  $\Delta t = 0,5$  °C, se obtienen verdaderos equilibrios a los 5 minutos en los sistemas (I) benceno - isooctano, (II) metanol - dioxano, (IV) isopropanol - dioxano, (VI) isooctano - p-xileno, (VII) isopropanol - p-xileno, (VIII) 1-butanol - p-xileno, (IX) n-heptano - etilbenceno, (XI) isopropanol - etilbenceno y (XII) 1-butanol - etilbenceno; a los 10 minutos en el sistema (X) - isooctano - etilbenceno; a los 15-20 minutos en el sistema (III)

etanol - dioxano; y por último a los 20-25 minutos en el sistema (V) n-heptano - p-xileno. Estos datos confirman el hecho, indicado en trabajos anteriores (42, 15 y 73) donde se estudió con detalle el funcionamiento del aparato utilizado en el estudio de estos sistemas, de que no se puede hablar del tiempo necesario para la obtención del equilibrio, si no se definen las condiciones de operación y el sistema objeto de experimentación. Por tanto, es útil emplear el parámetro adimensional definido - en los trabajos citados y expresado en este estudio en la ecuación (2). Dicho parámetro, denominado número de barridos  $N_D$ , engloba el caudal de vaporización, es decir  $C_V^i$  (gotas/min), y el tiempo de operación transcurrido hasta llegar al equilibrio. Según esto, definiendo la consecución del equilibrio por el número de barridos, hemos alcanzado el equilibrio a los 42 barridos en los sistemas I, II, IV, VI, VII, VIII, IX, XI y XII; a los 83 en el sistema X; a los 145 aproximadamente en el sistema - III, y finalmente a unos 187 en el sistema V.

En este mismo sentido hay que señalar que la obtención del equilibrio depende también de la zona de composición, siendo necesario mayor número de barridos en las zonas en que alguna de las curvas, T frente a  $x_1$ , o T frente a  $y_1$ , tengan una pendiente muy elevada, ya que pequeñas fluctuaciones de la vaporización repercuten notablemente en la temperatura y ello hace preciso que se necesite la renovación en el colector de la fase vapor mayor número de veces, hasta conseguir una buena estabilidad. Este fenómeno lo hemos observado en las determinaciones experimentales de los sistemas (VII) isopropanol - p-xileno y (XI) isopropanol - etilbenceno, en la zona de composición  $0 < x_1 < 0,25$  donde la pendiente de la curva de la fase de líquido es muy pronunciada. Se ha conseguido disminuir el tiempo de operación y la fluctuación aumentando el caudal de vaporización, hecho que concuerda también con las conclusiones de los trabajos citados (42, 15 y 73) y expresadas en el capítulo III del pre-

sente estudio.

Otro efecto que conviene tener en cuenta es que también se necesita mayor número de barridos para aquellas zonas de un sistema en las que la composición del vapor y del líquido difieren considerablemente.

En cuanto a los valores de las determinaciones experimentales del equilibrio, hay que destacar que se han obtenido datos de sistemas binarios de interés industrial y se han dilucidado algunos aspectos referentes a puntos azeotrópicos, que en la bibliografía aparecen con algunas discrepancias. Así en el sistema (I) benceno - isooctano, debido a que, en la zona de composición próxima a isooctano puro, las fracciones molares del líquido y del vapor son muy cercanas, se había dado un punto azeotrópico para  $x_1=0,8548$  (44) (véase tabla IX); sin embargo, en nuestro trabajo, que tenemos un punto de composiciones  $x_1=0,9773$  e  $y_1=0,9778$ , y otro de valores  $x_1=0,9860$  e  $y_1=0,9863$ , como se puede observar en la tabla X, en que las diferencias de valores de las fracciones molares de ambas fases entra dentro del error experimental, podemos decir, con bastante confianza, que no existe el punto singular azeotrópico en este sistema.

En el sistema (III) etanol - dioxano hemos encontrado azeótropo a la composición  $x_1=0,9822$  y temperatura  $t=78,39$  (tabla XII) que es próximo al dado en la bibliografía (véase tabla IX), pero no concuerda con lo afirmado por De Mol (50) que dice que tal punto singular no existe. Nosotros hemos encontrado como dato experimental la coincidencia de composición de las fases líquido y vapor como acabamos de señalar. En el resto de las mezclas de dioxano con los alcoholes metanol e isopropanol, estudiadas aquí, no se encuentra existencia de azeótropo. En la bibliografía tampoco aparecen descritos azeótropos en estas mezclas ni en las de dioxano con otros alcoholes superiores.

En el sistema (VIII) 1-butanol - p-xileno se ha encontrado experimentalmente mezcla azeotrópica para  $x_1=0,7799$  y  $t=116,15$  dato muy similar al recogido por Lecat (40) en 1949 (véase tabla IX). Igualmente en el sistema (XII) 1-butanol - etilbenceno existe azeótropo determinado experimentalmente con valores  $x_1=0,7434$  y  $t=115,95$ ; los datos bibliográficos discrepan (véase tabla IX), aunque el dado por Lecat en 1949 se acerca bastante al obtenido por nosotros. En relación con estos dos sistemas y otras mezclas binarias de alcoholes con p-xileno y etilbenceno, conviene señalar que aparecen en la bibliografía, recogidos por Horsley (29), datos azeotrópicos en los sistemas isobutanol - p-xileno, isobutanol - etilbenceno, alcohol isoamílico - p-xileno, alcohol isoamílico - etilbenceno, alcohol teramílico - etilbenceno y hexanol p-xileno. En estas mezclas desciende la fracción molar azeotrópica del alcohol al incrementar el número de carbonos del mismo, siendo  $x_1=0,1346$  en el último sistema citado. Esto permite ver la tendencia del comportamiento de estos sistemas, y probablemente a partir del heptanol no habrá ya azeótropo, así como tampoco lo hay con los primeros alcoholes de la serie: metanol, etanol, propanol, según se recoge en la bibliografía (29), e isopropanol como se observa en nuestros datos.

Hay que hacer notar en los resultados obtenidos en este trabajo, el comportamiento similar que presentan los sistemas - en que un componente es el p-xileno y los correspondientes en que interviene el etilbenceno, como se puede apreciar en las curvas de equilibrio de las figuras 15 a 26. El fenómeno se justifica considerando la proximidad de los puntos de ebullición de p-xileno y etilbenceno y su semejanza en cuanto a la existencia de grupos funcionales. En este mismo sentido coincide lo referido anteriormente respecto al paralelismo de los puntos azeotrópicos de los alcoholes en mezcla con cualquiera de estos dos componentes.

Comportamiento similar presentan también los sistemas

(V) n-heptano - p-xileno, (VI) isooctano - p-xileno, (IX) n-heptano - etilbenceno y (X) isooctano - etilbenceno. La similitud entre los cuatro sistemas pone de manifiesto, además del paralelismo señalado de p-xileno y etilbenceno, un comportamiento muy parecido del n-heptano e isooctano. Esto se aprecia observando las curvas de las figuras 15, 16 y 17 y 21, 22 y 23.

## 2. Estudio termodinámico

### 2.1 Desviación de la idealidad

Se han determinado las funciones termodinámicas de exceso en la fase de la mezcla líquida, coeficientes de actividad  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$ ; diferencia de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad:

$$DL = \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}$$

y energía libre molar en exceso en su forma adimensional:

$$Q = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2$$

Estas funciones termodinámicas nos dan la medida de la desviación de la idealidad en el comportamiento de los sistemas estudiados.

Analizando los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita,  $\log \gamma_i^\infty$ , obtenidos en los diversos ajustes efectuados, se puede lograr una apreciación del comportamiento de los diferentes sistemas. Limitándonos en concreto a la tabla XXIV donde aparecen los conseguidos a partir de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo, observamos que determinando la media aritmética de  $\log \gamma_1^\infty$  y  $\log \gamma_2^\infty$ , eligiendo arbitrariamente los del modelo de Redlich-Kister, podemos ordenar los

sistemas en el siguiente orden creciente de desviación de la idealidad:

Sistema	$\gamma_1^\infty$	$\gamma_2^\infty$	$\frac{\log \gamma_1^\infty + \log \gamma_2^\infty}{2}$	$\frac{\log \gamma_2^\infty}{\log \gamma_1^\infty}$
VI Isooctano - p-xileno	1,368	1,291	0,1235	0,81
IX n-Heptano - etilbenceno	1,318	1,346	0,1245	1,07
V n-Heptano - p-xileno	1,346	1,451	0,1455	1,25
X Isooctano - etilbenceno	1,404	1,434	0,1520	1,06
I Benceno - isooctano	1,352	1,724	0,1838	1,81
IV Isopropanol - dioxano	1,599	1,741	0,2224	1,18
III Etanol - dioxano	1,721	2,205	0,2896	1,46
II Metanol - dioxano	2,010	2,571	0,3566	1,35
XII 1-Butanol -etilbenceno	2,598	2,784	0,4297	1,07
VIII 1-Butanol - p-xileno	2,599	2,961	0,4432	1,14
XI Isopropanol - etilbenc.	3,797	4,046	0,5932	1,05
VII Isopropanol - p-xileno	3,878	4,041	0,5976	1,03

Este índice nos pone de manifiesto que los cuatro primeros sistemas señalados VI, IX, V y X presentan un comportamiento similar y bastante cercano a la idealidad, por ser el coeficiente de actividad próximo a la unidad. Los dos siguientes, I y IV, tienen una desviación de la idealidad ligeramente superior. Los sistemas III y II se pueden considerar ya apartados notablemente de la idealidad, y por último los cuatro señalados al final se encuentran ya muy alejados de las condiciones ideales.

En el comportamiento de las mezclas de alcoholes con dioxano se observa la disminución de la desviación de la idealidad al pasar de los alcoholes inferiores a los superiores. Esto mismo se pone de manifiesto en los sistemas alcohol - p-xileno y

alcohol - etilbenceno, apartándose más de la idealidad las mezclas de alcoholes inferiores; así vemos que los sistemas XII y VIII son más ideales que XI y VII.

También hay que hacer notar, como ya hemos señalado anteriormente, la semejanza de comportamiento entre los sistemas de mezclas con p-xileno y los correspondientes con etilbenceno como son isopropanol - p-xileno e isopropanol etilbenceno, del mismo modo que 1-butanol - p-xileno y 1-butanol etilbenceno. Los cuatro sistemas indicados en primer lugar, que son los más ideales, presentan un comportamiento muy similar debido a que el p-xileno y el etilbenceno, por una parte, y el n-heptano e isoocano, por otra, tienen grupos funcionales de las mismas características.

Si examinamos el cociente de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad a dilución infinita, observamos que es muy próximo a la unidad en los sistemas IX, X, XII, XI y VII; algo mayor que la unidad en los sistemas V, IV y VIII; del orden de 1,5 en los sistemas III y II; próximo a 2 en el sistema I; y 0,81 en el sistema VI. Según las teorías de disolución, los sistemas que tienen un valor de este cociente del orden de la unidad son mezclas simples.

## 2.2 Correlación de las funciones de exceso

### a) Ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo

El análisis termodinámico de los equilibrios líquido-vapor hay que efectuarlo teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs-Duhem en sus diferentes formas que imponen el cumplimiento de unas relaciones según que las condiciones de experimentación sean isobáricas, isotérmicas, o isobáricas e isotérmicas.

Los estudios de equilibrio líquido-vapor se efectúan, en su mayor parte, a presión constante y la aplicación de la ecuación (63) de Gibbs-Duhem nos indica las relaciones que deben cumplir los coeficientes de actividad. Se han propuesto varios modelos de disolución para relacionar con la composición las funciones termodinámicas de exceso, y si examinamos cada uno de ellos observamos que son válidos solamente en condiciones isobáricas e isotérmicas.

Ante este hecho se han realizado varios intentos encaminados a adecuar termodinámicamente dichos modelos a las exigencias impuestas por la ecuación de Gibbs-Duhem. En este sentido, Chao, en diversos trabajos (10, 9 y 11), insiste en la necesidad de acomodar el tratamiento termodinámico de sistemas isobáricos y propone (9) la expresión modificada de Redlich-Kister que se ha presentado en la ecuación (85).

Tao también estudió este tema proponiendo (79, 80) unos test de consistencia basados en la ecuación de Gibbs-Duhem, e intentando determinar, a partir de los datos experimentales de los coeficientes de actividad, una función  $Z$  representante de la influencia del calor de mezcla en sistemas estudiados en condiciones isobáricas (81).

Por nuestra parte, en trabajos anteriores en este laboratorio (15) y (42), se ha aplicado la ecuación modificada de Chao y se ha intentado conseguir que represente adecuadamente los datos experimentales ensayando diferentes métodos de ajuste. Además, en un estudio posterior (73) se modificó la ecuación de Redlich-Kister en el sentido de que la función  $Z$  fuera representada por un término dependiente de la composición ( $Z=Ux_1x_2$ ) en vez de estar representada globalmente por una constante como había propuesto Chao. Esto era termodinámicamente más consistente puesto que, como se observa en la expresión de la función  $Z$  (ecuación (76)), ésta depende de la composición a través del calor de mezcla y de la pendiente de la curva de la temperatura de

equilibrio frente a la composición del líquido.

Posteriormente (2 y 3) se profundizó en este tema proponiendo una forma de expresión para la función Z de la misma forma que la expresión existente para Q en cada modelo de disolución, y utilizando dos parámetros ajustables.

Siguiendo en esta línea, este trabajo se ha encauzado a aplicar estas ecuaciones modificadas de los modelos de disolución de Redlich-Kister, Margules, van Laar, Wilson y UNIQUAC, dando a la función Z la forma de la expresión (84). Los valores calculados muestran un ajuste correcto a los datos experimentales; tal como se observa en las figuras 37 a 54 para todos los sistemas, donde se han representado, como ejemplo, las curvas correspondientes al modelo de Redlich-Kister. Estas curvas se han obtenido mediante un ajuste conjunto ponderado por mínimos cuadrados de las funciones Q y DL. En general, los puntos experimentales quedan incluidos dentro de las bandas de error trazadas sobre dichas curvas. Observando, tanto las figuras de  $\log \gamma_i - x_1$ , como de  $DL - x_1$ , se aprecia una mayor dispersión de los puntos experimentales en las zonas próximas a los componentes puros, donde los coeficientes de actividad toman valores más altos:

$$\log \gamma_1 (x_1 \rightarrow 0), \text{ y } \log \gamma_2 (x_2 \rightarrow 0)$$

Este efecto queda justificado ya que el error propagado de estas funciones se acerca asintóticamente al eje de ordenadas. Entre los que presentan mayor dispersión en esas zonas se pueden citar los sistemas: (II) metanol - dioxano (fig. 39 y 40), (IV) isopropanol - dioxano (fig. 37 y 42), (V) n-heptano - p-xileno (fig. 43 y 44), isooctano - p-xileno (fig. 43 y 45), (IX) n-heptano - etilbenceno (fig. 49 y 50), y (X) isooctano - etilbenceno (fig. 49 y 51).

Por otra parte, si analizamos, a través de las figuras, los coeficientes de actividad a dilución infinita, comprobamos

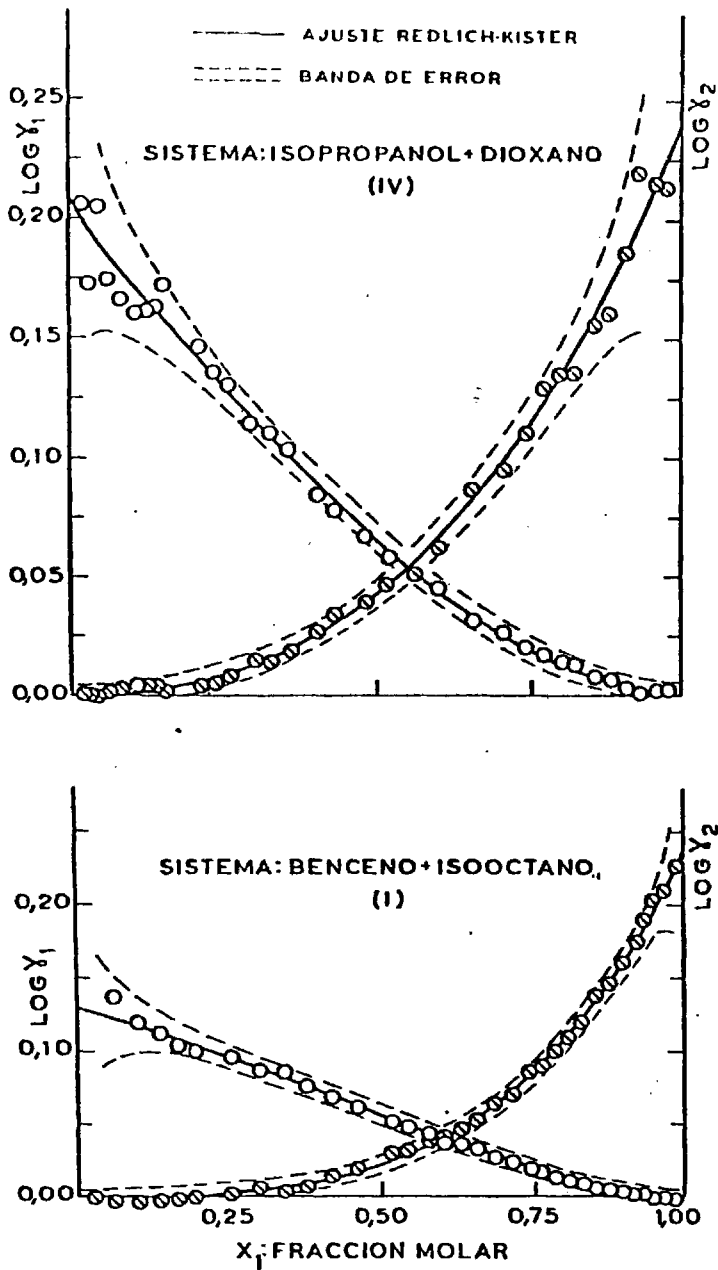


FIGURA 37.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (I) benceno - isooctano y (IV) isopropanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Coeficientes de actividad de los componentes, en fase líquida, en función de la composición de dicha fase.

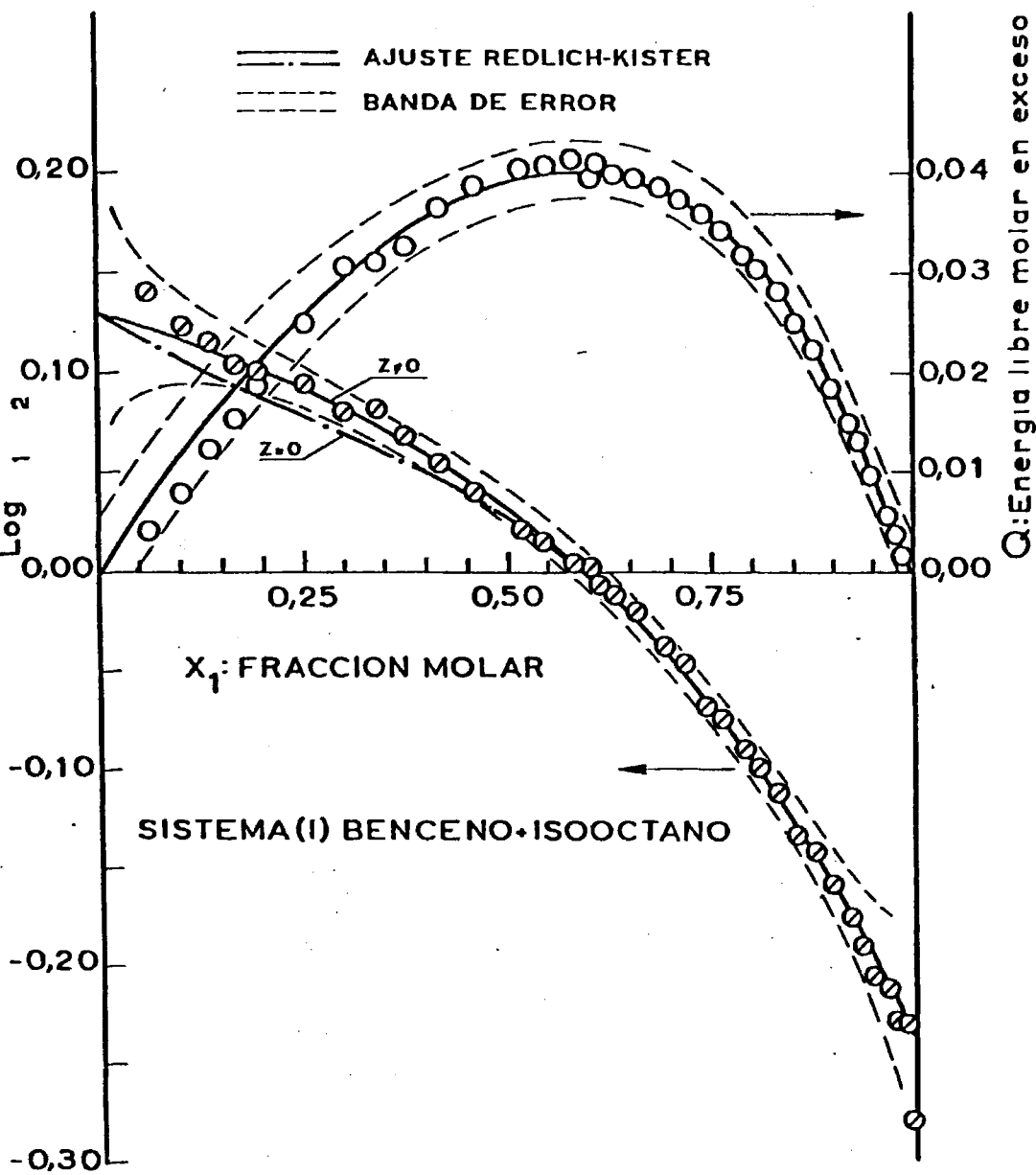


FIGURA 38.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (I) benceno - isooc  
 tano a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  
 $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

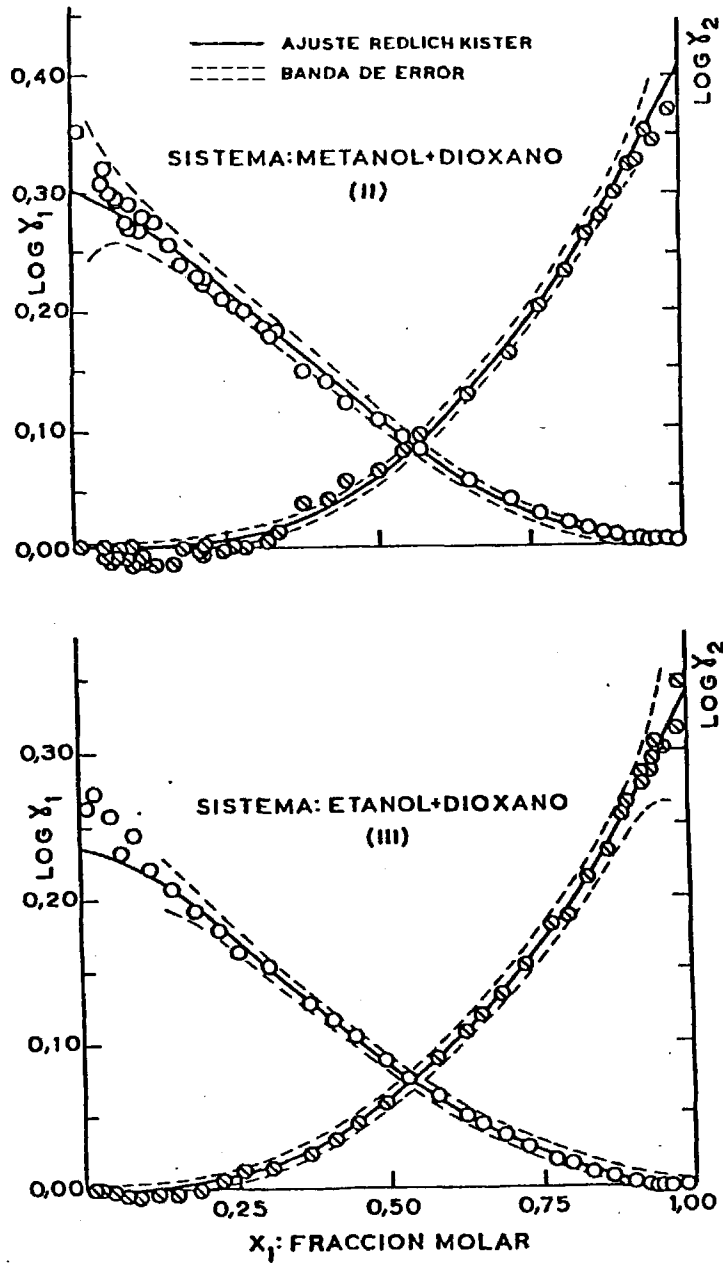


FIGURA 39.-- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (II) metanol - dioxano y (III) etanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Coeficientes de actividad de los componentes, en fase líquida, en función de la composición de dicha fase.

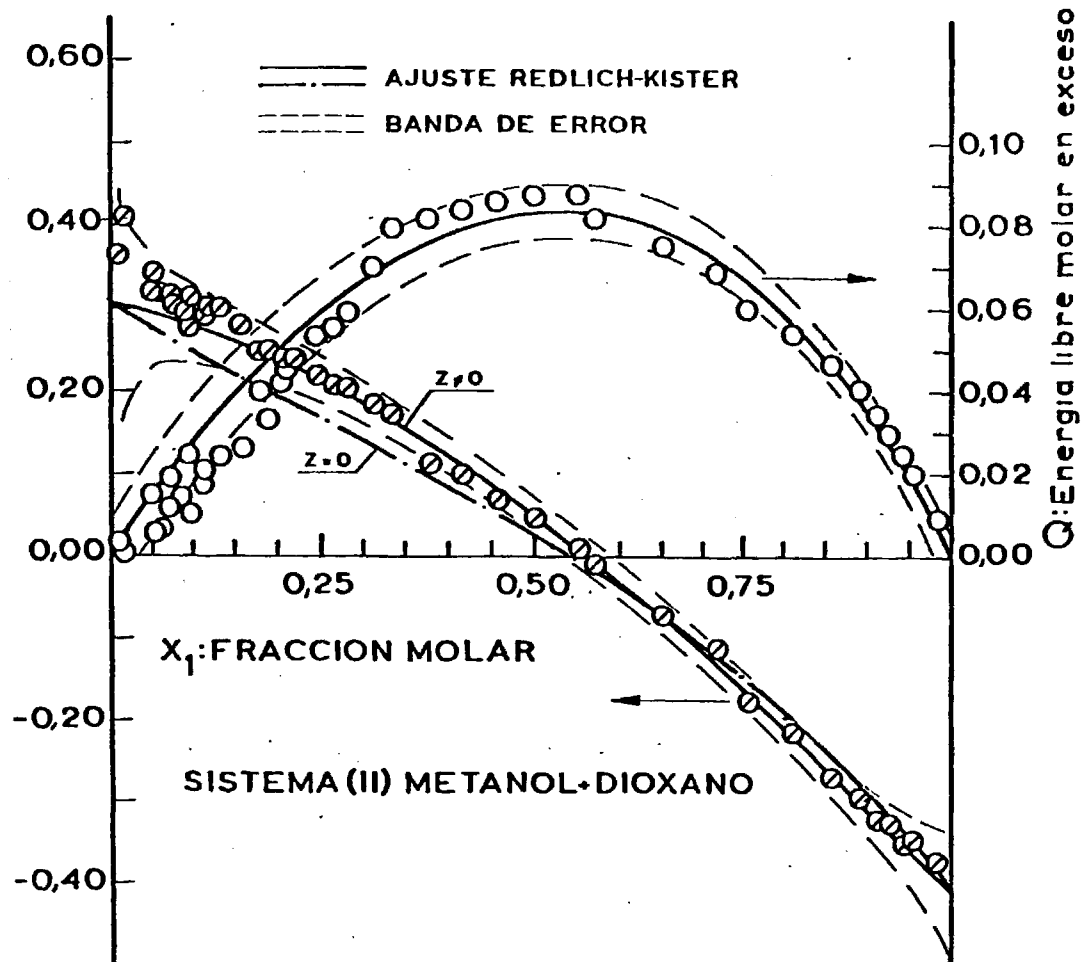


FIGURA 40.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (II) metanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

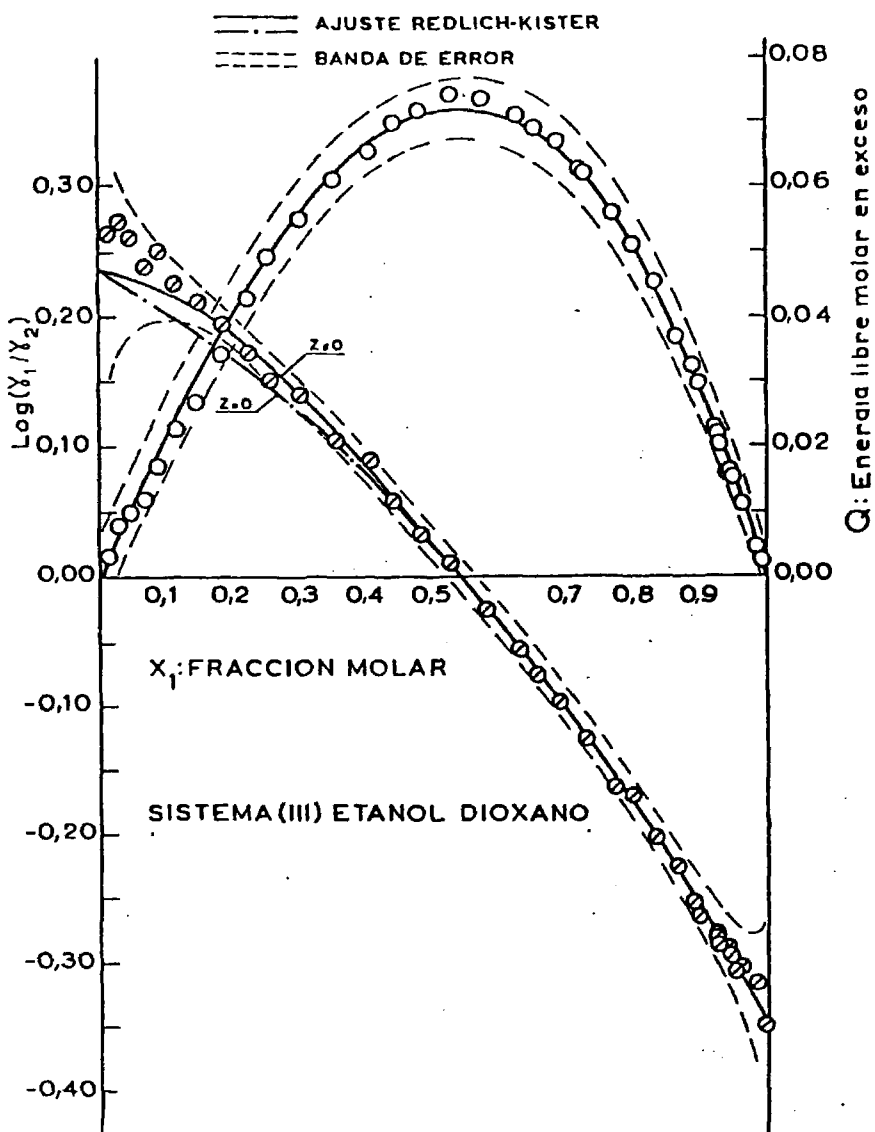


FIGURA 41.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (III) etanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso a dimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

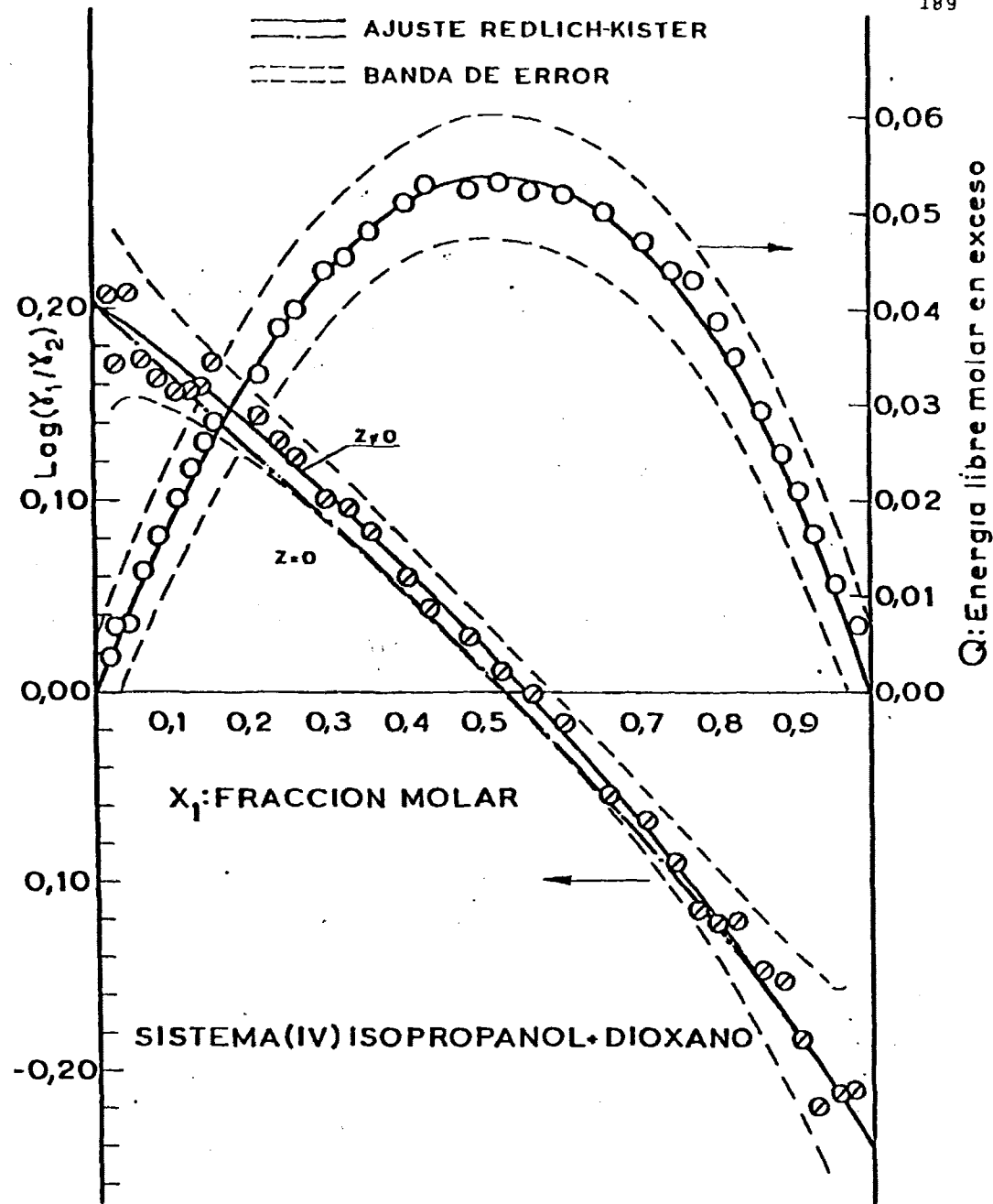


FIGURA 42.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (IV) isopropanol - dioxano a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

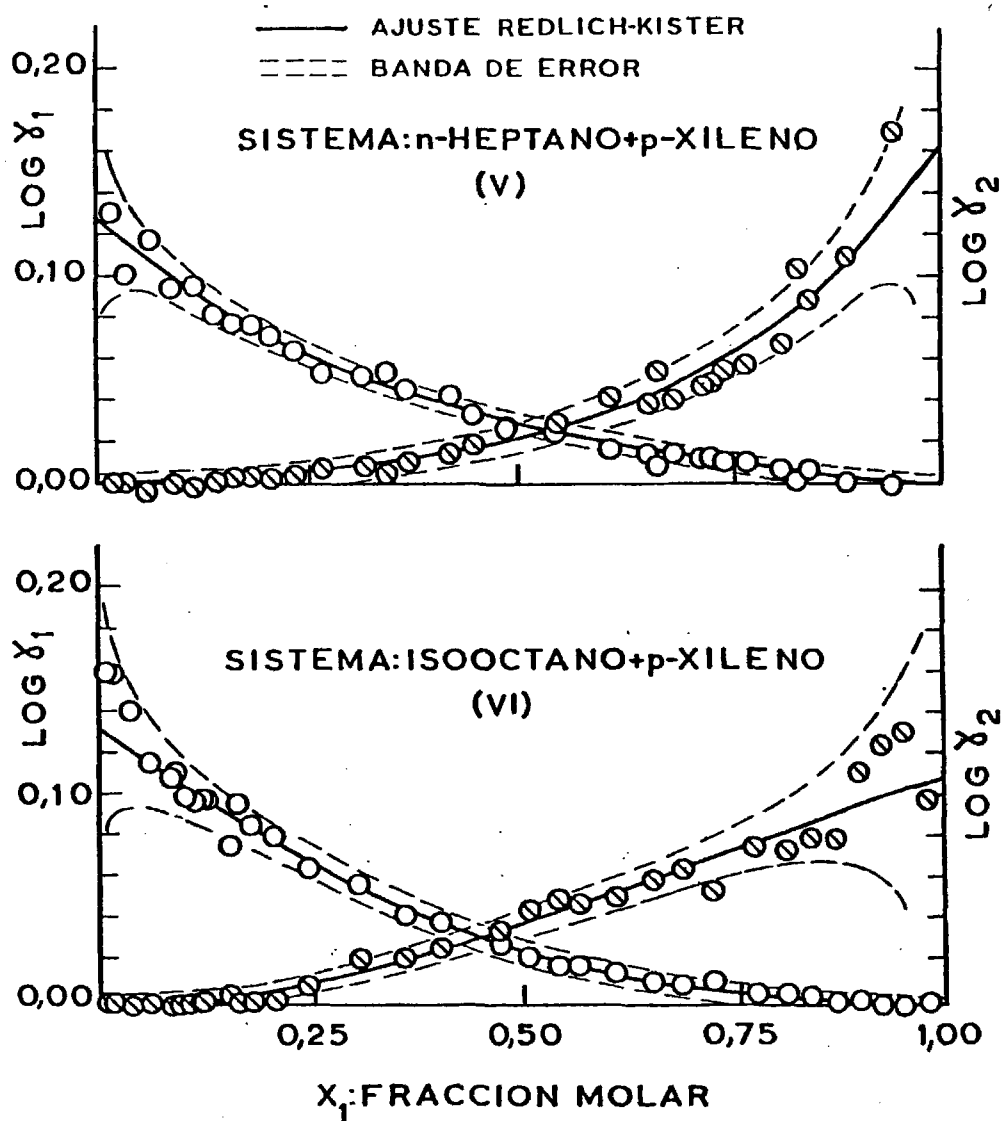


FIGURA 43.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (V) n-heptano - p-xileno y (VI) isooctano - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Coeficientes de actividad de los componentes, en fase líquida, en función de la composición de dicha fase.

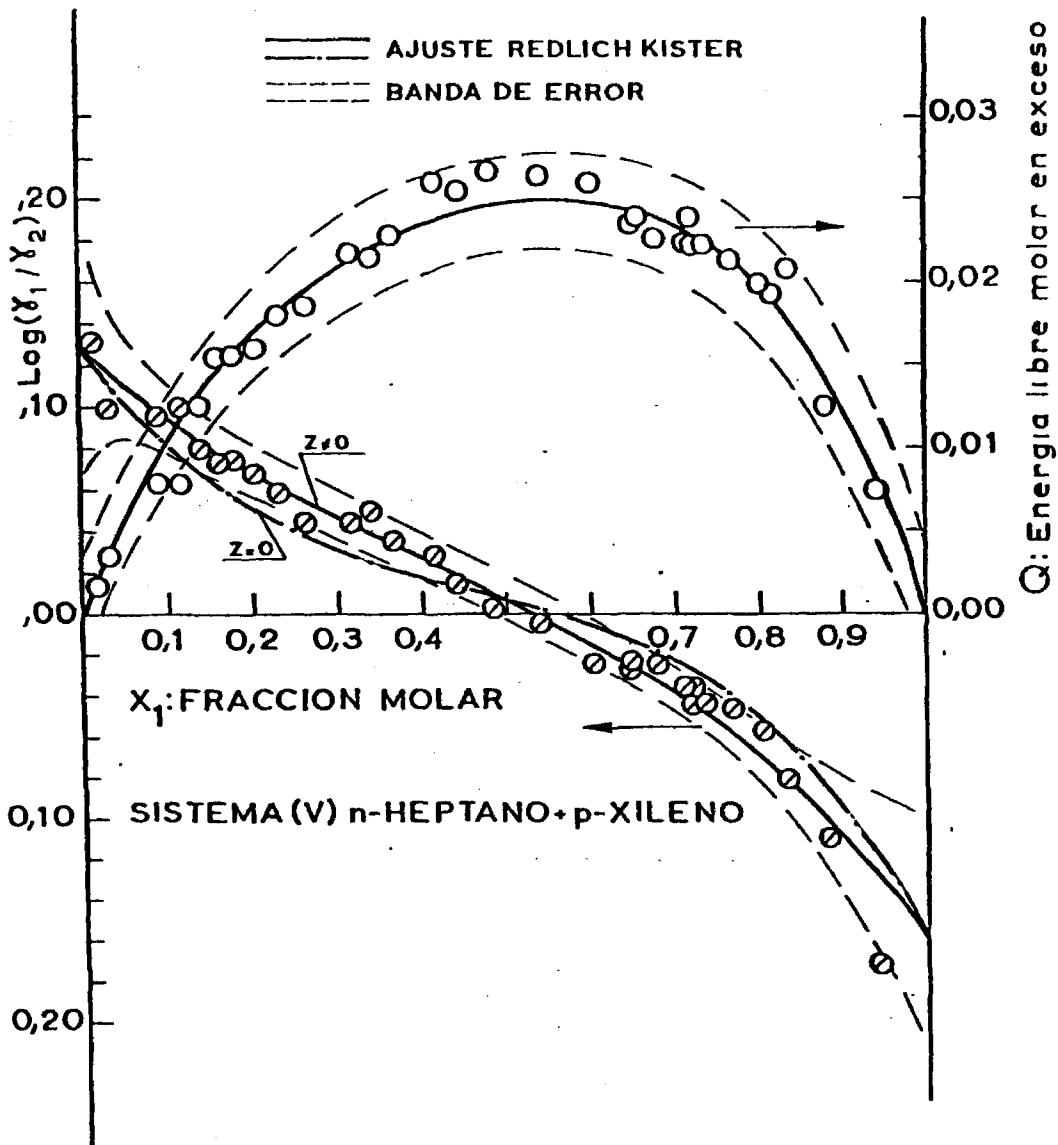


FIGURA 44.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (V) n-heptano - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

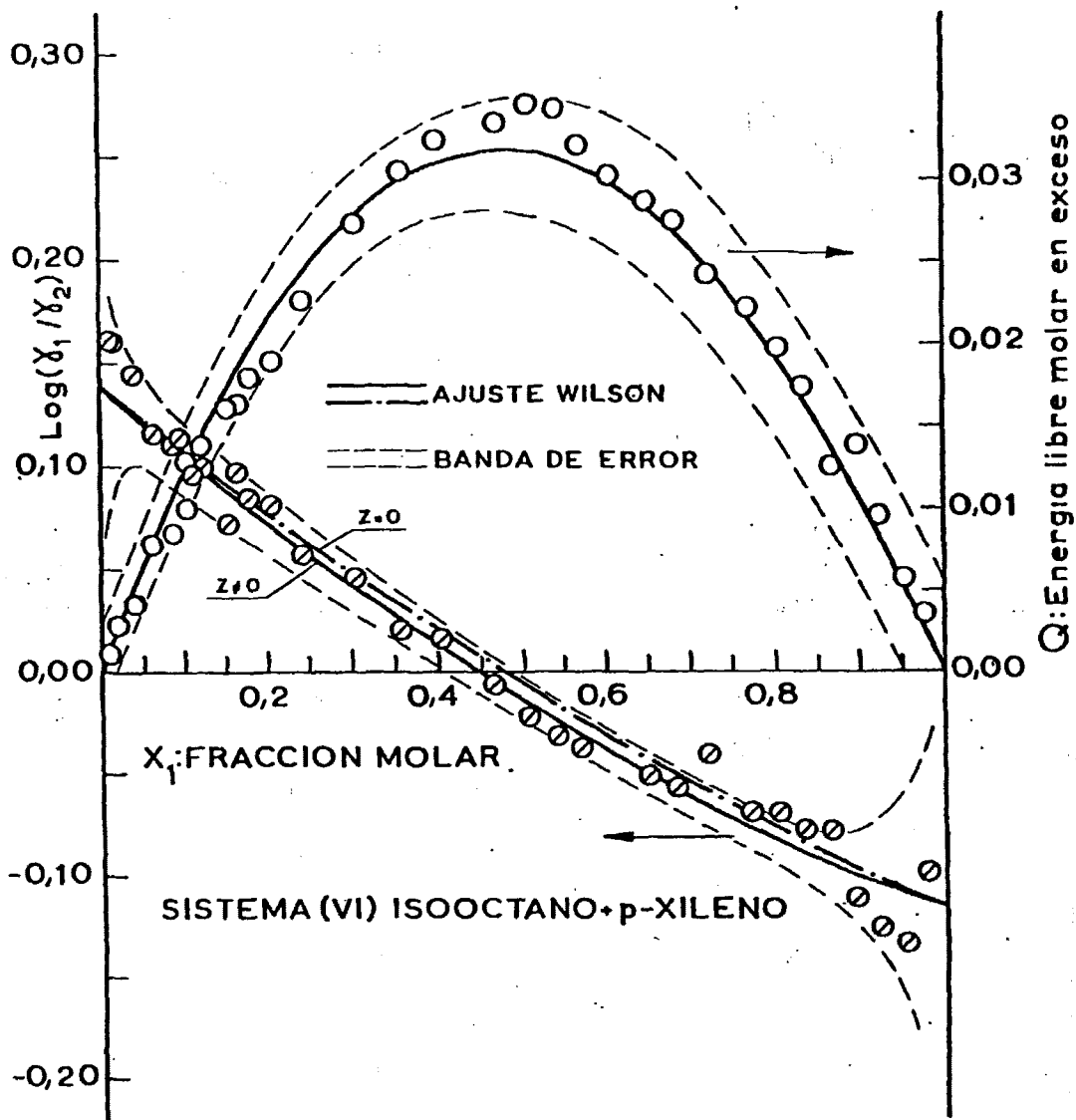


FIGURA 45.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (VI) isooctano - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

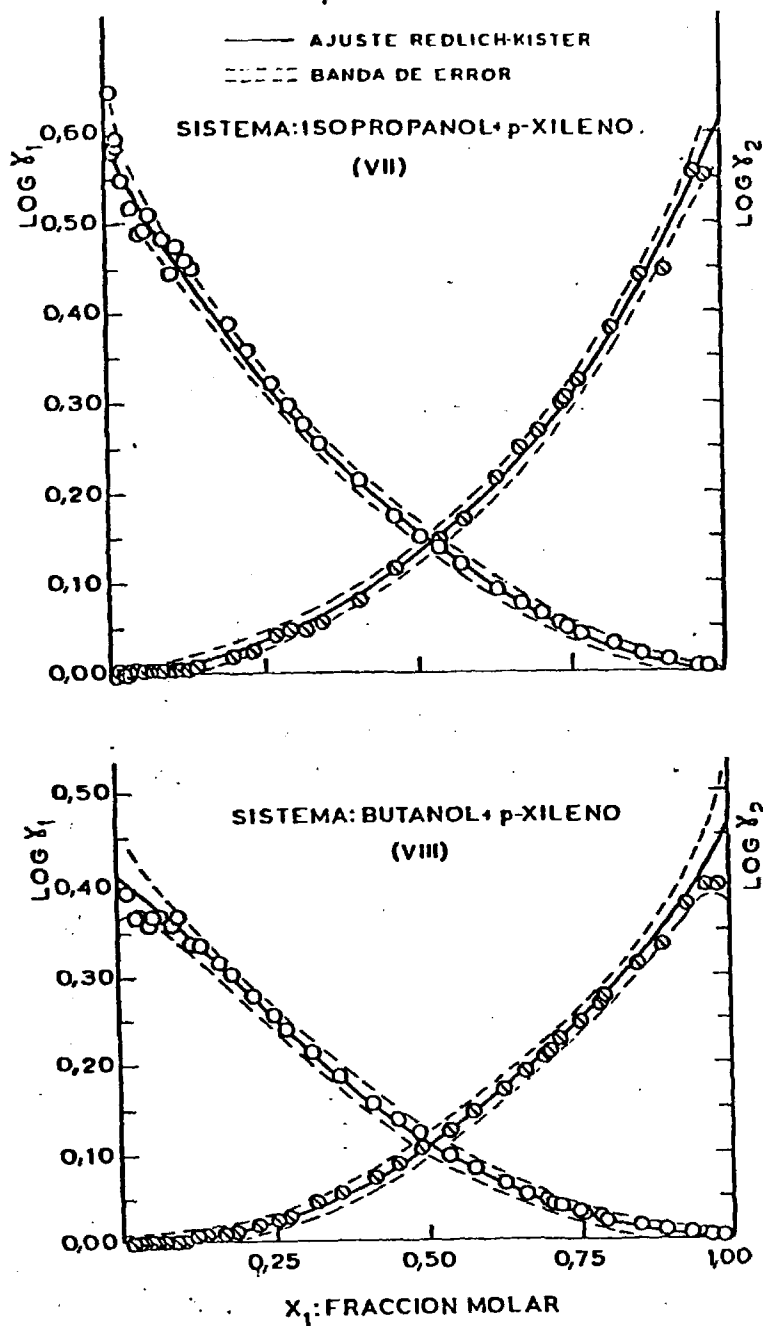


FIGURA 46.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (VII) iso propanol - p-xileno y (VIII) 1-butanol - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Coeficientes de actividad de los componentes, en fase líquida, en función de la composición de dicha fase.

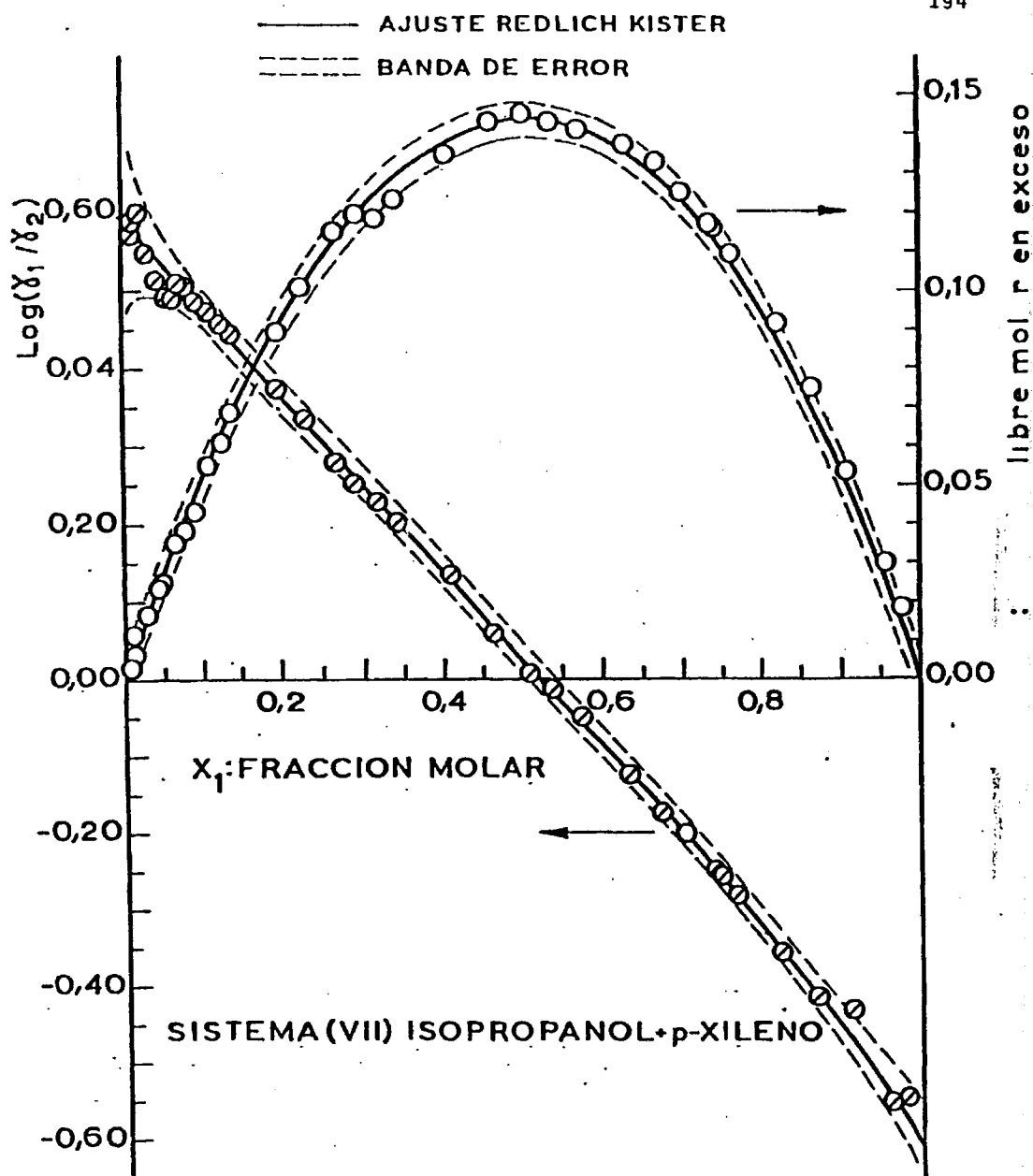


FIGURA 47.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (VII) isopropanol - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

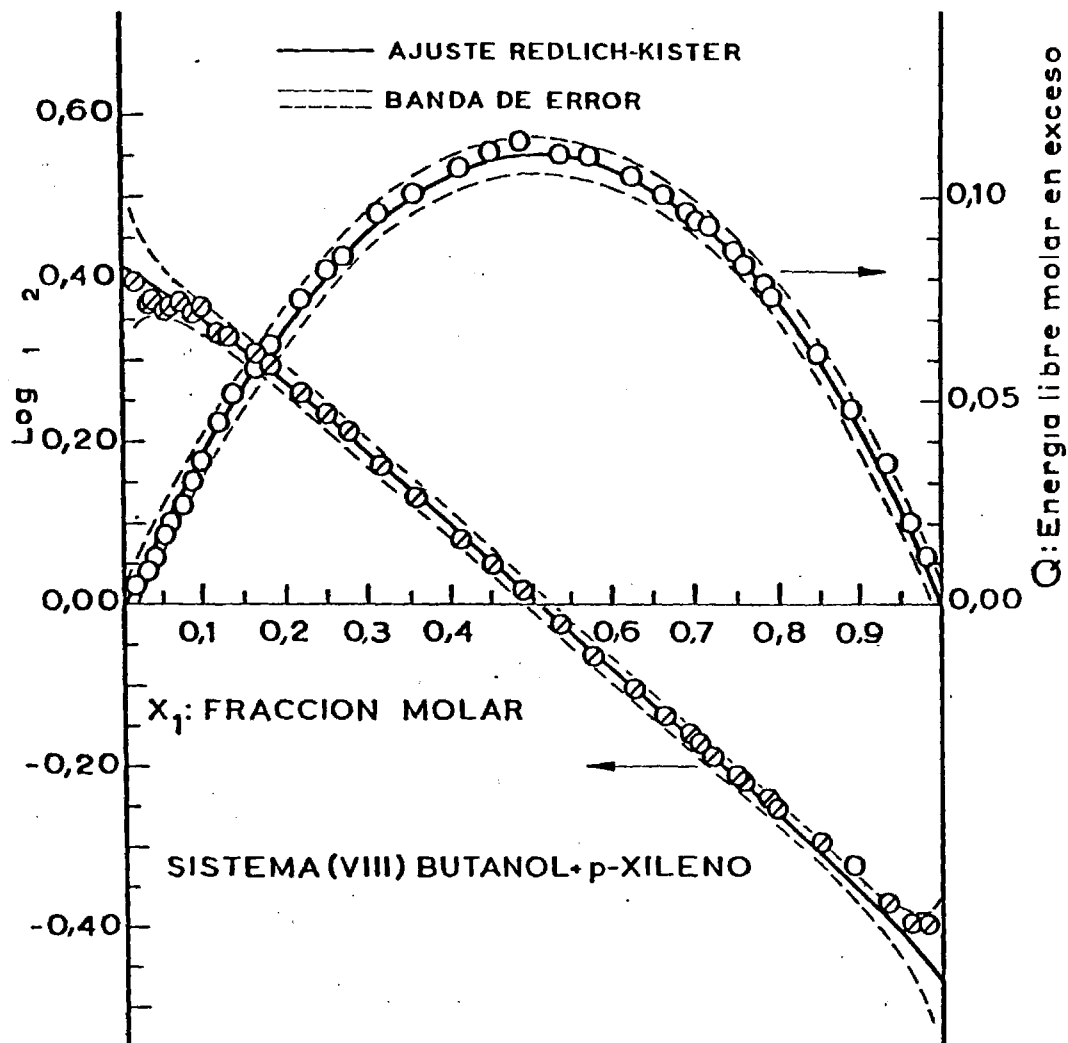


FIGURA 48.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (VIII) 1-butanol - p-xileno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

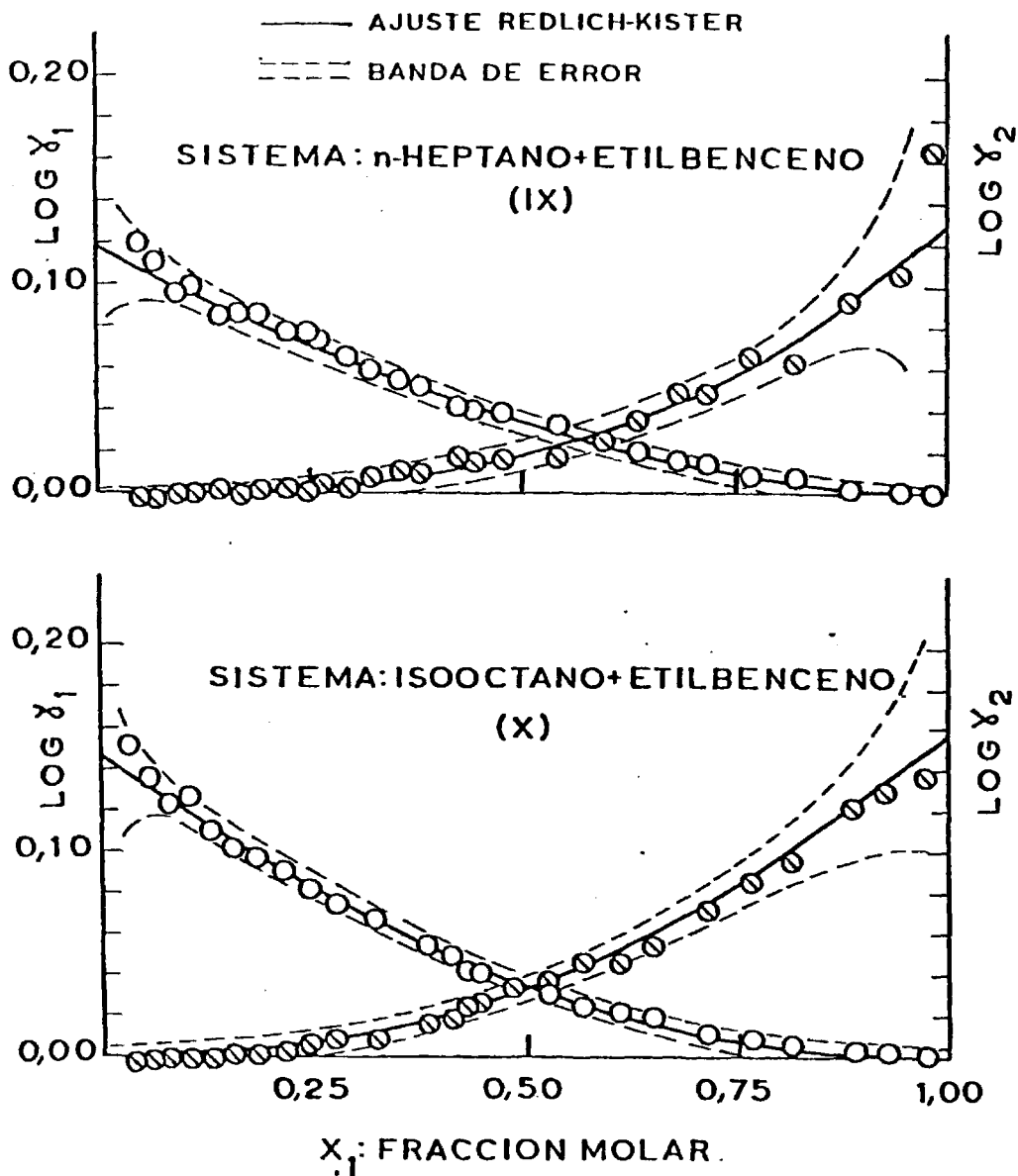


FIGURA 49.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (IX) n-heptano - etilbenceno y (X) isooctano - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Coeficientes de actividad de los componentes, en fase líquida, en función de la composición de dicha fase.

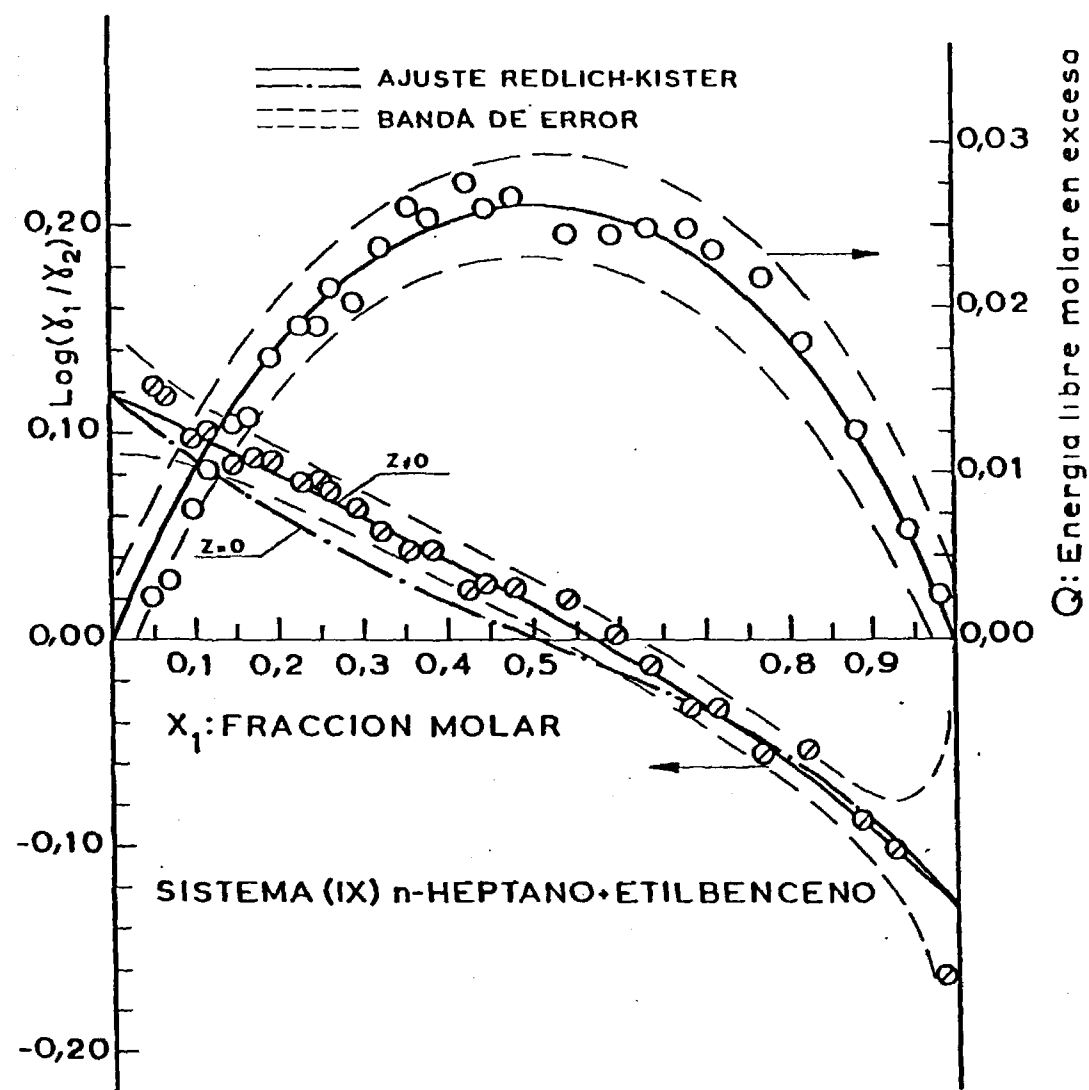


FIGURA 50.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (IX) n-heptano - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

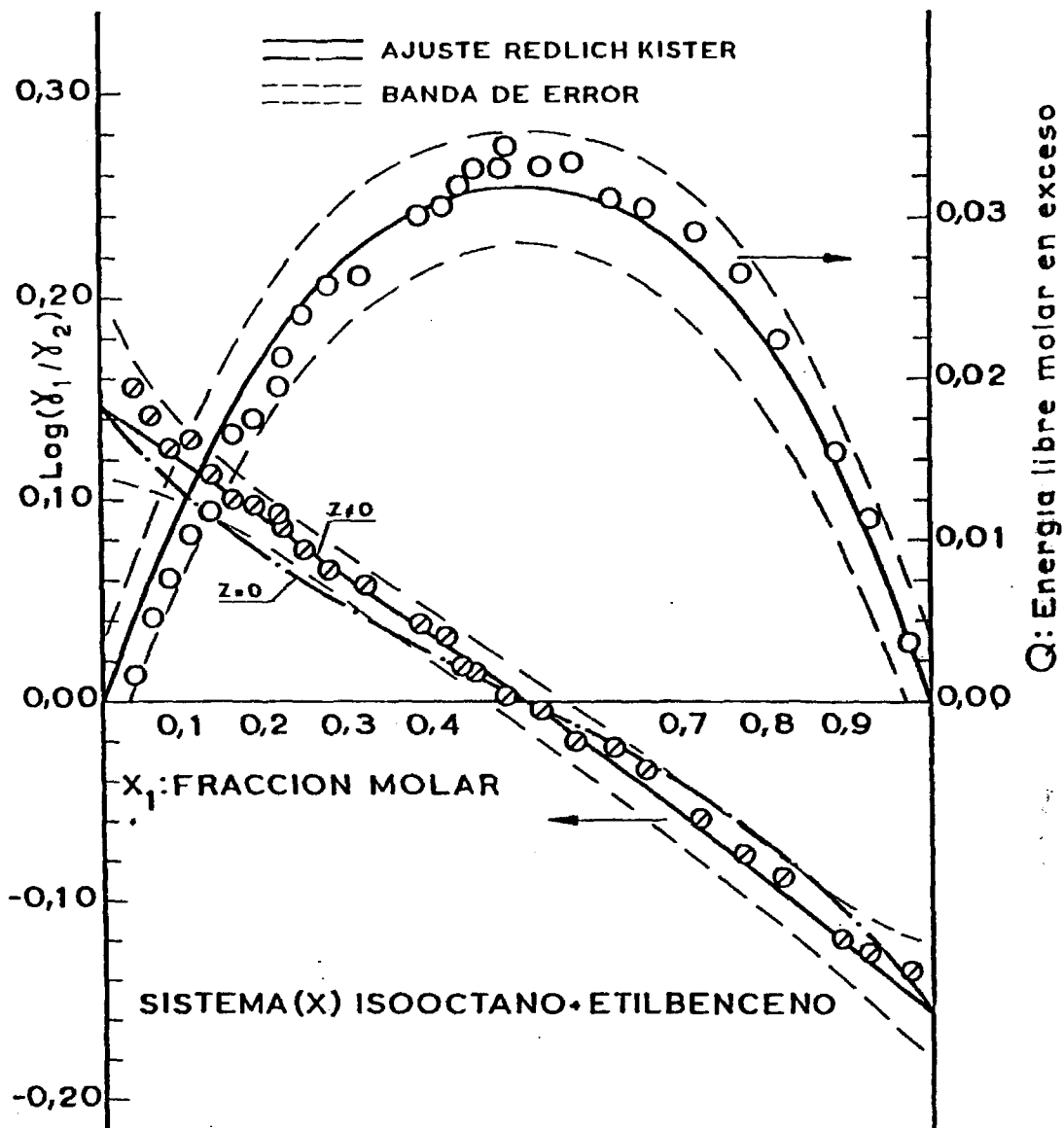


FIGURA 51.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (X) isooctano - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

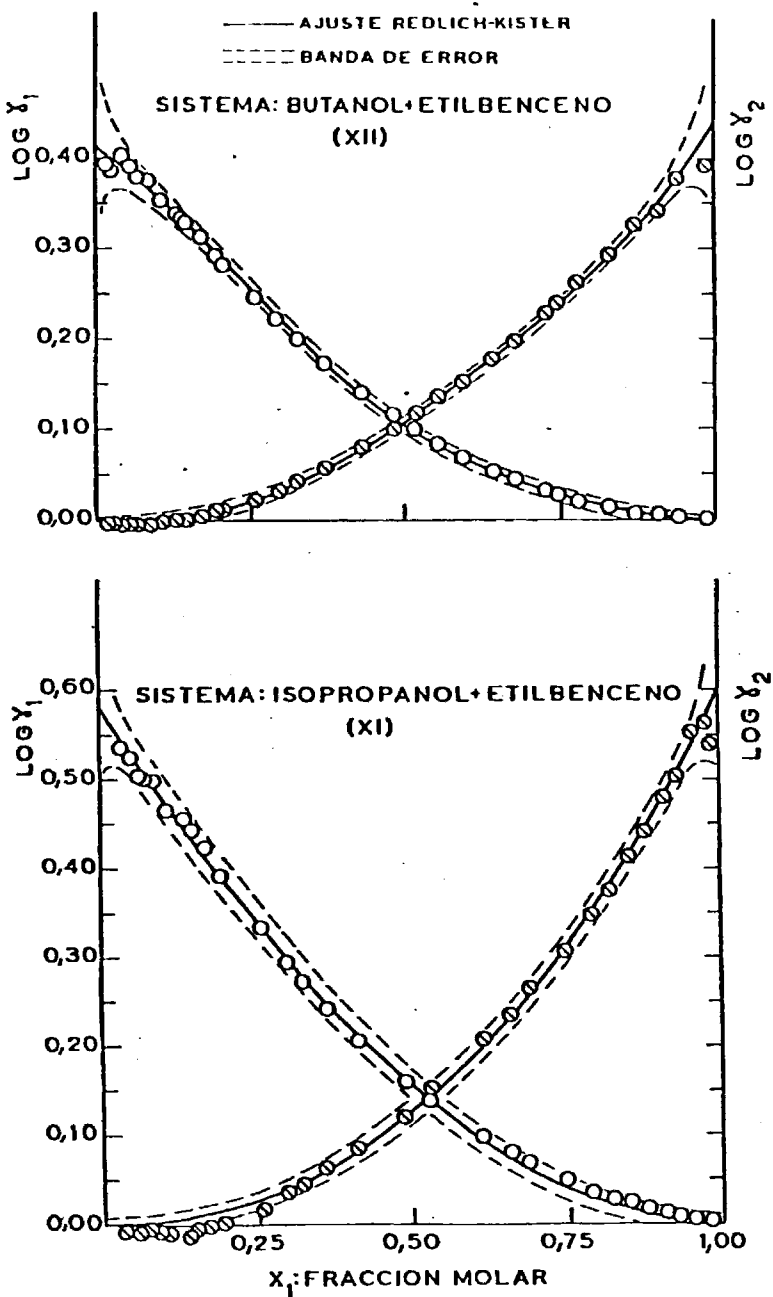


FIGURA 52.- Equilibrio líquido-vapor de los sistemas: (XI) iso propanol - etilbenceno y (XII) 1-butanol - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Coeficientes de actividad de los componentes, en fase líquida, en función de la composición de dicha fase.

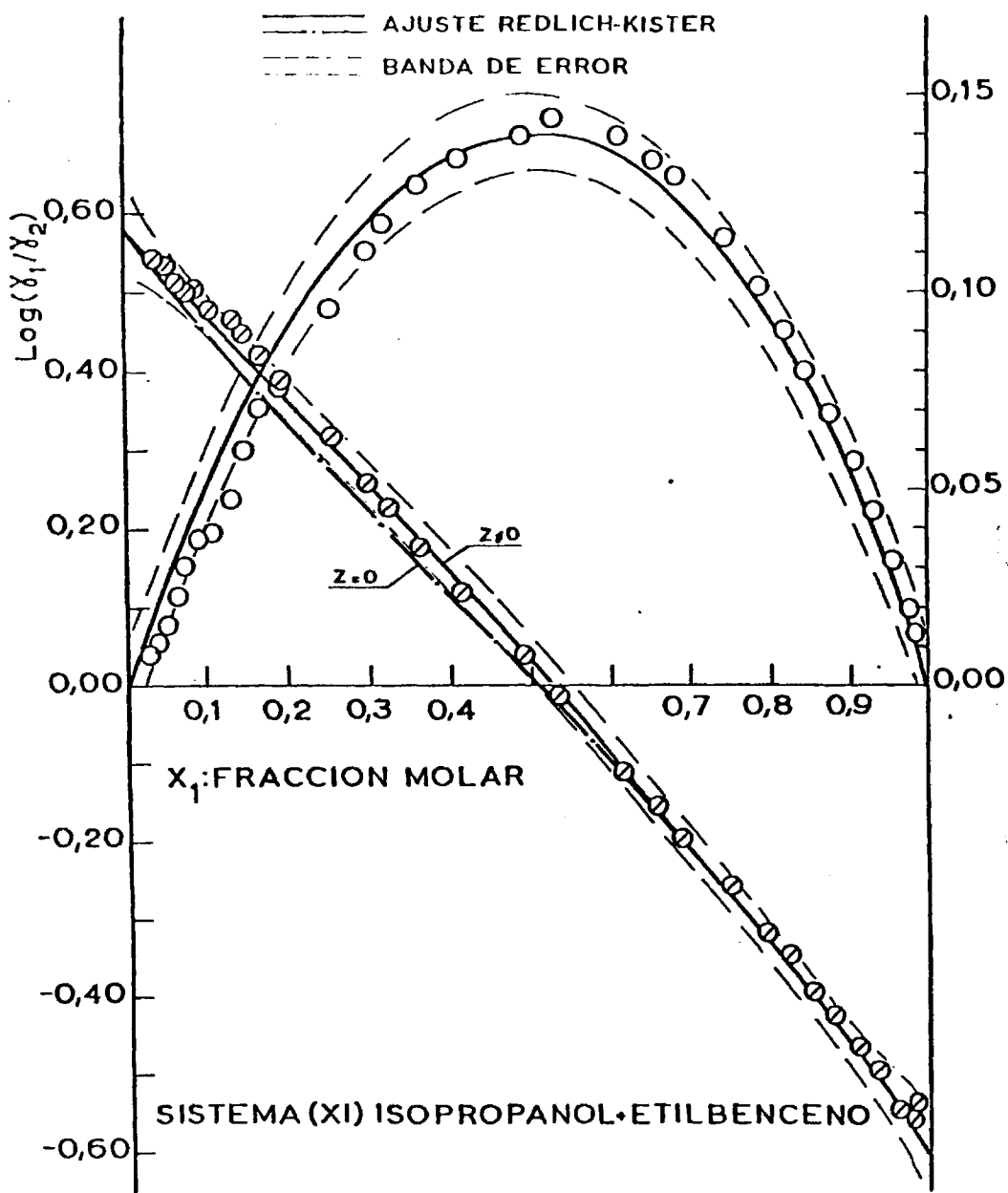


FIGURA 53.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (XI) isopropanol etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

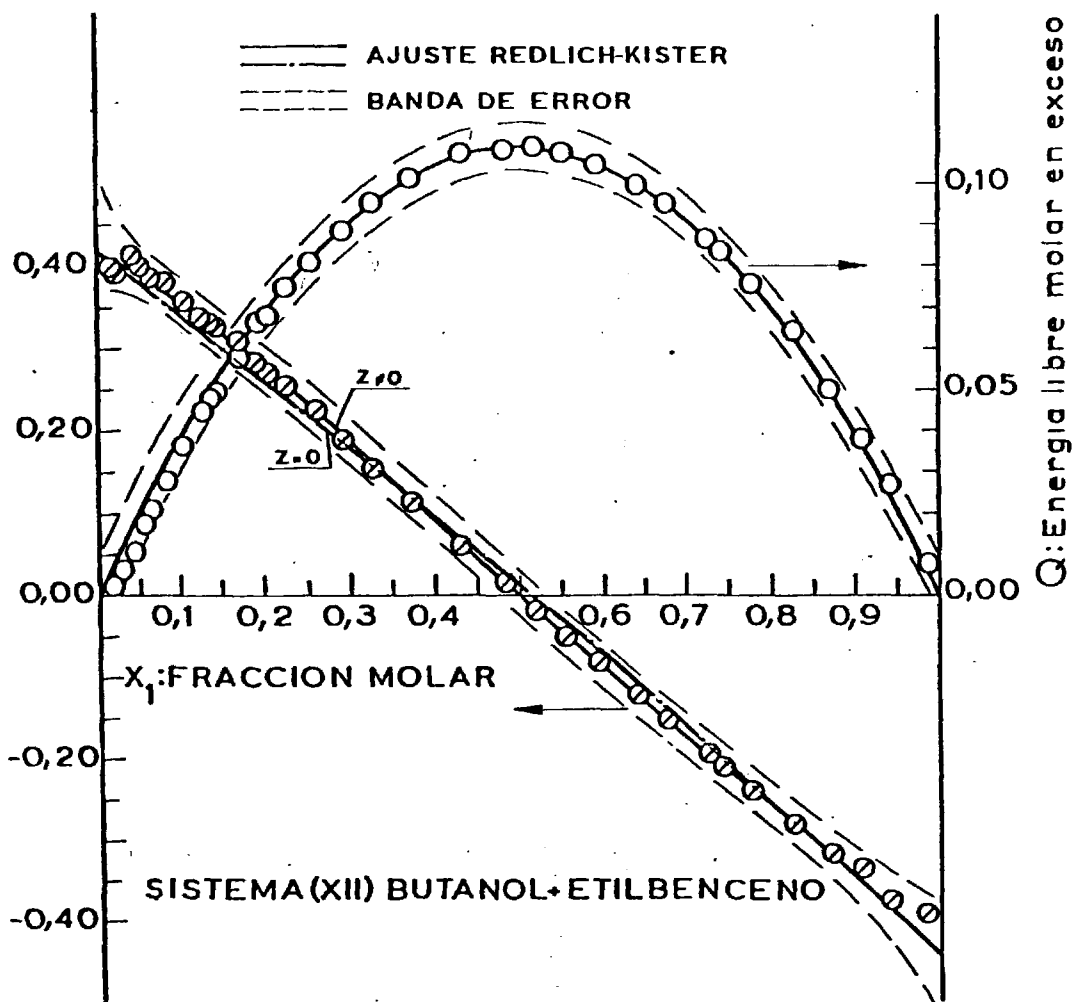


FIGURA 54.- Equilibrio líquido-vapor del sistema (XII) 1-butanol - etilbenceno a  $760 \pm 1$  mmHg. Energía libre molar en exceso adimensional y  $DL \equiv \log(\gamma_1/\gamma_2)$  en función de la composición de la fase líquida.

que existe acuerdo entre la tendencia de los puntos experimentales en las zonas extremas y los valores obtenidos en los ajustes conjuntos ponderados, que se encuentran en la tabla XXIV. Concretamente esto se visualiza en las curvas de Redlich-Kister representadas en las figuras 37 a 54. Solamente se puede señalar discrepancia en  $\log y_1^\infty$  de los sistemas (II) metanol - dioxano y (III) etanol - dioxano, en los que la tendencia de los puntos experimentales, según se aprecia en la figura 39, apunta a cortar el eje de ordenadas, si hicieramos un exstrapolación - gráfica, a un valor más alto que el obtenido en los ajustes de todos los modelos de disolución. Unicamente hay que señalar, en cuanto a los diferentes modelos de disolución, que en el sistema I el  $\log y_1^\infty$  del modelo de Redlich-Kister concuerda con el que se obtendría gráficamente, tal como se observa en la figura 37, y quedan, sin embargo, un poco bajos los valores de los demás modelos (véase tabla XXIV). En estas consideraciones, aunque el hablar de ajuste ya lo indica, dejamos aparte el modelo UNIFAC de contribución de grupos, que merece un tratamiento específico.

De la observación gráfica se deduce la bondad del ajuste representado tanto para las funciones  $\log y_1$  y  $\log y_2$  como DL y Q; si además examinamos la tabla XXIII, donde aparecen las desviaciones típicas de los datos experimentales respecto a la curva calculada para las funciones Q y DL, podemos concluir que los distintos modelos presentan una bondad aceptable en el ajuste, y similar dentro de un mismo sistema. La casi coincidencia en los valores calculados, según los diferentes modelos, se pone de manifiesto observando las tablas XXV a XXXVI, y las que se encuentran en el apéndice VI, tablas VIIIA a XIXA, donde se presentan los valores calculados para las distintas funciones termodinámicas según el ajuste conjunto ponderado de Q y DL en sus expresiones isobáricas propuestas en este trabajo.

En las tablas citadas, XXV a XXXVI, aparecen dos tipos de datos para la función DL: uno referido al valor tal como se ob-

tiene del ajuste,  $(DL)_{Z \neq 0}$ , y otro obtenido al restarle el valor de  $Z$ ,  $(DL)_{Z=0} = (DL)_{Z \neq 0} - Z$ , es decir,  $(DL)_{Z \neq 0}$  corresponde al valor calculado aplicando las ecuaciones (79), (80), (81), (82) y (83) de los diferentes modelos; y  $(DL)_{Z=0}$  es el obtenido con las mismas constantes del ajuste, salvo  $U$  y  $V$  que se anulan. Esto se ha hecho con el fin de apreciar en qué medida los valores de  $Z$  influyen en los de la función  $DL$  obtenida del ajuste conjunto. Esta apreciación se hace más directamente observando las figuras 38, 40, 41, 42, 44, 45, 47, 48, 50, 51, 53 y 54, puesto que en ellas se han representado ambas curvas,  $(DL)_{Z \neq 0}$  y  $(DL)_{Z=0}$ , del modelo de Redlich-Kister. En estas figuras algunos sistemas presentan una diferencia notable entre las dos curvas, tal como es el caso del (II) metanol - dioxano (fig 40), del (IV) isopropanol - dioxano (fig. 42), del (V) n-heptano - p-xileno (fig. 44), del (IX) n-heptano - etilbenceno (fig 50), y del (X) isooctano - etilbenceno (fig. 51); también se puede señalar la zona de baja concentración del componente volátil en el sistema (I) benceno - isooctano (fig. 38) y en el (III) etanol - dioxano (fig. 41). En el resto de los sistemas la diferencia es pequeña.

Este hecho lo apreciamos también en los valores de la tabla XXIII, donde aparecen las desviaciones típicas para  $(DL)_{Z \neq 0}$  y  $(DL)_{Z=0}$ , es decir para las dos curvas de la función  $DL$  mencionadas en el párrafo anterior. En concordancia con lo visto gráficamente, y como es de esperar, la diferencia entre las dos desviaciones típicas es más significativa en los sistemas mencionados anteriormente. En el sistema (VI) isooctano - p-xileno la diferencia es despreciable, y en el sistema (V) n-heptano - p-xileno es notable en el modelo de Redlich-kister, como se observa gráficamente, pero en los demás modelos, Margules, van Laar, Wilson y UNIQUAC, no es de importancia. Sin embargo, hay que señalar que las desviaciones típicas son unos índices absolutos y tal vez no muy adecuados para comparar dos sistemas que tengan

valores de la función DL muy diferentes, por ello, hay sistemas que gráficamente no presentan notable distanciamiento entre las dos curvas a las que nos referimos, y sí se observa diferencia apreciable en las desviaciones típicas. Se podría, por tanto, definir un índice relativo dividiendo la desviación típica por la media aritmética de los coeficientes de actividad a dilución infinita. Este índice dará una idea más acorde con lo observado en las gráficas, ya que en éstas la escala de ordenadas es más reducida para aquellos sistemas que tienen un coeficiente de actividad más alto; en consecuencia la diferencia entre las dos curvas,  $(DL)_{Z \neq 0}$  y  $(DL)_{Z=0}$ , aparecerá más pequeña, aunque en valor absoluto sus desviaciones típicas difieran en un orden parecido, que la de otros sistemas con coeficientes de actividad bajos. Este índice relativo que hemos definido dará un valor, para una misma desviación típica, más bajo en los sistemas con coeficientes de actividad altos. Eligiendo arbitrariamente el modelo de Redlich-Kister, ya que las conclusiones que se saquen se pueden extender a los demás, presentamos los siguientes valores para este índice:

Sistema	$\sigma \times 10^3$		$\Delta$
	$(DL)_{Z=0}$	$(DL)_{Z \neq 0}$	
I Benceno - Isooctano	50,9	19,1	31,8
II Metanol - Dioxano	113,5	38,7	74,8
III Etanol - Dioxano	40,5	17,5	23,0
IV Isopropanol - Dioxano	62,4	36,8	25,6
V n-Heptano - p-Xileno	109,9	56,1	53,8
VI Isooctano - p-Xileno	79,1	73,0	6,1
VII Isopropanol - p-Xileno	31,7	12,5	19,2
VIII 1-Butano - p-Xileno	26,5	12,6	13,9
IX nHeptano - Etilbenceno	137,5	46,9	90,6
X Isooctano - Etilbenceno	92,1	43,2	48,9
XI Isopropanol - Etilbenceno	53,0	21,9	31,9
XII 1-Butanol - Etilbenceno	31,8	8,6	23,2

Según este índice y el análisis de las representaciones gráficas, y fijando, en primer lugar, la atención en los valores correspondientes a la curva  $(DL)_{Z \neq 0}$ , deducimos que la bondad del ajuste disminuye en los sistemas, de acuerdo con el siguiente orden decreciente: XII, VII, VIII, III, I, XI, IV, II, X, IX, V y VI. En los señalados en último lugar se aprecia gráficamente una mayor dispersión de los puntos experimentales, - bien entendido que es una dispersión grande relativa, ya que, al igual que en los demás sistemas, la banda de error engloba a la casi totalidad de los puntos. Por otra parte, el distanciamiento observado gráficamente entre las dos curvas queda establecido en importancia por los valores de la columna definidos por la diferencia entre las dos columnas de su izquierda. Así se aprecia discrepancia notable entre las dos curvas de la figura 50 correspondiente al sistema (IX) n-heptano - etilbenceno, ( $\Delta=90,6$ ), sin embargo, ésta es casi insignificante en la figura 45 del sistema (VI) iso-octano - p-xileno ( $\Delta=6,1$ ). Entre estos - dos extremos tenemos la gama de todos los sistemas según el valor del índice  $\Delta$ .

En la función Q el ajuste conjunto ponderado es bueno si nos fijamos en las desviaciones típicas de la tabla XIII. Examinando las figuras, en las que está representado el ajuste de Redlich-Kister, observamos que quedan bien correlacionados los datos experimentales, y están incluidos dentro de la banda de error construida sobre dicha curva. El hecho de que las desviaciones típicas sean menores que las correspondientes a la curva de la función  $(DL)_{Z \neq 0}$ , no es significativo para afirmar que el ajuste de la función Q es mejor. Hay que tener en cuenta que los valores absolutos de los datos experimentales de la función Q son menores que los de la función DL, y por tanto también las desviaciones típicas absolutas. Por ello, podemos definir también un índice relativo dividiendo la desviación típica por el valor de la función Q calculada para  $x_1=0,5$ , que, aunque no coin

cide con el valor máximo, es muy próximo a él.

Si examinamos los distintos modelos de disolución, observamos que existe una similitud entre ellos, puesta de manifiesto en los valores de las desviaciones típicas de la tabla XXIII y en los valores calculados en el ajuste, tablas XXV a XXXVI y VIIIA a XIXA. Por tanto, elegimos el modelo de Redlich-Kister - sabiendo que las conclusiones se pueden generalizar a cualquier modelo. En consecuencia, con fines comparativos entre los diferentes sistemas y entre los ajustes en Q y DL, presentamos los siguientes valores de los índices relativos reseñados para la función Q:

Sistema	$\frac{\sigma_Q \times 10^3}{(Q_{cal})_{x_1=0,5}}$
I Benceno - Isooctano	31,0
II Metanol - Dioxano	93,3
III Etanol - Dioxano	25,4
IV Isopropanol - Dioxano	22,3
V n-Heptano - p-Xileno	55,5
VI Isooctano - p-Xileno	51,6
VII Isopropanol - p-Xileno	23,1
VIII 1-Butanol - p-Xileno	19,0
IX n-Heptano - Etilbenceno	45,3
X Isooctano - Etilbenceno	55,4
XI Isopropanol - Etilbenceno	56,2
XII 1-Butanol - Etilbenceno	12,9

Estos índices relativos y la observación de las representaciones gráficas (figuras 38, 40, 41, 42, 44, 45, 47, 48, 50, 51, 53 y 54) ponen de manifiesto un mejor ajuste para el sistema XII (fig 54), y la disminución de la bondad del mismo en el siguiente orden: VIII (fig. 48), IV (fig. 42), VII (fig. 47),

III (fig. 41), I (fig. 38), IX (fig. 50), VI (fig. 45), X (fig. 51), V (fig. 44), XI (fig. 53), y II (fig. 40). Este orden es similar al obtenido para la función  $(DL)_{Z \neq 0}$ . Sumando los dos índices relativos podemos establecer un índice global y un orden general decreciente de la bondad del ajuste; éste es el siguiente: XII (21,5), VIII (31,6), VII (35,6), III (42,9), I (50,1), IV (59,1), XI (78,1), IX (92,2), X (98,6), V (111,2), VI (124,6) y II (132,0).

Comparando los índices relativos de las funciones Q y DL, dentro de un mismo sistema, podemos decir que el ajuste de los datos experimentales de la función Q es mejor que el de la función DL en los sistemas IV y VI; peor en la función Q que en DL en los sistemas I, II, III, VII, VIII, X, XI y XII; y una bondad de ajuste equiparable en los sistemas V y IX.

Todo lo discutido hasta ahora, en cuanto a los ajustes realizados, aunque lo hemos concretado al modelo de Redlich-Kister, se puede generalizar a cualquier modelo de disolución de los estudiados. Los ajustes, como ya se ha indicado, se han efectuado mediante el método de mínimos cuadrados conjunto y poderado para las funciones Q y DL. Se han utilizado las ecuaciones de la función DL modificadas en este trabajo y que son termodinámicamente válidas para sistemas estudiados en condiciones isobáricas. Sin embargo, con el fin de dilucidar qué método de ajuste es el mejor y qué ecuaciones las más apropiadas para correlacionar adecuadamente los datos experimentales, se han realizado otros tratamientos de dichos datos, que discutiremos a continuación.

#### b) Ecuaciones isobáricas e isotérmicas

Se han efectuado unos ajustes conjuntos ponderados, también por mínimos cuadrados, utilizando las formas de la función Q y las clásicas de la función DL termodinámicamente válidas pa

ra condiciones isobáricas e isotérmicas simultáneamente. Algunos de los valores calculados se presentan en las tablas XXA a XXVA presentadas en el apéndice VI. Los valores de los parámetros obtenidos en los ajustes aparecen en la tabla XXXVII. En la tabla XXXIX se presentan los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad a dilución infinita. Por último, las desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$  aparecen en la tabla XXXVIII, donde se han incluido, con fines comparativos, las correspondientes a la función  $(DL)_{Z \neq 0}$  procedentes de los ajustes de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo.

Respecto a los coeficientes de actividad a dilución infinita, hay que destacar que el  $\log \gamma_1^\infty$  ( $=0,2393$ ) del sistema II se aparta considerablemente del que se obtendría por extrapolación gráfica. Ya hemos indicado anteriormente que el obtenido en el ajuste de las ecuaciones isobáricas ( $\log \gamma_1^\infty = 0,3031$ ) quedaba algo por debajo, tal como se aprecia en la figura 39. Por lo tanto - el obtenido con las ecuaciones isobáricas e isotérmicas presenta una discrepancia muy notable. En los demás sistemas los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita son del mismo orden para ambos tipos de ajuste. El resto de los modelos de disolución presentan valores parecidos en todos los sistemas.

Las desviaciones típicas en la función  $Q$  son del mismo orden, aunque, en general, algo más elevadas las obtenidas en el ajuste de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas. Donde sí se aprecian diferencias considerables es entre las desviaciones típicas de este ajuste para la función  $DL$ ,  $\sigma_{DL}$ , y las obtenidas en el ajuste de las ecuaciones isobáricas,  $\sigma_{(DL)_{Z \neq 0}}$ . En los sistemas I, II, III, IV, VII, VIII, IX, XI y XII se observan diferencias notables, siendo favorables a los ajustes de las ecuaciones isobáricas modificadas en este trabajo. Tan solo en los sistemas V, VI y X los valores son del mismo orden en ambos casos (ver tabla XXXVIII).

### c) Ajustes libres

También se han realizado ajustes libres del modelo de Redlich-Kister utilizando la función Q y la función DL en sus diversas expresiones. Se ha efectuado un ajuste ponderado de la función Q y tres ajustes libres ponderados de la función DL: uno con la forma original de la expresión termodinámicamente válida en condiciones isobáricas e isotérmicas; otro con la expresión modificada en este trabajo válida en condiciones isobáricas; y por último otro utilizando la ecuación de Chao. Para analizar los resultados vamos a tomar como término de comparación el ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo, y cuyos resultados ya hemos discutido.

#### i) Ajuste libre ponderado de la función Q

En primer lugar, el ajuste ponderado libre de la función Q, pone de manifiesto que los valores de la desviación típica son generalmente menores, como se puede apreciar comparando las tablas XXIII y XLI. Se observan unos valores del orden de la mitad en los sistemas I, II, III, IV, VI, VIII y X; menos de un tercio en el sistema XI; menor, sin llegar a ser la mitad, en el sistema VII; y del mismo orden en los sistemas V, IX y XII. Aunque estos datos avalan el ajuste libre de la función Q, es muy importante analizar los coeficientes de actividad a dilución infinita. Para tener una idea comparativa entre estos valores del ajuste libre (tabla XLI), y los del ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas (tabla XXIV), los reproducimos aquí:

Sistema	Ajuste libre en Q		Ajuste conjunto ponderado	
	$\log Y_1^\infty$	$\log Y_2^\infty$	$\log Y_1^\infty$	$\log Y_2^\infty$
I Benceno - Isooctano	0,0913	0,2101	0,1310	0,2365
II Metanol - Dioxano	0,1706	0,4200	0,3031	0,4101
III Etanol - Dioxano	0,1772	0,3038	0,2357	0,3434
IV Isopropanol - Dioxano	0,2164	0,2635	0,2039	0,2408
V n-Heptano - p-Xileno	0,0981	0,1333	0,1291	0,1618
VI Isooctano - p-Xileno	0,1061	0,1057	0,1362	0,1108
VII Isopropanol - p-Xileno	0,5705	0,6654	0,5886	0,6065
VIII 1-Butanol - p-Xileno	0,4149	0,4707	0,4148	0,4715
IX n-Heptano - Etilbenceno	0,0951	0,1141	0,1200	0,1289
X Isooctano - Etilbenceno	0,1081	0,1454	0,1474	0,1566
XI Isopropanol - Etilbenc.	0,4189	0,6315	0,5794	0,6070
XII 1-Butanol - Etilbenceno	0,3830	0,4236	0,4147	0,4447

Ya dijimos que, observando las figuras 37 a 54, los valores de los ajustes conjuntos ponderados eran, salvo en algunos casos, correctos con los extrapolados gráficamente. Por tanto, en el sistema I y a la vista de la figura 37, el  $\log Y_1^\infty$  del ajuste libre de Q resulta bajo. Más acentuado y muy relevante se da este fenómeno en  $\log Y_1^\infty$  del sistema II, fig. 39; también en el sistema III, para el que ya dijimos que el ajuste conjunto da un valor de  $\log Y_1^\infty$  un poco bajo (fig. 39), se aprecia una discrepancia notable en el ajuste libre de la función Q. Asimismo, aparecen discrepancias importantes en este ajuste libre respecto al examen gráfico y a los valores del ajuste conjunto ponderado, en el  $\log Y_1^\infty$  del sistema V (fig. 43),  $\log Y_1^\infty$  del sistema IX (fig. 49),  $\log Y_1^\infty$  del sistema X (fig. 49), y  $\log Y_1^\infty$  del sistema XI (fig. 52). En los demás casos existe una ligera discrepancia desfavorable al ajuste libre de la función Q.

ii) Ajuste libre de la función DL isobárica e isotérmica

En cuanto a los ajustes en la función DL, las desviaciones típicas, tabla XLI, nos muestran que el ajuste libre ponderado empleando la ecuación isobárica e isotérmica, tal como la propuso Redlich-Kister, da valores más altos que el ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas. Así las desviaciones típicas son del orden del doble en los sistemas VII, IX y XII; próximas al doble en los sistemas I, II, IV y XI; y del mismo orden en los sistemas III, V, VI, VIII y X.

La observación de los coeficientes de actividad a dilución infinita pone de manifiesto, a la vista de las representaciones gráficas, y en comparación con los del ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas presentadas en este trabajo, que las discrepancias son notables y poco satisfactorias en el  $\log \gamma_1^\infty$  del sistema I y  $\log \gamma_2^\infty$  de los sistemas VI y IX. Que dan por debajo de la tendencia de los puntos experimentales en  $\log \gamma_1^\infty$  de los sistemas II y III.

iii) Ajuste libre de la función DL de Chao

Los ajustes libres ponderados utilizando la ecuación DL de Chao y la modificada en este trabajo dan desviaciones típicas del mismo orden entre sí y similares a las obtenidas en los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Solamente hay que señalar que estos ajustes libres son mejores en los sistemas II, VIII y XI, siendo las diferencias muy pequeñas, salvo en el sistema XI. Los coeficientes de actividad a dilución infinita, tabla XLI, presentan, en general, una buena concordancia con los que se obtendrían por extrapolación gráfica (fig. 37 a 54), mejorando incluso, respecto a los determinados en los ajustes conjuntos ponderados, en el  $\log \gamma_1^\infty$  de los sistemas II y III (fig. 39). Esta mejora no se puede afirmar en  $\log \gamma_1^\infty$  del sistema II obtenido del ajuste libre ponderado de la función DL -

isobárica e isotérmica, como hemos señalado anteriormente; lo mismo ocurre con el  $\log y_1^{\infty}$ , del mismo ajuste, en el sistema III.

iv) Ajuste libre de la función DL con la ecuación isobárica propuesta en este trabajo

Hay que hacer un último comentario respecto al ajuste libre de la función DL con la ecuación de Redlich-Kister isobárica propuesta en este trabajo. Aunque las desviaciones típicas presentadas en la tabla XLI y comentadas en el epígrafe anterior iii), no merecen ninguna objeción de importancia, los valores obtenidos para los parámetros discrepan, en algunos sistemas, con los que cabría esperar y con los que se obtienen efectuando otro tipo de ajuste, bien sea conjunto o bien libre según las otras modalidades que hemos reseñado. Efectivamente, determinando los valores de la función Q con los parámetros B, C y D calculados en el ajuste libre de la función DL isobárica, se encuentra que en los sistemas V, VII, X y XI aparecen valores altamente sorprendentes y con unas desviaciones típicas muy grandes; en los demás sistemas, hay que decir simplemente que son poco satisfactorios. Igualmente, si calculamos los valores de la función Z utilizando los valores de U y V obtenidos en este ajuste, encontramos discrepancias en el mismo sentido.

De esto se deduce que no es aconsejable realizar un ajuste libre con la citada expresión matemática de la función DL. Matemáticamente el ajuste es satisfactorio para los valores experimentales que se intenta correlacionar (ver tabla XLI, desviaciones típicas), pero carece de sentido termodinámico al obtener valores extraños para otras funciones de exceso y romper, por ello, la consistencia termodinámica exigible. Ya hemos indicado y se pone de manifiesto, por una parte en las figuras 38, 40, 41, 42, 44, 45, 47, 48, 50, 51, 53 y 54, y por otra parte en las desviaciones típicas  $\sigma_{(DL)_{Z \neq 0}}$  y  $\sigma_{(DL)_{Z=0}}$  de la tabla XXIII corres

pondientes a los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas, que los valores de la función  $Z$  son pequeños. Sin embargo, si hacemos un ajuste libre por mínimos cuadrados, matemáticamente los parámetros han de tomar los valores que cumplan esa condición de mínimo, y si a  $U$  y  $V$  no se les pone restricción alguna, pueden ocasionar, como de hecho así ha ocurrido, resultados termodinámicamente inconsistentes. En consecuencia, desde este punto de vista, las ecuaciones propuestas en este trabajo requieren un tratamiento matemático en concordancia con las exigencias termodinámicas; este puede llevarse a cabo realizando un ajuste conjunto ponderado de las funciones  $Q$  y  $DL$ , que ya hemos discutido anteriormente y del que hemos obtenido resultados satisfactorios.

#### d) Ajuste en dos etapas

Otra forma de ajuste de los datos experimentales que se ha ensayado ha sido el realizado en dos etapas con el modelo de Redlich-Kister. En la primera se hace un ajuste libre ponderado de la función  $Q$ ; en la segunda hay dos modalidades para efectuar el ajuste de la función  $DL$  condicionado de alguna manera a los resultados del ajuste de la primera etapa. Una modalidad es dar como válidos los valores de los parámetros  $B$ ,  $C$  y  $D$  obtenidos - en el ajuste libre de la función  $Q$ , y calcular por mínimos cuadrados únicamente los valores de  $U$  y  $V$  de la función  $DL$  propuesta por nosotros. Otra modalidad es ajustar la función  $DL$  utilizando la expresión de Chao e imponiendo la condición de que los coeficientes de actividad a dilución infinita coincidan con los obtenidos en el ajuste libre de la función  $Q$ .

Los resultados del ajuste libre en  $Q$  ya se han discutido y los valores de los parámetros, coeficientes de actividad a dilución infinita y desviaciones típicas se encuentran en las ta-

blas XL y XLI. Los coeficientes de actividad a dilución infinita se han analizado al hablar del ajuste libre de la función Q y se ha resaltado su discrepancia respecto a los que se obtendrían por extrapolación gráfica y a los obtenidos en el ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas. Es importante señalar esto porque va a condicionar la bondad del ajuste en la segunda etapa. Efectivamente, si comparamos las desviaciones típicas de la tabla XLII,  $\sigma_{DLR}$  y  $\sigma_{DLC}$ , que son del mismo orden, con las obtenidas en el ajuste conjunto,  $\sigma_{DLZ}$  ( $(DL)_{Z \neq 0}$ ) (tabla XXIII), observamos que las del ajuste en dos etapas son mayores en un orden del triple en los sistemas II, XI y XII para  $\sigma_{DLC}$  y en los sistemas II y XI para  $\sigma_{DLR}$ ; del orden del doble en los sistemas I, III, VII y X para  $\sigma_{DLC}$  y  $\sigma_{DLR}$ , VIII para  $\sigma_{DLC}$ , XII para  $\sigma_{DLR}$ ; mayores en una cuantía no muy grande en los sistemas IV, V, VI y IX para  $\sigma_{DLC}$  y  $\sigma_{DLR}$  y VIII para  $\sigma_{DLR}$ . Esto demuestra que la bondad del ajuste en dos etapas es del mismo orden empleando la ecuación de Chao y empleando la modificada en este trabajo, salvo en los sistemas III, VIII y XII en los que es favorable a esta última. Esta comparación también demuestra que los resultados obtenidos no son satisfactorios respecto a los obtenidos en los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. El hecho de que los ajustes en dos etapas sean poco satisfactorios se puede deber a la gran discrepancia existente en los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos en la primera etapa en el ajuste libre ponderado de la función Q.

e) Ajuste conjunto ponderado de la ecuación de Chao

En último lugar, se ha efectuado un ajuste conjunto ponderado de la función Q y la función DL en la forma expresada por Chao. El análisis de los coeficientes de actividad a dilución infinita, tabla XLIII, presenta bastante similitud con los

correspondientes al ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas, tabla XXIV; tan solo se observan discrepancias numéricas no muy importantes en el  $\log_2^{\infty}$  de los sistemas VIII y XII, que examinando las figuras 46 y 52 pueden representar valores válidos en uno y otro ajuste respecto a la tendencia de los puntos experimentales. Por otro lado las desviaciones típicas para la función Q y para la función DL, tabla XLIII, también son bastante similares a las del ajuste conjunto ponderado, tabla XXIII, encontrándose únicamente ligeras diferencias en algunos sistemas y que son desfavorables a la ecuación de Chao. Del mismo modo, en la tabla XXVIA del apéndice VI se observa que el valor del parámetro  $a$  del ajuste conjunto de Chao coincide, salvo en los sistemas III, V, VIII y XII, con los valores de la integral de la función Z entre los límites  $x_1=0$  y  $x_1=1$ .

#### f) Modelo UNIFAC de contribución de grupos

Finalmente se han determinado los coeficientes de actividad a dilución infinita y las desviaciones típicas  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$ , empleando el modelo UNIFAC de contribución de grupos. En primer lugar, hay que analizar los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita que, con fines comparativos se presentan en la tabla XXIV junto con los obtenidos en los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo, y en la tabla XXXIX junto con los de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas. Dichos resultados ponen de manifiesto que tan solo son satisfactorios, comparados con los procedentes de los ajustes y con el examen gráfico, en los sistemas I, V y VI, y en el  $\log_2^{\infty}$  de los sistemas IX y X. En los demás sistemas, en mayor o menor cantidad hay gran discrepancia, siendo digna de resaltar la de los sistemas III y IV.

En cuanto a las desviaciones típicas, presentadas en la tabla XXIII junto con las obtenidas en los ajustes conjuntos - ponderados de las ecuaciones isobáricas, hay que señalar igualmente unos valores extremadamente elevados, sobre todo en los sistemas III y IV. Incluso en los sistemas en los que los coeficientes de actividad a dilución infinita presentan una concordancia aceptable, se observan, sin embargo, unos valores altos para  $\sigma_Q$  y  $\sigma_{DL}$ .

### 2.3 Resumen del tratamiento termodinámico de las correlaciones de las funciones de exceso

En la tabla XLIV se reproducen los datos de las desviaciones típicas de la función DL y los coeficientes de actividad a dilución infinita de los diferentes ajustes realizados con las ecuaciones de Redlich-Kister en sus diferentes expresiones. Se trata de resaltar los aspectos más notables en los valores que se compendian en dicha tabla. Se incluyen como datos de referencia los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos por extrapolación gráfica.

#### a) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo y las ecuaciones isobáricas e isotérmicas

Los valores de las desviaciones típicas de estos ajustes se encuentran en la primera y segunda columna respectivamente de la tabla XLIV-a. Corresponden a la función DL por ser los más significativos cuando se trata de establecer una comparación. La observación de ambas columnas pone de manifiesto una notable mejora de la primera respecto a la segunda, es decir, las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo, además de ser ter

TABLA XLIV .- Valores de las desviaciones típicas y de los coeficientes de actividad a dilución infinita obtenidos, según el modelo de Redlich-Kister, en los distintos tipos de ajuste ensavados y empleando las diferentes expresiones de la función DL .

## a) Desviaciones típicas

Sistema	Ajustes conjuntos de las ecuaciones			Ajustes libres en DL			Ajustes en 2 etapas de las ecuaciones	
	isobáricas	isobáricas e isotérmicas	de Chao	isobárico	isobárico e isotérmico	de Chao	isobáricas	de Chao
	1	2	3	4	5	6	7	8
	$\times 10^3$							
	$\sigma_{DLZ}$	$\sigma_{DL}$	$\sigma_{DLC}$	$\sigma'_{DLZ}$	$\sigma'_{DL}$	$\sigma'_{DLC}$	$\sigma''_{DLZ}$	$\sigma''_{DLC}$
I	3,5	6,3	3,5	3,6	5,7	3,6	5,8	5,8
II	13,8	28,6	14,8	9,6	24,1	9,6	37,5	37,5
III	5,1	7,1	5,7	4,8	5,8	4,9	11,5	12,1
IV	8,2	12,8	8,2	7,4	13,2	7,4	9,8	9,8
V	8,2	9,5	9,1	8,9	8,9	8,9	10,2	10,2
VI	9,0	9,0	9,0	8,5	9,2	8,5	12,1	12,1
VII	7,5	10,8	7,5	6,4	16,3	6,4	14,2	14,2
VIII	5,6	8,4	5,7	3,4	7,9	4,0	9,0	11,3
IX	5,8	10,9	5,8	5,7	12,9	5,7	7,0	7,0
X	6,6	8,1	6,6	5,7	5,8	5,7	11,5	11,5
XI	13,0	24,5	13,0	7,1	22,4	7,1	39,5	39,5
XII	3,7	8,7	5,5	3,2	7,0	3,6	7,3	13,9

TABLA XLIV (continuación)

b) Coeficientes de actividad a dilución infinita junto con los obtenidos por extrapolación gráfica.

Sistema	Extrapolación gráfica		Ajustes conjuntos de las ecuaciones					
			isobáricas		isobáricas e isotérmicas		de Chao	
	0		1'		2'		3'	
	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$
I	0,13	0,24	0,1310	0,2365	0,1006	0,2319	0,1311	0,2366
II	0,34	0,41	0,3031	0,4101	0,2393	0,4018	0,3058	0,4106
III	0,27	0,34	0,2357	0,3434	0,2331	0,3286	0,2446	0,3253
IV	0,20	0,24	0,2039	0,2408	0,1853	0,2575	0,2040	0,2408
V	0,13	0,16	0,1291	0,1618	0,1133	0,1355	0,1288	0,1578
VI	0,14	0,11	0,1362	0,1108	0,1389	0,0944	0,1362	0,1108
VII	0,59	0,61	0,5886	0,6065	0,5678	0,6406	0,5882	0,6063
VIII	0,41	0,43	0,4148	0,4715	0,4296	0,4514	0,4229	0,4260
IX	0,12	0,13	0,1200	0,1289	0,0947	0,1453	0,1201	0,1289
X	0,15	0,15	0,1474	0,1566	0,1282	0,1284	0,1471	0,1566
XI	0,58	0,60	0,5794	0,6070	0,5347	0,6114	0,5794	0,6071
XII	0,41	0,44	0,4147	0,4447	0,4251	0,4223	0,4369	0,4183

Sistema	Ajustes libres en DL				Ajustes en			
	isobárico		isobárico e isotérmico		de Chao		2 etapas	
	4'		5'		6'		7'-8'	
	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$	$\log \gamma_1^\infty$	$\log \gamma_2^\infty$
I	0,1496	0,2453	0,1144	0,2457	0,1496	0,2453	0,0913	0,2101
II	0,3621	0,4066	0,2896	0,4209	0,3621	0,4066	0,1772	0,4200
III	0,2802	0,3261	0,2515	0,3346	0,2711	0,3312	0,1772	0,3038
IV	0,1991	0,2272	0,1873	0,2669	0,1991	0,2272	0,2164	0,2635
V	0,1394	0,1694	0,1390	0,1681	0,1391	0,1683	0,0981	0,1333
VI	0,1469	0,1020	0,1460	0,0870	0,1469	0,1020	0,1061	0,1057
VII	0,5923	0,5770	0,5739	0,6450	0,5923	0,5770	0,5705	0,6654
VIII	0,4048	0,4286	0,4180	0,4287	0,4268	0,4055	0,4149	0,4707
IX	0,1291	0,1288	0,1314	0,2090	0,1291	0,1288	0,0951	0,1141
X	0,1642	0,1446	0,1650	0,1673	0,1642	0,1446	0,1081	0,1454
XI	0,6158	0,5817	0,5740	0,6252	0,6158	0,5817	0,4189	0,6315
XII	0,4409	0,4316	0,4479	0,4354	0,4570	0,4127	0,3830	0,4236

modinamicamente consistentes, representan una correlación de las funciones de exceso más acorde con los datos experimentales.

Si dividimos el valor de la segunda columna por los de la primera tendremos una relación muy elocuente que nos dará el orden de veces que las desviaciones típicas de la segunda columna son mayores que las de la primera:

Sistema	$\frac{\sigma_{DL}}{\sigma_{DLZ}}$	Sistema	$\frac{\sigma_{DL}}{\sigma_{DLZ}}$	Sistema	$\frac{\sigma_{DL}}{\sigma_{DLZ}}$
I	1,8	V	1,2	IX	1,9
II	2,1	VI	1,0	X	1,2
III	1,4	VII	2,2	XI	1,9
IV	1,6	VIII	1,5	XII	2,4

Son del orden del doble en los sistemas I, II, VII, IX, XI y XII; son estos índices mayores que la unidad, y por ello importantes, en los demás sistemas, salvo en el VI para el que el valor es la unidad.

Referente a los coeficientes de actividad a dilución infinita, tabla XLIV-b, y, comparados con los obtenidos por extrapolación gráfica, hay que destacar: i) Los del ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas (columna 1') concuerdan con los extrapolados gráficamente (columna 0), salvo en los  $\log y_1^\infty$  de los sistemas II y III, donde estos últimos son mayores que los del ajuste; ii) Los obtenidos en el ajuste conjunto ponderado de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas (columna 2'), difieren notablemente de los resultados de la extrapolación gráfica en los siguientes casos:  $\log y_1^\infty$  de los sistemas I, II, III, X y XI, y en  $\log y_2^\infty$  de los sistemas V, VII, IX y X. En los demás sistemas la concordancia es satisfactoria. iii) La comparación de los dos puntos anteriores pone de relieve la ventaja de uti-

lizar las ecuaciones isobáricas derivadas de la modificación in troducida por nosotros.

b) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajustes libres de la función DL

b.1) Ajuste conjunto y ajuste libre de la función DL con las ecuaciones isobáricas

Las desviaciones típicas, columnas 1 y 4, pone de manifiesto una similitud entre ambos ajustes, observándose mejora del ajuste libre solamente en los sistemas II y XI. También se aprecian valores similares en los correspondientes coeficientes de actividad a dilución infinita, columnas 1' y 4'. En  $\log \gamma_1^\infty$  de los sistemas II y III se observa mejora del ajuste libre respecto al ajuste conjunto, teniendo en cuenta los valores de la extrapolación gráfica.

Hay que señalar que termodinámicamente es más correcto el ajuste conjunto, y que, como se ha indicado al hablar de este ajuste libre, el comportamiento matemático de la ecuación isobárica no da resultados termodinámicos coherentes para las demás funciones,  $Q$  y  $\log \gamma_1$ , si el ajuste se hace sin ninguna restricción.

b.2) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste libre de la función DL de Chao

Los resultados son muy similares en el ajuste libre de las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo y de la ecuación de Chao. Esta similitud se aprecia, tanto en las desviaciones típicas, columnas 4 y 6, como en los coeficientes de actividad a dilución infinita, columnas 4' y 6'. Por ello la

comparación entre el ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y el ajuste libre de la ecuación de Chao requiere parecidas consideraciones a las descritas en el epígrafe anterior.

b.3) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste libre de la función DL isobárica e isotérmica

Las desviaciones típicas de los dos ajustes, columnas 1 y 5, señalan con claridad que el ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas es más correcto que el ajuste libre de la ecuación isobárica e isotérmica. Empleando el índice relativo del cociente entre las desviaciones típicas de las columnas 5 y 1, tenemos:

Sistema	$\frac{\sigma'_{DL}}{\sigma_{DLZ}}$	Sistema	$\frac{\sigma'_{DL}}{\sigma_{DLZ}}$	Sistema	$\frac{\sigma'_{DL}}{\sigma_{DLZ}}$
I	1,6	V	1,1	IX	2,1
II	1,8	VI	1,0	X	0,9
III	1,1	VII	2,2	XI	1,7
IV	1,6	VIII	1,4	XII	1,9

Estos valores indican que el ajuste libre es peor, del orden del doble en los sistemas II, VII, IX, XI y XII; peor sin llegar el índice a 2 en los sistemas I, IV y VIII; y del mismo orden en los sistemas III, V, VI y X.

Los coeficientes de actividad a dilución infinita del ajuste libre, columna 5', discrepan respecto a los de la extrapolación gráfica, columna 0, en  $\log \gamma_1^\infty$  de los sistemas II y III, y respecto al ajuste conjunto, columna 1', y extrapolación gráfica en  $\log \gamma_1^\infty$  del sistema I, y en  $\log \gamma_2^\infty$  de los sistemas VI y IX.

c) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste en dos etapas

Las desviaciones típicas, columnas 1 y 7, 8, difieren notablemente, siendo mucho más satisfactorias las del ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas. Las columnas 7 y 8 correspondientes a los ajustes en dos etapas, con la ecuación isobárica propuesta por nosotros y con la ecuación de Chao, presentan valores similares, e incluso, en muchos casos, idénticos. Sin embargo, la expresión propuesta en este trabajo tiene una consistencia termodinámica que la justifica, y, en algunos casos (sistemas III, VIII y XII), desviaciones típicas menores. Volviendo a definir el índice relativo como el cociente entre la desviación típica de los ajustes en dos etapas y el ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas, tenemos:

Sist.	$\frac{\sigma''_{DLZ}}{\sigma_{DLZ}}$	$\frac{\sigma''_{DLC}}{\sigma_{DLC}}$	Sist.	$\frac{\sigma''_{DLZ}}{\sigma_{DLZ}}$	$\frac{\sigma''_{DLC}}{\sigma_{DLC}}$	Sist.	$\frac{\sigma''_{DLZ}}{\sigma_{DLZ}}$	$\frac{\sigma''_{DLC}}{\sigma_{DLC}}$
I	1,7	1,7	V	1,2	1,2	IX	1,2	1,2
II	2,7	2,7	VI	1,3	1,3	X	1,7	1,7
III	2,3	2,4	VII	1,9	1,9	XI	3,0	3,0
IV	1,2	1,2	VIII	1,6	2,0	XII	2,0	3,8

donde observamos que el valor de la desviación típica es del orden de cuatro veces mayor en el ajuste de Chao en dos etapas en el sistema XII, del orden de 3 en los sistemas II y XI, del orden de 2 en los sistemas I, III, VII, VIII y X, y del mismo orden en los sistemas IV, V, VI y IX. Lo mismo se puede decir respecto al ajuste en dos etapas de la ecuación isobárica propuesta por nosotros, salvo en el sistema XII que es del orden de 2 veces en vez de 4, y en el sistema VIII que es 1,6 en vez de 2.

Sobre todo, es importante, en estos ajustes en dos etapas, el hecho de la gran discrepancia que existe en los coeficientes de actividad a dilución infinita (columnas 7'-8'), si los comparamos con los extrapolados gráficamente. Es muy grande la diferencia en  $\log \gamma_1^\infty$  de los sistemas II y III respecto a la columna 0; y notable respecto a las columnas 0 y 1', en  $\log \gamma_1^\infty$  de los sistemas I, V, VI, IX, X y XI, y en  $\log \gamma_2^\infty$  de los sistemas I, III, V y VII.

d) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas y ajuste conjunto de Chao

Tanto las desviaciones típicas, columnas 1 y 3 de la tabla XLIV-a, como los coeficientes de actividad a dilución infinita, columnas 1' y 3' de la tabla XLIV-b, son muy similares. Sin embargo, presenta valores de la desviación típica ligeramente más altos el ajuste conjunto de Chao en los sistemas II, III, V y XII.

El examen termodinámico de las expresiones propuestas por nosotros pone claramente de manifiesto que estas son más consistentes que la de Chao, ya que la expresión de Z en función de la composición es más coherente con su significado físico que - el introducir una constante global como representante del calor de mezcla y la pendiente de la curva temperatura - composición de equilibrio.

### CONCLUSIONES

Como resumen de la discusión de los resultados que hemos expuesto en este capítulo, podemos resaltar los siguientes puntos:

1. La determinación experimental de datos de equilibrio con el aparato diseñado en este laboratorio y perteneciente a la familia de los que recirculan ambas fases, es altamente satisfactoria y los resultados obtenidos no presentan una dispersión notable.
2. Las funciones termodinámicas de exceso manifiestan una amplia gama de comportamiento de las mezclas binarias respecto a la idealidad, desde desviaciones pequeñas en los sistemas (VI) isooctano - p-xileno, (IX) n-heptano - etilbenceno, (V) n-heptano - p-xileno y (X) isooctano - etilbenceno, hasta desviaciones notables en los sistemas (XII) 1-butanol - etilbenceno, (VIII) 1-butanol - p-xileno, (XI) isopropanol - etilbenceno y (VII) isopropanol - p-xileno.
3. El p-xileno y el etilbenceno tienen comportamiento similar en las mezclas, tanto con alcoholes como con hidrocarburos alifáticos, justificado por la gran semejanza de grupos funcionales tanto en uno como en otro de los dos compuestos aromáticos.
4. Los diferentes ensayos en la correlación de las funciones termodinámicas de exceso  $\log \gamma_i$ , DL y Q ponen de relieve que:
  - a) Las ecuaciones isobáricas propuestas en este trabajo representan notablemente mejor los datos experimentales que las ecuaciones isobáricas e isotérmicas que se venían utilizando. Los siguientes datos lo ilustran:

## Modelo de Redlich-Kister:

## Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas

Sistema	II	VII	IX	XI	XII
$\sigma_{DLZ} \times 10^3$	13,8	7,5	5,8	13,0	3,7

## Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas

Sistema	II	VII	IX	XI	XII
$\sigma_{DL} \times 10^3$	28,6	16,8	10,9	24,5	8,7

b) La influencia de la función Z, representante del calor de mezcla ( $\Delta h^M$ ), y de la pendiente de la curva temperatura-composición del líquido, es importante en la correlación de los datos experimentales.

c) La definición del índice relativo, que se propone,

$$\Delta = \frac{\{\sigma_{(DL)Z=0} - \sigma_{(DL)Z \neq 0}\} \times 10^3}{(\log \gamma_1^\infty + \log \gamma_2^\infty)/2}$$

es sumamente útil para dilucidar la influencia de la función Z, puesto que nos suministra un valor altamente ilustrativo que mide la separación de la curva obtenida al desprestigiar Z, respecto a la curva obtenida teniendo en cuenta su influencia. El valor positivo de  $\Delta$  indica que con  $Z=0$  los datos experimentales quedan peor correlacionados. Como valores extremadamente altos se pueden señalar los siguientes del modelo de Redlich-Kister:

Sistema	$\Delta$
IX	90,6
II	74,8
V	53,8
X	48,9

Se puede considerar como valores poco significativos los que presentan un  $\Delta < 10$ .

5. Los diferentes métodos de ajuste que se han empleado ponen de manifiesto que los más correctos, desde un punto de vista termodinámico y observando los resultados obtenidos, son los efectuados conjuntamente para la función energía libre en exceso en su forma adimensional Q, y para la función diferencia de los logaritmos decimales de los coeficientes de actividad DL, en la forma propuesta por nosotros. Así lo demuestran los siguientes datos del modelo de Redlich-Kister:

a) Extrapolación gráfica

Sistema	I	II	X	XI
$\log \gamma_1^\infty$	0,13	0,34	0,15	0,58

Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas

Sistema	I	II	X	XI
$\log \gamma_1^\infty$	0,1310	0,3031	0,1474	0,5794

Ajuste libre de la función Q

Sistema	I	II	X	XI
$\log \gamma_1^\infty$	0,0913	0,1772	0,1081	0,4189

b) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas

Sistema	II	III	VII	XI	XII
$\sigma_{DLZ} \times 10^3$	13,8	5,1	7,5	13,0	3,7

Ajuste en dos etapas

Sistema	II	III	VII	XI	XII
$\sigma_{DLZ}^m \times 10^3$	37,5	11,5	14,1	39,5	7,3

c) Ajuste conjunto de las ecuaciones isobáricas

Sistema	II	VII	IX	XI
$\sigma_{DLZ} \times 10^3$	13,8	5,6	5,8	13,0

Ajuste libre de la función isobárica e isotérmica (DL)

Sistema	II	VII	IX	XI
$\sigma'_{DL} \times 10^3$	24,1	16,3	12,0	22,4

6. Los diferentes modelos de disolución empleados en este estudio, si se utilizan con las modificaciones propuestas, muestran una eficiencia similar para correlacionar los datos experimentales de las funciones termodinámicas de exceso.



## VIII SUGERENCIAS PARA FUTUROS ESTUDIOS

\*\*\*\*\*

## DE EQUILIBRIOS LIQUIDO-VAPOR

\*\*\*\*\*

La determinación experimental de equilibrios líquido-vapor, aparte de su importante aplicación industrial, tiene un objetivo fundamental en el estudio termodinámico de disoluciones. Las interacciones moleculares, que provocan un comportamiento no encuadrable en el modelo teórico de disoluciones ideales, no tienen hasta el momento una teoría amplia y general que permita estudiarlas en función de unos pocos parámetros, como pueden ser las propiedades de los componentes puros.

A partir de estudios termodinámicos de equilibrios entre fases líquido y vapor, podemos deducir la importancia de las interacciones y la tendencia en el comportamiento de una serie homogénea de compuestos orgánicos frente a un determinado componente en una mezcla binaria. Podemos cuantizar la medida de la desviación de la idealidad mediante determinaciones experimentales, pero solamente nos es posible extender este comportamiento a otros sistemas de una manera cualitativa.

Es importante disponer de unos modelos de disolución que suministren expresiones con validez tanto termodinámica como matemática para, a partir de datos experimentales, interpolar y extrapolar a cualquier composición el comportamiento de un determinado sistema. En la actualidad existen diversos modelos que hemos intentado mejorar en este trabajo mediante un estudio termodinámico riguroso. Aunque estos modelos se han deducido en

base a consideraciones teóricas, encontramos que los resultados, obtenidos en la determinación de los valores de los parámetros de sus expresiones, no presentan una conexión inmediata con su significado físico. Ello tal vez sea debido a que las ecuaciones deducidas por estos modelos quedan reducidas, a la hora del tratamiento de una mezcla, a meras expresiones matemáticas, cuya única justificación es la de ser formas integradas de la ecuación de Gibbs-Duhem.

Como consecuencia de esta situación, es de interés continuar en el estudio profundo de relaciones que ligen el comportamiento de las disoluciones con variables primarias de los componentes puros, y que permitan predecir cuantitativamente la desviación de la idealidad de otros sistemas. En este sentido, es importante hacer estudios de contribución de grupos que proporcionen una estimación de la influencia de cada grupo funcional. En el presente trabajo se ha hecho uso del modelo UNIFAC (17, 62) y se ha comprobado que no tiene una validez general; por ello, se requiere un nuevo estudio con gran número de datos experimentales para dar una amplitud mayor a los parámetros de interacción de grupos. Igualmente se pueden hacer comprobaciones con otros modelos y proponer algún otro que tienda a simplificar, aun teniendo en cuenta todos sus factores, sus expresiones.

Para realizar estos estudios es preciso disponer de técnicas experimentales rápidas que proporcionen datos en un período corto de tiempo y así poder sacar conclusiones generales sin una ardua y larga tarea de determinación experimental. En relación con esto, existe una moderna técnica, cromatografía gas líquido, que puede ser lo suficientemente potente, precisa y rápida, para resolver este problema. Esta técnica ofrece un método que permite la obtención de los coeficientes de actividad a dilución infinita de los equilibrios líquido-vapor, que como se ha puesto de relieve en este trabajo, son significativos en el estudio termodinámico del comportamiento de las disoluciones. Actualmente la

cromatografía gas líquido está poco desarrollada en este sentido, sobre todo para fases estacionarias volátiles. Tan solo se ñalamos como más destacados: una recopilación de Kwantes y Rijn ders (37) que recoge sus propios trabajos y otros presentados en un simposium en 1958; y los estudios realizados por Barker y Hilmi (4) en 1967. Tras estos ensayos se han encontrado dificultades importantes al trabajar con fases estacionarias volátiles; por ello, es de interés dedicar el esfuerzo a poner a punto la técnica cromatográfica y disponer, en un periodo corto de tiempo, de los suficientes datos para realizar estudios termodinámicos profundos y efectuar determinaciones de contribución de grupos.

Hay que señalar también, en relación con la técnica cromatográfica, que ésta puede suministrar datos de equilibrio líquido-vapor, importantes para las aplicaciones industriales.

**A P E N D I C E S**  
**\*\*\*\*\***

## A P E N D I C E I

EQUILIBRIO LIQUIDO-VAPOR  
\*\*\*\*\*1. Condición de equilibrio

El concepto termodinámico de equilibrio de fases para sistemas multicomponentes fué introducido por J. W. Gibbs, basándose en el concepto de potencial químico. Las fases de líquido y de vapor están en equilibrio termodinámico cuando, a una determinada presión, la temperatura de ambas es la misma y el potencial químico,  $\mu_i$ , de cada especie molecular es igual en las fases coexistentes. Es decir:

$$\mu_i^V = \mu_i^L \quad (A-1)$$

donde los supraíndices V, L se refieren a la fase vapor y líquido respectivamente.

El potencial químico es una propiedad intensiva y la ecuación anterior es lo suficientemente general para ser la base termodinámica en el tratamiento de los sistemas en equilibrio líquido-vapor. Sin embargo, el potencial químico no es una propiedad matemáticamente práctica y no tiene un sentido físico inmediato. Por otra parte, es de gran utilidad comparar las propiedades del sistema real con las de uno ideal. En este sentido es conveniente introducir nuevas funciones termodinámicas auxiliares: la fugacidad, la actividad, el coeficiente de fugacidad y el coeficiente de actividad. Físicamente la fugacidad se considera como una presión "termodinámica" ya que en una mezcla de gases ideales la fugacidad de cada componente es igual a su

presión parcial. En las mezclas reales, la fugacidad se puede considerar como una presión parcial corregida por el comportamiento no ideal.

G. N. Lewis definió la fugacidad mediante la ecuación diferencial

$$(d\mu_i = RT \, d \ln f_i)_T \quad (A-2)$$

o bien en su forma integrada:

$$\mu_i = RT \ln f_i + C(T) \quad (A-3)$$

donde  $f_i$  es la fugacidad del componente  $i$ , y la constante de integración  $C(T)$  es función solamente de la temperatura. Según estas expresiones se puede considerar la fugacidad como criterio de equilibrio entre fases. Para dos fases que están a la misma temperatura la ecuación de equilibrio (A-1) para cada componente  $i$  se convierte, expresada en términos de fugacidad, en:

$$f_i^V = f_i^L \quad (A-4)$$

Las fugacidades, además de su significado físico inmediato, tienen la ventaja de poder ser expresadas en función de magnitudes medibles experimentalmente como son:  $x_i$ , fracción molar del componente  $i$  en la fase de líquido;  $y_i$ , fracción molar del componente  $i$  en la fase de vapor;  $t$ , temperatura absoluta; y  $p$ , presión total que se supone la misma para ambas fases. Las fugacidades se relacionan con estas magnitudes experimentales mediante el coeficiente de fugacidad  $\phi_i$  y el coeficiente de actividad  $\gamma_i$ , a través de las expresiones siguientes:

$$f_i^V = \phi_i y_i p \quad (A-5)$$

$$f_i^L = \gamma_i^D x_i f_i^{OL} \quad (A-6)$$

donde  $f_i^{OL}$  es la fugacidad del estado estándar y  $\gamma_i^D$  es el coeficiente

ciente de actividad a la presión experimental  $p$ .

Combinando estas ecuaciones (A-4), (A-5) y (A-6) la condición de equilibrio para cada componente viene expresada por:

$$\phi_i y_i p = \gamma_i x_i f_i^{OL} \quad (A-7)$$

ecuación que se utiliza como ecuación clave para el cálculo de los equilibrios líquido-vapor. Para poder efectuar dicho cálculo es necesario obtener, de forma separada, las fugacidades de cada componente en cada fase.

## 2. Fugacidad en fase de vapor

Como se desprende de la ecuación (A-5) es necesario calcular primeramente el coeficiente de fugacidad  $\phi_i$  para obtener la fugacidad de la fase de vapor. La termodinámica clásica nos proporciona la expresión siguiente:

$$\ln \phi_i = \frac{1}{RT} \int_0^p \left( \bar{v}_i - \frac{RT}{p} \right) dp \quad (A-8)$$

donde  $\bar{v}_i$  es el volumen parcial molar del componente  $i$ , que se expresa:

$$\bar{v}_i = \left( \frac{\partial V}{\partial n_i} \right)_{T, p, n_{j \neq i}} \quad (A-9)$$

siendo  $n_i$  el número de moles del componente  $i$ , y  $V$  el volumen total de la mezcla vapor. Para obtener  $\bar{v}_i$  y poder resolver la ecuación (A-8) necesitamos, por tanto, una ecuación de estado de la mezcla gaseosa que es de la forma (ecuación de volumen explícito):

$$V = V(T, p, n_i)$$

La ecuación de estado de la fase vapor elegida es la ecuación del virial expresada en su forma de desarrollo en serie en función de la presión y limitada a los dos primeros términos:

$$pv = RT + B^M p \quad (A-10)$$

donde  $B^M$  es el segundo coeficiente del virial de la mezcla y donde  $v = V/N$ , llamando  $V$  al volumen total y  $N$  al número total de moles de la mezcla vapor.  $B^M$  depende de la temperatura y composición pero es independiente de la presión o densidad. Se ha elegido esta ecuación por las siguientes razones(68, 61):

- 1) Representa aceptablemente los resultados experimentales a densidades moderadas (presiones medias y bajas). Truncada a partir del segundo coeficiente, su aplicación es válida para el rango de presiones

$$p \ll \frac{T}{2} \frac{y_i P_{ci}}{y_i T_{ci}} \quad (A-11)$$

siendo  $P_{ci}$  y  $T_{ci}$  la presión y la temperatura crítica del componente  $i$  respectivamente.

- 2) Los resultados son más satisfactorios que los obtenidos a partir de la ecuación del virial bajo la forma de desarrollo en serie en función del volumen y limitada también a los dos primeros términos.

- 3) Se dispone de una expresión teórica de  $B^M$  en función de la composición en fracción molar:

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (A-12)$$

donde  $B_{ij} = B_{ji}$ . Para un sistema binario  $B^M$  toma la forma:

$$B^M = y_1^2 B_{11} + 2 y_1 y_2 B_{12} + y_2^2 B_{22} \quad (A-13)$$

- 4) Existe una correlación para el cálculo de los segundos coeficientes del virial,  $B_{ii}$  y  $B_{ij}$ , válida para las sustancias puras polares o no polares.

La expresión del coeficiente de fugacidad obtenida al sustituir las ecuaciones (A-10) y (A-11) en la (A-9) y el resultado en la (A-8) es la siguiente:

$$\ln \phi_i = \left( 2 \sum_j y_j B_{ij} - B^M \right) \frac{P}{RT} \quad (\text{A-14})$$

Si la mezcla vapor está formada por gases ideales, la integral de la ecuación (A-8) es nula y  $\phi_i = 1$  ya, que aplicando la ecuación de los gases perfectos,

$$\bar{v}_i = \frac{RT}{P} \quad (\text{A-15})$$

A bajas presiones, por debajo de una atmósfera, frecuentemente se cumple que  $\phi_i = 1$ ; para presiones entre 1 y 10 atmósferas, generalmente  $\phi_i \neq 1$  sobre todo si el componente  $i$  es polar. En una mezcla vapor, un componente demuestra un comportamiento no ideal debido a las interacciones moleculares; solamente cuando estas interacciones son muy débiles o muy infrecuentes se consigue un comportamiento ideal. El coeficiente de fugacidad  $\phi_i$  es, por tanto, un índice de la no idealidad; la separación de la unidad nos da la medida en que una molécula interacciona con sus vecinas. El coeficiente de fugacidad depende de la presión, de la temperatura y de la composición del vapor; a presiones moderadas donde la ecuación del virial es válida limitada a los dos primeros términos, esta dependencia se puede esquematizar así:

1) A temperatura y composición constantes, al aumentar la presión,  $\phi_i$  disminuye, haciéndose generalmente menor que la unidad.

2) A presión y composición constantes, al aumentar la temperatura,  $\phi_i$  tiende a la unidad.

3) A presión y temperatura constantes,  $\phi_i$  llega a un máximo cuando  $y_i$  es pequeña. Si  $y_i$  es próxima a la unidad, un cambio en la composición tiene relativamente poco efecto sobre  $\phi_i$ . Para un componente  $i$  muy pesado, mezclado con uno  $j$ , muy ligero,

ocurre frecuentemente que  $\phi_i$  se aproxima a la unidad con un valor de  $y_i$  pequeño.

4) A presión, temperatura y composición constantes, la influencia del componente  $j$  sobre  $\phi_i$  se hace más notoria al aumentar la diferencia química entre  $j$  e  $i$ . En las mezclas polares donde existen interacciones específicas, como por ejemplo, los enlaces de hidrógeno, el efecto de la composición puede ser muy grande.

En general el efecto de tener en cuenta la no idealidad de la fase vapor conduce a coeficientes de fugacidad un 5-10% inferior a la unidad incluso para presiones débiles, del orden de una atmósfera.

### 3. Fugacidad en fase de líquido

La fugacidad de la fase de líquido está relacionada con la fracción molar en dicha fase a través del coeficiente de actividad y la fugacidad del estado estándar:

$$f_i^L = \gamma_i^P x_i f_i^{0L} \quad (\text{A-6})$$

En realidad el coeficiente de actividad  $\gamma_i$  queda completamente definido solamente si el estado estándar de fugacidad,  $f_i^{0L}$ , está claramente especificado. La definición de  $f_i^{0L}$  es totalmente arbitraria, pero es necesario que sea la fugacidad del componente  $i$  puro a la misma temperatura que la disolución, a una composición determinada y a una presión dada; la elección de estas dos últimas variables es arbitraria. Los convenios adoptados son:

1) Normalización de los coeficientes de actividad. Consiste en especificar el estado en el que el coeficiente de actividad es la unidad:

Componentes condensables:

$$\gamma_i \rightarrow 1 \text{ cuando } x_i \rightarrow 1$$

Son componentes condensables los que tienen la temperatura crítica por encima de la temperatura de la disolución. La normalización expresada se conoce como convención simétrica. En nuestro estudio nos limitamos exclusivamente a dichos componentes condensables.

2) Definición y uso de los coeficientes de actividad "ajustados" o independientes de la presión. El efecto de la presión sobre las propiedades termodinámicas de la fase condensada es despreciable a presiones bajas, y bajo tales condiciones la fugacidad del estado estándar es independiente de la presión. Sin embargo, a altas presiones no ocurre así. Por ello, se toma una presión de referencia, y la generalmente elegida para la definición de coeficientes de actividad "ajustados", es la presión nula.

La corrección de los coeficientes de actividad de la presión experimental  $p$ ,  $\gamma_i^p$ , a la presión nula,  $\gamma_i$ , se efectúa mediante una expresión termodinámica rigurosa a temperatura y composición constantes:

$$\gamma_i = \gamma_i^p \exp \int_p^0 \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dp \quad (\text{A-16})$$

donde  $\bar{v}_i^L$  es el volumen parcial molar del componente  $i$  en la mezcla líquida.

El coeficiente de actividad  $\gamma_i$  obtenido por esta expresión se llama coeficiente de actividad "ajustado", porque ha sido corregido por el efecto de la presión y es independiente de la presión experimental  $p$ .

Introduciendo la ecuación (A-16) en la (A-6) resulta:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^{0L} \exp \int_0^p \frac{\bar{v}_i^L}{RT} dp \quad (\text{A-17})$$

En esta ecuación necesitamos conocer la expresión para  $f_i^{0L}$ . En este sentido, conviene fijarse en la normalización introducida para componentes condensables. En ella la fugacidad se hace aproximadamente igual a la fracción molar cuando la composición de la disolución se acerca al líquido puro. Por tanto, en este caso, la fugacidad estándar del componente  $i$  es la fugacidad del líquido puro a la temperatura de la disolución y a la presión de referencia que hemos elegido como presión nula.

Por otra parte, la fugacidad del líquido puro a la temperatura  $T$  es igual a la fugacidad del vapor saturado a la misma temperatura (ecuación (A-4)). Por lo tanto, teniendo en cuenta la corrección de la presión y la igualdad de fugacidades del líquido y del vapor, resulta:

$$f_i^{0L} = p_i^s \phi_i^s \exp \int_{p_i^s}^0 \frac{v_i^L}{RT} dp \quad (\text{A-18})$$

donde  $p_i^s$  es la presión de saturación del vapor del componente líquido puro  $i$  a la temperatura  $T$ ;  $\phi_i^s$  es el coeficiente de fugacidad del vapor saturado puro del componente  $i$  a la presión  $p_i^s$  y a la temperatura  $T$ , que viene dado por una expresión análoga a la ecuación (A-14):

$$\ln \phi_i^s = \frac{p_i^s B_{ii}}{RT} \quad (\text{A-19})$$

y  $v_i^L$  es el volumen molar del líquido puro a la temperatura  $T$  para el componente  $i$ .

Considerando que el volumen molar del líquido depende muy poco de la presión y que el cambio de volumen por la mezcla es muy pequeño, podemos poner:

$$\bar{v}_i^L = v_i^L$$

Por tanto, introduciendo la ecuación (A-19) en la (A-18) y ésta en la (A-17) obtenemos:

$$f_i^L = \gamma_i p_i^s \exp \frac{p_i^s B_{ii}}{RT} \exp \int_{p_i^s}^p \frac{v_i^L}{RT} dp \quad (\text{A-20})$$

que, integrada, tomando  $v_i^L$  independiente de la presión y siendo la temperatura constante según se ha especificado en la ecuación (A-16), queda:

$$f_i^L = \gamma_i p_i^s \exp \frac{p_i^s B_{ii}}{RT} \exp \frac{v_i^L (p - p_i^s)}{RT} \quad (\text{A-21})$$

Por otra parte, sustituyendo esta expresión en la ecuación (A-4) y utilizando el valor  $\phi_i$  dado por la ecuación (A-14), para obtener  $f_i^V$  según la ecuación (A-5), resulta para el coeficiente de actividad:

$$\gamma_i = \frac{\exp \left\{ \left( 2 \sum_j y_j B_{ij} - B^M \right) \frac{p}{RT} \right\}}{\exp \left( \frac{p_i^s B_{ii}}{RT} \right) \exp \left( \frac{v_i^L (p - p_i^s)}{RT} \right)} \frac{y_i p}{x_i p_i^s} \quad (\text{A-22})$$

esta expresión es básica en el estudio termodinámico de los equilibrios líquido-vapor. A partir de ella se pueden calcular otras funciones termodinámicas de exceso, energía libre de exceso y  $\log(\gamma_1/\gamma_2)$  que, junto con el coeficiente de actividad dan una visión del comportamiento respecto a la idealidad de la disolución en equilibrio líquido-vapor.

#### 4. Cálculo de los segundos coeficientes del virial

Para obtener valores correctos de  $B_{ii}$  y  $B_{jj}$  (segundos coeficientes del virial del componente puro  $i$  y del componente puro  $j$ ) es necesario disponer de datos volumétricos correctos

de los gases puros. Para obtener valores correctos de  $B_{ij}$  (segundo coeficiente del virial de la mezcla del componente  $i$  con el componente  $j$ ) es, asimismo, necesario disponer de datos volumétricos correctos de la mezcla gaseosa del componente  $i$  y del componente  $j$ . Sin embargo, normalmente no se dispone de dichos datos y es necesario recurrir a correlaciones para obtener los mencionados coeficientes del virial. La precisión de las correlaciones varía considerablemente. En general, es posible estimar con buena precisión los segundos coeficientes del virial  $B_{ii}$  de componentes puros no polares y los  $B_{ij}$  de mezclas gaseosas de componentes no polares cuando el tamaño molecular del componente  $i$  y del componente  $j$  y su volatilidad son similares. En el caso de componentes polares,  $B_{ii}$  solamente se puede determinar con mediana precisión, especialmente si hay tendencia a asociación, por ejemplo por enlaces de hidrógeno; los coeficientes  $B_{ij}$  se pueden calcular sólo aproximadamente cuando  $i$ ,  $j$  o ambos, son componentes polares.

Cuando se disponga de datos volumétricos correctos para gases puros o mezclas, es preferible utilizarlos en vez de obtener los segundos coeficientes del virial mediante correlaciones, especialmente si se trata de gases polares. Afortunadamente, los equilibrios líquido-vapor a presiones normales (hasta 5 ó 10 atmósferas) se ven poco afectados por los coeficientes de fugacidad de la fase vapor, por tanto, los segundos coeficientes del virial, aun los poco precisos, introducen pequeño error en los cálculos. De todos modos, aunque la presión sea baja es preferible utilizar los coeficientes del virial que su poner que la fase vapor tiene un comportamiento ideal.

#### a) Gases puros no polares

La correlación utilizada para el cálculo de los segundos coeficientes del virial  $B_{ii}$  para gases puros no polares es debida a Pitzer y Curl (59 y 60). Se obtienen excelentes resultados y se basa en una teoría de estados correspondientes de tres

parámetros: la temperatura crítica  $T_{Ci}$ , la presión crítica  $P_{Ci}$ , y el factor acéntrico  $\omega_i$ , definido por:

$$\omega_i = -\log\left(\frac{P_i^s}{P_{Ci}}\right) - 1 \quad (\text{A-23})$$

donde  $P_i^s$  es la presión de vapor del componente  $i$  a la temperatura termodinámica  $T = 0,7 T_{Ci}$ .

El coeficiente  $B_{ii}$  de un componente no polar viene dado por:

$$B_{ii} = \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}} F^{NP}(T_{Ri}, \omega_i) \quad (\text{A-24})$$

donde  $T_{Ri} = T/T_{Ci}$  es la temperatura reducida y la función  $F^{NP}(T_{Ri}, \omega_i)$  se expresa:

$$F^{NP}(T_{Ri}, \omega_i) = 0,1445 - \frac{0,330}{T_{Ri}} - \frac{0,1385}{T_{Ri}^2} - \frac{0,0121}{T_{Ri}^3} + \omega_i \left( 0,073 + \frac{0,46}{T_{Ri}} - \frac{0,50}{T_{Ri}^2} - \frac{0,097}{T_{Ri}^3} - \frac{0,0073}{T_{Ri}^8} \right) \quad (\text{A-25})$$

Esta expresión da excelentes resultados para una gran variedad de gases no polares.

#### b) Gases polares

La correlación para gases polares es debida a O'Connell y Prausnitz (61, 55, 68) y se basa en una teoría ampliada de estados correspondientes. El coeficiente  $B_{ii}$  viene dado por:

$$B_{ii} = \frac{RT_{Ci}}{P_{Ci}} \left\{ F^{NP}(T_{Ri}, \omega_i^H) + F^H(T_{Ri}, \mu_{Ri}) + F^{AS}(T_{Ri}, \eta_i) \right\} \quad (\text{A-26})$$

siendo  $\mu_{Ri}$  el momento dipolar reducido y  $\eta_i$  la constante de asociación del componente  $i$ .

$F^{NP}(T_{Ri}, \omega_i^H)$  es la expresión (A-25) donde se pone  $\omega_i^H$  en vez de  $\omega_i$ ;  $\omega_i^H$  es el factor acéntrico de un hidrocarburo homomorfo del componente polar. Un homomorfo de una molécula polar es una molécula no polar que tiene aproximadamente el mismo tamaño y la misma forma que la polar. En general se puede decir que para obtener el homomorfo de componentes polares orgánicos se sustituye el átomo o átomos que provocan la polaridad por grupos  $-\text{CH}_2-$  o  $-\text{CH}_3-$ . Así por ejemplo, el homomorfo de la acetona es el isobutano; el del diclorometano es el propano, etc.

Las funciones  $F^U(T_{Ri}, \mu_{Ri})$  y  $F^{AS}(T_{Ri}, \eta_i)$  toman la siguiente forma:

cuando  $\mu_{Ri} > 4$

$$\begin{aligned}
 F^U(T_{Ri}, \mu_{Ri}) = & -5,237220 + 5,665807 \ln \mu_{Ri} - \\
 & - 2,133816 (\ln \mu_{Ri})^2 + 0,2525373 (\ln \mu_{Ri})^3 + \\
 & + \frac{1}{T_{Ri}} \{ 5,769770 - 6,181427 \ln \mu_{Ri} + \\
 & + 2,283270 (\ln \mu_{Ri})^2 - 0,2649074 (\ln \mu_{Ri})^3 \}
 \end{aligned}
 \tag{A-27}$$

$$F^{AS}(T_{Ri}, \eta_i) = -\eta_i \exp\{6,6(0,7 - T_{Ri})\}
 \tag{A-28}$$

cuando  $\mu_{Ri} < 4$

$$F^U(T_{Ri}, \mu_{Ri}) = F^{AS}(T_{Ri}, \eta_i) = 0
 \tag{A-29}$$

El momento dipolar reducido  $\mu_{Ri}$  se define:

$$\mu_{Ri} = \frac{10^5 \mu_i^2 P_{Ci}}{T_{Ci}^2} \quad (\text{A-30})$$

donde  $\mu_i$  es el momento dipolar en Debye,  $P_{Ci}$  es la presión crítica en atmósferas y  $T_{Ci}$  la temperatura crítica termodinámica (kelvin).

La constante de asociación  $\eta_i$  solamente es distinta de cero para las moléculas que tienen tendencia a dimerizarse en la fase vapor, por ejemplo los alcoholes.

Las contribuciones debidas al momento dipolar y a la constante de asociación son despreciables para  $T_R > 0,95$ .

### c) Segundos coeficientes del virial de mezcla

En el cálculo de  $B_{ij}$  se utilizan las correlaciones presentadas anteriormente para los componentes puros, teniendo en cuenta las convenientes reglas de mezcla para los distintos parámetros.

En las mencionadas expresiones se reemplazan la presión crítica  $P_{Ci}$  por  $P_{Cij}$ , la temperatura crítica  $T_{Ci}$  por  $T_{Cij}$ , el factor acéntrico  $\omega_i$  por  $\omega_{ij}$ , el momento dipolar reducido  $\mu_{Ri}$  por  $\mu_{Rij}$  y la constante de asociación  $\eta_i$  por  $\eta_{ij}$ . Las nuevas constantes vienen dadas por las siguientes reglas de mezcla:

$$T_{Cij} = (T_{Ci} T_{Cj})^{1/2} \quad (\text{A-31})$$

$$P_{Cij} = \frac{4T_{Cij} \left\{ \frac{P_{Ci} v_{Ci}}{T_{Ci}} + \frac{P_{Cj} v_{Cj}}{T_{Cj}} \right\}}{\left( v_{Ci}^{1/3} + v_{Cj}^{1/3} \right)^3} \quad (\text{A-32})$$

donde  $v_{Ci}$ ,  $v_{Cj}$  son los volúmenes críticos de los componentes  $i$  y  $j$  respectivamente

$$\nu_{Rij} = \frac{10^5 \nu_i \nu_j P_{cij}}{T_{cij}^2} \quad (\text{A-33})$$

$$\eta_{ij} = (\eta_i + \eta_j)/2 \quad (\text{A-34})$$

Si las sustancias no son polares:

$$\omega_{ij} = (\omega_i + \omega_j)/2 \quad (\text{A-35a})$$

Si una de las sustancias, i, es polar y la otra, j, no lo es:

$$\omega_{ij} = (\omega_i^H + \omega_j)/2 \quad (\text{A-35b})$$

Si las dos son polares:

$$\omega_{ij} = (\omega_i^H + \omega_j^H)/2 \quad (\text{A-35c})$$

Estas reglas de mezcla dan buenos resultados siempre - que los componentes i y j tengan tamaño y volatilidad semejantes. Cuando no se cumplen estas circunstancias se deben hacer modificaciones empíricas de las reglas de mezcla. Finalmente hay que hacer notar que estas reglas de mezcla son sólo aproximadas y se pueden utilizar si no se dispone de otra información mejor.

##### 5. Fuentes de datos

Los datos que se requieren para los cálculos reseñados anteriormente son las propiedades de los componentes puros.

#### a) Propiedades de los componentes puros

Las propiedades críticas se pueden obtener de Timmermans (83 y 84), de un recopilación de valores selectos de Kudchadker y colaboradores (36), Rossini(72), Kobe y Lynn (34). En el caso de que no haya datos experimentales se pueden calcular los valores por los métodos de Lydersen (41), Riedel (69), Ednljee (18), Herzog(23), Meissner (48), Meissner y Redding (47), Smith, Greenbaum y Rutledge (78), Thodos (82), Nakanishi, Kurata y Tamura (53). Estas ecuaciones de predicción están recogidas por Reid y Sherwood (64,65), Gambill (19) y Ocón y Tojo (54).

El factor acéntrico se calcula según la ecuación (A-23) que fué propuesta por Pitzer et. al (59).

El factor acéntrico del homomorfo de un componente polar se calcula de igual modo una vez determinado cuál es el homomorfo.

El momento dipolar es el determinado en fase gaseosa que es muy parecido al de la fase de líquido o en disolución. Actualmente existe una tabulación de momentos dipolares hecha por McClellan (45).

La constante de asociación se puede determinar a partir de los segundos coeficientes del virial experimentales. La poca precisión en su estimación no causa grandes errores en el cálculo de los equilibrios líquido-vapor.

Una recopilación de todos estos valores para algunos - compuestos se encuentra en el libro de Prausnitz y colaboradores (61).

#### b) Volumen molar del líquido

Para el cálculo de los equilibrios líquido-vapor según la expresión (A-22) se necesita el volumen molar del líquido puro  $v^L$ . por lo tanto, es necesario tener información sobre su

variación con la temperatura. Se puede relacionar  $v^L$  con la temperatura a través de la ecuación siguiente:

$$v^L = a + b T + c T^2 \quad (\text{A-36})$$

las constantes se calculan:

$$c = \frac{(T_3 - T_1)(v_2^L - v_1^L) - (v_3^L - v_1^L)(T_2 - T_1)}{(T_2^2 - T_1^2)(T_3 - T_1) - (T_3^2 - T_1^2)(T_2 - T_1)} \quad (\text{A-37})$$

$$b = \frac{(v_2^L - v_1^L) - c(T_2^2 - T_1^2)}{T_2 - T_1} \quad (\text{A-38})$$

$$a = v_1^L - b T_1 - c T_1^2 \quad (\text{A-39})$$

$T_1$ ,  $T_2$  y  $T_3$  son las temperaturas a las cuales los volúmenes molares del componente puro son  $v_1^L$ ,  $v_2^L$  y  $v_3^L$  respectivamente. Estos datos se pueden tomar de Timmermans (83 y 84) donde se dan densidades de los compuestos orgánicos a distintas temperaturas.

### c) Presión de vapor

Existen varias expresiones que relacionan la presión de vapor del componente puro con la temperatura. Una de ellas es:

$$\ln p^S \text{ (atm)} = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad (\text{A-40})$$

que se convierte en la ecuación de Antoine si  $C_6 = C_5 = C_4 = 0$ , y se tiene en cuenta que en dicha ecuación la temperatura se expresa en  $^{\circ}\text{C}$  y  $p^S$  en mmHg.

Los datos para las constantes  $C_i$  de la ecuación (A-40) se encuentran ampliamente extendidos en la bibliografía, y tam-

bién se pueden determinar a partir de datos experimentales de presión de vapor que se pueden tomar de Timmermans (83 y 84).

## A P E N D I C E I I

ECUACION DE GIBBS-DUHEM  
\*\*\*\*\*

El tratamiento termodinámico de los sistemas en equilibrio líquido-vapor requiere plantear previamente el desarrollo de una serie de principios suministrados por la Termodinámica que quedan plasmados en expresiones matemáticas con significado químico-físico.

Hay que resaltar en primer lugar la importancia de la energía libre  $G$ , que es una propiedad termodinámica de gran utilidad. La definición de esta función es:

$$G = H - T S \quad (A-41)$$

donde  $H$  es la entalpía  
y  $S$  la entropía

Esta expresión se puede desarrollar y la energía libre queda definida en función de la presión  $p$  y de la temperatura  $T$  que son dos variables primarias muy convenientes. La expresión deducida para esta función en un sistema abierto es, en forma diferencial, la siguiente:

$$dG = V dp - S dT + \sum \mu_i dn_i \quad (A-42)$$

donde:

$V$  es el volumen total

$\mu_i$  es el potencial químico del componente  $i$

$n_i$  el número de moles del componente  $i$

Por otra parte se cumple también que:

$$G = \sum n_i \mu_i \quad (\text{A-43a})$$

o bien para la energía libre molar:

$$g = \sum x_i \mu_i \quad (\text{A-43b})$$

y diferenciando la expresión (A-43a):

$$dG = \sum n_i d\mu_i + \sum \mu_i dn_i \quad (\text{A-44})$$

o lo que es lo mismo:

$$\sum \mu_i dn_i = dG - \sum n_i d\mu_i$$

que sustituido en la ecuación (A-42) queda:

$$V dp - S dT = \sum n_i d\mu_i \quad (\text{A-45})$$

y expresada en base molar:

$$v dp - s dT = \sum x_i d\mu_i \quad (\text{A-46})$$

Las expresiones (A-45) y (A-46) son dos formas de la ecuación sin restricciones de Gibbs-Duhem aplicada a la función de la energía libre. Estas ecuaciones son aplicables a una fase o a un sistema multifásico con tal de que exista el equilibrio en el sistema.

Anteriormente se ha definido la fugacidad de un componente en disolución a temperatura constante:

$$(d\mu_i = R T d \ln f_i)_T \quad (\text{A-2})$$

Esta expresión tiene en cuenta la variación del potencial químico  $\mu_i$  por efecto de la presión y composición a tempe-

ratura constante y por tanto no puede ser sustituida en la ecuación (A-45), donde  $d\mu_i$  es la diferencial total por efectos de variación tanto de la temperatura como de la presión y composición.

Podemos suponer que el componente  $i$  cambia desde el estado actual en la disolución a un gas puro ideal a la misma temperatura y presión; en este supuesto, la ecuación (A-2) se convierte en forma integrada:

$$\mu_i^{id} - \mu_i = R T \ln f_i^{id} - R T \ln f_i \quad (A-47a)$$

donde  $\mu_i^{id}$  es el potencial químico en el estado puro ideal y  $f_i^{id}$  es la fugacidad para un gas ideal y por tanto coincide con la presión  $p$  (ver Apéndice I). Según esto la expresión (A-46) se convierte en:

$$\mu_i - \mu_i^{id} = R T \ln f_i - R T \ln p \quad (A-47b)$$

y diferenciando se obtiene:

$$d\mu_i = d\mu_i^{id} + RT d \ln f_i + R d \ln f_i dT - RT d \ln p - R \ln p dT \quad (A-48)$$

en esta expresión  $d\mu_i$  sí es la diferencial total requerida en las ecuaciones (A-45) y (A-46).

Antes de realizar la sustitución, se pueden efectuar algunas simplificaciones. Teniendo en cuenta que  $\mu_i^{id}$  es equivalente a la energía libre molar del componente puro en estado ideal  $g_i^{id}$ , si aplicamos la ecuación (A-42) tenemos que:

$$d\mu_i^{id} \equiv dg_i^{id} = v_i^{id} dp - s_i^{id} dT \quad (A-49a)$$

o bien, empleando la ecuación de gases ideales:

$$d\mu_i^{id} \equiv dg_i^{id} = \frac{RT}{p} dp - s_i^{id} dT = RT d \ln p - s_i^{id} dT \quad (A-49b)$$

Según la ecuación (A-47b) se tiene que:

$$R \ln f_i - R \ln p = \frac{\mu_i - \mu_i^{id}}{T} \quad (\text{A-47c})$$

por lo que sustituyendo las ecuaciones (A-47c) y (A-49b) en la (A-48) se obtiene:

$$d\mu_i = -s_i^{id} dT + RT \, d \ln f_i + \frac{\mu_i - \mu_i^{id}}{T} dT \quad (\text{A-50})$$

Por otra parte, de la ecuación (A-41) tenemos que:

$$s_i^{id} + g_i^{id} = \frac{h_i^{id}}{T} \quad (\text{A-51})$$

donde, como hemos indicado,  $g_i^{id} = \mu_i^{id}$ . Utilizando esta igualdad, la ecuación (A-50) se convierte en:

$$d\mu_i = -\frac{h_i^{id}}{T} dT + \frac{\mu_i}{T} dT + RT \, d \ln f_i \quad (\text{A-52})$$

Si esta expresión la multiplicamos por la fracción molar  $x_i$  y sumamos para todos los componentes, tenemos:

$$\sum x_i d\mu_i = \frac{-\sum x_i h_i^{id}}{T} dT + \frac{\sum x_i \mu_i}{T} dT + RT \sum x_i d \ln f_i \quad (\text{A-53})$$

Teniendo en cuenta la ecuación (A-43b) y sabiendo que para una mezcla de gases ideales

$$\sum x_i h_i^{id} = h^{id}$$

siendo  $h^{id}$  la entalpía de una disolución de gases ideales de composición dada a una temperatura y presión determinadas, tenemos:

$$\sum x_i d_i = - \frac{h^{id}}{T} dT + \frac{g}{T} dT + RT \sum x_i d \ln f_i \quad (\text{A-54})$$

Combinando esta ecuación con la (A-46) se obtiene:

$$v dp - s dT = - \frac{h^{id}}{T} dT + \frac{g}{T} dT + RT \sum x_i d \ln f_i \quad (\text{A-55})$$

Por la expresión (A-41) se tiene que:

$$s + \frac{g}{T} = \frac{h}{T} \quad (\text{A-41a})$$

y por tanto:

$$\frac{v}{RT} dp + \frac{h^{id} - h}{RT^2} dT = \sum x_i d \ln f_i \quad (\text{A-56})$$

En esta ecuación  $h^{id} - h$  es la diferencia entre la entalpía de una mezcla ideal de gases y la entalpía de la disolución real con la misma composición, presión y temperatura. Esta diferencia se denomina desviación de la entalpía, y la expresamos:

$$\Delta h' = h^{id} - h$$

La ecuación (A-56), ecuación sin restricciones de Gibbs-Duhem, es una relación general entre presión, temperatura y fugacidades, válida tanto para fase de vapor como para fase de líquido, estén en equilibrio o no con otra fase. La simplificación para condiciones de presión o temperatura constante se hace eliminando el correspondiente término.

Esta expresión se puede utilizar como punto de partida para posteriores desarrollos de ecuaciones específicas y gene

rales. Un desarrollo especialmente útil es el que relaciona la presión, la temperatura y coeficientes de actividad para una fase. Hay que indicar también que es válida tanto para sustancias puras como para disoluciones o mezclas. Según esto, la expresión (A-56) se puede escribir para el componente  $i$  puro a la misma temperatura y presión y en la misma fase (líquido o vapor) de la disolución de la que es componente:

$$\frac{v_i}{RT} dp + \frac{\Delta h_i^l}{RT^2} dT = d \ln f_i^0 \quad (\text{A-57})$$

Multiplicando por  $x_i$  y sumando para todos los componentes de la disolución tenemos:

$$\frac{\sum x_i v_i}{RT} dp + \frac{\sum x_i h_i^{id} - \sum x_i h_i}{RT^2} dT = \sum x_i d \ln f_i^0 \quad (\text{A-58})$$

Restando la ecuación (A-58) de la (A-56) y teniendo en cuenta como hemos señalado antes que

$$\sum x_i h_i^{id} = h^{id}$$

queda:

$$\frac{v - \sum x_i v_i}{RT} dp - \frac{h - \sum x_i h_i}{RT^2} dT = \sum x_i d \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (\text{A-59})$$

Fijándonos en la ecuación (A-6) podemos poner:

$$\ln \frac{f_i}{f_i^0} = \ln(\gamma_i x_i) \quad (\text{A-60})$$

y diferenciando

$$d \ln \frac{f_i}{f_i^0} = d \ln \gamma_i + d \ln x_i \quad (\text{A-61})$$

que, multiplicada por  $x_i$  y sumando para todos los componentes queda:

$$\sum x_i d \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \sum x_i d \ln \gamma_i + 0 \quad (\text{A-62})$$

Por otra parte

$$\Delta v^M = v - \sum x_i v_i$$

es el cambio de volumen por efecto de la mezcla, y

$$\Delta h^M = h - \sum x_i h_i$$

es el calor de mezcla. Según estas consideraciones la ecuación (A-59) se convierte en:

$$\frac{\Delta v^M}{RT} dp - \frac{\Delta h^M}{RT^2} dT = \sum x_i d \ln \gamma_i \quad (\text{A-63})$$

Esta es la ecuación de Gibbs-Duhem sin restricciones, que relaciona los coeficientes de actividad con la presión y la temperatura. Es aplicable a una disolución homogénea en equilibrio, pero no necesariamente con otra fase, con tal que  $\Delta v^M$ ,  $\Delta h^M$  y  $\ln \gamma_i$  se tomen referidos a los componentes puros a la misma temperatura y presión. Generalmente se consideran en el mismo estado que la disolución, pero se pueden tomar también en su estado real a esa presión y temperatura cuando corresponde a una fase distinta de la disolución. En los equilibrios líquido-vapor, al menos uno de los componentes puros no está en estado líquido a la misma presión y temperatura de la disolución, cuando la ecuación (A-63) se aplica a la fase de líquido.

Por último, se pueden obtener otras formas de la ecuación (A-63) mediante transformaciones matemáticas y utilizando otras funciones termodinámicas. Para ello, y teniendo en cuenta la importancia de esta función termodinámica en el estudio de equilibrios líquido-vapor, definimos la energía libre molar en exceso,  $g^E$ , como la diferencia entre la energía libre molar de la disolución y la energía libre,  $g^{id}$ , si la disolución fuera ideal.

Así:

$$g = RT \sum x_i \ln \gamma_i x_i \quad (A-64)$$

$$g^{id} = RT \sum x_i \ln x_i \quad (A-65)$$

$$g^E = g - g^{id} = RT \sum x_i \ln \gamma_i \quad (A-66)$$

Por otra parte:

$$d(x_i \ln \gamma_i) = x_i d \ln \gamma_i + \ln \gamma_i dx_i \quad (A-67)$$

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = d \sum x_i \ln \gamma_i - \sum \ln \gamma_i dx_i \quad (A-68)$$

teniendo en cuenta la ecuación (A-66), la (A-68) se convierte en:

$$\sum x_i d \ln \gamma_i = d \left( \frac{g^E}{RT} \right) - \sum \ln \gamma_i dx_i \quad (A-69)$$

Sustituyendo en la ecuación (A-63) obtenemos una nueva forma de la ecuación de Gibbs-Duhem:

$$d \left( \frac{g^E}{RT} \right) = \frac{\Delta v^M}{RT} dp - \frac{\Delta h^M}{RT^2} dT + \sum \ln \gamma_i dx_i \quad (A-70)$$

o bien; teniendo en cuenta que

$$d\left(\frac{g^E}{RT}\right) = -\frac{g^E}{RT^2}dT + \frac{1}{RT}dg^E$$

se convierte en:

$$dg^E = \Delta v^M dp + \frac{g^E - \Delta h^M}{T}dT + RT \sum \ln \gamma_i dx_i \quad (\text{A-71})$$

y también, teniendo en cuenta la ecuación (A-41) :

$$dg^E = \Delta v^M dp - s^E dT + RT \sum \ln \gamma_i dx_i \quad (\text{A-72})$$

donde  $s^E$  es la entropía molar en exceso.

Finalmente, mediante una transformación matemática del último término del segundo miembro, se obtiene:

$$dg^E = \Delta v^M dp - s^E dT + RT \sum_{k \neq j} \ln \frac{\gamma_k}{\gamma_j} dx_k \quad (\text{A-73})$$

Esta diversidad de formas de escribir la ecuación de Gibbs-Duhem muestra las múltiples aplicaciones que tiene. Así, se demuestra fácilmente a partir de la ecuación (A-70) que:

$$\left(\frac{\partial \Delta h^M}{\partial p}\right)_{T,x} = \Delta v^M - T \left(\frac{\partial \Delta v^M}{\partial T}\right)_{p,x} \quad (\text{A-74})$$

que permite la determinación del efecto de la presión sobre el calor de mezcla a partir de medidas de cambio de volumen de mezcla.

Otra aplicación de la ecuación (A-70), que sirve como test de consistencia termodinámica de datos, es la integración entre dos límites arbitrarios 1 y 2 :

$$\left(\frac{g^E}{RT}\right)_2 - \left(\frac{g^E}{RT}\right)_1 = \int_1^2 \frac{\Delta v^M}{RT} dp - \int_1^2 \frac{\Delta h^M}{RT^2} dT + \int_1^2 \sum \ln \gamma_i dx_i \quad (\text{A-75})$$

Los límites 1 y 2 representan dos estados cualesquiera de un sistema abierto y la integración se efectúa por un camino determinado para el que se disponga de datos. Esto muestra la infinidad de posibilidades que presenta la forma de la ecuación (A-75). Generalmente la integración se realiza según un camino que proporciona una simplificación considerable de la ecuación. En el caso concreto de un sistema binario en equilibrio líquido-vapor a presión y temperatura constantes, e integrando entre  $x_1 = 0$  y  $x_1 = 1$ , se obtiene:

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx_1 = 0 \quad (\text{A-76})$$

Por último si se toman los datos para una fase a composición constante, el último término de la ecuación (A-70) se anula y se obtiene:

$$\Delta h^M = T \Delta v^M \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_x - T^2 \left( \frac{\partial (g^E/RT)}{\partial T} \right)_x \quad (\text{A-77})$$

Esta ecuación se puede utilizar para el cálculo del calor de mezcla a partir de datos de equilibrio.

Hay que significar que la deducción de esta ecuación - sin restricciones, de Gibbs-Duhem en sus distintas formas - (A-63), (A-70), (A-71), (A-72), (A-73) fué realizada, en primer lugar por Ibl y Dodge (33) para sistemas binarios, y posteriormente extendida por van Ness (88, 89) para sistemas multi-componentes.

## A P E N D I C E   I I I

ECUACIONES DE CORRELACION  
\*\*\*\*\*

En ingeniería química se precisa a menudo interpolación y extrapolación de datos termodinámicos de mezcla. El modelo de disolución ideal es útil para tener una referencia y hacer una primera aproximación, pero las desviaciones de la idealidad son, generalmente, grandes. Estas desviaciones se expresan mediante funciones de exceso que dependen de la concentración de los componentes y de la temperatura.

Las ecuaciones de correlación son expresiones matemáticas que tratan de relacionar el coeficiente de actividad con la composición. En definitiva, son ecuaciones que se han propuesto de manera empírica para suplir la falta de la forma integrada de la ecuación de Gibbs-Duhem. Por ello, las correlaciones que se apliquen a disoluciones deben estar de acuerdo con las expresiones, vistas anteriormente, de la ecuación de Gibbs-Duhem.

Se comprende la importancia de las expresiones (A-63), (A-70), (A-71), (A-72) y (A-73), ya que sirven como test termodinámico para definir la validez o condiciones bajo las que son válidas las ecuaciones de correlación que se propongan para el tratamiento termodinámico de las disoluciones.

Las correlaciones representan modelos de disolución de-

ducidos según consideraciones basadas en los efectos que provocan las desviaciones de la idealidad de las disoluciones. Los distintos modelos recogen aspectos diversos como son: diferencia de fuerzas intermoleculares, polaridad, estructura química, dimensiones moleculares, etc.

Las desviaciones de la idealidad de las mezclas se deben fundamentalmente a dos factores:

- a) Distinto tamaño de las moléculas de los diferentes componentes
- b) Interacción entre grupos funcionales.

El enfoque de los modelos de disolución hace hincapié en alguno de estos aspectos, aunque hay modelos que son totalmente empíricos y su deducción no se basa en razonamientos teóricos.

Hay que considerar otro aspecto importante de las ecuaciones de correlación observando que, al tratar de relacionar los coeficientes de actividad con la composición, están implicadas otras funciones termodinámicas que, a través de los coeficientes de actividad, expresan la desviación de la idealidad de las disoluciones. Una de estas funciones termodinámicas es la energía libre molar en exceso,  $g^E$ , definida por la expresión (A-66), más generalmente utilizada en su forma adimensional:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \gamma_i \quad (\text{A-66a})$$

Generalmente las ecuaciones de correlación expresan  $g^E/RT$  en función de la composición.

El exceso de la energía de Gibbs o energía libre consta, según se deduce de la ecuación (A-41), de dos partes: un exceso de entalpía,  $\Delta h^M$ , y un exceso de entropía,  $s^E$ :

$$g^E = \Delta h^M - Ts^E \quad (A-41a)$$

La suposición simple de que  $g^E = 0$ , conduce a las disoluciones ideales. Otra suposición es considerar  $\Delta h^M$  o  $s^E$  igual a cero. La mayor parte de las ecuaciones de la energía libre de exceso se han obtenido suponiendo que  $s^E = 0$  y que  $\Delta h^M$  se puede escribir como un desarrollo polinómico en fracciones molares o fracciones de volumen. La condición  $s^E = 0$  conduce al concepto de disoluciones regulares. Van Laar, Hildebrand, Scatchard y otros han utilizado esta aproximación. La otra alternativa es suponer que  $\Delta h^M = 0$ ; esto conduce al concepto de disoluciones atérmicas, desarrolladas por Flory y Huggins y otros en el estudio de disoluciones de polímeros.

### 1. Ecuación de Wohl

De una forma estadística Wohl (92,93) dedujo una ecuación general de la energía libre en exceso, en función de la fracción molar, el volumen molar efectivo y la fracción volumétrica efectiva de los componentes implicados. La expresión a temperatura y presión constantes es de la forma siguiente:

$$\frac{g^E}{RT(\sum q_i x_i)} = \sum_{ij} z_i z_j a_{ij} + \sum_{ijk} z_i z_j z_k a_{ijk} + \sum_{ijkl} z_i z_j z_k z_l a_{ijkl} + \dots \quad (A-78)$$

donde :

$$z_i = \frac{q_i x_i}{\sum q_j x_j}$$

es decir,  $z_i$  es la fracción volumétrica efectiva del componente  $i$ ,

$q_i$  es el volumen molar efectivo del componente  $i$ ,  
 $a_{ij}$ ,  $a_{ijk}$ ,  $a_{ijkl}$ , .... son constantes empíricas que miden las interacciones en grupos de moléculas  $ij$ ,  $ijk$ ,  $ijkl$ , ...

El sumatorio  $\sum_{ij}$  da la suma de los productos de las fracciones volumétricas  $z_i z_j$  de todos los pares de componentes distintos que se pueden formar en un sistema de  $n$  componentes, multiplicando cada producto por una constante  $a_{ij}$  que está relacionada con la fuerza de interacción entre el correspondiente par de moléculas. El primer sumatorio se denomina "término de sufijo doble".

Del mismo modo el segundo sumatorio se refiere a tripletes de moléculas que se pueden formar en el sistema, la constante  $a_{ijk}$  se refiere a la fuerza de interacción entre las moléculas del triplete. El término  $\sum_{ijk}$  se denomina "término de sufijo triple".

Por ejemplo, para un sistema binario:

$$\sum_{ij} z_i z_j a_{ij} = z_1 z_2 a_{12} + z_2 z_1 a_{21} = 2z_1 z_2 a_{12}$$

(A-80)

ya que  $a_{12} = a_{21}$ . Del mismo modo para un sistema ternario:

$$\sum_{ij} z_i z_j a_{ij} = 2z_1 z_2 a_{12} + 2z_1 z_3 a_{13} + 2z_2 z_3 a_{23} \quad (A-81)$$

La ecuación de Wohl tiene la ventaja de que cada término calculado refleja las desviaciones no explícitas por los términos precedentes y no se obtiene ninguna ventaja al utilizar más términos que los justificados por la precisión experimental.

La ecuación (A-78) es de cuarto orden; si eliminamos el último sumatorio se convierte en tercer orden. Es evidente que cuantos más sumatorios se introduzcan, mejor representará el comportamiento del sistema, pero más constantes empíricas se necesitarán. Principalmente se utilizan ecuaciones de tercer y cuarto orden.

a) Ecuación aplicada a sistemas binarios

La ecuación (A-78), para un sistema binario, desarrolla da hasta el tercer orden queda:

$$\frac{g^E}{RT} \frac{1}{(q_1 x_1 + q_2 x_2)} = 2z_1 z_2 a_{12} + 3z_1^2 z_2 a_{112} + 3z_1 z_2^2 a_{122} \quad (\text{A-82})$$

Puesto que  $z_1 + z_2 = 1$ , cualquier término de la ecuación anterior se puede multiplicar por  $z_1 + z_2$ , y se convierte en :

$$\frac{g^E}{RT} = \left( x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2 \right) z_1 z_2 \left\{ z_1 q_1 (2a_{12} + 3a_{112}) + z_2 q_1 (2a_{12} + 3a_{122}) \right\} \quad (\text{A-83})$$

donde podemos introducir unas nuevas constantes:

$$A = q_1 (2a_{12} + 3a_{122}) \quad (\text{A-84a})$$

$$B = q_2 (2a_{12} + 3a_{112}) \quad (\text{A-84b})$$

y obtener así:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2\right) z_1 z_2 \left\{z_1 B \frac{q_1}{q_2} + z_2 A\right\} \quad (\text{A-85})$$

Por otra parte, se cumple que:

$$\left(\frac{\partial(Ng^E/RT)}{\partial n_i}\right)_{T,P,n_j \neq i} = \ln \gamma_i + \left(n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_i} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_i} + \dots\right) \quad (\text{A-86})$$

siendo  $N = \sum n_i$ .

A presión y temperatura constantes:

$$n_1 \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial n_i} + n_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial n_i} + \dots = 0 \quad (\text{A-87})$$

Por lo tanto, de la expresión (A-85) y poniendo previamente  $x_i$ ,  $z_i$  en función de  $n_1$  y  $n_2$ , se obtienen por derivación,  $\ln \gamma_1$  y  $\ln \gamma_2$ :

$$\ln \gamma_1 = z_2^2 \left\{A + 2z_1 \left(B \frac{q_1}{q_2} - A\right)\right\} \quad (\text{A-88})$$

$$\ln \gamma_2 = z_1^2 \left\{B + 2z_2 \left(A \frac{q_2}{q_1} - B\right)\right\} \quad (\text{A-89})$$

No hay que olvidar que para un sistema binario:

$$z_1 = \frac{1}{1 + \frac{q_2 x_2}{q_1 x_1}} \quad (\text{A-79a})$$

y

$$z_2 = 1 - z_1$$

Por lo tanto, las expresiones anteriores contienen tres incógnitas A, B y  $q_2/q_1$  que se deben determinar a partir de datos experimentales.

Por consideraciones análogas se puede hacer un tratamiento de la ecuación de cuarto orden, llegando a las expresiones siguientes:

$$\frac{g^E}{RT} = (x_1 + \frac{q_2}{q_1} x_2) z_1 z_2 \left\{ B z_1 \frac{q_1}{q_2} + A z_2 - D z_1 z_2 \right\} \quad (\text{A-90})$$

$$\ln \gamma_1 = z_2^2 \left\{ A + 2 z_1 \left( B \frac{q_1}{q_2} - A - D \right) + 3 z_1^2 D \right\} \quad (\text{A-91a})$$

$$\ln \gamma_2 = z_1^2 \left\{ B + 2 z_2 \left( A \frac{q_2}{q_1} - B - D \frac{q_2}{q_1} \right) + 3 z_2^2 D \frac{q_2}{q_1} \right\} \quad (\text{A-91b})$$

siendo ahora:

$$A = q_1 (2a_{12} + 3a_{122} + 4a_{1222}) \quad (\text{A-92a})$$

$$B = q_2 (2a_{12} + 3a_{112} + 4a_{1112}) \quad (\text{A-92b})$$

$$D = q_1 (4a_{1112} + 4a_{1222} - 6a_{1122}) \quad (\text{A-92c})$$

Al utilizar la ecuación de cuarto orden tendremos que determinar una nueva constante adicional, D, a partir de datos experimentales. Se puede observar también que ahora A y B tienen un significado y valor distinto al que corresponde a la ecuación de tercer orden. Las ecuaciones (A-90) y (A-91) representan las ecuaciones de Wohl de "sufijo cuádruple", es decir, ecuaciones de cuarto orden, que tienen en cuenta interacciones hasta los cuádrupletes.

Si se consideran algunas suposiciones en cuanto al volumen molar efectivo de los componentes de la disolución, las distintas ecuaciones de Wohl, de diferente grado, toman formas particulares simplificadas, convirtiéndose en las correspondientes ecuaciones de Scatchard, van Laar, Margules y en las ecuaciones simétricas; todas ellas ya habían sido derivadas con anterioridad a Wohl.

En el cuadro siguiente se resumen estas simplificaciones:

Tipo de ecuación	Simplificación	$z_1$
Wohl		$\frac{1}{1 + (q_2 x_2 / q_1 x_1)}$
Scatchard-Hamer (74)	$\frac{q_2}{q_1} = \frac{v_2}{v_1}$	$\frac{1}{1 + (v_2 x_2 / v_1 x_1)}$
Van Laar (86, 87, 7)	$\frac{q_2}{q_1} = \frac{B}{A}$	$\frac{1}{1 + (B x_2 / A x_1)}$
Margules (43, 7)	$\frac{q_2}{q_1} = 1$	$x_1$
Simétrica	$\frac{q_2}{q_1} = 1 ; A = B$	$x_1$

La ecuación de Wohl es la más general, siendo la más flexible de todas, por tener una constante más,  $q_2/q_1$ . Ello lleva consigo la necesidad de mayor número de datos experimentales y mayor complicación en el consiguiente cálculo.

La utilidad de las formas simplificadas debe juzgarse en cada caso ya que ninguna de ellas tiene ventajas generales. Sin embargo, la relación de los volúmenes molares de los componentes puros puede servir de guía en la elección entre ellas. Si los volúmenes molares de las sustancias puras no tienen gran diferencia entre sí, es de esperar que las ecuaciones de Margules sean adecuadas para el sistema considerado. Si la relación de estos volúmenes difiere marcadamente de la unidad, las ecuaciones de van Laar o las de Scatchard-Hamer generalmente son adecuadas.

#### b) Ecuación de Margules

Según se ve en el esquema anterior, haciendo la suposición de  $q_2/q_1 = 1$  las ecuaciones de Wohl se convierten en las de Margules (43, 7).

Para sistemas que no sean demasiado asimétricos, esto es, para sistemas con constantes A ( $\equiv \log \gamma_1^\infty$ ) y B ( $\equiv \log \gamma_2^\infty$ ) con valores próximos, pueden utilizarse las ecuaciones de Margules. Entre las ecuaciones de Margules que más se han utilizado se encuentran las de tercero y cuarto orden; las de cuarto orden se indican a continuación para un sistema binario:

Energía libre molar en exceso en forma adimensional y en función de logaritmos decimales, es decir, en expresión similar a la (A-66a)

$$\frac{E}{2,303 RT} \cong 0 = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2 \quad (\text{A-66b})$$

Margules para dicha función nos da la siguiente expresión:

$$0 = x_1 x_2 (B_M x_1 + A_M x_2 - D_M x_1 x_2) \quad (\text{A-93})$$

y para los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} \log \gamma_1 &= x_2^2 \{A_M + 2(B_M - A_M - D_M)x_1 + 3D_M x_1^2\} = \\ &= (2B_M - A_M)x_2^2 + 2(A_M - B_M)x_2^3 + D_M(x_2^2 - 4x_2^3 - 3x_2^4) \end{aligned} \quad (\text{A-94})$$

$$\begin{aligned} \log \gamma_2 &= x_1^2 \{B_M + 2(A_M - B_M - D_M)x_2 + 3D_M x_2^2\} = \\ &= (2A_M - B_M)x_1^2 + 2(B_M - A_M)x_1^3 + D_M(x_1^2 - 4x_1^3 + 3x_1^4) \end{aligned} \quad (\text{A-95})$$

de donde:

$$\begin{aligned} \log \frac{\gamma_1}{\gamma_2} &= A_M + 2x_1(B_M - 2A_M) + 3x_1^2(A_M - B_M) + \\ &+ D_M x_1(6x_1 - 4x_1^2 - 2) \end{aligned} \quad (\text{A-96})$$

Hay que considerar que a dilución infinita,  $A_{12} = \log \gamma_1^\infty$  es igual al coeficiente  $A_M$  y que  $A_{21} = \log \gamma_2^\infty$  es igual al coeficiente  $B_M$ . En las expresiones anteriores las constantes A, B y D se han marcado con el subíndice M para indicar que corresponden a la ecuación de Margules.

El orden de las ecuaciones anteriores se convierte en tercero tomando el parámetro  $D_M = 0$ . Evidentemente ahora los

valores de  $A_M$  y  $B_M$  serán distintos. La ecuación (A-96) queda reducida a una de segundo orden al eliminar el parámetro  $D_M$ .

c) Ecuación simétrica

Si en las ecuaciones anteriores  $A_M$  y  $B_M$  son idénticos, tendríamos un tipo simétrico de ecuaciones que, para las de cuarto orden dan lugar a las expresiones siguientes con solo dos parámetros,  $A_M$  y  $D_M$ :

$$Q = x_1 x_2 (A_M - D_M x_1 x_2) \quad (A-97)$$

$$\log Y_1 = x_2^2 \{A_M + x_1 (3x_1 - 2) D_M\} \quad (A-98)$$

$$\log Y_2 = x_1^2 \{A_M + x_2 (1 - 3x_1) D_M\} \quad (A-99)$$

y por tanto:

$$\log \frac{Y_1}{Y_2} = A_M (1 - 2x_1) + D_M x_1 (6x_1 - 4x_1^2 - 2) \quad (A-100)$$

Eliminando el coeficiente  $D_M$ , las ecuaciones simétricas de cuarto orden se convierten en las de segundo orden:

$$Q = x_1 x_2 A_M \quad (A-101)$$

$$\log Y_1 = x_2^2 A_M \quad (A-102)$$

$$\log Y_2 = x_1^2 A_M \quad (A-103)$$

$$y \quad \log \frac{Y_1}{Y_2} = (x_2^2 - x_1^2) A_M = A_M (1 - 2x_1) \quad (A-104)$$

## d) Ecuación de van Laar

Según el esquema presentado en el apartado a), si suponemos que  $q_2/q_1 = B/A$ , las ecuaciones de Wohl se convierten en las de van Laar (86, 87, 7).

En los casos de sistemas bastante asimétricos el ajuste obtenido con las ecuaciones de Margules es pobre, dando mejores resultados la aplicación de las ecuaciones de van Laar que, por otro lado, van haciéndose similares a las de Margules a medida que disminuye la asimetría del sistema. En el límite, es decir, en el caso simétrico,  $A = B$ , las expresiones simétricas obtenidas son las mismas tanto para van Laar como para Margules.

En la bibliografía la ecuación de van Laar más utilizada es la de "sufijo triple". es decir, aquella que considera las interacciones máximas de tripletes. Sin embargo, las aportaciones de dichos tripletes se compensan y las expresiones obtenidas son de segundo orden, en lugar de tercero.

Las ecuaciones de Wohl, de acuerdo con la suposición indicada al principio, se convierten en las siguientes de van Laar:

$$Q = \left(x_1 + x_2 \frac{B_V}{A_V}\right) z_1 z_2 A_V = \frac{A_V B_V x_1 x_2}{A_V x_1 + B_V x_2} \quad (\text{A-105})$$

$$\log \gamma_1 = (1 - z_1)^2 A_V = \frac{A_V}{\left(1 + \frac{A_V x_1}{B_V x_2}\right)^2} \quad (\text{A-106})$$

$$\log \gamma_2 = z_1^2 B_V = \frac{B_V}{\left(1 + \frac{B_V x_2}{A_V x_1}\right)^2} \quad (\text{A-107})$$

obteniéndose, por tanto:

$$\begin{aligned} \log \frac{Y_1}{Y_2} &= (1 - z_1)^2 A_V - z_1^2 B_V = \\ &= \frac{A_V B_V x_2^2 - A_V^2 B_V x_1^2}{(A_V x_1 + B_V x_2)^2} \end{aligned} \quad (\text{A-108})$$

Se cumple que  $A_{12} = A_V$  y que  $A_{21} = B_V$ . Si  $A_{12} = A_{21}$  tenemos las ecuaciones simétricas descritas en el apartado c).

## 2. Ecuación de Redlich y Kister

Una ecuación muy útil para correlacionar los coeficientes de actividad con la composición en la fase líquida ha sido propuesta por Redlich-Kister (63). La energía libre en exceso de la disolución viene expresada en función de la composición por un desarrollo polinómico, que, para condiciones de temperatura y presión constantes, toma la siguiente forma para un sistema binario:

$$Q = x_1 x_2 \{ B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \} \quad (\text{A-109})$$

De acuerdo con la ecuación (A-66b), para un sistema binario:

$$Q = x_1 \log Y_1 + x_2 \log Y_2 \quad (\text{A-66b})$$

si la derivamos con respecto a  $x_1$  se cumple:

$$\frac{\partial Q}{\partial x_1} = \log \frac{Y_1}{Y_2} + x_1 \frac{\partial \log Y_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log Y_2}{\partial x_1} \quad (\text{A-110})$$

Si tenemos en cuenta que a presión y temperatura constantes:

$$\left( x_1 \frac{\partial \log Y_1}{\partial x_1} + x_2 \frac{\partial \log Y_2}{\partial x_1} \right)_{T,p} = 0 \quad (\text{A-111})$$

aplicando la ecuación (A-110), en las condiciones citadas, a la expresión de Redlich-Kister, se obtiene:

$$\begin{aligned} \log \frac{Y_1}{Y_2} &= B(x_2 - x_1) + C(6x_1x_2 - 1) + \\ &+ D(x_2 - x_1)(1 - 8x_1x_2) + \dots \end{aligned} \quad (\text{A-112})$$

De las ecuaciones (A-109) y (A-110) se obtienen las expresiones correspondientes para los coeficientes de actividad, en función de la composición de la fase líquida, aplicando las dos relaciones siguientes:

$$\log Y_1 = Q + x_2 \log \frac{Y_1}{Y_2} \quad (\text{A-113})$$

$$\log Y_2 = Q - x_1 \log \frac{Y_1}{Y_2} \quad (\text{A-114})$$

Las ecuaciones de Redlich-Kister presentadas son de cuar

to orden y se convierten en las de tercer orden si eliminamos el término que contiene la constante D .

Las ecuaciones de Margules y de Redlich-Kister son equivalentes, cumpliéndose las siguientes igualdades, para las de cuarto orden:

$$B = \frac{B_M + A_M}{2} - 0,25D_M \quad (\text{A-115a})$$

$$C = \frac{B_M - A_M}{2} \quad (\text{A-115b})$$

$$D = 0,25D_M \quad (\text{A-115c})$$

En caso de simetría, es decir, si  $\log \gamma_1^\infty = \log \gamma_2^\infty$ , las ecuaciones de Redlich-Kister, Margules y van Laar son idénticas.

### 3. Ecuaciones basadas en la composición local

En los últimos años se han propuesto expresiones que relacionan la energía libre en exceso con la composición local. En realidad, las ecuaciones de Wohl están deducidas también en base a composiciones locales a través del volumen molar efectivo,  $q_i$ , y de la fracción volumétrica efectiva,  $z_i$ , y teniendo en cuenta interacciones de dos moléculas, tres, etc.

Las investigaciones sobre mezclas líquidas están encaminadas a deducir correlaciones a partir de modelos de disolución basados en consideraciones de interacción de moléculas o interacción de grupos funcionales. En cualquier caso, la composición local en sus diversos aspectos: volumétricos, superficiales, etc., tiene una importancia transcendente.

## a) Ecuación de Wilson

La ecuación de Wilson (91, 56) es una generalización - semiempírica de la de Flory y Huggins (16, 32), pero Wilson con sidera mezclas de moléculas que no solamente difieren en el - tamaño sino también en sus fuerzas intermoleculares.

La ecuación de Flory-Huggins para mezclas atérmicas, es decir  $\Delta h^M = 0$ , es:

$$\frac{g^E}{RT} = \sum x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (\text{A-116})$$

donde  $\phi_i$  es la fracción de volumen del componente  $i$   
 $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$

La fracción de volumen se expresa:

$$\phi_i = \frac{x_i v_i^L}{\sum x_i v_i^L}$$

donde  $v_i^L$  es el volumen molar del líquido  $i$  puro. Para mezclas en las que todos los componentes tengan el mismo volumen molar del líquido puro,  $\phi_i = x_i$  y la ecuación de Flory-Huggins predi ce un comportamiento ideal.

Para obtener la ecuación de Wilson consideremos una diso lución binaria de componentes 1 y 2. Si fijamos la atención - en una molécula central de tipo 1, la relación de la probabilidad de encontrar una molécula de tipo 2,  $x_{12}$ , y la probabilidad de encontrar una molécula de tipo 1,  $x_{11}$ , en torno a esta molécula central, se define por:

$$\frac{x_{12}}{x_{11}} = \frac{x_2 \exp(-\lambda_{12}/RT)}{x_1 \exp(-\lambda_{11}/RT)} \quad (\text{A-117})$$

Esta ecuación indica que la relación de número de moléculas de componente 2 y número de moléculas de componente 1 en torno a una molécula central de componente 1 es igual a la relación de las fracciones molares de 2 y 1 ponderadas estadísticamente a través de los factores de Boltzmann  $\exp(-\lambda_{12}/RT)$  y  $\exp(-\lambda_{11}/RT)$ , siendo  $\lambda_{12}$  y  $\lambda_{11}$  proporcionales a las energías de interacción 1-2 y 1-1 respectivamente. Análogamente a la ecuación (A-117), la relación de probabilidad,  $x_{21}$ , de encontrar una molécula del componente 1 y la probabilidad de encontrar una molécula del componente 2 en torno a una molécula central del componente 2, viene dada por:

$$\frac{x_{21}}{x_{22}} = \frac{x_1 \exp(-\lambda_{12}/RT)}{x_2 \exp(-\lambda_{22}/RT)} \quad (\text{A-118})$$

Basándose en las expresiones (A-117) y (A-118), Wilson ha redefinido empíricamente la fracción de volumen de Flory-Huggins y ha introducido los conceptos de la fracción local de volumen  $\xi_1$  y  $\xi_2$  :

$$\xi_1 \equiv \frac{x_1 v_1^L \exp(-\lambda_{11}/RT)}{x_1 v_1^L \exp(-\lambda_{11}/RT) + x_2 v_2^L \exp(-\lambda_{12}/RT)} \quad (\text{A-119})$$

$$\xi_2 \equiv \frac{x_2 v_2^L \exp(-\lambda_{22}/RT)}{x_2 v_2^L \exp(-\lambda_{22}/RT) + x_1 v_1^L \exp(-\lambda_{12}/RT)} \quad (\text{A-120})$$

Si se define:

$$\lambda_{12} \equiv \frac{v_2^L}{v_1^L} \exp [-(\lambda_{12} - \lambda_{11})/RT] \quad (\text{A-121})$$

$$\Lambda_{21} \equiv \frac{v_1^L}{v_2^L} \exp \{-(\lambda_{12} - \lambda_{22})/RT\} \quad (\text{A-122})$$

y se substituyen las fracciones locales de volumen  $\xi_1$  y  $\xi_2$  por  $\phi_1$  y  $\phi_2$  en la ecuación de Flory-Huggins, se obtiene la ecuación de Wilson, que relaciona, en forma logarítmica, la energía libre de exceso adimensional con la composición:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) - x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2) \quad (\text{A-123})$$

La forma general de esta ecuación para una mezcla multi componente es:

$$\frac{g^E}{RT} = - \sum_i x_i \ln \left( \sum_j x_j \Lambda_{ij} \right) \quad (\text{A-124})$$

donde

$$\Lambda_{ij} \equiv \frac{v_j^L}{v_i^L} \exp \{-(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})/RT\} \quad (\text{A-125})$$

$$y \quad \Lambda_{ji} \equiv \frac{v_i^L}{v_j^L} \exp \{-(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})/RT\} \quad (\text{A-126})$$

Hay que hacer notar que aunque  $\lambda_{ij} = \lambda_{ji}$ , en general,  $\Lambda_{ij} \neq \Lambda_{ji}$ .

Los coeficientes de actividad se obtienen teniendo en cuenta las ecuaciones (A-86) y (A-87). Por tanto, para condi-

ciones de presión y temperatura constantes:

$$\ln \gamma_k = -\ln\left(\sum_j x_j \Lambda_{kj}\right) + 1 - \frac{x_i \Lambda_{ik}}{\sum_j x_j \Lambda_{ij}} \quad (\text{A-127})$$

Para una disolución binaria, la ecuación anterior nos da:

$$\ln \gamma_1 = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \left\{ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right\} \quad (\text{A-128})$$

$$\ln \gamma_2 = -\ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) - x_1 \left\{ \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \right\} \quad (\text{A-129})$$

y finalmente:

$$\ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} = -\ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + \ln(x_2 + x_1 \Lambda_{21}) + \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_1 \Lambda_{21} + x_2} \quad (\text{A-130})$$

Según se deduce de la ecuación (A-123), una mezcla binaria sería ideal cuando  $\Lambda_{12} = \Lambda_{21} = 1$ , ya que para este valor de los parámetros la energía libre de exceso se anula. Se pue-

de pensar, en consecuencia, que la desviación de la unidad de los parámetros es una indicación de la no idealidad de la mezcla. Si tanto  $\Lambda_{12}$  como  $\Lambda_{21}$  son mayores que la unidad la mezcla tiene desviaciones negativas de la idealidad en el sentido de que la energía libre de exceso,  $g^E$ , toma valores negativos. Por el contrario, si ambos parámetros son menores que la unidad se tiene una desviación positiva de la idealidad, siendo  $g^E$  positiva. Puede ocurrir que un parámetro sea mayor que la unidad y el otro menor en aquellos casos en que las desviaciones de la idealidad no son grandes.

#### Características favorables de la ecuación de Wilson:

A. La ecuación de Wilson tiene dos aspectos que la hacen particularmente útil para aplicaciones en ingeniería:

1. Tiene una dependencia explícita de la temperatura - que, al menos, posee una significación teórica aproximada. En una buena aproximación se puede considerar que  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$  y  $(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$  son independientes de la temperatura, al menos en un intervalo pequeño de temperaturas. Esto significa que los parámetros obtenidos a partir de los datos experimentales a una temperatura dada se pueden utilizar con alguna confianza para predecir coeficientes de actividad a otra temperatura no lejana. Esto es una importante ventaja en el diseño de un equipo de destilación isobárica donde la temperatura varía de plato a plato.

La dependencia de la temperatura de la energía libre de exceso según la ecuación de Wilson permite estimar el calor de mezcla a partir de la energía de Gibbs o energía libre isotérmica en exceso utilizando la relación ya mencionada (A-77) que a presión y composición constantes toma la forma:

$$\Delta h^M = -T^2 \left( \frac{\partial (g^E/T)}{\partial T} \right)_{P,X} \quad (A-131)$$

Si se supone, como se ha indicado, que  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$  y  $(\lambda_{ji} - \lambda_{jj})$  son independientes de la temperatura, el calor de mezcla para una disolución binaria es:

$$\Delta h^M = x_1 \frac{x_2 \Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} (\lambda_{12} - \lambda_{11}) + x_2 \frac{x_1 \Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} (\lambda_{12} - \lambda_{22}) \quad (A-132)$$

2. El modelo de Wilson requiere solamente parámetros - obtenidos de datos experimentales de sistemas binarios, para estudiar una disolución multicomponente. Este hecho se traduce en una gran ventaja ya que la cantidad de trabajo experimental requerido para caracterizar un sistema multicomponente queda - reducido en su mayor parte. Los parámetros  $\Lambda_{ij}$  y  $\Lambda_{ji}$  se determinan a partir de los datos experimentales de la mezcla binaria de los componentes  $i$  y  $j$ .

B. Aunque la diferencia de energía  $(\lambda_{ij} - \lambda_{ii})$  de la ecuación de Wilson no tiene una definición exacta, y no se puede calcular a priori, es, sin embargo, posible observar tendencias de esta cantidad que cualitativamente son razonables. Los parámetros  $\lambda_{ij}$  y  $\lambda_{ii}$  son siempre negativos porque en la fase líquida la energía potencial es siempre menor que la de un gas ideal cuya energía potencial sea cero. Los parámetros obtenidos señalan que la diferencia de energía  $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$  aumenta al incrementarse la interacción de los componentes: es pequeña cuando uno de los componentes se comporta meramente como disolvente físico, pero aumenta al tener débiles interacciones

con electrones  $\pi$ , y más todavía si intervienen puentes de hidrógeno.

C. La ecuación de Wilson es adecuada para el cálculo de la relación de equilibrio de sistemas en los que se encuentran las siguientes sustancias: alcoholes, éteres, cetonas, agua, - sustancias que contienen nitrógeno, azufre o halógenos. Esta ecuación puede representar correctamente los valores experimentales y se puede aplicar con confianza a este tipo de sistemas.

Limitaciones de la ecuación de Wilson:

i) No se puede aplicar a disoluciones en las que el coeficiente de actividad presente un máximo. La ecuación de van Laar tampoco puede aplicarse; a no ser la corregida por Black, pero sí las de Redlich-Kister y Margules.

ii) No se puede utilizar, como el mismo Wilson (91, 75) indicó, a sistemas que forman dos fases. La condición termodinámica por la que la fase líquida se separa en dos fases inmiscibles es que existe un valor de  $x_1$  para el que:

$$\frac{\partial^2 g^E}{\partial x_1^2} = 0 \quad (\text{A-133})$$

Las ecuaciones (A-123) ó (A-124) de Wilson, darán siempre un valor positivo para la derivada segunda de la energía libre de exceso.

A la vista de esto, para sistemas parcialmente miscibles, Wilson sugirió que la ecuación (A-123) se multiplique por una constante arbitraria,  $c$ , que depende del sistema binario. Wilson y Scatchard (75) vieron que para la mezcla parcialmente miscible n-butilglicol + agua se podía obtener una buena repre

sentación del equilibrio líquido-líquido con el valor  $c=1,465$ . La ecuación obtenida sería:

$$\frac{g^E}{RT} = -c \{x_1 \ln(x_1 + x_2 \Lambda_{12}) + x_2 \ln(x_1 \Lambda_{21} + x_2)\} \quad (A-134)$$

Renon y Prausnitz (67), demostraron que esta ecuación con tres parámetros podía deducirse introduciendo el concepto de composición local en la teoría de mezclas de dos líquidos de Scott (76).

#### b) Ecuación NRTL

La ecuación NRTL ("Non Random Two Liquid") deducida por Renon y Prausnitz (66) introduce el concepto de "concentración molar local". Sin ajustarse por completo al modelo de Guggenheim (20), en su teoría cuasiquímica sobre mezclas líquidas - consideradas como redes tridimensionales con nudos equidistantes, estos autores sí aceptaron la no aleatoriedad o distribución no al azar de las moléculas en los líquidos. El concepto de "concentración molar local" se basa en una hipótesis de distribución no aleatoria de moléculas similar a la de Wilson (91) y representa igualmente una generalización del modelo de dos líquidos de Scott(76) elaborado para mezclas binarias.

El modelo molecular NRTL considera, para una mezcla de  $n$  componentes,  $n$  celdas elementales según la molécula que ocupa su centro.

Para tener en cuenta el carácter no aleatorio del reparto de las moléculas 1, 2, .....,  $n$  en torno a la molécula central  $i$ , se supone que las fracciones molares locales  $x_{ji}$  y  $x_{ii}$ , probabilidad de encontrar una molécula  $j$  ó  $i$  primera vecina de una molécula  $i$ , están relacionadas por la expresión:

$$\frac{x_{ji}}{x_{ii}} = \frac{x_j \exp(-\alpha_{ji} \frac{g_{ji}}{RT})}{x_i \exp(-\alpha_{ji} \frac{g_{ii}}{RT})} \quad (\text{A-135})$$

donde  $g_{ji}$  y  $g_{ii}$  son energías de interacción j-i e i-i, cumpliéndose que  $g_{ji} = g_{ij}$

$\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  es una constante de ordenación que caracteriza la distribución no aleatoria de la molécula j en torno a la molécula central i

$x_i$  y  $x_j$  son las fracciones molares globales de los componentes i y j en la mezcla.

Hay que señalar que la expresión (A-135) es similar a la ecuación (A-117) de Wilson donde se ha introducido una constante de ordenación  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ .

Paralelamente a la fracción volumétrica local de Wilson (A-119), (A-120), la fracción molar local de Renon y Prausnitz es:

$$\begin{aligned} x_{ij} &= \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij} g_{ij}/RT)}{x_i \exp(-\alpha_{ij} g_{ii}/RT) + \sum_{j \neq i} x_j \exp(-\alpha_{ij} g_{ij}/RT)} = \\ &= \frac{x_j \exp \{-\alpha_{ij} (g_{ij} - g_{ii})/RT\}}{x_i + \sum_{j \neq i} x_j \exp \{-\alpha_{ij} (g_{ij} - g_{ii})/RT\}} \quad (\text{A-13f}) \end{aligned}$$

Suponemos, de acuerdo con la teoría de los dos líquidos de Scott (76), que la mezcla líquida está constituida por tantos tipos de celdas como componentes hay, cada una con una molécula de uno de ellos como centro. Para celdas que contie-

nen moléculas  $i$  en su centro, la energía de Gibbs residual es la suma de todas las energías de Gibbs residuales procedentes de las interacciones experimentadas entre dos cuerpos. La energía de Gibbs residual,  $g^{(i)}$ , para una celda con una molécula  $i$  en su centro será:

$$g^{(i)} = x_{ii}g_{ii} + \sum_{j \neq i} x_{ji}g_{ji} \quad (\text{A-137})$$

Si consideramos un líquido puro  $i$ ,  $x_{ii} = 1$  y  $x_{ji} = 0$ . En este caso, la energía residual de Gibbs,  $g_{\text{puro}}^{(i)}$  para una celda con una molécula  $i$  en su centro es:

$$g_{\text{puro}}^{(i)} = g_{ii} \quad (\text{A-138})$$

La energía de Gibbs molar en exceso para una disolución es la suma de los cambios en la energía residual de Gibbs: transferencia de  $x_i$  moléculas de una celda de componente puro  $i$  a una celda de la disolución,  $(g^{(i)} - g_{\text{puro}}^{(i)})x_i$ . Por tanto:

$$g^E = \sum x_i (g^{(i)} - g_{\text{puro}}^{(i)}) \quad (\text{A-139})$$

Sustituyendo en (A-139) las expresiones (A-138), (A-137) y (A-136) obtenemos la siguiente ecuación NRTL :

$$\frac{g^E}{RT} = \sum_i x_i \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} \quad (\text{A-140})$$

donde:

$$\tau_{ji} = \frac{g_{ji} - g_{ii}}{RT} \quad (\text{A-141})$$

Los coeficientes de actividad se obtienen teniendo en cuenta las ecuaciones (A-86) y (A-87) y aplicandolas a la expresión (A-140):

$$\ln \gamma_i = \frac{\sum_j x_j \tau_{ji} \exp(-\alpha_{ji} \tau_{ji})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{ki} \tau_{ki})} + \sum_j \frac{x_j \exp(-\alpha_{ij} \tau_{ij})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{kj} \tau_{kj})} \left( \tau_{ij} - \frac{\sum_l x_l \tau_{lj} \exp(-\alpha_{lj} \tau_{lj})}{\sum_k x_k \exp(-\alpha_{kj} \tau_{kj})} \right) \quad (A-142)$$

Si aplicamos las expresiones (A-140) y (A-142) a un sistema binario obtenemos:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 x_2 \left\{ \frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})} + \frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})}{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})} \right\} \quad (A-143)$$

y, para los coeficientes de actividad:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left( \frac{\tau_{21} \exp(-2\alpha_{12} \tau_{21})}{\{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})\}^2} + \frac{\tau_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{11})}{\{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})\}^2} \right) \quad (A-144)$$

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left( \frac{\tau_{12} \exp(-2\alpha_{12} \tau_{12})}{\{x_2 + x_1 \exp(-\alpha_{12} \tau_{12})\}^2} + \frac{\tau_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})}{\{x_1 + x_2 \exp(-\alpha_{12} \tau_{21})\}^2} \right) \quad (A-145)$$

El sentido concreto de los tres parámetros  $\alpha_{12}$ ,  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$  es el siguiente: la suma de los parámetros está relacionada con la magnitud de la desviación de la idealidad; la diferencia de  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$  hace referencia a la disimetría de la curva  $g^E(x_1)$ ; el parámetro  $\alpha_{12}$  da idea de la altura del máximo de  $g^E(x_1)$  y está relacionado con la región de inmiscibilidad del sistema para unos coeficientes de actividad a dilución infinita determinados.

Conviene destacar las siguientes características de la ecuación NRTL:

- i) Permite representar los equilibrios líquido-líquido
- ii) Contiene solamente parámetros binarios y la validez del modelo utilizado está confirmada por la posibilidad de predecir los equilibrios líquido-vapor de mezclas ternarias y superiores a partir de datos binarios.

Generalmente el parámetro  $\alpha_{ij}$  no se toma como parámetro ajustable en los sistemas líquido-vapor. Renon y Prausnitz han clasificado los sistemas en diferentes tipos y tras el estudio de varios sistemas isotérmicos e isobáricos recomiendan en cada caso un valor para este parámetro. Su clasificación es como sigue:

Tipo I.- Incluye los sistemas para los que la desviación de la idealidad no es grande, pudiendo ser positiva o negativa

$$|g^E(\text{máximo})| < 0,35RT \quad (\text{A-146})$$

La mayor parte de los sistemas más frecuentes corresponden a este tipo. El valor de  $\alpha_{ij}$  recomendado es 0,30 .

Tipo II.- Corresponden a este tipo las mezclas de hidrocarburos saturados con líquidos polares no asociados. Como ejemplos se pueden citar: n-hexano-acetona, isooctano-nitroetano, etc. El valor recomendado es  $\alpha_{ij} = 0,20$  .

Tipo III.- Forman parte de este tipo las mezclas de hidrocarburos saturados y sus compuestos homólogos perfluorocarbonados como por ejemplo n-hexano-perfluoro n-hexano. El valor recomendado es  $\alpha_{ij} = 0,40$  .

Tipo IV.- Mezclas de sustancias fuertemente asociadas, como alcoholes, con una sustancia no polar, como hidrocarburos o tetracloruro de carbono. El valor óptimo de  $\alpha_{ij}$  para representar este tipo de sistemas es 0,47 .

Tipo V.- Esta representado por dos sistemas de sustancias polares (acetónitrilo y nitrometano) con tetracloruro de carbono. El valor recomendado es  $\alpha_{ij} = 0,47$  .

Tipo VI.- Representado por dos sistemas de agua con una sustancia polar no asociada (acetona y dioxano). El valor apropiado es  $\alpha_{ij} = 0,30$  .

Tipo VII.- Está representado por dos sistemas de agua con sustancias polares asociadas (butilglicol y piridina). El valor recomendado es  $\alpha_{ij} = 0,47$  .

### c) Ecuación de Heil (22)

Es una ecuación semiempírica que expresa la energía libre molar en exceso para disoluciones de polímeros en disolventes puros o mezclas de disolventes. La ecuación contiene dos parámetros ajustables para mezclas binarias y es aplicable a sistemas multicomponentes utilizando solamente los parámetros binarios; sirve, por tanto, para predecir el comportamiento de sistemas multicomponentes a partir de datos experimentales de mezclas de dos componentes.

La expresión de Heil ofrece una buena representación de las propiedades de gran variedad de disoluciones de polímeros,

incluso en aquellos casos en que existen grandes fuerzas de interacción como son los puentes de hidrógeno.

Una correcta descripción de equilibrios de fases en disoluciones de polímeros requiere una expresión para la energía libre molar en exceso que reúna las siguientes características:

i) Debe ofrecer una representación razonablemente correcta de la variación del potencial químico con la concentración del polímero.

ii) Debe contener un número pequeño de parámetros ajustables. Estos parámetros deben tener un significado físico, al menos aproximado.

iii) La expresión debe ser capaz de predecir equilibrios de disoluciones de polímeros en mezclas de disolventes utilizando solamente parámetros obtenidos a partir de datos binarios.

iv) La expresión debe ser termodinámicamente consistente.

La ecuación de Heil presenta estas características con un buen grado de aproximación. El autor la ha llamado ecuación de interacción de segmento. Hace uso del concepto de fracción de volumen local de Wilson y contiene solamente dos parámetros ajustables que están relacionados, al igual que en el caso de Wilson y NRTL, con la energía de interacción entre las moléculas o grupos funcionales de las moléculas. La expresión de la energía libre molar en exceso toma la siguiente forma para un sistema binario:

$$\frac{g^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})) - x_2 \ln(x_2 + x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})) +$$

$$+ x_1 x_2 \left( \frac{\tau_{21} v_{21} \exp(-\tau_{21})}{x_1 + x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})} + \frac{\tau_{12} v_{12} \exp(-\tau_{12})}{x_2 + x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})} \right) \quad (\text{A-147})$$

siendo  $v_{ij} = v_i^L/v_j^L$  cociente de los volúmenes molares de los componentes puros en fase líquida a la temperatura del sistema.  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$  son los parámetros ajustables que tienen la siguiente relación con las energías de interacción  $g_{ii}$  y  $g_{ij}$  :

$$\tau_{12} = \frac{g_{12} - g_{22}}{RT} \quad (\text{A-148})$$

$$\tau_{21} = \frac{g_{21} - g_{11}}{RT} \quad (\text{A-149})$$

Aplicando las ecuaciones (A-86) y (A-87) a la expresión (A-147) obtenemos las correspondientes ecuaciones de los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \frac{x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})}{x_1 + x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})} - \frac{x_2 v_{12} \exp(-\tau_{12})}{x_2 + x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})} - \\ & - \ln(x_1 + x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})) + \\ & + x_2^2 \left( \frac{\tau_{21} \{v_{21} \exp(-\tau_{21})\}^2}{\{x_1 + x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})\}^2} + \frac{\tau_{12} v_{12} \exp(-\tau_{12})}{\{x_2 + x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})\}^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-150})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \frac{x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})}{x_2 + x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})} - \frac{x_1 v_{21} \exp(-\tau_{21})}{x_1 + x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})} - \\ & - \ln(x_2 + x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})) + \\ & - x_1^2 \left( \frac{\tau_{12} \{v_{12} \exp(-\tau_{12})\}^2}{\{x_2 + x_1 v_{12} \exp(-\tau_{12})\}^2} + \frac{\tau_{21} v_{21} \exp(-\tau_{21})}{\{x_1 + x_2 v_{21} \exp(-\tau_{21})\}^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-151})$$

## d) Ecuación general para Wilson, NRTL y Heil

Las ecuaciones vistas anteriormente se pueden englobar en una fórmula general que sirve para compararlas entre sí. Para simplificar la notación, sea:

$$G_{12} = \rho_{12} \exp(-\alpha_{12} \tau_{12}) \quad (\text{A-152})$$

$$G_{21} = \rho_{21} \exp(-\alpha_{12} \tau_{21}) \quad (\text{A-153})$$

donde  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$  tienen el significado de la expresión (A-141).

La expresión general para la energía libre en exceso, para un sistema binario, es:

$$\begin{aligned} \frac{g^E}{RT} = & -q x_1 \ln(x_1 + x_2 G_{21}) + x_2 \ln(x_2 + x_1 G_{12}) + \\ & + p x_1 x_2 \left\{ \frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right\} \quad (\text{A-154}) \end{aligned}$$

Las ecuaciones de Wilson, NRTL y Heil se obtienen sustituyendo  $q$ ,  $p$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$  por los valores que se expresan en el esquema siguiente:

Ecuación	$p$	$q$	$\rho_{ij}$	$\alpha_{ij}$
Wilson	0	1	$v_i^L/v_j^L$	1
NRTL	1	0	1	$\alpha_{ij}$
Heil	1	1	$v_i^L/v_j^L$	1

En el caso de Wilson la expresión (A-154) se convierte en la correspondiente (A-123) cumpliéndose:

$$G_{21} = \Lambda_{12} \quad \text{y} \quad G_{12} = \Lambda_{21}$$

Para el modelo NRTL la expresión correspondiente es (A-143), y para Heil, la (A-147).

Los parámetros ajustables en la expresión (A-154) son  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$ , o de un modo más explícito,  $(g_{12} - R_{22})$  y  $(g_{21} - R_{11})$ , cuyo significado físico se ha descrito en el apartado b).

Se puede considerar  $\alpha_{12}$  ( $=\alpha_{21}$ ) como un tercer parámetro ajustable, pero solamente está presente en la ecuación NRTL y su valor se puede predeterminar según se ha discutido anteriormente.

Según las expresiones (A-86) y (A-87) se obtienen, a partir de (A-154), los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & q \left( \frac{x_2 G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \frac{x_2 G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} - \ln(x_1 + x_2 G_{21}) \right) + \\ & + p x_2^2 \left( \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-155})$$

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & q \left( \frac{x_1 G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} - \frac{x_1 G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} - \ln(x_2 + x_1 G_{12}) \right) + \\ & + p x_1^2 \left( \frac{\tau_{12} G_{12}^2}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} + \frac{\tau_{21} G_{21}}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right) \end{aligned} \quad (\text{A-156})$$

Como se ha expresado en la ecuación (A-133), la condición termodinámica de inmiscibilidad, es decir, el requerimiento para que la fase líquida se separe en dos fases inmiscibles

es que exista un valor  $x_i$  para el que:

$$\frac{\partial^2 E}{\partial x_1^2} = 0 \quad (\text{A-133})$$

Aplicando esta ecuación a la expresión (A-154) se obtiene:

$$\frac{G_{21}^2}{(x_1+x_2G_{21})^2} \left( \frac{q}{x_1} - \frac{2p\tau_{21}}{x_1+x_2G_{21}} \right) + \frac{G_{12}^2}{(x_2+x_1G_{12})^2} \left( \frac{q}{x_2} - \frac{2p\tau_{12}}{x_2+x_1G_{12}} \right) + \frac{1-q}{x_1} + \frac{1-q}{x_2} = 0 \quad (\text{A-157})$$

Sustituyendo  $p$ ,  $q$ ,  $\rho_{ij}$ ,  $\alpha_{ij}$ , por los valores correspondientes a la ecuación de Wilson, todos los términos del miembro de la izquierda de la expresión (A-157) son mayores que cero, por lo que nunca se cumplirá la condición termodinámica de inmiscibilidad. La ecuación NRTL, tomando el valor apropiado para  $\alpha_{ij}$ , y la ecuación de Heil sí pueden representar la miscibilidad parcial en la fase líquida.

#### 4. Ecuación UNIQUAC (1)

Se obtiene una ecuación semiteórica para la energía libre molar en exceso, mediante una generalización del análisis "cuasiquímico" de Guggenheim (20) a través de la introducción del concepto de fracción local de área como variable de concentración primaria. La ecuación resultante "UNIVERSAL QUASI-CHE-

mical" (UNIQUAC) utiliza solamente dos parámetros ajustables para sistemas binarios. La extensión a sistemas multicomponentes se realiza a partir de los correspondientes parámetros binarios.

El modelo UNIQUAC tiene una base mecánico-estadística - ampliando la utilizada por Guggenheim en su teoría "cuasi-química". Sin embargo, se diferencia de la teoría de Guggenheim por que el modelo UNIQUAC es aplicable a mezclas cuyas moléculas - presentan diferencias apreciables en tamaño y forma y se distingue de otros intentos de generalizar el método de Guggenheim por que el UNIQUAC contiene solamente dos parámetros binarios ajustables.

La teoría de Guggenheim se extiende a mezclas que contienen moléculas de diferente tamaño y forma. Se utiliza el - concepto de composición local introducido por Wilson (91). La idea central es que, desde el punto de vista microscópico, una mezcla de líquidos no es homogénea; la composición en un punto de la mezcla no es necesariamente la misma que en otro punto.

Se postula que un líquido se puede representar por una red tridimensional con nudos equidistantes; el volumen del entorno de un nudo se llama celda. En el líquido cada molécula - se divide en segmentos enlazados de tal modo que cada segmento ocupa una celda.

La función de partición configuracional  $Z$  viene dada - por:

$$Z = Z_{\text{red}} Z_{\text{celda}} \quad (\text{A-158})$$

donde  $Z_{\text{red}}$  se refiere a la situación en la que el centro de cada segmento coincide con una posición de la red; y  $Z_{\text{celda}}$  se refiere a las contribuciones debidas a movimientos de un segmento en torno a su posición central. Para mezclas de no electrolitos alejados de sus condiciones críticas, se supone que para cada

componente  $Z_{\text{celda}}$  es independiente de la composición. En una mezcla binaria que contiene  $n_1$  moléculas de componente 1, y  $n_2$  moléculas de componente 2, la energía de Helmlotz de mezcla - viene dada por:

$$\Delta A = -kT \ln \frac{Z_{\text{red}}(n_1, n_2)}{Z_{\text{red}}(n_1, 0) Z_{\text{red}}(0, n_2)} \quad (\text{A-159})$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann. La energía libre molar en exceso viene dada por:

$$g^E = a^E = \frac{\Delta A}{n_1 + n_2} - RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (\text{A-160})$$

Siguiendo a Guggenheim, la función de partición de red viene dada por:

$$Z_{\text{red}} = \sum_{\theta} w(\theta) \exp\left(-\frac{U_0(\theta)}{kT}\right) \quad (\text{A-161})$$

extendiéndose el sumatorio para todo  $\theta$ , expresando esta variable la configuración molecular.  $w$  es el factor combinatorio, número de modos en que las moléculas pueden ordenarse en el espacio; y  $U_0$  es la energía potencial de red, es decir, la energía requerida para mover de la red todas las moléculas:  $U_0$  está íntimamente relacionada con la energía de vaporización isotérmica desde la fase líquida al estado de gas ideal.  $w$  y  $U_0$  dependen de la configuración molecular de la mezcla, designada por la variable  $\theta$ .

## Fracción local de área

Una molécula de componente 1 se representa por una serie de segmentos enlazados. El número de segmentos por molécula es  $r_1$ . Mientras que todos los segmentos, por definición, son del mismo tamaño, difieren en su área externa de contacto; por ejemplo, en el n-pentano, los dos grupos metilo tienen - área externa mayor que los tres grupos metileno; en el neopentano el carbono central no tiene ningún área externa de contacto. Para una molécula de componente 1, el número de vecinos externos más próximos viene dado por  $zq_1$  donde  $z$  es el número de coordinación de la red y  $q_1$  es un parámetro proporcional a la superficie externa de la molécula. Del mismo modo para una molécula del componente 2 tenemos los parámetros estructurales  $r_2$  y  $q_2$ .

Fijemos la atención en la composición de una región vecina inmediata de una molécula del componente 1. La fracción local de área  $\theta_{21}$  es la fracción de posiciones externas en torno a la molécula del componente 1 que están ocupadas por segmentos de moléculas del componente 2. De modo semejante, la fracción local de área  $\theta_{11}$  es la fracción de posiciones externas en torno a la molécula del componente 1 que están ocupadas por segmentos de moléculas del componente 1. Del mismo modo se puede definir  $\theta_{12}$  y  $\theta_{22}$ . Evidentemente se debe cumplir que:

$$\theta_{11} + \theta_{21} = 1 \quad (\text{A-162a})$$

$$\theta_{12} + \theta_{22} = 1 \quad (\text{A-162b})$$

La energía de red  $U_0$  es la suma de todas las energías de interacción entre pares de segmentos no enlazados:

$$-U_0 = \frac{z}{2} q_1 n_1 (\theta_{11} U_{11} + \theta_{21} U_{21}) + \frac{z}{2} q_2 n_2 (\theta_{22} U_{22} + \theta_{12} U_{12}) \quad (\text{A-163a})$$

donde  $U_{ij}$  se refiere a la energía de interacción entre los segmentos de los componentes  $i$  y  $j$ . Por conveniencia, hacemos

$$u_{ij} = \frac{z}{2} U_{ij}$$

y por tanto, la expresión (A-163a) se convierte en:

$$-U_0 = q_1 n_1 (\theta_{11} u_{11} + \theta_{21} u_{21}) + q_2 n_2 (\theta_{22} u_{22} + \theta_{12} u_{12})$$

(A-163b)

El signo menos en el miembro de la izquierda de las ecuaciones (A-163) proviene del convenio de que la energía potencial del estado de gas ideal se toma como cero.

En una molécula dada, todos los segmentos no son necesariamente idénticos químicamente. Por tanto, los parámetros  $u_{ij}$  representan energías medias ya que se refieren a interacciones entre las moléculas de tipo  $i$  y de tipo  $j$ . Por ello  $u_{ij} = u_{ji}$ .

#### Energía libre molar en exceso

Tras un desarrollo matemático extenso de tipo mecánico-estadístico se llega a la siguiente expresión para la energía libre molar en exceso:

$$g^E = g_C^E + g_R^E \quad (A-164)$$

representando  $g_C^E$  la energía libre molar en exceso combinatoria, y  $g_R^E$  la energía libre molar en exceso residual, cuyas expresiones son, para un sistema binario:

$$\frac{g_C^E}{RT} = x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} \{ q_1 x_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + q_2 x_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} \} \quad (A-165)$$

$$\frac{g_r^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (\text{A-166})$$

donde

$$\tau_{12} \equiv \exp\left\{-\frac{u_{12} - u_{22}}{RT}\right\} \quad (\text{A-167a})$$

$$\tau_{21} \equiv \exp\left\{-\frac{u_{21} - u_{11}}{RT}\right\} \quad (\text{A-167b})$$

$$\phi_i = \frac{x_i r_i}{\sum_j x_j r_j} \quad (\text{A-168})$$

$$\theta_i = \frac{x_i q_i}{\sum_j x_j q_j} \quad (\text{A-169})$$

$\phi_i$  representa la fracción media de segmento o de volumen, y  $\theta_i$  la fracción media de área. Hay que observar que la expresión (A-165) para  $g_c^E$  contiene dos variables de composición:  $\phi_i$ ,  $\theta_i$  y ningún parámetro ajustable. Sin embargo, la ecuación (A-166) para  $g_r^E$  contiene solamente una variable de composición,  $\theta_i$ , y dos parámetros binarios ajustables:  $\tau_{21}$  y  $\tau_{12}$ , o si se prefiere  $(u_{21} - u_{11})$  y  $(u_{12} - u_{22})$ .

Teniendo en cuenta las ecuaciones (A-86) y (A-87), se obtienen, a partir de las ecuaciones (A-165) y (A-166), los coeficientes de actividad:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_1 = & \ln \frac{\phi_1}{x_1} + \frac{z}{2} q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} + \phi_2 \left( \ell_1 - \frac{r_1}{r_2} \ell_2 \right) - \\ & - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \end{aligned}$$

(A-170)

$$\begin{aligned} \ln \gamma_2 = & \ln \frac{\phi_2}{x_2} + \frac{z}{2} q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \phi_1 \left( \ell_2 - \frac{r_2}{r_1} \ell_1 \right) - \\ & - q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \theta_1 q_2 \left( \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} - \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} \right) \end{aligned}$$

(A171)

donde

$$\ell_1 = \frac{z}{2} (r_1 - q_1) - r_1 + 1 \quad (\text{A-172a})$$

$$\ell_2 = \frac{z}{2} (r_2 - q_2) - r_2 + 1 \quad (\text{A-172b})$$

Los resultados numéricos no se ven afectados por la elección del número de coordinación  $z$ , cuando se elige un valor razonable entre 6 y 12 ( $6 \leq z \leq 12$ ). El valor de los parámetros ajustables  $\tau_{21}$  y  $\tau_{12}$  depende del valor de  $z$  elegido.

De las expresiones (A-170) y (A-171), o bien aplicando las ecuaciones (A-110) y (A-111) a las expresiones (A-165) y (A-166), se obtiene la ecuación correspondiente para la función  $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ :

$$\begin{aligned}
\ln \frac{Y_1}{Y_2} &= \ln \frac{r_1}{r_2} + \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{\phi_1}{x_1} + \\
&+ \frac{z}{2} \left\{ q_1 \ln \frac{\theta_1}{\phi_1} - q_2 \ln \frac{\theta_2}{\phi_2} + \left( \frac{\phi_1}{x_1} - \frac{\phi_2}{x_2} - \frac{\theta_1}{x_1} + \frac{\theta_2}{x_2} \right) (x_1 q_1 + x_2 q_2) \right\} - \\
&- q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + q_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) + \\
&+ \frac{q_1 \theta_2 \theta_1 (\tau_{21} - 1)}{x_2 (\theta_1 + \theta_2 \tau_{21})} - \frac{q_2 \theta_2 \theta_1 (\tau_{12} - 1)}{x_1 (\theta_2 + \theta_1 \tau_{12})} \quad (A-173)
\end{aligned}$$

Las expresiones anteriores se pueden extender a sistemas multicomponentes, tomando la siguiente forma:

$$\frac{E_C}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (A-174)$$

$$\frac{E_R}{RT} = - \sum_i q_i x_i \ln (\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \quad (A-175)$$

$$\begin{aligned}
\ln \gamma_i &= \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + \ell_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j \ell_j + \\
&+ q_i \left( 1 - q_i \ln (\sum_j \theta_j \tau_{ji}) \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \quad (A-176)
\end{aligned}$$

donde

$$\ell_j = \frac{z}{2} (r_j - q_j) - r_j + 1 \quad (A-172c)$$

$$\tau_{ij} \equiv \exp \left\{ - \frac{u_{ij} - u_{ii}}{RT} \right\} \quad \text{A-176c}$$

cumpléndose en esta última expresión que  $\tau_{ii} = \tau_{jj} = 1$ .

#### Cálculo de los parámetros r y q

Según se ha indicado anteriormente, los parámetros r y q son parámetros estructurales: r es un parámetro volumétrico y q es un parámetro superficial. Son respectivamente el volumen y área de van der Waals relativos a un segmento estándar:

$$r_i = \frac{V_{wi}}{V_{ws}} \quad \text{(A-177a)}$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{A_{ws}} \quad \text{(A-178a)}$$

donde  $V_{wi}$  y  $A_{wi}$  son los volúmenes y áreas de van der Waals dados por Bondi (5 y 6), y donde  $V_{ws}$  y  $A_{ws}$  son el volumen y área de van der Waals de un segmento estándar. La elección de un segmento estándar es arbitraria. Aquí se define como una esfera tal que para una molécula lineal de polimetileno de longitud infinita se debe cumplir la identidad:

$$\frac{z}{2} (r - q) = r - 1 \quad \text{(A-179)}$$

tomando como valor del número de coordinación  $z = 10$ .

El volumen de la esfera estándar en términos de su radio  $R_{ws}$  viene expresado por:

$$V_{ws} = \frac{4}{3} \pi R_{ws}^3 \quad (A-180)$$

y el área:

$$A_{ws} = 4\pi R_{ws}^2 \quad (A-181)$$

El volumen y el área de van der Waals de un polimetileno de  $n$  constituyentes es  $n$  veces el volumen y el área de un grupo metileno, como lo expresa Bondi; esto es:

$$V_{wi} = n(10,23) \text{ cm}^3/\text{mol} \quad (A-182)$$

$$A_{wi} = n(1,35 \times 10^9) \text{ cm}^2/\text{mol} \quad (A-183)$$

Efectuando las sustituciones oportunas se llega al valor para el volumen de un segmento estándar:

$$V_{ws} = 15,17 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

y el área de un segmento estándar:

$$A_{ws} = 2,5 \times 10^9 \text{ cm}^2/\text{mol}$$

por lo que las ecuaciones (A-177a) y (A-178a) se convierten en:

$$r_i = \frac{V_{wi}}{15,17} \quad (A-177b)$$

$$q_i = \frac{A_{wi}}{2,5 \times 10^9} \quad (A-178b)$$

El método detallado del cálculo de los valores de  $V_{wi}$  y  $A_{wi}$  se encuentra en las referencias dadas de Bondi (5 y 6). En

la tabla IA se encuentran las contribuciones de los grupos funcionales a los parámetros  $r_i$  y  $q_i$ ; de ella podemos obtenerlos para cualquier molécula orgánica sumando las contribuciones de todos los grupos de la molécula:

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (\text{A-182})$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (\text{A-183})$$

siendo  $R_k$  y  $Q_k$  la contribución volumétrica y superficial, respectivamente, del grupo  $k$ ; y  $v_k^i$  el número de grupos del tipo  $k$  en la molécula  $i$ .

#### Simplificaciones de la ecuación UNIQUAC

Tomando como punto de partida las expresiones (A-165) y (A-166) para la energía libre molar en exceso, para un sistema binario, o la forma general (A-174) y (A-175), podemos obtener otras relaciones conocidas, si introducimos ciertas modificaciones:

$$1) \quad q_i = r_i \Rightarrow \theta_i = \phi_i$$

$$\left. \begin{array}{l} (u_{ji} - u_{ii}) = 0 \\ (u_{ij} - u_{jj}) = 0 \end{array} \right\} \Rightarrow \tau_{ji} = \tau_{ij} = 1$$

De esta manera se obtiene la ecuación atérmica (A-116) de Flory-Huggins.

$$2) \quad q_i = r_i = 1 \quad \theta_i = \phi_i = x_i$$

Así resulta la ecuación (A-124) de Wilson en su forma

general, o la (A-123) para un sistema binario. En este último caso de un sistema binario se deben cumplir las siguientes equivalencias:

$$\tau_{21} = \Lambda_{12}$$

$$\tau_{12} = \Lambda_{21}$$

en general

$$\tau_{ji} = \Lambda_{ij}$$

$$3) \quad q_i = r_i = c \Rightarrow \theta_i = \phi_i = x_i$$

Por tanto, para un sistema binario, se obtiene la ecuación (A-134) de Wilson, con tres parámetros.

#### Características de la ecuación UNIQUAC

1. La ecuación UNIQUAC tiene solamente dos parámetros ajustables:  $\tau_{12}$  y  $\tau_{21}$ .
2. Es aplicable a sistemas total o parcialmente miscibles, ya que cumple la condición de la ecuación (A-133) para sistemas parcialmente miscibles.
3. Es aplicable a sistemas multicomponentes utilizando solamente los parámetros binarios  $\tau_{ij}$ .
4. Representa adecuadamente tanto los equilibrios líquido-vapor como líquido-líquido.

### 5. Ecuación UNIFAC (17 y 62)

Es un método basado en la contribución de grupos, para predecir coeficientes de actividad de mezclas líquidas de componentes no electrolitos. Es una extensión de la teoría "cuasi-química" UNIQUAC. El modelo UNIFAC ("UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients") contiene dos parámetros ajustables por cada par de grupos funcionales. Estudiando la contribución o interacción de grupos en una serie de sistemas se pueden predecir coeficientes de actividad para otros sistemas que contengan los mismos grupos funcionales. El método UNIFAC predice los coeficientes de actividad en función de unos términos que dependen del tamaño y área de los grupos funcionales, y unos parámetros energéticos que reflejan las interacciones entre los grupos. Los términos de volumen y área se evalúan a partir de los datos estructurales de la molécula según el método de Bondi (5, 6) ya reseñado. Los parámetros de interacción de grupos se han evaluado a partir de datos de equilibrio de mezclas que tienen diferentes grupos funcionales, como son: parafinas, olefinas, hidrocarburos aromáticos, agua, alcohol, cetonas, aminas, ésteres, éteres, aldehidos, cloruros, nitrilos y otros compuestos orgánicos.

En la ecuación UNIQUAC se observan dos contribuciones en la expresión del coeficiente de actividad: una combinatoria debida a las diferencias en el tamaño y área de las moléculas, y otra residual debida a las interacciones energéticas de las moléculas. Es decir, desglosando la ecuación (A-176):

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^C + \ln \gamma_i^R \quad (\text{A-176a})$$

donde

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} q_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} + l_i - \frac{\phi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (\text{A-176b})$$

$$\ln \gamma_i^r = q_i \left( 1 - q_i \ln \left( \sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right) \quad (\text{A-176c})$$

En el método UNIFAC la parte combinatoria  $\ln \gamma_i^c$ , expresión (A-176b), se utiliza directamente del mismo modo que en UNIQUAC. La parte residual del coeficiente de actividad,  $\ln \gamma_i^r$ , no es la expresión (A-176c), sino que se reemplaza por la siguiente ecuación:

$$\ln \gamma_i^r = \sum_k v_k^i (\ln \Gamma_k - \ln \Gamma_k^i) \quad (\text{A-184})$$

donde  $\Gamma_k$  es el coeficiente de actividad residual del grupo k en la mezcla

$\Gamma_k^i$  es el coeficiente de actividad residual del grupo k en una disolución de referencia que contenga solamente moléculas del tipo i.

Se puede observar que  $\Gamma_k^i$  va a depender de la molécula i en la que el grupo k se encuentra. Por ejemplo,  $\Gamma_k^i$  para el grupo alcohol en el etanol ha de ser diferente al correspondiente en el butanol.

El coeficiente de actividad residual del grupo k,  $\Gamma_k$ , se expresa mediante una ecuación similar a la ecuación (A-176c):

$$\ln \Gamma_k = Q_k \left\{ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk} \right) - \sum_n \frac{\theta_m \psi_{km}}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}} \right\} \quad (\text{A-185})$$

Esta misma expresión es válida para evaluar  $\Gamma_k^i$ .  $\theta_m$  es la fracción de área del grupo m, y su cálculo se efectúa median

te la siguiente expresión:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (\text{A-186})$$

donde  $X_m$  es la fracción molar del grupo  $m$  en la mezcla.

$\psi_{mn}$  es el parámetro de interacción entre los grupos  $m$  y  $n$ , y viene dado por la siguiente expresión:

$$\psi_{mn} = \exp \left\{ - \frac{U_{mn} - U_{nn}}{RT} \right\} = \exp \left\{ - \frac{a_{mn}}{T} \right\} \quad (\text{A-187})$$

donde  $U_{mn}$  expresa la energía de interacción entre los grupos  $m$  y  $n$ . Los parámetros  $a_{mn}$ , dos parámetros por cada mezcla binaria de grupos, son los parámetros que se deben evaluar a partir de datos experimentales de equilibrios de fases. Hay que observar que las unidades de  $a_{mn}$  son kelvin, y que, como se desprende de la expresión (A-187),  $a_{mn} \neq a_{nm}$ . En la tabla IIA se presentan los valores de  $a_{mn}$  obtenidos a partir de datos de equilibrio experimentales. Se han tomado de Fredenslund et al (17), que son los investigadores que propusieron el modelo - UNIFAC, y estudiaron numerosos sistemas de los que obtuvieron los valores de los parámetros  $a_{mn}$  que se recogen.

TABLA IA .- Parámetros de volumen ( $R_k$ ) y de área ( $Q_k$ ) de grupos

Número de grupo y nombre	$R_k$	$Q_k$	Ejemplo de grupo
1 CH <sub>2</sub> Grupo alcano			
Subgrupos:			
1A CH <sub>3</sub> Grupo final de hidrocarburo	0,9011	0,848	Etano: 2CH <sub>3</sub>
1B CH <sub>2</sub> Grupo medio en hidrocarburo	0,6744	0,540	n-Butano: 2CH <sub>3</sub> , 2CH <sub>2</sub>
1C CH Grupo medio en hidrocarburo	0,4469	0,228	iso-Butano: 3CH <sub>3</sub> , 1CH
2 C=C Grupo olefinico(sólo $\alpha$ -olefinas)	1,3454	1,176	1-Buteno: 1C=C, 1CH <sub>2</sub> , 1CH <sub>3</sub>
3 ACH Grupo carbono aromático	0,5313	0,400	Benceno: 6ACH
4 ACCH <sub>2</sub> Grupo alcano en carbono aromático			
Subgrupos:			
4A ACCH <sub>2</sub> Caso general	1,0396	0,660	Etilbenceno: 5ACH, 1ACCH <sub>2</sub> , 1CH <sub>3</sub>
4B ACCH <sub>3</sub> Grupo tolueno	1,2663	0,968	Tolueno: 5ACH, 1ACCH <sub>3</sub>
5 COH Grupo alcohol (incluye el CH <sub>2</sub> próximo)			
Subgrupos:			
5A COH Caso general	1,2044	1,124	Etanol: 1CH <sub>3</sub> , 1COH
5B MCOH Metanol	1,4311	1,432	Metanol: 1MCOH
5C CHOH Alcohol secundario	0,9769	0,812	Isopropanol: 2CH <sub>3</sub> , 1CHOH
6 H <sub>2</sub> O Agua	0,9200	1,400	Agua: 1H <sub>2</sub> O
7 ACOH Grupo alcohol en carbono aromático	0,8952	0,680	Fenol: 5ACH, 1ACOH
8 CO Grupo carbonilo	0,7713	0,640	Acetona: 2CH <sub>3</sub> , 1CO
9 CHO Grupo aldehido	0,9980	0,948	Porpanal: 1CH <sub>3</sub> , 1CH <sub>2</sub> , 1CHO

TABLA IA (continuación)

Numero de grupo y nombre	R <sub>x</sub>	Q <sub>x</sub>	Ejemplo de grupo
10 COO Grupo éster	1,0020	0,880	Acetato de metilo: 2CH <sub>3</sub> ,1COO
11 O Grupo éter(no cíclico)	0,2439	0,240	Eter dietílico:2CH <sub>3</sub> ,2CH <sub>2</sub> ,1 O
12 CNH <sub>2</sub> Grupo amina primaria (incluye el CH <sub>2</sub> próximo)			
Subgrupos:			
12A CNH <sub>2</sub> Caso general	1,3692	1,236	n-Propilamina: 1CH <sub>3</sub> ,1CH <sub>2</sub> ,1CNH <sub>2</sub>
12B MCNH <sub>2</sub> Metilamina	1,5959	1,544	Metilamina: 1MCNH <sub>2</sub>
13 NH Grupo amina secundaria	0,5326	0,396	Dietilamina: 2CH <sub>3</sub> ,2CH <sub>2</sub> ,1NH
14 ACNH <sub>2</sub> Grupo amino unido a C aromático	1,0600	0,816	Anilina: 5ACH, 1ACNH <sub>2</sub>
15 CCN Grupo nitrilo (incluye el CH <sub>2</sub> próximo)			
Subgrupos:			
15A MCCN Acetonitrilo	1,8701	1,724	Acetonitrilo: 1MCCN
15B CCN Caso general	1,6434	1,416	Propionitrilo: 1CCN, 1CH <sub>3</sub>
16 Cl Grupo cloruro			
Subgrupos:			
16A Cl-1 Cl en un C final	0,7660	0,720	1,2 Dicloroetano: 2CH <sub>2</sub> ,2Cl-1
16B Cl-2 Cl en un C intermedio	0,8069	0,728	1,2,3 Tricloropropano: 2CH <sub>2</sub> , 1CH, 2Cl-1, 1Cl-2
17 CHCl <sub>2</sub> Grupo dicloruro	2,0672	1,684	1,1 Dicloroetano: 1CH <sub>3</sub> ,1CHCl <sub>2</sub>
18 ACCl Grupo cloruro unido a C aromático	1,1562	0,844	Clorobenceno: 5ACH, 1ACCl

TABLA IIA.- Parámetros de interacción de grupos,  $a_{mn}$ , K

	CH <sub>2</sub>	C=C	ACH	ACCH <sub>2</sub>	COH	H <sub>2</sub> O	ACOH	CO	CHO
1 CH <sub>2</sub>	0	-200,0	32,08	26,78	931,2	1452	1860	1565	685,9
2 C=C	2520	0	651,6	1490	943,3	578,3		1400	
3 ACH	15,26	-144,3	0	167,0	705,9	860,7	1310	651,1	
4 ACCH <sub>2</sub>	-15,84	-309,2	-146,8	0	856,2	3000	740,0	3000	
5 COH	169,7	254,2	83,50	92,61	0	-320,8		462,3	480,0
6 H <sub>2</sub> O	657,7	485,4	361,5	385,0	287,5	0	462,6	470,8	234,5
7 ACOH	3000		3000	3000		-558,2	0		
8 CO	3000	3000	101,8	75,00	-106,5	-532,6		0	-49,24
9 CHO	343,2				3000	-226,4		39,47	0
10 COO	348,0		325,5	3000	167,5		-254,1	333,6	
11 O	2160		-75,5	3000	-13,44			-39,81	
12 CNH <sub>2</sub>	-16,74	90,37	-38,64		-109,8	-527,7			
13 NH	3000	8,92	37,94		-700,0	-882,7			
14 ACNH <sub>2</sub>	3000		3000	3000		236,6			
15 CCN	27,31	43,03	-66,44	-150,0	337,9	227,0		447,7	
16 Cl	-119,6	242,1	-90,43	52,69	357,0	618,2		62,00	
17 CHCl <sub>2</sub>	31,06	-72,88				467,0		37,63	
18 ACCl	121,1		1000		586,3	-1472			

TABLA IIA (continuación)

	COO	O	CNH <sub>2</sub>	NH	ACNH <sub>2</sub>	CCN	Cl	CHCl <sub>2</sub>	ACCl	
1	CH <sub>2</sub>	687,5	472,6	422,1	800,0	1330	601,6	523,2	60,45	194,2
2	C=C			349,9	515,2		691,3	253,8	259,5	
3	ACH	159,1	37,24	179,7	487,2	680,0	290,1	124,0		-99,9
4	ACCH <sub>2</sub>	110,0	680,0			640,0	3000	33,84		
5	COH	174,3	-204,6	-166,8	3000		79,85	194,6		69,97
6	H <sub>2</sub> O			385,3	743,8	-314,6	118,5	158,4	247,2	190,6
7	ACOH	-470,2								
8	CO	-180,1	475,5				-307,4	628,0	874,5	
9	CHO									
10	COO	0	-26,15							
11	O	-290,0	0							
12	CNH <sub>2</sub>			0						-10,0
13	NH				0					-60,0
14	ACNH <sub>2</sub>					0				3000
15	CCN						0	-100,0		25,0
16	Cl						100,0	0	-308,5	
17	CHCl <sub>2</sub>							790,0	0	
18	ACCl			3000	3000	110,0	3000			0

## A P E N D I C E I V

PROPAGACION DE ERRORES  
\*\*\*\*\*

Cualquier cantidad determinada experimentalmente está sujeta a error, y, por tanto, cualquier valor calculado a partir de datos observados tiene un precisión limitada.

Los errores de las distintas magnitudes termodinámicas que intervienen en el estudio de equilibrios líquido-vapor se han calculado teniendo en cuenta los errores cometidos al determinar cada una de las variables implicadas y la propagación de los mismos. Se ha partido de dos premisas:

a) Se ha considerado que los errores en la presión, temperatura y composición de ambas fases son independientes unos de otros.

b) Para la propagación de errores se ha utilizado el método que se describe a continuación:

Sea una magnitud  $M$  dependiente de varias cantidades directamente medidas,  $m_1, m_2, \dots, m_n$ , cuya relación viene expresada por:

$$M = f(m_1, m_2, \dots, m_n) \quad (A-188)$$

En general, el verdadero valor de  $M$  no puede ser conocido debido al error cometido en la medida de  $m_1, m_2, \dots, m_n$ . Se requiere un procedimiento que permita abordar dos problemas fundamentales:

1. Dados los errores de varias cantidades medidas directamente, calcular el error de cualquier función de estas cantidades.

2. Dado el error permisible en una cantidad calculada, determinar los errores permisibles en las cantidades medidas directamente.

El método es como sigue: Un cambio diferencial en  $M$  - corresponde a un cambio diferencial en cada una de las variables:

$$dM = \frac{\partial f}{\partial m_1} dm_1 + \frac{\partial f}{\partial m_2} dm_2 + \dots + \frac{\partial f}{\partial m_n} dm_n \quad (\text{A-189})$$

Si las diferenciales  $dm_1, dm_2, \dots, dm_n$  se reemplazan por pequeños incrementos finitos, que se identifican con los errores se tiene:

$$E(m_i) \equiv \Delta m_i \approx dm_i$$

$$E(M) \equiv \Delta M \approx dM$$

y la ecuación (A-189) se puede expresar de la siguiente forma, que nos da la propagación de los errores en la función  $M$  :

$$E(M) = \frac{\partial f}{\partial m_1} E(m_1) + \frac{\partial f}{\partial m_2} E(m_2) + \dots + \frac{\partial f}{\partial m_n} E(m_n) \quad (\text{A-190})$$

En el equilibrio líquido-vapor partimos de la ecuación (A-22) que relaciona el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ , con las variables primarias. En la citada expresión se puede prescindir del error propagado por el factor exponencial, ya que su valor se aproxima a la unidad. Tomando logaritmos en la ecua-

ción (A-22) y diferenciando para un componente  $i$  y una determinación experimental  $j$ , se obtiene:

$$d\{\ln(\gamma_i)_j\} = d\{\ln(p)_j\} - d\{\ln(p_i^S)_j\} + d\{\ln(y_i)_j\} - d\{\ln(x_i)_j\} \quad (\text{A-191a})$$

O bien:

$$\left| \frac{E(\gamma_i)_j}{(\gamma_i)_j} \right| = \left| \frac{E(p)_j}{(p)_j} \right| + \left| \frac{E(p_i^S)_j}{(p_i^S)_j} \right| + \left| \frac{E(y_i)_j}{(y_i)_j} \right| + \left| \frac{E(x_i)_j}{(x_i)_j} \right| \quad (\text{A-191b})$$

donde cada término representa el error relativo correspondiente, y la propagación de dichos errores corresponde al caso de magnitudes dependientes entre sí.

Como quiera que según la premisa expresada anteriormente, las distintas medidas que intervienen en  $\gamma_i$  son independientes, la expresión (A-191b), para el caso de un sistema binario, se ha de transformar en la siguiente, para cualquier determinación experimental:

$$E(\log \gamma_i) = \frac{E(\gamma_i)}{2,303 \gamma_i} = \frac{1}{2,303} \sqrt{\left| \frac{E(p)}{p} \right|^2 + \left| f_i(T) E(T) \right|^2 + \left| \frac{E(y_i)}{y_i} \right|^2 + \left| \frac{E(x_i)}{x_i} \right|^2} \quad (\text{A-192})$$

siendo

$$f_i(T) = \frac{d \ln p_i^S}{dT} \quad (\text{A-193})$$

donde

$$\ln p_i^S = C_1 + \frac{C_2}{C_3 + T} + C_4 T + C_5 T^2 + C_6 \ln T \quad (\text{A-40})$$

Puesto que los coeficientes de actividad  $\gamma_1$  y  $\gamma_2$  son magnitudes dependientes entre sí, relacionados por la ecuación de Gibbs-Duhem (véase Apéndice II), el error de la magnitud  $Q$ , energía libre molar en exceso en su forma adimensional, expresada por la ecuación (A-66b):

$$Q = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2 \quad (\text{A-66b})$$

vendrá dado por la expresión:

$$E(Q) = x_1 |E(\log \gamma_1)| + x_2 |E(\log \gamma_2)| + |E(x)| \{ |\log \gamma_1| + |\log \gamma_2| \} \quad (\text{A-194})$$

Análogamente, el error propagado para la diferencia de logaritmos,  $DL \{ \log(\gamma_1/\gamma_2) \}$ , vendrá expresado por:

$$E(DL) \equiv E\left(\log \frac{\gamma_1}{\gamma_2}\right) = |E(\log \gamma_1)| + |E(\log \gamma_2)| \quad (\text{A-195})$$

## A P E N D I C E V

AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS DE FUNCIONES NO LINEALES  
\*\*\*\*\*

Uno de los métodos más generalmente utilizados para determinar, a partir de datos experimentales, los parámetros ajustables de las ecuaciones de correlación vistas en el Apéndice III, es el de mínimos cuadrados. El método consiste en encontrar el conjunto de valores de los parámetros que hacen mínima la suma de los cuadrados de las diferencias entre los valores experimentales y los valores calculados a través de la correlación.

Sea una función  $F$  con una serie de constantes o parámetros a determinar,  $c_i$  ( $i = 1, \dots, p$ ). Si designamos por  $(F_{\text{exp}})_j$  el dato experimental  $j$ , y por  $(F_{\text{cal}})_j$  el valor correspondiente calculado, la función  $R$  a minimizar será:

$$R = \sum_j (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}})_j^2 \quad (\text{A-196})$$

Para obtener los parámetros  $c_i$  se resuelve el siguiente sistema de ecuaciones:

$$\left( \frac{\partial R}{\partial c_i} \right)_{c_{j \neq i}} = 0 \quad i = 1, \dots, p \quad (\text{A-197})$$

Este sistema de ecuaciones es resoluble directamente si es un sistema de ecuaciones lineales, y esto se cumplirá si la función  $F$  es lineal en los parámetros  $c_i$ .

En el caso de que la función  $F$  no sea una función lineal en los parámetros  $c_i$ , se debe emplear un método iterativo mediante la conversión del sistema de ecuaciones no lineales en un sistema lineal. El método, llamado de Newton, consiste en una aproximación sucesiva al mínimo.

Sea:

$$R_j = (F_{\text{exp}} - F_{\text{cal}})_j \quad (\text{A-198})$$

Asignamos un valor arbitrario a los parámetros ajustables; designemos este valor  $c_i^0$  ( $i=1, \dots, p$ ). El camino para obtener un sistema lineal de ecuaciones es el siguiente:

Se hace un desarrollo de  $R_j$ , limitado al primer orden, en función de  $\Delta c_i = c_i^0 - c_i$ :

$$R_j(c_i) = R_j(c_i^0) + \sum_i \left( \frac{\partial R_j}{\partial c_i} \right)_{c_{k \neq i}} \Delta c_i \quad (\text{A-199})$$

donde la derivada parcial

$$\left( \frac{\partial R_j}{\partial c_i} \right)_{c_{k \neq i}}$$

se evalúa para los valores iniciales,  $c_i^0$ , de los parámetros. Según esto, sustituyendo la expresión (A-199) en la (A-196), resulta:

$$R = \sum_j \{ R_j(c_i^0) + \sum_i \left( \frac{\partial R_j}{\partial c_i} \right)_{c_{k \neq i}} \Delta c_i \}^2 \quad (\text{A-200})$$

Derivando esta expresión respecto a  $\Delta c_i$  se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones lineales en  $\Delta c_i$  :

$$\left( \frac{\partial R}{\partial \Delta c_i} \right)_{\Delta c_j \neq i} = 0 \quad i=1, \dots, p \quad (\text{A-201})$$

cuya forma explícita es:

$$\sum_i A_{ik} \Delta c_i = B_k \quad k = 1, \dots, p \quad (\text{A-202})$$

donde

$$A_{ik} = \sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial c_i} \right) \left( \frac{\partial R_j}{\partial c_k} \right) \quad (\text{A-203})$$

$$B_k = \sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial c_k} \right) R_j \quad (\text{A-204})$$

Resolviendo el sistema (A-202) se obtienen los incrementos  $\Delta c_i$  con los que corregimos los valores iniciales  $c_i^0$  y obtenemos unos nuevos valores  $c_i^1$  :

$$c_i^1 = c_i^0 - \Delta c_i \quad (\text{A-205})$$

Con estos nuevos valores de los parámetros evaluamos las derivadas parciales  $(\partial R_j / \partial c_i)$  y resolvemos de nuevo el sistema (A-202). De este modo efectuamos un proceso iterativo convergente hacia el mínimo de la función R.

Las iteraciones terminan cuando se presenta uno de los casos siguientes:

a) El valor de la función R varía, de un iteración a otra, en una cantidad menor que  $10^{-5}$

b) Los incrementos  $\Delta c_i$  son inferiores a la precisión alcanzada en los parámetros  $c_i$ .

Por otra parte hay que observar que, para obtener una convergencia segura, se utiliza un método de subrelajación que consiste en multiplicar los incrementos  $\Delta c_i$  por un número  $\lambda$  inferior a la unidad; es decir, la expresión (A-205) se convertiría en:

$$c_i^1 = c_i^0 - \lambda \Delta c_i \quad (\text{A-205a})$$

o de un modo más general:

$$c_i^j = c_i^{j-1} - \lambda \Delta c_i \quad (\text{A-205b})$$

Se utiliza la subrelajación en dos casos:

1) Subrelajación matemática.

Después de cada iteración se verifica la variación de R. Es posible que, a causa de la no linealidad de la función F, los incrementos  $\Delta c_i$  sean demasiado grandes y que  $R(c_i^j - \Delta c_i)$  sea superior a  $R(c_i^j)$ . Si esto ocurre, hay que buscar un valor de  $\lambda$  que produzca el efecto contrario.

2) Subrelajación física

Los parámetros  $c_i$  tienen un dominio limitado de variación por carecer, fuera de estos límites, de significado físico. Por tanto, existen casos en que es preciso aplicar el método de subrelajación para que el valor obtenido  $c_i^j$  esté dentro de los límites de significado físico.

#### AJUSTE POR MINIMOS CUADRADOS NO LINEAL DE LA ECUACION DE WILSON DE DOS PARAMETROS

Como ejemplo de ajuste por mínimos cuadrados de una función no lineal, aplicamos la teoría anterior a la función energía libre molar en exceso en su forma adimensional,  $Q'$ , en la

expresión (A-123) de Wilson.

La función a minimizar es:

$$R = \sum_j R_j^2 \quad (\text{A-206})$$

donde

$$\begin{aligned} R_j &= (Q'_{\text{exp}} - Q'_{\text{cal}}) = \\ &= \{Q'_{\text{exp}} + x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12} x_2) + x_2 \ln(\Lambda_{21} x_1 + x_2)\}_j \end{aligned} \quad (\text{A-207})$$

Las etapas a seguir son las siguientes:

1. Se toman unos valores iniciales arbitrarios,  $\Lambda_{12}^0$  y  $\Lambda_{21}^0$ .
2. Se eválúan las correcciones  $\Delta\Lambda_{12}$  y  $\Delta\Lambda_{21}$ , resolviendo las siguientes ecuaciones simultáneas:

$$\sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{12}} \right)^2 \Delta\Lambda_{12} + \sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{12}} \right) \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{21}} \right) \Delta\Lambda_{21} = \sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{12}} \right) R_j \quad (\text{A-208a})$$

$$\sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{12}} \right) \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{21}} \right) \Delta\Lambda_{12} + \sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{21}} \right)^2 \Delta\Lambda_{21} = \sum_j \left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{21}} \right) R_j \quad (\text{A-208b})$$

donde

$$\left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{12}} \right) = \frac{x_1 x_2}{x_1 + \Lambda_{12} x_2} \quad (\text{A-209})$$

$$\left( \frac{\partial R_j}{\partial \Lambda_{21}} \right) = \frac{x_1 x_2}{\Lambda_{21} x_1 + x_2} \quad (\text{A-210})$$

$R_j$  y sus derivadas parciales se evalúan para los valores  $\Lambda_{12}^0$  y  $\Lambda_{21}^0$ .

3. Se determinan unos nuevos valores  $\Lambda_{12}^1$  y  $\Lambda_{21}^1$ , restando las correcciones  $\Delta\Lambda_{12}$  y  $\Delta\Lambda_{21}$  a los valores iniciales:

$$\Lambda_{12}^1 = \Lambda_{12}^0 - \Delta\Lambda_{12} \quad (\text{A-211})$$

$$\Lambda_{21}^1 = \Lambda_{21}^0 - \Delta\Lambda_{21} \quad (\text{A-212})$$

4. Con los nuevos valores  $\Lambda_{12}^1$  y  $\Lambda_{21}^1$  se vuelve a la etapa 1 y se repite el proceso. La iteración se realiza hasta que  $\Delta\Lambda_{12}$  y  $\Delta\Lambda_{21}$  sean muy pequeños, tal como por ejemplo:

$$|\Delta\Lambda_{12}| + |\Delta\Lambda_{21}| < 10^{-5} \quad (\text{A-213})$$

A P E N D I C E V I

TABLAS COMPLEMENTARIAS  
\*\*\*\*\*

DE VALORES CALCULADOS  
\*\*\*\*\*

	Páginas
TABLA IIIA . Parámetros de la ecuación de la temperatura .....	325
TABLAS IVA- . Errores en las composiciones de equilibrio y en las funciones termodinámicas .....	326-329
VIIA	
TABLAS VIIIA- . Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas .....	330-353
XIXA	
TABLAS XXA- . Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas .....	354-359
XXVA	
TABLA XXVIA . Valores de la constante $a$ de Chao y de las integrales de la función $Z$ entre $x_1=0$ y $x_1=1$ de los ajustes conjuntos ponderados .....	360
TABLAS XXVIIA- . Valores calculados del modelo UNIFAC de contribución de grupos .....	364
XXXXA	

TABLA IIIA.- Valores de las constantes obtenidos en el ajuste de la ecuación que relaciona la temperatura con la composición.

Sistema	$t_1 \times 10^3$	$t_2 \times 10^3$	$t_3 \times 10^3$	$t_4 \times 10^3$	$t_5 \times 10^3$	$\sigma \times 10^2$
I BENCENO-ISOOCTANO	11,8133	1,1712	-0,5380	0,0302	-0,0035	3,71
II METANOL-DIOXANO	14,1844	1,8027	-1,0616	0,9439	-0,4281	8,69
III ETANOL-DIOXANO	12,2399	1,0454	-0,6973	0,3778	-0,2103	2,36
IV ISOPROPANOL-DIOXANO	11,6279	0,8635	-0,4481	0,2580	-0,1750	2,87
V n-HEPTANO-p-XILENO	8,9767	1,3465	-0,1996	0,1115	-0,0860	9,27
VI ISOOCTANO-p-XILENO	9,0090	1,2558	-0,5313	0,1695	0,1990	46,19
VII ISOPROPANOL-p-XILENO	11,4025	0,5953	0,0775	1,7543	-1,7763	36,27
VIII 1-BUTANOL-p-XILENO	8,5251	0,2616	-0,2968	0,3534	-0,3727	8,95
IX n-HEPTANO-ETILBENCENO	9,0539	1,2652	-0,2517	0,1472	-0,0557	4,87
X ISOOCTANO-ETILBENCENO	9,0009	1,2272	-0,1947	0,1413	-0,1003	7,82
XI ISOPROPANOL-ETILBENCENO	11,4416	0,6242	-0,1132	1,6580	-1,5344	36,26
XII 1-BUTANOL-ETILBENCENO	8,5543	0,2010	-0,3105	0,3550	-0,3274	12,88

TABLA IVA .- Errores en las composiciones de equilibrio y errores propagados a las funciones termodinámicas.

$x_1$	$E(x_1)$	$E(y_1)$	$E(\log y_1)$	$E(\log y_2)$	$E(DL)$	$E(Q)$
Sistema I : BENCENO(1) - ISOCTANO(2)						
0,0602	0,0040	0,0035	0,0311	0,0029	0,0340	0,0052
0,0985	0,0037	0,0031	0,0177	0,0028	0,0205	0,0047
0,1923	0,0031	0,0026	0,0079	0,0028	0,0106	0,0041
0,3013	0,0027	0,0021	0,0046	0,0028	0,0074	0,0036
0,4144	0,0023	0,0018	0,0031	0,0029	0,0060	0,0032
0,5142	0,0020	0,0016	0,0024	0,0031	0,0055	0,0029
0,6016	0,0018	0,0015	0,0021	0,0034	0,0055	0,0028
0,7128	0,0015	0,0013	0,0018	0,0039	0,0057	0,0026
0,8061	0,0013	0,0012	0,0017	0,0048	0,0065	0,0025
0,9173	0,0011	0,0010	0,0016	0,0085	0,0101	0,0024
0,9468	0,0010	0,0010	0,0016	0,0121	0,1037	0,0024
0,9860	0,0009	0,0009	0,0016	0,0399	0,0415	0,0023
Sistema II : METANOL(1) - DIOXANO(2)						
0,0088	0,0050	0,0046	0,2486	0,0034	0,252	0,0074
0,0509	0,0047	0,0035	0,0405	0,0034	0,0439	0,0068
0,0968	0,0044	0,0028	0,0200	0,0034	0,0234	0,0064
0,2053	0,0038	0,0021	0,0083	0,0035	0,0118	0,0054
0,3126	0,0033	0,0018	0,0050	0,0037	0,0087	0,0047
0,4151	0,0029	0,0016	0,0036	0,0039	0,0075	0,0043
0,4991	0,0025	0,0015	0,0029	0,0041	0,0070	0,0039
0,6499	0,0020	0,0014	0,0023	0,0048	0,0072	0,0036
0,7648	0,0016	0,0013	0,0021	0,0058	0,0079	0,0033
0,8673	0,0013	0,0012	0,0020	0,0080	0,0100	0,0032
0,9281	0,0011	0,0011	0,0019	0,0123	0,0142	0,0031
0,9555	0,0011	0,0010	0,0019	0,0180	0,0199	0,0030
Sistema III : ETANOL(1) - DIOXANO(2)						
0,0127	0,0045	0,0045	0,1587	0,0032	0,1620	0,0064
0,0697	0,0045	0,0042	0,0293	0,0035	0,0327	0,0064
0,1485	0,0044	0,0038	0,0137	0,0038	0,0175	0,0062
0,2220	0,0042	0,0035	0,0090	0,0040	0,0130	0,0059
0,3022	0,0040	0,0033	0,0065	0,0044	0,0109	0,0057
0,4050	0,0037	0,0031	0,0048	0,0048	0,0097	0,0054
0,5262	0,0033	0,0029	0,0037	0,0054	0,0091	0,0050
0,6257	0,0031	0,0028	0,0032	0,0063	0,0095	0,0049
0,7246	0,0028	0,0027	0,0029	0,0076	0,0105	0,0047
0,8284	0,0026	0,0025	0,0026	0,0104	0,0130	0,0045
0,9232	0,0024	0,0024	0,0024	0,0199	0,0223	0,0044
0,9822	0,0023	0,0023	0,0023	0,0794	0,0817	0,0044

TABLA VA .- Errores en las composiciones de equilibrio y errores propagados a las funciones termodinámicas.

$x_1$	$E(x_1)$	$E(y_1)$	$E(\log \gamma_1)$	$E(\log \gamma_2)$	$E(DL)$	$E(Q)$
Sistema IV : ISOPROPANOL(1) - DIOXANO(2)						
0,0188	0,0041	0,0042	0,1005	0,0030	0,1035	0,0057
0,0609	0,0042	0,0044	0,0325	0,0033	0,0358	0,0058
0,1043	0,0043	0,0045	0,0198	0,0036	0,0234	0,0060
0,2124	0,0045	0,0045	0,0105	0,0044	0,0149	0,0064
0,3252	0,0045	0,0045	0,0073	0,0053	0,0125	0,0065
0,4276	0,0045	0,0044	0,0058	0,0061	0,0119	0,0065
0,5209	0,0045	0,0044	0,0050	0,0072	0,0123	0,0066
0,6543	0,0044	0,0044	0,0042	0,0096	0,0138	0,0066
0,7674	0,0044	0,0045	0,0039	0,0137	0,0176	0,0068
0,8552	0,0045	0,0046	0,0037	0,0219	0,0255	0,0070
0,9558	0,0048	0,0048	0,0035	0,0699	0,0735	0,0075
0,9762	0,0048	0,0049	0,0035	0,1318	0,1353	0,0076
Sistema V : n-HEPTANO(1) - p-XILENO(2)						
0,0166	0,0016	0,0016	0,0436	0,0017	0,0453	0,0026
0,0318	0,0016	0,0016	0,0230	0,0017	0,0247	0,0025
0,0667	0,0016	0,0017	0,0111	0,0018	0,0129	0,0026
0,1135	0,0016	0,0017	0,0067	0,0019	0,0086	0,0026
0,2301	0,0017	0,0019	0,0038	0,0023	0,0062	0,0028
0,3646	0,0018	0,0020	0,0028	0,0031	0,0059	0,0031
0,4829	0,0019	0,0020	0,0025	0,0039	0,0064	0,0033
0,6014	0,0019	0,0021	0,0022	0,0055	0,0077	0,0036
0,7085	0,0020	0,0021	0,0021	0,0079	0,0100	0,0039
0,8176	0,0021	0,0022	0,0020	0,0126	0,0147	0,0042
0,8802	0,0021	0,0022	0,0020	0,0196	0,0216	0,0043
0,9374	0,0022	0,0022	0,0020	0,0348	0,0368	0,0044
Sistema VI : ISOCTANO(1) - p-XILENO(2)						
0,0079	0,0014	0,0015	0,0804	0,0016	0,0820	0,0024
0,0617	0,0015	0,0016	0,0113	0,0017	0,0130	0,0025
0,1029	0,0015	0,0017	0,0070	0,0018	0,0088	0,0025
0,2084	0,0016	0,0019	0,0040	0,0022	0,0062	0,0027
0,3053	0,0018	0,0020	0,0032	0,0027	0,0059	0,0030
0,4001	0,0018	0,0021	0,0027	0,0033	0,0060	0,0032
0,5062	0,0020	0,0022	0,0025	0,0043	0,0068	0,0035
0,6059	0,0021	0,0023	0,0023	0,0058	0,0082	0,0039
0,7190	0,0022	0,0024	0,0022	0,0091	0,0113	0,0043
0,8025	0,0023	0,0025	0,0022	0,0135	0,0157	0,0046
0,9229	0,0025	0,0026	0,0021	0,0351	0,0372	0,0050
0,9772	0,0026	0,0026	0,0021	0,1299	0,1320	0,0053

TABLA VIA .- Errores en las composiciones de equilibrio y errores propagados a las funciones termodinámicas.

$x_1$	$E(x_1)$	$E(y_1)$	$E(\log \gamma_1)$	$E(\log \gamma_2)$	$E(DL)$	$E(Q)$
Sistema VII : ISORPOPANOL(1) - p-XILENO(2)						
0,0058	0,0026	0,0024	0,1949	0,0021	0,1970	0,0049
0,0507	0,0025	0,0019	0,0215	0,0024	0,0239	0,0046
0,1089	0,0024	0,0016	0,0097	0,0028	0,0125	0,0047
0,2270	0,0022	0,0014	0,0046	0,0034	0,0080	0,0045
0,3141	0,0021	0,0013	0,0034	0,0037	0,0071	0,0043
0,4051	0,0020	0,0013	0,0028	0,0041	0,0069	0,0042
0,5039	0,0018	0,0013	0,0024	0,0045	0,0069	0,0039
0,6269	0,0016	0,0012	0,0021	0,0049	0,0070	0,0036
0,7347	0,0015	0,0012	0,0020	0,0059	0,0079	0,0036
0,8190	0,0013	0,0012	0,0020	0,0073	0,0093	0,0035
0,9073	0,0012	0,0011	0,0019	0,0118	0,0137	0,0034
0,9745	0,0011	0,0011	0,0019	0,0351	0,0370	0,0034
Sistema VIII : 1-BUTANOL(1) - p-XILENO(2)						
0,0158	0,0026	0,0026	0,0733	0,0021	0,0754	0,0043
0,0575	0,0026	0,0025	0,0204	0,0023	0,0226	0,0042
0,1184	0,0025	0,0023	0,0097	0,0024	0,0121	0,0041
0,2187	0,0024	0,0022	0,0054	0,0027	0,0081	0,0040
0,3130	0,0024	0,0021	0,0041	0,0029	0,0069	0,0039
0,4081	0,0023	0,0020	0,0033	0,0031	0,0063	0,0037
0,5328	0,0021	0,0020	0,0027	0,0035	0,0062	0,0035
0,6231	0,0020	0,0019	0,0024	0,0038	0,0063	0,0034
0,7457	0,0019	0,0019	0,0023	0,0049	0,0072	0,0035
0,7912	0,0018	0,0018	0,0021	0,0054	0,0076	0,0034
0,9309	0,0016	0,0017	0,0020	0,0130	0,0150	0,0033
0,9816	0,0016	0,0016	0,0019	0,0463	0,0482	0,0034
Sistema IX : n-HEPTANO(1) - ETILBENCENO(2)						
0,0480	0,0016	0,0016	0,0153	0,0017	0,0170	0,0026
0,1160	0,0016	0,0017	0,0066	0,0019	0,0085	0,0026
0,2252	0,0017	0,0019	0,0039	0,0023	0,0062	0,0028
0,3202	0,0017	0,0019	0,0030	0,0027	0,0057	0,0029
0,4229	0,0018	0,0020	0,0026	0,0034	0,0060	0,0032
0,5397	0,0019	0,0021	0,0023	0,0047	0,0070	0,0035
0,6326	0,0020	0,0021	0,0022	0,0060	0,0082	0,0037
0,7124	0,0020	0,0022	0,0021	0,0080	0,0102	0,0040
0,8190	0,0021	0,0022	0,0020	0,0132	0,0153	0,0042
0,8822	0,0022	0,0022	0,0020	0,0199	0,0219	0,0043
0,9434	0,0022	0,0022	0,0020	0,0418	0,0438	0,0045
0,9800	0,0022	0,0022	0,0020	0,1077	-,1096	0,0044

TABLA VIIA .- Errores en las composiciones de equilibrio y errores propagados a las funciones termodinámicas.

$x_1$	$E(x_1)$	$E(y_1)$	$E(\log \gamma_1)$	$E(\log \gamma_2)$	$E(DL)$	$E(Q)$
Sistema X : ISOCTANO(1) - ETILBENCENO(2)						
0,0386	0,0015	0,0016	0,0178	0,0017	0,0195	0,0025
0,0605	0,0015	0,0016	0,0115	0,0017	0,0132	0,0025
0,1081	0,0015	0,0017	0,0067	0,0019	0,0085	0,0026
0,2142	0,0017	0,0019	0,0041	0,0023	0,0063	0,0028
0,3200	0,0018	0,0021	0,0031	0,0029	0,0060	0,0031
0,4436	0,0019	0,0022	0,0027	0,0036	0,0063	0,0033
0,5271	0,0020	0,0023	0,0025	0,0047	0,0071	0,0036
0,6109	0,0021	0,0023	0,0023	0,0058	0,0082	0,0038
0,7142	0,0022	0,0024	0,0022	0,0083	0,0105	0,0041
0,8163	0,0023	0,0025	0,0022	0,0135	0,0157	0,0045
0,9265	0,0025	0,0026	0,0021	0,0352	0,0373	0,0049
0,9730	0,0026	0,0026	0,0021	0,0970	0,0991	0,0050
Sistema XI : ISOPROPANOL(1) - ETILBENCENO(2)						
0,0278	0,0024	0,0021	0,0376	0,0022	0,0398	0,0045
0,0620	0,0024	0,0018	0,0169	0,0024	0,0194	0,0046
0,1051	0,0023	0,0016	0,0097	0,0027	0,0124	0,0045
0,1921	0,0023	0,0014	0,0055	0,0032	0,0087	0,0045
0,2986	0,0021	0,0013	0,0035	0,0035	0,0070	0,0042
0,4098	0,0019	0,0013	0,0027	0,0039	0,0066	0,0040
0,5270	0,0018	0,0013	0,0023	0,0044	0,0068	0,0039
0,6100	0,0016	0,0013	0,0022	0,0048	0,0070	0,0037
0,7456	0,0014	0,0012	0,0020	0,0057	0,0077	0,0034
0,8467	0,0013	0,0012	0,0020	0,0078	0,0097	0,0034
0,9281	0,0012	0,0011	0,0019	0,0132	0,0151	0,0033
0,9841	0,0011	0,0011	0,0019	0,0549	0,0568	0,0033
Sistema XII : 1-BUTANOL(1) - ETILBENCENO(2)						
0,0167	0,0026	0,0025	0,0694	0,0021	0,0715	0,0043
0,0562	0,0025	0,0024	0,0200	0,0022	0,0222	0,0042
0,1043	0,0025	0,0023	0,0110	0,0023	0,0133	0,0041
0,2059	0,0024	0,0022	0,0057	0,0026	0,0083	0,0039
0,2911	0,0024	0,0021	0,0043	0,0028	0,0071	0,0038
0,4301	0,0022	0,0021	0,0032	0,0031	0,0063	0,0036
0,5184	0,0021	0,0020	0,0028	0,0033	0,0061	0,0035
0,6400	0,0020	0,0019	0,0024	0,0038	0,0063	0,0034
0,7434	0,0019	0,0019	0,0023	0,0048	0,0070	0,0034
0,8242	0,0018	0,0018	0,0021	0,0061	0,0082	0,0034
0,9052	0,0017	0,0017	0,0020	0,0100	0,0120	0,0034
0,9859	0,0016	0,0016	0,0019	0,0595	0,0614	0,0033

TABLA VIII A.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema I : BENCENO(1) - ISOCTANO(2) .

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,1310	0,0000	0,1310	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1242	0,0000	0,1186	0,0003	0,0058	-157,50
0,10	0,1172	0,0002	0,1082	0,0012	0,0100	-298,66
0,20	0,1029	0,0012	0,0913	0,0041	0,0146	-517,44
0,30	0,0879	0,0043	0,0775	0,0087	0,0148	-630,18
0,40	0,0721	0,0107	0,0650	0,0155	0,0119	-615,25
0,50	0,0559	0,0223	0,0523	0,0259	0,0072	-458,46
0,60	0,0399	0,0410	0,0391	0,0422	0,0020	-157,13
0,70	0,0250	0,0690	0,0258	0,0672	-0,0026	270,57
0,80	0,0123	0,1090	0,0134	0,1048	-0,0053	757,92
0,90	0,0034	0,1638	0,0039	0,1594	-0,0048	1078,06
0,95	0,0009	0,1977	0,0010	0,1948	-0,0030	926,54
1,00	0,0000	0,2365	0,0000	0,2365	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,0994	0,0000	0,0994	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1019	-0,0001	0,1008	-0,0000	0,0011	-31,10
0,10	0,1023	-0,0002	0,1004	0,0000	0,0021	-62,11
0,20	0,0979	0,0003	0,0951	0,0010	0,0034	-122,43
0,30	0,0878	0,0033	0,0849	0,0045	0,0042	-177,73
0,40	0,0739	0,0102	0,0712	0,0120	0,0043	-224,80
0,50	0,0577	0,0228	0,0556	0,0248	0,0041	-260,37
0,60	0,0410	0,0425	0,0395	0,0446	0,0035	-281,06
0,70	0,0253	0,0709	0,0245	0,0728	0,0027	-282,74
0,80	0,0122	0,1094	0,0119	0,1109	0,0018	-258,78
0,90	0,0033	0,1595	0,0032	0,1603	0,0009	-192,57
0,95	0,0009	0,1893	0,0008	0,1897	0,0004	-126,53
1,00	0,0000	0,2225	0,0000	0,2225	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,1165	0,0000	0,1165	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1154	-0,0001	0,1108	0,0001	0,0048	-130,08
0,10	0,1124	-0,0002	0,1050	0,0006	0,0083	-246,49
0,20	0,1024	0,0004	0,0928	0,0028	0,0120	-426,49
0,30	0,0885	0,0035	0,0800	0,0071	0,0121	-518,19
0,40	0,0725	0,0104	0,0667	0,0143	0,0097	-503,77
0,50	0,0559	0,0227	0,0530	0,0256	0,0059	-371,56
0,60	0,0398	0,0417	0,0392	0,0426	0,0015	-119,34
0,70	0,0251	0,0693	0,0257	0,0677	-0,0023	-237,47
0,80	0,0126	0,1084	0,0135	0,1048	-0,0045	642,97
0,90	0,0037	0,1631	0,0041	0,1594	-0,0041	907,19
0,95	0,0010	0,1986	0,0011	0,1961	-0,0026	778,07
1,00	0,0000	0,2412	0,0000	0,2412	0,0000	0,00

TABLA VIIIA (continuación)

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,1164	0,0000	0,1164	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1153	-0,0001	0,1108	0,0001	0,0048	-130,37
0,10	0,1124	-0,0002	0,1050	0,0006	0,0083	-247,00
0,20	0,1024	0,0004	0,0928	0,0028	0,0120	-427,32
0,30	0,0885	0,0035	0,0800	0,0071	0,0122	-519,16
0,40	0,0725	0,0104	0,0667	0,0143	0,0098	-504,61
0,50	0,0559	0,0227	0,0530	0,0256	0,0059	-371,94
0,60	0,0397	0,0418	0,0391	0,0427	0,0015	-119,00
0,70	0,0250	0,0694	0,0257	0,0678	-0,0023	238,72
0,80	0,0127	0,1084	0,0136	0,1047	-0,0045	645,18
0,90	0,0037	0,1631	0,0041	0,1594	-0,0041	909,99
0,95	0,0010	0,1987	0,0011	0,1963	-0,0026	780,36
1,00	0,0000	0,2418	0,0000	0,2418	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,1154	0,0000	0,1154	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1143	-0,0001	0,1100	0,0001	0,0045	-122,25
0,10	0,1115	-0,0002	0,1045	0,0006	0,0078	-231,66
0,20	0,1018	0,0004	0,0928	0,0027	0,0113	-401,47
0,30	0,0883	0,0034	0,0802	0,0069	0,0115	-490,58
0,40	0,0725	0,0104	0,0670	0,0141	0,0093	-481,32
0,50	0,0560	0,0226	0,0532	0,0254	0,0056	-254,97
0,60	0,0399	0,0417	0,0393	0,0426	0,0015	-119,28
0,70	0,0251	0,0695	0,0257	0,0680	-0,0021	217,05
0,80	0,0126	0,1086	0,0134	0,1053	-0,0042	599,69
0,90	0,0036	0,1631	0,0040	0,1597	-0,0038	844,33
0,95	0,0010	0,1979	0,0011	0,1957	-0,0024	727,88
1,00	0,0000	0,2394	0,0000	0,2394	0,0000	0,00

TABLA IXA .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema II : METANOL(1)- DIOXANO(2) .

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log Y_1$	$\log Y_2$	$\log Y_1$	$\log Y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,3031	0,0000	0,3031	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2919	-0,0002	0,2752	0,0007	0,0177	-156,50
0,10	0,2771	-0,0003	0,2496	0,0028	0,0306	-348,57
0,20	0,2396	0,0019	0,2041	0,0108	0,0444	-802,27
0,30	0,1959	0,0105	0,1644	0,0240	0,0451	-1241,38
0,40	0,1507	0,0286	0,1288	0,0432	0,0365	-1461,96
0,50	0,1077	0,0586	0,0965	0,0697	0,0223	-1223,28
0,60	0,0697	0,1019	0,0672	0,1057	0,0064	-440,53
0,70	0,0391	0,1592	0,0414	0,1539	-0,0076	620,86
0,80	0,0170	0,2305	0,0202	0,2178	-0,0159	1459,03
0,90	0,0041	0,3147	0,0056	0,3016	-0,0146	1555,67
0,95	0,0010	0,3611	0,0015	0,3524	-0,0092	1098,84
1,00	0,0000	0,4101	0,0000	0,4101	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,2843	0,0000	0,2843	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2796	-0,0002	0,2666	0,0005	0,0137	-121,05
0,10	0,2698	-0,0004	0,2484	0,0019	0,0239	-271,41
0,20	0,2387	0,0016	0,2106	0,0087	0,0352	-635,69
0,30	0,1979	0,0105	0,1722	0,0216	0,0367	-1010,64
0,40	0,1533	0,0294	0,1346	0,0419	0,0312	-1248,40
0,50	0,1096	0,0605	0,0990	0,0711	0,0212	-1161,66
0,60	0,0708	0,1047	0,0670	0,1104	0,0095	-660,52
0,70	0,0393	0,1620	0,0397	0,1612	-0,0011	91,96
0,80	0,0169	0,2313	0,0185	0,2249	-0,0081	742,74
0,90	0,0040	0,3105	0,0049	0,3028	-0,0086	917,93
0,95	0,0010	0,3528	0,0012	0,3474	-0,0056	671,14
1,00	0,0000	0,3961	0,0000	0,3961	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,2883	0,0000	0,2883	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2823	-0,0002	0,2679	0,0005	0,0152	-134,51
0,10	0,2714	-0,0005	0,2476	0,0022	0,0264	-300,46
0,20	0,2386	0,0015	0,2078	0,0092	0,0386	-696,56
0,30	0,1970	0,0103	0,1692	0,0221	0,0396	-1090,10
0,40	0,1522	0,0289	0,1326	0,0420	0,0327	-1310,26
0,50	0,1088	0,0596	0,0984	0,0700	0,0210	-1149,63
0,60	0,0704	0,1035	0,0674	0,1080	0,0076	-524,21
0,70	0,0394	0,1609	0,0407	0,1578	-0,0044	357,01
0,80	0,0171	0,2312	0,0195	0,2218	-0,0171	1078,65
0,90	0,0041	0,3131	0,0053	0,3029	-0,0113	1207,43
0,95	0,0010	0,3579	0,0014	0,3510	-0,0072	863,25
1,00	0,0000	0,4048	0,0000	0,4048	0,0000	0,00

TABLA IXA (continuación)

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,2907	0,0000	0,2907	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2842	-0,0002	0,2689	0,0006	0,0161	-142,66
0,10	0,2728	-0,0005	0,2476	0,0023	0,0280	-318,06
0,20	0,2391	0,0015	0,2066	0,0096	0,0406	-733,63
0,30	0,1967	0,0102	0,1677	0,0226	0,0414	-1139,13
0,40	0,1515	0,0288	0,1313	0,0423	0,0337	-1350,14
0,50	0,1082	0,0594	0,0977	0,0698	0,0209	-1146,99
0,60	0,0701	0,1030	0,0675	0,1069	0,0065	-448,81
0,70	0,0394	0,1601	0,0413	0,1558	-0,0062	508,66
0,80	0,0174	0,2306	0,0201	0,2195	-0,0138	1273,14
0,90	0,0043	0,3144	0,0056	0,3028	-0,0129	1376,10
0,95	0,0011	0,3615	0,0015	0,3538	-0,0081	975,36
1,00	0,0000	0,4125	0,0000	0,4125	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,2907	0,0000	0,2907	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2836	-0,0002	0,2694	0,0006	0,0150	-132,79
0,10	0,2719	-0,0004	0,2483	0,0023	0,0262	-297,80
0,20	0,2381	0,0019	0,2075	0,0095	0,0382	-689,19
0,30	0,1959	0,0108	0,1685	0,0225	0,0392	-1561,13
0,40	0,1512	0,0295	0,1318	0,0424	0,0323	-1292,93
0,50	0,1081	0,0600	0,0978	0,0703	0,0206	-1128,45
0,60	0,0701	0,1034	0,0672	0,1078	0,0073	-505,53
0,70	0,0395	0,1602	0,0408	0,1570	-0,0046	374,03
0,80	0,0174	0,2301	0,0197	0,2206	-0,0118	1084,71
0,90	0,0043	0,3127	0,0054	0,3025	-0,0113	1205,43
0,95	0,0011	0,3587	0,0014	0,3519	-0,0072	860,89
1,00	0,0000	0,4080	0,0000	0,4080	0,0000	0,00

TABLA XA .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema III : ETANOL(1) - DIOXANO(2) .

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,2357	0,0000	0,2357	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2314	-0,0002	0,2213	0,0004	0,0107	-168,87
0,10	0,2215	-0,0001	0,2065	0,0016	0,0166	-319,52
0,20	0,1907	0,0034	0,1761	0,0070	0,0183	-509,79
0,30	0,1533	0,0139	0,1450	0,0174	0,0118	-469,71
0,40	0,1160	0,0329	0,1144	0,0340	0,0027	-148,18
0,50	0,0824	0,0608	0,0850	0,0581	-0,0053	399,65
0,60	0,0542	0,0970	0,0581	0,0911	-0,0099	983,55
0,70	0,0318	0,1416	0,0349	0,1345	-0,0101	1345,17
0,80	0,0151	0,1953	0,0165	0,1899	-0,0068	1299,31
0,90	0,0042	0,2609	0,0044	0,2589	-0,0022	818,78
0,95	0,0011	0,2996	0,0011	0,2991	-0,0005	443,08
1,00	0,0000	0,3434	0,0000	0,3434	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,2332	0,0000	0,2332	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2295	-0,0002	0,2202	0,0003	0,0099	-155,96
0,10	0,2201	-0,0001	0,2063	0,0015	0,0153	-294,90
0,20	0,1903	0,0034	0,1768	0,0067	0,0168	-469,58
0,30	0,1535	0,0139	0,1459	0,0171	0,0108	-430,54
0,40	0,1164	0,0329	0,1150	0,0339	0,0024	-130,67
0,50	0,0827	0,0608	0,0852	0,0583	-0,0050	378,37
0,60	0,0543	0,0972	0,0580	0,0917	-0,0092	919,81
0,70	0,0317	0,1420	0,0346	0,1354	-0,0094	1253,92
0,80	0,0149	0,1957	0,0162	0,1906	-0,0064	1209,44
0,90	0,0041	0,2605	0,0043	0,2587	-0,0020	761,47
0,95	0,0011	0,2984	0,0011	0,2979	-0,0005	411,94
1,00	0,0000	0,3409	0,0000	0,3409	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,2418	0,0000	0,2418	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2363	-0,0002	0,2251	0,0004	0,0118	-186,64
0,10	0,2250	-0,0001	0,2084	0,0018	0,0184	-354,42
0,20	0,1920	0,0035	0,1756	0,0076	0,0205	-572,28
0,30	0,1532	0,0142	0,1437	0,0183	0,0137	-543,32
0,40	0,1153	0,0333	0,1130	0,0349	0,0038	-209,79
0,50	0,0818	0,0610	0,0843	0,0585	-0,0050	372,35
0,60	0,0540	0,0967	0,0580	0,0907	-0,0100	1001,28
0,70	0,0321	0,1406	0,0352	0,1332	-0,0105	1399,46
0,80	0,0155	0,1941	0,0170	0,1883	-0,0072	1365,06
0,90	0,0044	0,2610	0,0046	0,2589	-0,0023	865,01
0,95	0,0012	0,3016	0,0012	0,3011	-0,0005	469,04
1,00	0,0000	0,3484	0,0000	0,3484	0,0000	0,00

TABLA XA (continuación)

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,2450	0,0000	0,2450	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2389	-0,0002	0,2272	0,0005	0,0123	-194,58
0,10	0,2270	-0,0000	0,2097	0,0019	0,0192	-370,26
0,20	0,1928	0,0036	0,1756	0,0079	0,0216	-602,05
0,30	0,1533	0,0144	0,1430	0,0188	0,0146	-581,19
0,40	0,1150	0,0337	0,1123	0,0354	0,0045	-246,79
0,50	0,0814	0,0612	0,0837	0,0589	-0,0046	345,85
0,60	0,0539	0,0966	0,0579	0,0906	-0,0099	991,50
0,70	0,0322	0,1400	0,0354	0,1326	-0,0106	1405,69
0,80	0,0158	0,1932	0,0172	0,1874	-0,0073	1379,82
0,90	0,0045	0,2609	0,0048	0,2588	-0,0024	877,47
0,95	0,0012	0,3028	0,0013	0,3023	-0,0005	476,39
1,00	0,0000	0,3522	0,0000	0,3522	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,2462	0,0000	0,2462	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,2392	-0,0001	0,2284	0,0005	0,0113	-178,73
0,10	0,2269	0,0001	0,2108	0,0019	0,0179	-343,93
0,20	0,1927	0,0039	0,1763	0,0080	0,0206	-574,64
0,30	0,1535	0,0147	0,1432	0,0191	0,0148	-587,34
0,40	0,1153	0,0337	0,1118	0,0360	0,0059	-325,99
0,50	0,0816	0,0611	0,0827	0,0599	-0,0023	172,50
0,60	0,0536	0,0964	0,0566	0,0920	-0,0074	737,34
0,70	0,0316	0,1398	0,0341	0,1339	-0,0084	1115,08
0,80	0,0151	0,1923	0,0163	0,1876	-0,0059	1121,95
0,90	0,0042	0,2572	0,0044	0,2554	-0,0020	741,96
0,95	0,0011	0,2960	0,0011	0,2956	-0,0005	437,37
1,00	0,0000	0,3405	0,0000	0,3405	0,0000	0,00

TABLA XIA .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema IV : ISOPROPANOL(1) - DIOXANO(2) .

$x_1$	Z#0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	logy <sub>1</sub>	logy <sub>2</sub>	logy <sub>1</sub>	logy <sub>2</sub>		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,2039	0,0000	0,2039	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1888	0,0003	0,1848	0,0005	0,0042	-88,91
0,10	0,1738	0,0012	0,1670	0,0019	0,0076	-192,49
0,20	0,1443	0,0052	0,1345	0,0077	0,0122	-436,77
0,30	0,1159	0,0129	0,1059	0,0172	0,0143	-705,58
0,40	0,0892	0,0251	0,0805	0,0309	0,0145	-947,48
0,50	0,0648	0,0426	0,0583	0,0491	0,0131	-1097,04
0,60	0,0434	0,0662	0,0391	0,0726	0,0106	-1107,24
0,70	0,0255	0,0969	0,0232	0,1022	0,0076	-979,96
0,80	0,0118	0,1356	0,0109	0,1392	0,0045	-759,26
0,90	0,0031	0,1832	0,0029	0,1849	0,0018	-493,37
0,95	0,0008	0,2107	0,0007	0,2114	0,0008	-341,97
1,00	0,0000	0,2408	0,0000	0,2408	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,1992	0,0000	0,1992	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1858	0,0003	0,1829	0,0004	0,0031	-65,21
0,10	0,1721	0,0011	0,1670	0,0017	0,0057	-145,00
0,20	0,1442	0,0052	0,1364	0,0071	0,0098	-348,99
0,30	0,1165	0,0130	0,1079	0,0167	0,0123	-603,72
0,40	0,0898	0,0254	0,0818	0,0307	0,0134	-878,64
0,50	0,0652	0,0431	0,0585	0,0498	0,0133	-1120,03
0,60	0,0435	0,0669	0,0386	0,0742	0,0122	-1271,72
0,70	0,0254	0,0974	0,0223	0,1045	0,0101	-1305,96
0,80	0,0117	0,1351	0,0102	0,1409	0,0073	-1231,14
0,90	0,0030	0,1805	0,0026	0,1840	0,0039	-1055,78
0,95	0,0008	0,2063	0,0007	0,2082	0,0020	-886,37
1,00	0,0000	0,2342	0,0000	0,2342	0,0000	0,00
VANLAAR						
0,00	0,1997	0,0000	0,1997	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1862	0,0003	0,1830	0,0004	0,0033	-69,43
0,10	0,1723	0,0011	0,1669	0,0017	0,0060	-153,36
0,20	0,1442	0,0052	0,1360	0,0072	0,0102	-363,79
0,30	0,1163	0,0129	0,1075	0,0167	0,0126	-619,23
0,40	0,0897	0,0253	0,0816	0,0307	0,0135	-885,20
0,50	0,0652	0,0430	0,0586	0,0496	0,0132	-1106,11
0,60	0,0435	0,0668	0,0388	0,0738	0,0118	-1228,04
0,70	0,0254	0,0973	0,0226	0,1040	0,0095	-1229,46
0,80	0,0117	0,1353	0,0104	0,1406	0,0067	-1125,84
0,90	0,0030	0,1813	0,0027	0,1844	0,0034	-933,73
0,95	0,0008	0,2075	0,0007	0,2091	0,0017	-769,33
1,00	0,0000	0,2359	0,0000	0,2359	0,0000	0,00

TABLA XIA (continuación)

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,2003	0,0000	0,2003	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1866	0,0003	0,1833	0,0004	0,0035	-73,40
0,10	0,1726	0,0011	0,1668	0,0018	0,0064	-161,26
0,20	0,1442	0,0052	0,1358	0,0073	0,0106	-378,16
0,30	0,1163	0,0129	0,1072	0,0168	0,0129	-635,23
0,40	0,0896	0,0253	0,0814	0,0307	0,0137	-894,44
0,50	0,0651	0,0429	0,0585	0,0495	0,0131	-1098,25
0,60	0,0435	0,0667	0,0389	0,0736	0,0115	-1194,64
0,70	0,0255	0,0972	0,0227	0,1036	0,0091	-1167,35
0,80	0,0118	0,1354	0,0105	0,1403	0,0062	-1038,19
0,90	0,0031	0,1819	0,0028	0,1846	0,0031	-830,61
0,95	0,0008	0,2085	0,0007	0,2099	0,0015	-669,97
1,00	0,0000	0,2376	0,0000	0,2376	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,1998	0,0000	0,1998	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1862	0,0003	0,1831	0,0004	0,0033	-69,87
0,10	0,1723	0,0011	0,1669	0,0017	0,0061	-154,59
0,20	0,1442	0,0052	0,1360	0,0072	0,0102	-364,57
0,30	0,1163	0,0129	0,1075	0,0167	0,0126	-619,56
0,40	0,0897	0,0253	0,0816	0,0307	0,0135	-883,35
0,50	0,0652	0,0430	0,0586	0,0496	0,0132	-1108,00
0,60	0,0435	0,0668	0,0388	0,0738	0,0118	-1230,34
0,70	0,0254	0,0973	0,0226	0,1040	0,0095	-1223,95
0,80	0,0117	0,1353	0,0104	0,1406	0,0067	-1127,06
0,90	0,0030	0,1813	0,0027	0,1844	0,0034	-923,33
0,95	0,0008	0,2076	0,0007	0,2092	0,0017	-755,45
1,00	0,0000	0,2361	0,0000	0,2361	0,0000	0,00

TABLA XIIA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema V : n-HEPTANO(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,1291	0,0000	0,1291	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1113	0,0002	0,1042	0,0006	0,0074	-128,28
0,10	0,0959	0,0009	0,0847	0,0022	0,0125	-242,48
0,20	0,0714	0,0034	0,0582	0,0067	0,0165	-395,60
0,30	0,0532	0,0073	0,0433	0,0116	0,0142	-405,42
0,40	0,0394	0,0130	0,0348	0,0161	0,0077	-253,35
0,50	0,0286	0,0213	0,0290	0,0208	-0,0009	31,68
0,60	0,0197	0,0333	0,0234	0,0277	-0,0094	378,42
0,70	0,0122	0,0510	0,0169	0,0401	-0,0157	689,57
0,80	0,0061	0,0765	0,0096	0,0624	-0,0176	849,67
0,90	0,0017	0,1123	0,0030	0,1005	-0,0131	707,38
0,95	0,0005	0,1352	0,0008	0,1278	-0,0078	449,64
1,00	0,0000	0,1618	0,0000	0,1618	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,1067	0,0000	0,1067	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,0978	0,0002	0,0968	0,0003	0,0011	-18,43
0,10	0,0891	0,0008	0,0873	0,0010	0,0020	-38,04
0,20	0,0723	0,0035	0,0697	0,0041	0,0033	-78,04
0,30	0,0567	0,0082	0,0539	0,0094	0,0040	-113,61
0,40	0,0425	0,0152	0,0400	0,0169	0,0042	-138,44
0,50	0,0301	0,0247	0,0281	0,0267	0,0040	-148,60
0,60	0,0196	0,0367	0,0181	0,0388	0,0035	-143,00
0,70	0,0111	0,0514	0,0103	0,0534	0,0028	-123,27
0,80	0,0050	0,0689	0,0046	0,0704	0,0019	-92,00
0,90	0,0013	0,0892	0,0012	0,0900	0,0009	-51,04
0,95	0,0003	0,1004	0,0003	0,1008	0,0005	-27,00
1,00	0,0000	0,1122	0,0000	0,1122	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,1064	0,0000	0,1064	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,0976	0,0002	0,0966	0,0003	0,0011	-18,18
0,10	0,0889	0,0008	0,0872	0,0010	0,0019	-37,45
0,20	0,0722	0,0035	0,0697	0,0041	0,0032	-76,37
0,30	0,0567	0,0082	0,0540	0,0093	0,0039	-110,44
0,40	0,0426	0,0152	0,0401	0,0168	0,0041	-133,59
0,50	0,0301	0,0246	0,0282	0,0266	0,0039	-142,08
0,60	0,0196	0,0367	0,0183	0,0387	0,0033	-135,31
0,70	0,0112	0,0515	0,0104	0,0534	0,0026	-115,12
0,80	0,0050	0,0691	0,0047	0,0705	0,0018	-84,48
0,90	0,0013	0,0896	0,0012	0,0904	0,0009	-45,90
0,95	0,0003	0,1009	0,0003	0,1013	0,0004	-23,95
1,00	0,0000	0,1129	0,0000	0,1129	0,0000	0,00

TABLA XIIA (continuación)

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	log $\gamma_1$	log $\gamma_2$	log $\gamma_1$	log $\gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,1065	0,0000	0,1065	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,0976	0,0002	0,0966	0,0003	0,0011	-18,48
0,10	0,0889	0,0008	0,0872	0,0010	0,0020	-37,95
0,20	0,0723	0,0035	0,0697	0,0041	0,0032	-77,16
0,30	0,0567	0,0082	0,0540	0,0094	0,0039	-111,02
0,40	0,0426	0,0152	0,0401	0,0168	0,0041	-133,55
0,50	0,0301	0,0246	0,0282	0,0266	0,0038	-141,08
0,60	0,0196	0,0367	0,0183	0,0387	0,0033	-133,26
0,70	0,0112	0,0515	0,0104	0,0533	0,0025	-112,19
0,80	0,0050	0,0692	0,0047	0,0705	0,0017	-81,26
0,90	0,0013	0,0897	0,0012	0,0904	0,0008	-43,35
0,95	0,0003	0,1011	0,0003	0,1015	0,0004	-22,36
1,00	0,0000	0,1132	0,0000	0,1132	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,1066	0,0000	0,1066	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,0976	0,0002	0,0967	0,0002	0,0010	-17,23
0,10	0,0889	0,0008	0,0872	0,0010	0,0019	-36,84
0,20	0,0721	0,0035	0,0696	0,0041	0,0032	-76,55
0,30	0,0566	0,0082	0,0539	0,0094	0,0039	-111,14
0,40	0,0426	0,0151	0,0400	0,0168	0,0042	-137,90
0,50	0,0302	0,0245	0,0281	0,0266	0,0041	-150,76
0,60	0,0197	0,0365	0,0182	0,0387	0,0037	-149,40
0,70	0,0113	0,0512	0,0104	0,0533	0,0030	-131,97
0,80	0,0051	0,0687	0,0047	0,0704	0,0021	-101,17
0,90	0,0013	0,0893	0,0012	0,0903	0,0011	-58,28
0,95	0,0003	0,1007	0,0003	0,1012	0,0005	-28,93
1,00	0,0000	0,1129	0,0000	0,1129	0,0000	0,00

TABLA XIII A .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema VI : ISOCTANO(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log Y_1$	$\log Y_2$	$\log Y_1$	$\log Y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,1362	0,0000	0,1362	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1207	0,0004	0,1221	0,0004	-0,0014	26,58
0,10	0,1062	0,0017	0,1086	0,0015	-0,0027	52,54
0,20	0,0800	0,0068	0,0838	0,0058	-0,0047	105,46
0,30	0,0578	0,0149	0,0621	0,0131	-0,0061	162,39
0,40	0,0396	0,0257	0,0437	0,0229	-0,0070	223,88
0,50	0,0252	0,0387	0,0288	0,0351	-0,0072	285,16
0,60	0,0145	0,0533	0,0173	0,0492	-0,0068	330,39
0,70	0,0072	0,0687	0,0090	0,0646	-0,0059	328,51
0,80	0,0027	0,0841	0,0036	0,0805	-0,0045	252,76
0,90	0,0005	0,0985	0,0008	0,0963	-0,0025	124,27
0,95	0,0001	0,1050	0,0002	0,1038	-0,0013	58,60
1,00	0,0000	0,1108	0,0000	0,1108	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,1380	0,0000	0,1380	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1218	0,0004	0,1226	0,0004	-0,0008	15,84
0,10	0,1066	0,0017	0,1082	0,0016	-0,0017	34,11
0,20	0,0798	0,0068	0,0826	0,0061	-0,0036	79,63
0,30	0,0574	0,0148	0,0611	0,0132	-0,0053	140,20
0,40	0,0392	0,0255	0,0433	0,0228	-0,0068	217,95
0,50	0,0250	0,0384	0,0289	0,0345	-0,0078	309,49
0,60	0,0145	0,0530	0,0178	0,0481	-0,0082	396,14
0,70	0,0073	0,0687	0,0096	0,0633	-0,0078	431,88
0,80	0,0028	0,0849	0,0041	0,0798	-0,0064	362,07
0,90	0,0006	0,1009	0,0010	0,0974	-0,0039	192,91
0,95	0,0001	0,1085	0,0002	0,1065	-0,0021	94,55
1,00	0,0000	0,1158	0,0000	0,1158	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,1383	0,0000	0,1383	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1219	0,0004	0,1226	0,0004	-0,0007	13,84
0,10	0,1067	0,0017	0,1081	0,0016	-0,0016	30,72
0,20	0,0797	0,0068	0,0824	0,0061	-0,0034	75,32
0,30	0,0573	0,0148	0,0610	0,0132	-0,0052	137,40
0,40	0,0392	0,0254	0,0433	0,0227	-0,0068	219,37
0,50	0,0251	0,0383	0,0291	0,0343	-0,0080	318,22
0,60	0,0146	0,0530	0,0180	0,0478	-0,0086	414,41
0,70	0,0073	0,0688	0,0098	0,0630	-0,0083	458,30
0,80	0,0028	0,0853	0,0042	0,0797	-0,0069	388,87
0,90	0,0006	0,1016	0,0010	0,0978	-0,0042	209,29
0,95	0,0001	0,1095	0,0003	0,1073	-0,0023	103,04
1,00	0,0000	0,1171	0,0000	0,1171	0,0000	0,00

TABLA XIII A (continuación)

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,1384	0,0000	0,1384	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1219	0,0004	0,1226	0,0004	-0,0007	13,17
0,10	0,1067	0,0017	0,1080	0,0016	-0,0015	29,55
0,20	0,0797	0,0068	0,0824	0,0061	-0,0033	73,74
0,30	0,0573	0,0148	0,0609	0,0132	-0,0051	136,10
0,40	0,0392	0,0254	0,0433	0,0227	-0,0068	219,20
0,50	0,0251	0,0383	0,0291	0,0343	-0,0081	320,15
0,60	0,0146	0,0530	0,0181	0,0478	-0,0087	419,13
0,70	0,0073	0,0689	0,0099	0,0630	-0,0084	465,48
0,80	0,0028	0,0853	0,0043	0,0797	-0,0070	396,35
0,90	0,0006	0,1018	0,0010	0,0979	-0,0043	213,97
0,95	0,0001	0,1097	0,0003	0,1075	-0,0024	105,46
1,00	0,0000	0,1174	0,0000	0,1174	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,1384	0,0000	0,1384	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1220	0,0004	0,1226	0,0004	-0,0007	13,13
0,10	0,1067	0,0017	0,1080	0,0016	-0,0015	29,45
0,20	0,0797	0,0068	0,0824	0,0061	-0,0033	73,72
0,30	0,0573	0,0148	0,0609	0,0132	-0,0051	134,76
0,40	0,0392	0,0254	0,0432	0,0227	-0,0068	218,52
0,50	0,0251	0,0383	0,0291	0,0343	-0,0080	317,02
0,60	0,0146	0,0530	0,0180	0,0478	-0,0086	414,78
0,70	0,0073	0,0688	0,0098	0,0630	-0,0083	458,60
0,80	0,0028	0,0853	0,0042	0,0797	-0,0070	394,11
0,90	0,0006	0,1017	0,0010	0,0978	-0,0043	213,46
0,95	0,0001	0,1096	0,0002	0,1074	-0,0023	102,48
1,00	0,0000	0,1172	0,0000	0,1172	0,0000	0,00

TABLA XIVA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema VII : ISOPROPANOL(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,5886	0,0000	0,5886	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5305	0,0014	0,5262	0,0016	0,0045	-20,94
0,10	0,4764	0,0054	0,4688	0,0062	0,0085	-59,40
0,20	0,3788	0,0212	0,3672	0,0241	0,0146	-229,94
0,30	0,2940	0,0472	0,2809	0,0528	0,0186	-679,54
0,40	0,2203	0,0838	0,2080	0,0921	0,0206	-1713,88
0,50	0,1571	0,1318	0,1467	0,1422	0,0208	-2458,80
0,60	0,1038	0,1925	0,0961	0,2041	0,0193	-1774,03
0,70	0,0606	0,2678	0,0557	0,2792	0,0163	-1147,37
0,80	0,0281	0,3599	0,0257	0,3695	0,0120	-864,80
0,90	0,0074	0,4717	0,0067	0,4775	0,0065	-1116,27
0,95	0,0019	0,5360	0,0017	0,5392	0,0034	1429,69
1,00	0,0000	0,6065	0,0000	0,6065	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,5774	0,0000	0,5774	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5236	0,0013	0,5222	0,0014	0,0014	-6,69
0,10	0,4727	0,0053	0,4697	0,0057	0,0033	-23,24
0,20	0,3791	0,0212	0,3728	0,0228	0,0079	-124,23
0,30	0,2958	0,0476	0,2867	0,0515	0,0130	-474,93
0,40	0,2223	0,0848	0,2116	0,0920	0,0179	-1486,74
0,50	0,1584	0,1335	0,1476	0,1443	0,0218	-2574,29
0,60	0,1044	0,1944	0,0948	0,2088	0,0239	-2197,22
0,70	0,0607	0,2689	0,0536	0,2854	0,0236	-1656,16
0,80	0,0279	0,3585	0,0239	0,3744	0,0200	-1438,17
0,90	0,0072	0,4649	0,0060	0,4760	0,0124	-2119,89
0,95	0,0018	0,5250	0,0015	0,5315	0,0068	2893,44
1,00	0,0000	0,5902	0,0000	0,5902	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,5773	0,0000	0,5773	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5236	0,0013	0,5222	0,0014	0,0015	-6,73
0,10	0,4727	0,0053	0,4697	0,0057	0,0033	-23,28
0,20	0,3791	0,0212	0,3728	0,0228	0,0079	-124,40
0,30	0,2958	0,0476	0,2867	0,0515	0,0130	-474,89
0,40	0,2223	0,0848	0,2116	0,0919	0,0179	-1485,24
0,50	0,1584	0,1334	0,1476	0,1443	0,0217	-2570,16
0,60	0,1044	0,1944	0,0949	0,2087	0,0239	-2192,62
0,70	0,0607	0,2689	0,0536	0,2854	0,0235	-1652,10
0,80	0,0279	0,3585	0,0239	0,3744	0,0199	-1434,24
0,90	0,0072	0,4650	0,0060	0,4760	0,0123	-2113,62
0,95	0,0018	0,5252	0,0015	0,5316	0,0068	2884,58
1,00	0,0000	0,5904	0,0000	0,5904	0,0000	0,00

TABLA XIVA (continuación)

$x_1$	Z#0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
WILSON						
0,00	0,5926	0,0000	0,5926	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5326	0,0014	0,5270	0,0017	0,0059	-27,21
0,10	0,4772	0,0054	0,4676	0,0065	0,0107	-75,20
0,20	0,3785	0,0211	0,3646	0,0246	0,0175	-274,84
0,30	0,2933	0,0469	0,2787	0,0531	0,0208	-761,51
0,40	0,2196	0,0833	0,2067	0,0919	0,0215	-1784,61
0,50	0,1565	0,1312	0,1466	0,1411	0,0199	-2352,38
0,60	0,1035	0,1919	0,0968	0,2019	0,0167	-1537,20
0,70	0,0607	0,2674	0,0569	0,2762	0,0126	-883,44
0,80	0,0284	0,3604	0,0268	0,3669	0,0080	-576,42
0,90	0,0076	0,4753	0,0072	0,4785	0,0036	-619,89
0,95	0,0020	0,5428	0,0019	0,5444	0,0017	709,93
1,00	0,0000	0,6185	0,0000	0,6185	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,5801	0,0000	0,5801	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5254	0,0013	0,5231	0,0015	0,0023	-10,63
0,10	0,4737	0,0053	0,4694	0,0058	0,0043	-33,69
0,20	0,3791	0,0212	0,3712	0,0231	0,0098	-154,18
0,30	0,2953	0,0475	0,2850	0,0518	0,0146	-533,07
0,40	0,2217	0,0845	0,2105	0,0920	0,0186	-1545,66
0,50	0,1580	0,1330	0,1473	0,1437	0,0214	-2529,64
0,60	0,1042	0,1939	0,0953	0,2074	0,0224	-2056,84
0,70	0,0607	0,2686	0,0543	0,2835	0,0213	-1494,96
0,80	0,0280	0,3588	0,0245	0,3729	0,0175	-1259,09
0,90	0,0073	0,4670	0,0062	0,4765	0,0106	-1816,21
0,95	0,0019	0,5287	0,0016	0,5342	0,0058	2459,08
1,00	0,0000	0,5960	0,0000	0,5960	0,0000	0,00

TABLA XVA .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema VIII : 1-BUTANOL(1) - p-XILENO(2) .

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,4148	0,0000	0,4148	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3881	0,0004	0,3774	0,0010	0,0112	-159,59
0,10	0,3565	0,0022	0,3418	0,0038	0,0163	-304,89
0,20	0,2870	0,0127	0,2757	0,0155	0,0142	-462,48
0,30	0,2187	0,0343	0,2160	0,0354	0,0039	-226,31
0,40	0,1587	0,0668	0,1629	0,0641	-0,0069	723,93
0,50	0,1097	0,1088	0,1164	0,1022	-0,0133	2339,92
0,60	0,0715	0,1585	0,0768	0,1506	-0,0131	3512,45
0,70	0,0425	0,2154	0,0446	0,2105	-0,0070	3323,43
0,80	0,0209	0,2815	0,0205	0,2829	0,0017	2287,25
0,90	0,0060	0,3631	0,0053	0,3694	0,0070	1088,26
0,95	0,0016	0,4130	0,0014	0,4184	0,0057	523,63
1,00	0,0000	0,4715	0,0000	0,4715	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,4092	0,0000	0,4092	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3842	0,0004	0,3744	0,0009	0,0104	-147,22
0,10	0,3540	0,0021	0,3406	0,0036	0,0150	-280,02
0,20	0,2865	0,0125	0,2763	0,0150	0,0128	-416,87
0,30	0,2192	0,0339	0,2170	0,0348	0,0030	-177,19
0,40	0,1593	0,0665	0,1635	0,0637	-0,0071	739,44
0,50	0,1099	0,1088	0,1164	0,1023	-0,0129	2277,18
0,60	0,0712	0,1589	0,0763	0,1514	-0,0126	3376,14
0,70	0,0419	0,2162	0,0439	0,2115	-0,0067	3176,34
0,80	0,0203	0,2822	0,0200	0,2835	0,0016	2178,87
0,90	0,0058	0,3619	0,0051	0,3679	0,0066	1034,51
0,95	0,0016	0,4099	0,0013	0,4150	0,0054	497,38
1,00	0,0000	0,4655	0,0000	0,4555	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,4100	0,0000	0,4100	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3850	0,0004	0,3747	0,0009	0,0108	-153,41
0,10	0,3546	0,0021	0,3406	0,0037	0,0156	-291,81
0,20	0,2866	0,0124	0,2760	0,0151	0,0133	-434,30
0,30	0,2190	0,0339	0,2168	0,0349	0,0031	-184,09
0,40	0,1591	0,0666	0,1635	0,0636	-0,0074	771,96
0,50	0,1098	0,1088	0,1166	0,1021	-0,0135	2375,49
0,60	0,0713	0,1588	0,0766	0,1509	-0,0132	3521,15
0,70	0,0422	0,2160	0,0443	0,2111	-0,0070	3332,44
0,80	0,0206	0,2820	0,0202	0,2834	0,0017	2272,12
0,90	0,0059	0,3625	0,0052	0,3688	0,0069	1078,77
0,95	0,0016	0,4113	0,0013	0,4167	0,0056	518,61
1,00	0,0000	0,4683	0,0000	0,4683	0,0000	0,00

TABLA XVA (continuación)

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,4222	0,0000	0,4222	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3932	0,0004	0,3821	0,0010	0,0116	-165,07
0,10	0,3597	0,0024	0,3445	0,0041	0,0170	-317,39
0,20	0,2878	0,0132	0,2757	0,0162	0,0151	-494,58
0,30	0,2184	0,0350	0,2150	0,0365	0,0049	-286,50
0,40	0,1583	0,0675	0,1619	0,0651	-0,0060	629,84
0,50	0,1096	0,1090	0,1159	0,1027	-0,0126	2223,13
0,60	0,0719	0,1580	0,0770	0,1503	-0,0127	3407,24
0,70	0,0433	0,2141	0,0453	0,2093	-0,0069	3254,00
0,80	0,0216	0,2804	0,0212	0,2817	0,0017	2251,31
0,90	0,0063	0,3644	0,0057	0,3706	0,0069	1074,80
0,95	0,0017	0,4171	0,0015	0,4224	0,0056	517,82
1,00	0,0000	0,4801	0,0000	0,4801	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,4128	0,0000	0,4128	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3863	0,0004	0,3766	0,0009	0,0103	-146,31
0,10	0,3551	0,0023	0,3417	0,0038	0,0150	-280,05
0,20	0,2866	0,0127	0,2761	0,0154	0,0131	-427,74
0,30	0,2189	0,0342	0,2163	0,0353	0,0037	-216,22
0,40	0,1591	0,0666	0,1628	0,0642	-0,0061	639,23
0,50	0,1099	0,1086	0,1159	0,1026	-0,0119	2095,11
0,60	0,0713	0,1584	0,0761	0,1513	-0,0118	3152,99
0,70	0,0420	0,2155	0,0439	0,2111	-0,0063	2974,60
0,80	0,0204	0,2816	0,0201	0,2828	0,0015	2010,48
0,90	0,0058	0,3618	0,0052	0,3675	0,0063	930,31
0,95	0,0016	0,4102	0,0013	0,4150	0,0051	469,34
1,00	0,0000	0,4563	0,0000	0,4563	0,0000	0,00

TABLA XVII.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema IX : n-HEPTANO(1) - ETILBENCENO(2) .

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,1200	0,0000	0,1200	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1098	0,0001	0,1026	0,0004	0,0075	-131,67
0,10	0,0998	0,0003	0,0879	0,0016	0,0133	-261,29
0,20	0,0811	0,0016	0,0651	0,0056	0,0201	-490,48
0,30	0,0639	0,0045	0,0488	0,0110	0,0217	-640,46
0,40	0,0484	0,0096	0,0368	0,0174	0,0194	-674,90
0,50	0,0347	0,0178	0,0273	0,0251	0,0147	-583,07
0,60	0,0229	0,0296	0,0194	0,0348	0,0088	-388,28
0,70	0,0133	0,0458	0,0124	0,0479	0,0030	-146,47
0,80	0,0061	0,0672	0,0064	0,0662	-0,0012	64,00
0,90	0,0016	0,0946	0,0019	0,0922	-0,0027	150,06
0,95	0,0004	0,1108	0,0005	0,1090	-0,0019	112,82
1,00	0,0000	0,1289	0,0000	0,1289	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,1102	0,0000	0,1102	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1036	0,0000	0,0991	0,0003	0,0050	-87,24
0,10	0,0967	0,0002	0,0885	0,0011	0,0091	-178,90
0,20	0,0813	0,0015	0,0694	0,0045	0,0149	-363,49
0,30	0,0651	0,0047	0,0527	0,0101	0,0178	-526,26
0,40	0,0494	0,0104	0,0384	0,0178	0,0184	-638,79
0,50	0,0350	0,0190	0,0264	0,0276	0,0171	-679,42
0,60	0,0226	0,0307	0,0168	0,0394	0,0145	-640,25
0,70	0,0126	0,0454	0,0094	0,0531	0,0110	-529,31
0,80	0,0055	0,0631	0,0041	0,0688	0,0071	-367,30
0,90	0,0013	0,0834	0,0010	0,0864	0,0032	-181,29
0,95	0,0003	0,0944	0,0003	0,0958	0,0015	-88,20
1,00	0,0000	0,1057	0,0000	0,1057	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,1104	0,0000	0,1104	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1039	0,0000	0,0991	0,0003	0,0050	-87,53
0,10	0,0968	0,0002	0,0886	0,0011	0,0091	-179,57
0,20	0,0813	0,0015	0,0694	0,0045	0,0149	-364,79
0,30	0,0651	0,0047	0,0526	0,0101	0,0179	-528,14
0,40	0,0494	0,0104	0,0383	0,0178	0,0185	-641,09
0,50	0,0350	0,0190	0,0264	0,0276	0,0172	-681,84
0,60	0,0226	0,0306	0,0167	0,0394	0,0146	-642,47
0,70	0,0126	0,0454	0,0093	0,0531	0,0110	-531,15
0,80	0,0055	0,0631	0,0041	0,0687	0,0071	-368,55
0,90	0,0013	0,0833	0,0010	0,0862	0,0033	-181,87
0,95	0,0003	0,0942	0,0003	0,0957	0,0015	-88,49
1,00	0,0000	0,1056	0,0000	0,1056	0,0000	0,00

TABLA XVIA (continuación)

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,1104	0,0000	0,1104	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1040	0,0000	0,0992	0,0003	0,0050	-88,20
0,10	0,0968	0,0002	0,0886	0,0011	0,0092	-180,12
0,20	0,0813	0,0016	0,0693	0,0045	0,0149	-365,62
0,30	0,0651	0,0047	0,0526	0,0101	0,0179	-528,81
0,40	0,0494	0,0104	0,0383	0,0178	0,0185	-641,13
0,50	0,0350	0,0190	0,0264	0,0276	0,0172	-680,88
0,60	0,0226	0,0306	0,0168	0,0393	0,0145	-640,38
0,70	0,0126	0,0454	0,0094	0,0531	0,0110	-528,10
0,80	0,0055	0,0631	0,0041	0,0687	0,0070	-365,25
0,90	0,0013	0,0834	0,0010	0,0863	0,0032	-179,36
0,95	0,0003	0,0944	0,0003	0,0958	0,0015	-86,99
1,00	0,0000	0,1057	0,0000	0,1057	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,1104	0,0000	0,1104	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1039	0,0000	0,0992	0,0003	0,0050	-87,31
0,10	0,0968	0,0002	0,0886	0,0011	0,0091	-178,94
0,20	0,0813	0,0015	0,0694	0,0045	0,0149	-364,07
0,30	0,0651	0,0047	0,0526	0,0101	0,0179	-528,60
0,40	0,0494	0,0104	0,0383	0,0178	0,0185	-641,63
0,50	0,0350	0,0190	0,0264	0,0276	0,0172	-681,28
0,60	0,0226	0,0306	0,0167	0,0394	0,0146	-643,98
0,70	0,0127	0,0454	0,0093	0,0531	0,0110	-529,61
0,80	0,0055	0,0631	0,0041	0,0688	0,0071	-368,53
0,90	0,0013	0,0833	0,0010	0,0863	0,0033	-184,05
0,95	0,0003	0,0943	0,0003	0,0957	0,0015	-86,92
1,00	0,0000	0,1056	0,0000	0,1056	0,0000	0,00

TABLA XVIIIA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema X : ISOCTANO(1) - ETILBENCENO(2) .

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,1472	0,0000	0,1472	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1333	0,0001	0,1256	0,0005	0,0081	-142,75
0,10	0,1196	0,0007	0,1074	0,0020	0,0136	-273,33
0,20	0,0936	0,0033	0,0793	0,0069	0,0179	-456,83
0,30	0,0700	0,0089	0,0592	0,0135	0,0154	-477,61
0,40	0,0496	0,0180	0,0445	0,0214	0,0084	-302,92
0,50	0,0327	0,0312	0,0331	0,0307	-0,0009	35,78
0,60	0,0195	0,0486	0,0235	0,0425	-0,0101	448,43
0,70	0,0100	0,0702	0,0150	0,0583	-0,0169	813,18
0,80	0,0039	0,0957	0,0077	0,0805	-0,0191	994,67
0,90	0,0008	0,1248	0,0023	0,1120	-0,0142	823,96
0,95	0,0002	0,1404	0,0006	0,1324	-0,0084	523,67
1,00	0,0000	0,1566	0,0000	0,1566	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,1354	0,0000	0,1354	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1263	0,0001	0,1214	0,0004	0,0051	-90,54
0,10	0,1161	0,0006	0,1082	0,0014	0,0087	-176,15
0,20	0,0940	0,0032	0,0844	0,0056	0,0121	-308,36
0,30	0,0717	0,0091	0,0637	0,0125	0,0114	-352,33
0,40	0,0509	0,0188	0,0462	0,0220	0,0079	-284,28
0,50	0,0330	0,0324	0,0316	0,0339	0,0029	-116,08
0,60	0,0190	0,0495	0,0199	0,0481	-0,0024	106,09
0,70	0,0091	0,0692	0,0111	0,0646	-0,0066	316,30
0,80	0,0032	0,0900	0,0048	0,0832	-0,0084	440,45
0,90	0,0005	0,1099	0,0012	0,1039	-0,0067	387,53
0,95	0,0001	0,1187	0,0003	0,1149	-0,0040	251,13
1,00	0,0000	0,1264	0,0000	0,1264	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,1358	0,0000	0,1358	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1265	0,0001	0,1216	0,0004	0,0052	-91,21
0,10	0,1162	0,0006	0,1083	0,0014	0,0088	-177,48
0,20	0,0941	0,0032	0,0843	0,0057	0,0122	-311,16
0,30	0,0717	0,0091	0,0636	0,0126	0,0115	-356,30
0,40	0,0508	0,0188	0,0460	0,0220	0,0080	-289,01
0,50	0,0330	0,0324	0,0315	0,0339	0,0030	-120,93
0,60	0,0190	0,0495	0,0199	0,0481	-0,0023	101,74
0,70	0,0091	0,0691	0,0110	0,0645	-0,0065	312,91
0,80	0,0031	0,0898	0,0048	0,0831	-0,0084	438,19
0,90	0,0005	0,1097	0,0012	0,1037	-0,0067	386,48
0,95	0,0001	0,1185	0,0003	0,1147	-0,0040	250,63
1,00	0,0000	0,1262	0,0000	0,1262	0,0000	0,00

TABLA XVIII (continuación)

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,1359	0,0000	0,1359	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1266	0,0001	0,1217	0,0004	0,0052	-91,71
0,10	0,1163	0,0006	0,1083	0,0014	0,0089	-178,44
0,20	0,0941	0,0032	0,0843	0,0057	0,0123	-312,54
0,30	0,0717	0,0091	0,0636	0,0126	0,0116	-357,31
0,40	0,0509	0,0188	0,0460	0,0220	0,0080	-288,67
0,50	0,0330	0,0324	0,0315	0,0339	0,0029	-118,63
0,60	0,0190	0,0495	0,0199	0,0480	0,0024	106,17
0,70	0,0091	0,0691	0,0111	0,0645	-0,0066	319,02
0,80	0,0032	0,0899	0,0049	0,0831	-0,0085	444,84
0,90	0,0005	0,1099	0,0012	0,1038	-0,0067	391,62
0,95	0,0001	0,1188	0,0003	0,1149	-0,0041	253,85
1,00	0,0000	0,1266	0,0000	0,1266	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,1358	0,0000	0,1358	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,1265	0,0001	0,1216	0,0004	0,0052	-91,86
0,10	0,1162	0,0006	0,1082	0,0014	0,0089	-179,25
0,20	0,0941	0,0032	0,0842	0,0057	0,0123	-312,96
0,30	0,0717	0,0091	0,0636	0,0125	0,0116	-358,22
0,40	0,0509	0,0188	0,0461	0,0219	0,0080	-288,04
0,50	0,0330	0,0324	0,0316	0,0338	0,0028	-113,39
0,60	0,0190	0,0495	0,0200	0,0480	-0,0025	110,92
0,70	0,0091	0,0692	0,0111	0,0644	-0,0068	326,26
0,80	0,0032	0,0901	0,0049	0,0831	-0,0087	453,27
0,90	0,0005	0,1102	0,0012	0,1040	-0,0069	400,13
0,95	0,0001	0,1192	0,0003	0,1152	-0,0041	255,21
1,00	0,0000	0,1270	0,0000	0,1270	0,0000	0,00

TABLA XVIII A.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema XI : ISOPROPANOL(1) - ETILBENCENO(2) .

$x_1$	$Z \neq 0$		$Z = 0$		$-Z$	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,5794	0,0000	0,5794	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5277	0,0010	0,5146	0,0016	0,0138	-68,89
0,10	0,4776	0,0040	0,4559	0,0064	0,0242	-179,28
0,20	0,3831	0,0170	0,3546	0,0242	0,0357	-570,95
0,30	0,2971	0,0408	0,2710	0,0520	0,0374	-1314,02
0,40	0,2206	0,0766	0,2015	0,0893	0,0318	-2405,97
0,50	0,1545	0,1258	0,1436	0,1367	0,0218	-2469,42
0,60	0,0995	0,1896	0,0955	0,1956	0,0100	-989,74
0,70	0,0562	0,2688	0,0564	0,2683	-0,0008	60,15
0,80	0,0250	0,3644	0,0266	0,3581	-0,0078	621,06
0,90	0,0063	0,4769	0,0071	0,4693	-0,0085	1351,48
0,95	0,0016	0,5397	0,0018	0,5344	-0,0056	-17176,50
1,00	0,0000	0,6070	0,0000	0,6070	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,5589	0,0000	0,5589	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5146	0,0009	0,5067	0,0013	0,0083	-41,38
0,10	0,4702	0,0039	0,4569	0,0054	0,0149	-110,23
0,20	0,3829	0,0171	0,3643	0,0217	0,0233	-372,10
0,30	0,2999	0,0414	0,2815	0,0494	0,0264	-929,63
0,40	0,2239	0,0784	0,2086	0,0886	0,0255	-1927,90
0,50	0,1570	0,1289	0,1462	0,1397	0,0216	-2451,95
0,60	0,1008	0,1934	0,944	0,2031	0,0160	-1584,81
0,70	0,0565	0,2720	0,0536	0,2789	0,0099	-778,19
0,80	0,0249	0,3641	0,0240	0,3676	0,0044	-348,19
0,90	0,0061	0,4688	0,0061	0,4694	0,0007	-111,90
0,95	0,0015	0,5255	0,0015	0,5254	-0,0001	-296,24
1,00	0,0000	0,5847	0,0000	0,5847	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,5587	0,0000	0,5587	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5144	0,0009	0,5065	0,0013	0,0083	-41,55
0,10	0,4701	0,0039	0,4567	0,0054	0,0149	-110,60
0,20	0,3828	0,0171	0,3642	0,0217	0,0233	-372,98
0,30	0,2999	0,0414	0,2814	0,0493	0,0264	-930,30
0,40	0,2239	0,0783	0,2087	0,0885	0,0254	-1925,10
0,50	0,1570	0,1288	0,1463	0,1396	0,0215	-2440,49
0,60	0,1008	0,1934	0,0945	0,2029	0,0159	-1569,34
0,70	0,0566	0,2720	0,0536	0,2788	0,0097	-763,31
0,80	0,0249	0,3642	0,0241	0,3676	0,0042	-333,65
0,90	0,0061	0,4691	0,0061	0,4696	0,0006	-91,88
0,95	0,0015	0,5259	0,0015	0,5257	-0,0002	-519,66
1,00	0,0000	0,5853	0,0000	0,5853	0,0000	0,00

TABLA XVIII (continuación)

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
WILSON						
0,00	0,5731	0,0000	0,5731	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5233	0,0009	0,5112	0,0016	0,0127	-63,08
0,10	0,4748	0,0039	0,4549	0,0061	0,0222	-164,44
0,20	0,3827	0,0169	0,3563	0,0235	0,0329	-525,93
0,30	0,2977	0,0407	0,2735	0,0510	0,0346	-1217,93
0,40	0,2214	0,0768	0,2035	0,0887	0,0298	-2253,23
0,50	0,1551	0,1264	0,1447	0,1369	0,0208	-2361,32
0,60	0,0999	0,1905	0,0958	0,1966	0,0102	-1008,30
0,70	0,0565	0,2696	0,0564	0,2699	0,0004	-28,63
0,80	0,0253	0,3646	0,0266	0,3596	-0,0062	494,66
0,90	0,0064	0,4769	0,0072	0,4705	-0,0072	1142,81
0,95	0,0016	0,5405	0,0019	0,5359	-0,0048	-14701,44
1,00	0,0000	0,6097	0,0000	0,6097	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,5615	0,0000	0,5615	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,5163	0,0009	0,5076	0,0014	0,0092	-45,74
0,10	0,4712	0,0039	0,4565	0,0055	0,0163	-120,74
0,20	0,3829	0,0170	0,3627	0,0221	0,0252	-402,41
0,30	0,2995	0,0413	0,2798	0,0497	0,0281	-987,36
0,40	0,2234	0,0781	0,2075	0,0886	0,0264	-1996,21
0,50	0,1566	0,1284	0,1458	0,1392	0,0215	-2434,13
0,60	0,1006	0,1928	0,0946	0,2018	0,0149	-1470,53
0,70	0,0565	0,2714	0,0541	0,2771	0,0080	-627,76
0,80	0,0250	0,3641	0,0245	0,3660	0,0023	-181,86
0,90	0,0062	0,4703	0,0063	0,4696	-0,0008	127,11
0,95	0,0015	0,5283	0,0016	0,5274	-0,0010	-3077,78
1,00	0,0000	0,5894	0,0000	0,5894	0,0000	0,00

TABLA XIXA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas. Sistema XII : 1-BUTANOL(1) - ETILBENCENO(2) .

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log y_1$	$\log y_2$	$\log y_1$	$\log y_2$		
REDLICH-KISTER						
0,00	0,4147	0,0000	0,4147	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3905	0,0003	0,3782	0,0009	0,0129	-198,05
0,10	0,3598	0,0019	0,3429	0,0038	0,0189	-380,38
0,20	0,2895	0,0123	0,2758	0,0157	0,0171	-602,21
0,30	0,2189	0,0343	0,2145	0,0362	0,0063	-402,07
0,40	0,1566	0,0677	0,1597	0,0657	-0,0051	618,26
0,50	0,1063	0,1104	0,1121	0,1046	-0,0116	2678,46
0,60	0,0680	0,1598	0,0724	0,1532	-0,0110	4709,02
0,70	0,0398	0,2144	0,0410	0,2115	-0,0041	4876,64
0,80	0,0194	0,2754	0,0183	0,2796	0,0052	3438,26
0,90	0,0056	0,3484	0,0046	0,3574	0,0100	1625,23
0,95	0,0015	0,3927	0,0011	0,3999	0,0076	776,77
1,00	0,0000	0,4447	0,0000	0,4447	0,0000	0,00
MARGULES						
0,00	0,4182	0,0000	0,4182	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3928	0,0003	0,3802	0,0010	0,0133	-204,36
0,10	0,3612	0,0020	0,3436	0,0039	0,0195	-393,42
0,20	0,2896	0,0124	0,2753	0,0160	0,0178	-628,59
0,30	0,2185	0,0345	0,2137	0,0366	0,0068	-438,23
0,40	0,1563	0,0679	0,1592	0,0660	-0,0048	583,28
0,50	0,1063	0,1103	0,1120	0,1046	-0,0116	2665,25
0,60	0,0682	0,1594	0,0727	0,1527	-0,0111	4732,81
0,70	0,0402	0,2137	0,0414	0,2108	-0,0041	4921,95
0,80	0,0197	0,2749	0,0186	0,2792	0,0053	3478,30
0,90	0,0057	0,3491	0,0047	0,3582	0,0101	1646,54
0,95	0,0016	0,3945	0,0012	0,4018	0,0077	787,39
1,00	0,0000	0,4482	0,0000	0,4482	0,0000	0,00
VAN LAAR						
0,00	0,4190	0,0000	0,4190	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3932	0,0003	0,3806	0,0010	0,0133	-204,11
0,10	0,3614	0,0020	0,3439	0,0040	0,0195	-393,34
0,20	0,2897	0,0125	0,2753	0,0161	0,0179	-631,05
0,30	0,2185	0,0346	0,2136	0,0367	0,0070	-448,18
0,40	0,1563	0,0679	0,1590	0,0661	-0,0046	557,99
0,50	0,1063	0,1103	0,1119	0,1046	-0,0114	2617,68
0,60	0,0683	0,1593	0,0726	0,1527	-0,0109	4670,15
0,70	0,0402	0,2136	0,0414	0,2107	-0,0041	4866,31
0,80	0,0197	0,2749	0,0187	0,2791	0,0052	3442,69
0,90	0,0057	0,3491	0,0047	0,3581	0,0100	1630,79
0,95	0,0016	0,3945	0,0012	0,4018	0,0076	780,07
1,00	0,0000	0,4483	0,0000	0,4483	0,0000	0,00

TABLA XIXA (continuación)

$x_1$	Z≠0		Z=0		-Z	$\Delta h^M$ J/mol
	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$		
WILSON						
0,00	0,4303	0,0000	0,4303	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,4004	0,0004	0,3871	0,0011	0,0141	-216,69
0,10	0,3656	0,0023	0,3468	0,0044	0,0209	-421,55
0,20	0,2902	0,0132	0,2742	0,0172	0,0199	-701,32
0,30	0,2177	0,0354	0,2114	0,0381	0,0090	-577,84
0,40	0,1555	0,0871	0,1573	0,0672	-0,0029	352,79
0,50	0,1062	0,1100	0,1113	0,1049	-0,0102	2346,94
0,60	0,0689	0,1579	0,0730	0,1517	-0,0103	4404,01
0,70	0,0412	0,2114	0,0424	0,2087	-0,0039	4683,06
0,80	0,0206	0,2731	0,0196	0,2772	0,0051	3349,52
0,90	0,0061	0,3505	0,0051	0,3593	0,0098	1597,60
0,95	0,0017	0,3993	0,0013	0,4064	0,0075	766,11
1,00	0,0000	0,4580	0,0000	0,4580	0,0000	0,00
UNIQUAC						
0,00	0,4200	0,0000	0,42000	0,0000	0,0000	0,00
0,05	0,3939	0,0003	0,3812	0,0010	0,0134	-206,17
0,10	0,3618	0,0020	0,3441	0,0040	0,0197	-396,77
0,20	0,2897	0,0125	0,2752	0,0162	0,0181	-637,06
0,30	0,2184	0,0346	0,2134	0,0368	0,0072	-460,96
0,40	0,1562	0,0680	0,1589	0,0662	-0,0045	545,12
0,50	0,1062	0,1103	0,1119	0,1046	-0,0114	2624,21
0,60	0,0683	0,1592	0,0727	0,1526	-0,0110	4687,69
0,70	0,0403	0,2134	0,0415	0,2105	-0,0041	4867,29
0,80	0,0198	0,2747	0,0188	0,2789	0,0053	3467,95
0,90	0,0058	0,3493	0,0048	0,3583	0,0101	1642,49
0,95	0,0016	0,3951	0,0012	0,4024	0,0077	788,02
1,00	0,0000	0,4495	0,0000	0,4495	0,0000	0,00

TABLA XXA .- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas.

$x_1$	REDLICH-KISTER		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		UNIQUAC	
	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL
<b>Sistema I : BENCENO(1) - ISOCTANO(2)</b>										
0,00	0,0000	0,1006	0,0000	0,0918	0,0000	0,1194	0,0000	0,1192	0,0000	0,1177
0,05	0,0050	0,1004	0,0047	0,0951	0,0058	0,1135	0,0058	0,1133	0,0057	0,1122
0,10	0,0100	0,0990	0,0095	0,0964	0,0113	0,1070	0,0113	0,1069	0,0112	0,1061
0,20	0,0196	0,092	0,0190	0,0929	0,0213	0,0924	0,0213	0,0923	0,0211	0,0922
0,30	0,0282	0,0791	0,0278	0,0813	0,0297	0,0749	0,0297	0,0749	0,0295	0,0752
0,40	0,0352	0,0596	0,0350	0,0616	0,0362	0,0539	0,0362	0,0539	0,0361	0,0545
0,50	0,0399	0,0328	0,0398	0,0338	0,0403	0,0284	0,0403	0,0283	0,0403	0,0290
0,60	0,0415	-0,0018	0,0415	-0,0021	0,0417	-0,0032	0,0417	-0,0032	0,0416	-0,0028
0,70	0,0392	-0,0450	0,0391	-0,0462	0,0394	-0,0429	0,0394	-0,0428	0,0394	-0,0429
0,80	0,0322	-0,0973	0,0320	-0,0983	0,0327	-0,0936	0,0327	-0,0934	0,0327	-0,0939
0,90	0,0195	-0,1594	0,0192	-0,1585	0,0202	-0,1598	0,0202	-0,1598	0,0202	-0,1600
0,95	0,0106	-0,1943	0,0105	-0,1916	0,0112	-0,2009	0,0112	-0,2012	0,0112	-0,2005
1,00	0,0000	-0,2319	0,0000	-0,2268	0,0000	-0,2488	0,0000	-0,2498	0,0000	-0,2472
<b>Sistema II : METANOL(1) - DIOXANO(2)</b>										
0,00	0,0000	0,2393	0,0000	0,2775	0,0000	0,2975	0,0000	0,3030	0,0000	0,2995
0,05	0,0121	0,2433	0,0136	0,2646	0,0144	0,2773	0,0146	0,2808	0,0145	0,2785
0,10	0,0242	0,2408	0,0264	0,2492	0,0277	0,2560	0,0281	0,2578	0,0278	0,2564
0,20	0,0474	0,2181	0,0495	0,2112	0,0510	0,2098	0,0515	0,2092	0,0512	0,2092
0,30	0,0672	0,1748	0,0683	0,1637	0,0695	0,1584	0,0698	0,1565	0,0695	0,1573
0,40	0,0817	0,1144	0,0819	0,1066	0,0825	0,1009	0,0826	0,0989	0,0824	0,0997
0,50	0,0896	0,0406	0,0894	0,0399	0,0894	0,0362	0,0894	0,0351	0,0892	0,0355
0,60	0,0895	-0,0429	0,0896	-0,0363	0,0895	-0,0368	0,0894	-0,0363	0,0892	-0,0367
0,70	0,0808	-0,1325	0,0818	-0,1222	0,0818	-0,1197	0,0818	-0,1175	0,0816	-0,1186
0,80	0,0630	-0,2246	0,0649	-0,2176	0,0652	-0,2143	0,0655	-0,2115	0,0651	-0,2127
0,90	0,0359	-0,3256	0,0379	-0,3227	0,0384	-0,3230	0,0389	-0,3231	0,0385	-0,3222
0,95	0,0190	-0,3595	0,0204	-0,3788	0,0208	-0,3826	0,0212	-0,3878	0,0209	-0,3843
1,00	0,0000	-0,4018	0,0000	-0,4373	0,0000	-0,4487	0,0000	-0,4600	0,0000	-0,4522

TABLA XXIA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas.

$x_1$	REDLICH-KISTER		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		UNIQUAC	
	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL
Sistema III : ETANOL(1) - DIOXANO(2)										
0,00	0,0000	0,2331	0,0000	0,2505	0,0000	0,2591	0,0000	0,2627	0,0000	0,2604
0,05	0,0114	0,2238	0,0121	0,2338	0,0125	0,2393	0,0126	0,2416	0,0125	0,2400
0,10	0,0223	0,2115	0,0234	0,2158	0,0239	0,2187	0,0242	0,2199	0,0240	0,2189
0,20	0,0418	0,1783	0,0430	0,1757	0,0436	0,1751	0,0439	0,1747	0,0437	0,1744
0,30	0,0577	0,1350	0,0583	0,1301	0,0588	0,1278	0,0590	0,1267	0,0588	0,1266
0,40	0,0686	0,0830	0,0688	0,0791	0,0691	0,0767	0,0692	0,0755	0,0689	0,0752
0,50	0,0740	0,0239	0,0739	0,0226	0,0740	0,0210	0,0740	0,0203	0,0737	0,0197
0,60	0,0732	-0,0410	0,0732	-0,0392	0,0731	-0,0395	0,0731	-0,0395	0,0727	-0,0405
0,70	0,0657	-0,1102	0,0659	-0,1065	0,0659	-0,1057	0,0659	-0,1048	0,0654	-0,1058
0,80	0,0511	-0,1821	0,0517	-0,1793	0,0518	-0,1780	0,0519	-0,1769	0,0513	-0,1771
0,90	0,0292	-0,2554	0,0299	-0,2574	0,0301	-0,2575	0,0302	-0,2576	0,0297	-0,2552
0,95	0,0155	-0,2921	0,0160	-0,2985	0,0161	-0,3002	0,0163	-0,3018	0,0159	-0,2971
1,00	0,0000	-0,3286	0,0000	-0,3410	0,0000	-0,3450	0,0000	-0,3491	0,0000	-0,3411
Sistema IV : ISOPROPANOL(1) - DIOXANO(2)										
0,00	0,0000	0,1853	0,0000	0,1847	0,0000	0,1896	0,0000	0,1907	0,0000	0,1898
0,05	0,0090	0,1732	0,0089	0,1729	0,0091	0,1757	0,0092	0,1764	0,0091	0,1758
0,10	0,0173	0,1601	0,0173	0,1600	0,0176	0,1612	0,0176	0,1615	0,0176	0,1613
0,20	0,0319	0,1309	0,0319	0,1310	0,0322	0,1302	0,0322	0,1301	0,0322	0,1302
0,30	0,0433	0,0975	0,0433	0,0976	0,0435	0,0963	0,0436	0,0960	0,0435	0,0962
0,40	0,0512	0,0599	0,0512	0,0600	0,0513	0,0591	0,0513	0,0588	0,0513	0,0590
0,50	0,0552	0,0181	0,0552	0,0180	0,0552	0,0182	0,0552	0,0181	0,0552	0,0182
0,60	0,0547	-0,0281	0,0547	-0,0283	0,0548	-0,0270	0,0548	-0,0267	0,0548	-0,0270
0,70	0,0494	-0,0787	0,0494	-0,0789	0,0496	-0,0771	0,0497	-0,0765	0,0496	-0,0770
0,80	0,0388	-0,1338	0,0388	-0,1339	0,0392	-0,1327	0,0393	-0,1322	0,0392	-0,1326
0,90	0,0225	-0,1933	0,0225	-0,1931	0,0229	-0,1947	0,0230	-0,1951	0,0229	-0,1948
0,95	0,0121	-0,2248	0,0120	-0,2244	0,0123	-0,2285	0,0124	-0,2299	0,0123	-0,2287
1,00	0,0000	-0,2575	0,0000	-0,2567	0,0000	-0,2643	0,0000	-0,2671	0,0000	-0,2647

TABLA XXIIA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas.

$x_1$	REDLICH-KISTER		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		UNIQUAC	
	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL
Sistema V : n-HEPTANO(1) - p-XILENO										
0,00	0,0000	0,1133	0,0000	0,1035	0,0000	0,1034	0,0000	0,1035	0,0000	0,1036
0,05	0,0053	0,0999	0,0050	0,0947	0,0050	0,0946	0,0050	0,0946	0,0049	0,0946
0,10	0,0100	0,0875	0,0095	0,0856	0,0095	0,0855	0,0095	0,0855	0,0094	0,0854
0,20	0,0176	0,0649	0,0171	0,0668	0,0171	0,0667	0,0171	0,0667	0,0171	0,0665
0,30	0,0231	0,0445	0,0228	0,0469	0,0228	0,0470	0,0228	0,0470	0,0227	0,0468
0,40	0,0265	0,0251	0,0264	0,0261	0,0264	0,0263	0,0264	0,0263	0,0264	0,0263
0,50	0,0281	0,0055	0,0280	0,0042	0,0280	0,0046	0,0280	0,0046	0,0280	0,0048
0,60	0,0276	-0,0154	0,0273	-0,0187	0,0273	-0,0182	0,0273	-0,0181	0,0273	-0,0179
0,70	0,0249	-0,0388	0,0242	-0,0426	0,0243	-0,0422	0,0243	-0,0421	0,0243	-0,0418
0,80	0,0197	-0,0658	0,0187	-0,0675	0,0189	-0,0674	0,0189	-0,0674	0,0189	-0,0672
0,90	0,0116	-0,0977	0,0107	-0,0934	0,0108	-0,0940	0,0108	-0,0941	0,0108	-0,0942
0,95	0,0063	-0,1158	0,0057	-0,1067	0,0057	-0,1079	0,0058	-0,1080	0,0058	-0,1084
1,00	0,0000	-0,1355	0,0000	-0,1203	0,0000	-0,1221	0,0000	-0,1224	0,0000	-0,1231
Sistema VI : ISOCTANO(1) - p-XILENO(2)										
0,00	0,0000	0,1389	0,0000	0,1437	0,0000	0,1456	0,0000	0,1459	0,0000	0,1455
0,05	0,0066	0,1231	0,0067	0,1255	0,0068	0,1263	0,0068	0,1265	0,0068	0,1262
0,10	0,0123	0,1073	0,0126	0,1080	0,0126	0,1080	0,0127	0,1081	0,0126	0,1080
0,20	0,0215	0,0758	0,0217	0,0747	0,0217	0,0742	0,0217	0,0741	0,0217	0,0742
0,30	0,0275	0,0452	0,0276	0,0439	0,0276	0,0436	0,0276	0,0435	0,0276	0,0436
0,40	0,0305	0,0160	0,0305	0,0155	0,0305	0,0158	0,0305	0,0158	0,0305	0,0159
0,50	0,0308	-0,0111	0,0308	-0,0104	0,0308	-0,0094	0,0308	-0,0094	0,0308	-0,0094
0,60	0,0284	-0,0356	0,0285	-0,0337	0,0287	-0,0325	0,0287	-0,0324	0,0287	-0,0324
0,70	0,0238	-0,0568	0,0241	-0,0546	0,0244	-0,0535	0,0244	-0,0534	0,0244	-0,0535
0,80	0,0172	-0,0741	0,0177	-0,0730	0,0181	-0,0728	0,0182	-0,0728	0,0181	-0,0729
0,90	0,0091	-0,0868	0,0096	-0,0889	0,0099	-0,0906	0,0099	-0,0907	0,0099	-0,0907
0,95	0,0048	-0,0913	0,0050	-0,0939	0,0051	-0,0989	0,0052	-0,0991	0,0051	-0,0990
1,00	0,0000	-0,0944	0,0000	-0,1023	0,0000	-0,1070	0,0000	-0,1072	0,0000	-0,1071

TABLA XXIIIA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas.

$x_1$	REDLICH-KISTER		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		UNIQUAC	
	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL
Sistema VII.: ISOPROPANOL(1) - p-XILENO(2)										
0,00	0,0000	0,5678	0,0000	0,5456	0,0000	0,5467	0,0000	0,5732	0,0000	0,5507
0,05	0,0269	0,5100	0,0261	0,4976	0,0261	0,4980	0,0272	0,5132	0,0263	0,5005
0,10	0,0510	0,4535	0,0497	0,4485	0,0498	0,4485	0,0514	0,4551	0,0500	0,4497
0,20	0,0908	0,3435	0,0896	0,3471	0,0896	0,3468	0,0912	0,3431	0,0899	0,3463
0,30	0,1198	0,2358	0,1190	0,2415	0,1190	0,2412	0,1201	0,2344	0,1192	0,2402
0,40	0,1380	0,1281	0,1377	0,1317	0,1377	0,1318	0,1382	0,1269	0,1378	0,1309
0,50	0,1453	0,0182	0,1452	0,0176	0,1452	0,0182	0,1454	0,0181	0,1453	0,0180
0,60	0,1415	-0,0960	0,1411	-0,1007	0,1412	-0,0997	0,1417	-0,0944	0,1412	-0,0991
0,70	0,1259	-0,2168	0,1249	-0,2232	0,1251	-0,2223	0,1263	-0,2134	0,1253	-0,2210
0,80	0,0978	-0,3464	0,0963	-0,3499	0,0966	-0,3496	0,0986	-0,3431	0,0969	-0,3487
0,90	0,0563	-0,4869	0,0548	-0,4809	0,0550	-0,4820	0,0572	-0,4889	0,0553	-0,4830
0,95	0,0301	-0,5620	0,0291	-0,5480	0,0292	-0,5502	0,0307	-0,5705	0,0294	-0,5530
1,00	0,0000	-0,6406	0,0000	-0,6161	0,0000	-0,6198	0,0000	-0,6599	0,0000	-0,6251
Sistema VIII : 1-BUTANOL(1) - p-XILENO(2)										
0,00	0,0000	0,4296	0,0000	0,4315	0,0000	0,4318	0,0000	0,4443	0,0000	0,4331
0,05	0,0205	0,3892	0,0205	0,3903	0,0206	0,3905	0,0210	0,3977	0,0206	0,3912
0,10	0,0389	0,3484	0,0390	0,3489	0,0390	0,3490	0,0398	0,3522	0,0391	0,3492
0,20	0,0696	0,2652	0,0697	0,2650	0,0698	0,2649	0,0706	0,2634	0,0698	0,2646
0,30	0,0919	0,1802	0,0920	0,1797	0,0920	0,1797	0,0925	0,1767	0,0920	0,1791
0,40	0,1056	0,0936	0,1056	0,0932	0,1056	0,0932	0,1059	0,0910	0,1056	0,0928
0,50	0,1106	0,0055	0,1106	0,0054	0,1106	0,0054	0,1107	0,0051	0,1105	0,0053
0,60	0,1066	-0,0840	0,1067	-0,0837	0,1067	-0,0837	0,1069	-0,0818	0,1066	-0,0835
0,70	0,0937	-0,1745	0,0938	-0,1741	0,0938	-0,1741	0,0943	-0,1710	0,0938	-0,1736
0,80	0,0717	-0,2661	0,0718	-0,2658	0,0718	-0,2658	0,0726	-0,2638	0,0718	-0,2653
0,90	0,0405	-0,3584	0,0406	-0,3588	0,0406	-0,3589	0,0414	-0,3618	0,0406	-0,3589
0,95	0,0214	-0,4048	0,0215	-0,4058	0,0215	-0,4060	0,0220	-0,4133	0,0215	-0,4064
1,00	0,0000	-0,4514	0,0000	-0,4531	0,0000	-0,4534	0,0000	-0,4668	0,0000	-0,4545

TABLA XXIVA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas.

$x_1$	REDLICH-KISTER		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		UNIQUAC	
	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL
Sistema IX : n-HEPTANO(1) - ETILBENCENO(2)										
0,00	0,0000	0,0947	0,0000	0,0965	0,0000	0,1006	0,0000	0,1006	0,0000	0,1018
0,05	0,0046	0,0907	0,0047	0,0917	0,0049	0,0940	0,0049	0,0940	0,0049	0,0947
0,10	0,0091	0,0857	0,0092	0,0860	0,0094	0,0870	0,0094	0,0870	0,0095	0,0874
0,20	0,0170	0,0728	0,0171	0,0725	0,0174	0,0718	0,0174	0,0718	0,0174	0,0717
0,30	0,0235	0,0561	0,0235	0,0558	0,0237	0,0547	0,0237	0,0547	0,0237	0,0545
0,40	0,0281	0,0360	0,0281	0,0359	0,0282	0,0354	0,0282	0,0354	0,0283	0,0353
0,50	0,0306	0,0126	0,0306	0,0130	0,0307	0,0135	0,0307	0,0135	0,0307	0,0136
0,60	0,0305	-0,0138	0,0306	-0,0131	0,0308	-0,0115	0,0308	-0,0115	0,0309	-0,0111
0,70	0,0277	-0,0430	0,0279	-0,0422	0,0283	-0,0402	0,0283	-0,0401	0,0284	-0,0396
0,80	0,0219	-0,0748	0,0221	-0,0745	0,0226	-0,0734	0,0227	-0,0734	0,0228	-0,0730
0,90	0,0127	-0,1090	0,0129	-0,1099	0,0134	-0,1121	0,0134	-0,1122	0,0136	-0,1126
0,95	0,0068	-0,1269	0,0069	-0,1288	0,0073	-0,1338	0,0073	-0,1341	0,0074	-0,1353
1,00	0,0000	-0,1453	0,0000	-0,1485	0,0000	-0,1575	0,0000	-0,1580	0,0000	-0,1601
Sistema X : ISOCTANO(1) - ETILBENCENO(2)										
0,00	0,0000	0,1282	0,0000	0,1381	0,0000	0,1382	0,0000	0,1384	0,0000	0,1387
0,05	0,0062	0,1196	0,0066	0,1248	0,0066	0,1249	0,0066	0,1250	0,0066	0,1251
0,10	0,0119	0,1096	0,0125	0,1114	0,0125	0,1115	0,0125	0,1115	0,0125	0,1116
0,20	0,0218	0,0864	0,0223	0,0845	0,0223	0,0845	0,0223	0,0844	0,0223	0,0844
0,30	0,0291	0,0596	0,0294	0,0572	0,0294	0,0571	0,0294	0,0571	0,0294	0,0570
0,40	0,0336	0,0304	0,0337	0,0295	0,0337	0,0195	0,0337	0,0294	0,0337	0,0294
0,50	0,0351	0,0001	0,0353	0,0015	0,0353	0,0014	0,0353	0,0015	0,0353	0,0015
0,60	0,0336	-0,0303	0,0340	-0,0269	0,0340	-0,0269	0,0340	-0,0268	0,0340	-0,0267
0,70	0,0291	-0,0595	0,0299	-0,0556	0,0299	-0,0556	0,0299	-0,0555	0,0299	-0,0555
0,80	0,0218	-0,0864	0,0228	-0,0847	0,0228	-0,0847	0,0229	-0,0847	0,0229	-0,0847
0,90	0,0120	-0,1097	0,0129	-0,1142	0,0129	-0,1141	0,0129	-0,1143	0,0129	-0,1144
0,95	0,0062	-0,1197	0,0068	-0,1290	0,0068	-0,1290	0,0068	-0,1293	0,0069	-0,1295
1,00	0,0000	-0,1284	0,0000	-0,1440	0,0000	-0,1439	0,0000	-0,1444	0,0000	-0,1447

TABLA XXVA.- Valores calculados obtenidos de los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobáricas e isotérmicas.

$x_1$	REDLICH-KISTER		MARGULES		VAN LAAR		WILSON		UNIQUAC	
	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL	Q	DL
Sistema XI : ISOPROPANOL(1) - ETILBENCENO(2)										
0,00	0,0000	0,5347	0,0000	0,5438	0,0000	0,5465	0,0000	0,5705	0,0000	0,5496
0,05	0,0257	0,4917	0,0260	0,4966	0,0261	0,4982	0,0270	0,5114	0,0262	0,5000
0,10	0,0491	0,4464	0,0496	0,4483	0,0498	0,4490	0,0512	0,4541	0,0500	0,4497
0,20	0,0890	0,3498	0,0895	0,3481	0,0897	0,3478	0,0910	0,3433	0,0899	0,3472
0,30	0,1188	0,2457	0,1191	0,2433	0,1192	0,2426	0,1199	0,2354	0,1193	0,2416
0,40	0,1379	0,1352	0,1380	0,1338	0,1381	0,1332	0,1381	0,1283	0,1381	0,1326
0,50	0,1457	0,0192	0,1457	0,0195	0,1457	0,0194	0,1456	0,0197	0,1457	0,0195
0,60	0,1416	-0,1015	0,1418	-0,0994	0,1418	-0,0990	0,1420	-0,0929	0,1418	-0,0981
0,70	0,1253	-0,2258	0,1257	-0,2230	0,1257	-0,2223	0,1268	-0,2125	0,1259	-0,2209
0,80	0,0964	-0,3528	0,0970	-0,3513	0,0971	-0,3508	0,0991	-0,3432	0,0974	-0,3498
0,90	0,0547	-0,4817	0,0553	-0,4842	0,0554	-0,4847	0,0575	-0,4910	0,0557	-0,4858
0,95	0,0289	-0,5465	0,0294	-0,5525	0,0294	-0,5538	0,0309	-0,5740	0,0297	-0,5567
1,00	0,0000	-0,6114	0,0000	-0,6219	0,0000	-0,6244	0,0000	-0,6653	0,0000	-0,6299
Sistema XII : 1-BUTANOL(1) - ETILBENCENO(2)										
0,00	0,0000	0,4251	0,0000	0,4418	0,0000	0,4418	0,0000	0,4534	0,0000	0,4432
0,05	0,0203	0,3879	0,0210	0,3974	0,0210	0,3974	0,0214	0,4036	0,0210	0,3981
0,10	0,0388	0,3490	0,0397	0,3530	0,0397	0,3530	0,0404	0,3554	0,0398	0,3533
0,20	0,0696	0,2668	0,0706	0,2644	0,0706	0,2644	0,0712	0,2624	0,0707	0,2641
0,30	0,0920	0,1800	0,0926	0,1759	0,0926	0,1759	0,0930	0,1730	0,0927	0,1755
0,40	0,1055	0,0904	0,1058	0,0876	0,1058	0,0876	0,1059	0,0858	0,1058	0,0874
0,50	0,1100	-0,0007	0,1101	-0,0006	0,1101	-0,0006	0,1102	-0,0003	0,1101	-0,0004
0,60	0,1054	-0,0916	0,1057	-0,0887	0,1057	-0,0886	0,1059	-0,0862	0,1057	-0,0882
0,70	0,0917	-0,1808	0,0924	-0,1765	0,0924	-0,1765	0,0929	-0,1733	0,0925	-0,1760
0,80	0,0693	-0,2667	0,0704	-0,2643	0,0704	-0,2643	0,0711	-0,2624	0,0705	-0,2640
0,90	0,0386	-0,3477	0,0396	-0,3519	0,0396	-0,3519	0,0403	-0,3549	0,0397	-0,3524
0,95	0,0202	-0,3859	0,0209	-0,3956	0,0209	-0,3956	0,0214	-0,4029	0,0210	-0,3969
1,00	0,0000	-0,4223	0,0000	-0,4393	0,0000	-0,4393	0,0000	-0,4523	0,0000	-0,4415

TABLA XXVIA .- Valores de la constante  $\underline{a}$  del ajuste conjunto ponderado de Chao y de las integrales  $\int_0^1 Z dx_1$  correspondientes a los ajustes conjuntos ponderados de las ecuaciones isobaficas propuestas en este trabajo.

Sistema	Chao	Redlich Margules Kister	Van Laar	Wilson	Uniquac	
I	0,0048	0,0048	0,0042	0,0039	0,0039	0,0086
II	0,0147	0,0149	0,0517	0,0140	0,0140	0,0316
III	0,0024	0,0074	-0,0420	0,0069	0,0064	0,0074
IV	0,0087	0,0087	0,0110	0,0088	0,0087	0,0202
V	0,0000	-0,0006	0,0039	0,0026	0,0026	0,0063
VI	-0,0048	-0,0048	-0,0027	-0,0054	-0,0054	-0,0123
VII	0,0139	0,0139	0,0040	0,0145	0,0133	0,0328
VIII	0,0039	0,0317	-0,0587	0,0321	0,0301	0,0653
IX	0,0098	0,0098	0,0182	0,0115	0,0115	0,0264
X	-0,0006	-0,0006	0,0198	0,0020	0,0020	0,0043
XI	0,0145	0,0145	0,0308	0,0144	0,0139	0,0330
XII	0,0042	0,0319	-0,0781	0,0311	0,0279	0,0716

TABLA XXVIIA.- Valores de los coeficientes de actividad  
obtenidos del modelo de contribución de grupos UNIFAC . . . . .

Sistema I			Sistema II			Sistema III		
$x_1$	$\log y_1$	$\log y_2$	$x_1$	$\log y_1$	$\log y_2$	$x_1$	$\log y_1$	$\log y_2$
0,0000	0,112	0,000	0,0000	0,411	0,000	0,0000	0,077	0,000
0,0602	0,102	0,001	0,0088	0,406	0,000	0,0127	0,075	0,000
0,0985	0,096	0,002	0,0150	0,402	0,000	0,0282	0,074	0,000
0,1340	0,090	0,003	0,0509	0,380	0,001	0,0482	0,072	0,000
0,1650	0,085	0,005	0,0516	0,380	0,001	0,0697	0,070	0,000
0,1932	0,080	0,007	0,0620	0,374	0,001	0,0905	0,068	0,000
0,2525	0,071	0,013	0,0731	0,367	0,002	0,1152	0,066	0,000
0,3013	0,063	0,019	0,0749	0,366	0,002	0,1485	0,063	0,001
0,3414	0,057	0,024	0,0874	0,359	0,002	0,1856	0,060	0,001
0,3757	0,052	0,030	0,0949	0,355	0,003	0,2220	0,057	0,002
0,4144	0,047	0,037	0,0968	0,354	0,003	0,2562	0,053	0,003
0,4577	0,055	0,061	0,1120	0,345	0,004	0,3022	0,049	0,004
0,5142	0,034	0,059	0,1141	0,344	0,004	0,3646	0,043	0,007
0,5431	0,030	0,066	0,1173	0,342	0,004	0,4050	0,039	0,010
0,5782	0,026	0,076	0,1385	0,331	0,006	0,4401	0,035	0,012
0,6016	0,024	0,083	0,1583	0,320	0,007	0,4803	0,031	0,015
0,6082	0,023	0,085	0,1778	0,309	0,010	0,5262	0,027	0,020
0,6564	0,018	0,101	0,1901	0,303	0,011	0,5774	0,022	0,025
0,6871	0,016	0,112	0,2053	0,295	0,013	0,6257	0,018	0,032
0,7128	0,013	0,122	0,2114	0,292	0,014	0,6502	0,016	0,035
0,7397	0,011	0,133	0,2185	0,288	0,015	0,6839	0,013	0,040
0,7610	0,009	0,142	0,2449	0,274	0,019	0,7246	0,010	0,047
0,7870	0,008	0,153	0,2646	0,264	0,022	0,7675	0,008	0,055
0,8061	0,006	0,162	0,2826	0,255	0,026	0,7962	0,006	0,061
0,8274	0,005	0,172	0,3126	0,239	0,032	0,8244	0,005	0,068
0,8511	0,004	0,184	0,3356	0,228	0,038	0,8635	0,003	0,077
0,8730	0,003	0,196	0,3825	0,204	0,051	0,8877	0,002	0,083
0,8969	0,002	0,209	0,4151	0,188	0,061	0,8955	0,002	0,085
0,9173	0,001	0,221	0,4558	0,169	0,076	0,9232	0,001	0,093
0,9312	0,001	0,229	0,4991	0,149	0,095	0,9237	0,001	0,093
0,9468	0,001	0,239	0,5414	0,130	0,115	0,9244	0,001	0,093
0,9640	0,000	0,249	0,5710	0,117	0,131	0,9388	0,001	0,097
0,9773	0,000	0,258	0,6499	0,085	0,183	0,9418	0,001	0,098
0,9860	0,000	0,264	0,7171	0,060	0,237	0,9467	0,000	0,099
1,0000	0,000	0,273	0,7648	0,044	0,283	0,9478	0,000	0,100
			0,8114	0,030	0,335	0,9601	0,000	0,104
			0,8437	0,021	0,375	0,9822	0,000	0,110
			0,8673	0,016	0,408	0,9884	0,000	0,112
			0,8905	0,011	0,442	1,0000	0,000	0,116
			0,9126	0,007	0,477			
			0,9281	0,005	0,503			
			0,9436	0,003	0,531			
			0,9555	0,002	0,553			
			0,9835	0,000	0,610			
			1,0000	0,000	0,645			

TABLA XXVIII A.- Valores de los coeficientes de actividad  
obtenidos del modelo de contribución de grupos UNIFAC

Sistema IV			Sistema V			Sistema VI.		
$x_1$	$\log Y_1$	$\log Y_2$	$x_1$	$\log Y_1$	$\log Y_2$	$x_1$	$\log Y_1$	$\log Y_2$
0,0000	-0,070	0,000	0,0000	0,155	0,000	0,0000	0,179	0,000
0,0188	-0,066	-0,000	0,0166	0,150	0,000	0,0079	0,166	0,000
0,0317	-0,064	-0,000	0,0246	0,148	0,000	0,0185	0,163	0,000
0,0434	-0,062	-0,000	0,0318	0,146	0,000	0,0397	0,156	0,000
0,0609	-0,059	-0,000	0,0410	0,144	0,000	0,0617	0,149	0,001
0,0806	-0,056	-0,001	0,0667	0,137	0,001	0,0849	0,142	0,001
0,1043	-0,052	-0,001	0,0887	0,131	0,001	0,0899	0,141	0,001
0,1240	-0,049	-0,002	0,1135	0,125	0,002	0,1029	0,137	0,002
0,1401	-0,047	-0,002	0,1377	0,118	0,003	0,1137	0,133	0,002
0,1523	-0,044	-0,002	0,1577	0,114	0,004	0,1221	0,131	0,003
0,2124	-0,037	-0,004	0,1794	0,108	0,005	0,1226	0,131	0,003
0,2369	-0,034	-0,005	0,2031	0,102	0,006	0,1516	0,122	0,004
0,2595	-0,031	-0,006	0,2301	0,096	0,008	0,1624	0,119	0,005
0,2957	-0,027	-0,008	0,2627	0,089	0,011	0,1781	0,115	0,006
0,3252	-0,024	-0,009	0,3143	0,077	0,016	0,2084	0,108	0,007
0,3556	-0,022	-0,011	0,3418	0,072	0,018	0,2439	0,097	0,011
0,3984	-0,018	-0,013	0,3646	0,067	0,021	0,3053	0,082	0,017
0,4276	-0,016	-0,015	0,4145	0,057	0,028	0,3586	0,070	0,023
0,4807	-0,012	-0,018	0,4417	0,052	0,031	0,4001	0,061	0,028
0,5209	-0,010	-0,020	0,4829	0,045	0,038	0,4703	0,066	0,050
0,5601	-0,008	-0,023	0,5392	0,036	0,048	0,5062	0,041	0,046
0,6024	-0,006	-0,025	0,6014	0,027	0,060	0,5394	0,036	0,052
0,6543	-0,004	-0,028	0,6455	0,022	0,069	0,5670	0,031	0,057
0,7060	-0,003	-0,032	0,6465	0,021	0,069	0,6059	0,026	0,065
0,7395	-0,002	-0,034	0,6753	0,018	0,076	0,6477	0,021	0,074
0,7674	-0,002	-0,035	0,7085	0,015	0,084	0,6824	0,017	0,082
0,7957	-0,001	-0,037	0,7170	0,014	0,086	0,7190	0,013	0,091
0,8208	-0,001	-0,038	0,7186	0,014	0,087	0,7679	0,009	0,104
0,8552	-0,001	-0,040	0,7349	0,012	0,091	0,8025	0,006	0,113
0,8826	-0,000	-0,042	0,7646	0,010	0,100	0,8333	0,005	0,122
0,9052	-0,000	-0,043	0,7993	0,007	0,108	0,8648	0,003	0,131
0,9262	-0,000	-0,044	0,8176	0,006	0,113	0,8941	0,002	0,139
0,9558	-0,000	-0,046	0,8323	0,005	0,118	0,9229	0,001	0,148
0,9762	-0,000	-0,047	0,8802	0,003	0,132	0,9497	0,000	0,157
1,0000	0,000	-0,048	0,9374	0,001	0,151	0,9772	0,000	0,165
			1,0000	0,000	0,173	1,0000	0,000	0,174

TABLA XXIXA .- Valores de los coeficientes de actividad obtenidos del modelo de contribución de grupos UNIFAC .

Sistema VII			Sistema VIII			Sistema IX		
$x_1$	$\log y_1$	$\log y_2$	$x_1$	$\log y_1$	$\log y_2$	$x_1$	$\log y_1$	$\log y_2$
0,0000	0,387	0,000	0,0000	0,597	0,000	0,0000	0,201	0,000
0,0058	0,388	0,000	0,0158	0,574	0,000	0,0480	0,179	0,003
0,0116	0,387	0,000	0,0276	0,558	0,001	0,0695	0,170	0,002
0,0135	0,386	0,000	0,0387	0,542	0,001	0,0943	0,159	0,001
0,0176	0,385	0,000	0,0497	0,527	0,002	0,1160	0,150	0,001
0,0275	0,382	0,000	0,0575	0,517	0,003	0,1441	0,139	0,001
0,0401	0,376	0,001	0,0704	0,500	0,004	0,1700	0,130	0,002
0,0507	0,370	0,001	0,0858	0,479	0,006	0,1912	0,122	0,002
0,0634	0,364	0,002	0,0974	0,465	0,008	0,2252	0,110	0,004
0,0678	0,362	0,002	0,1184	0,439	0,011	0,2486	0,103	0,005
0,0777	0,356	0,003	0,1349	0,419	0,014	0,2617	0,098	0,006
0,1089	0,336	0,006	0,1631	0,387	0,020	0,2914	0,089	0,008
0,1262	0,324	0,008	0,1830	0,365	0,025	0,3202	0,081	0,010
0,1368	0,317	0,009	0,2187	0,328	0,035	0,3520	0,073	0,014
0,1948	0,277	0,018	0,2492	0,299	0,044	0,3790	0,066	0,017
0,2270	0,255	0,024	0,2714	0,279	0,051	0,4229	0,056	0,022
0,2655	0,230	0,033	0,3130	0,244	0,066	0,4438	0,051	0,025
0,2898	0,215	0,039	0,3539	0,213	0,082	0,4760	0,045	0,030
0,3141	0,201	0,046	0,4081	0,175	0,105	0,5397	0,034	0,040
0,3399	0,186	0,053	0,4472	0,151	0,123	0,5935	0,026	0,049
0,4051	0,152	0,074	0,4845	0,131	0,142	0,6326	0,020	0,057
0,4614	0,126	0,095	0,5328	0,106	0,167	0,6795	0,015	0,066
0,5039	0,108	0,112	0,5726	0,088	0,189	0,7124	0,012	0,073
0,5355	0,095	0,126	0,6231	0,068	0,219	0,7654	0,008	0,085
0,5702	0,082	0,142	0,6590	0,056	0,242	0,8190	0,005	0,097
0,6269	0,063	0,171	0,6892	0,046	0,261	0,8822	0,002	0,113
0,6674	0,051	0,194	0,7008	0,043	0,269	0,9434	0,000	0,128
0,6993	0,042	0,213	0,7156	0,039	0,279	0,9800	0,000	0,137
0,7347	0,034	0,235	0,7457	0,031	0,300	1,0000	0,000	0,143
0,7420	0,032	0,240	0,7564	0,029	0,308			
0,7643	0,027	0,256	0,7799	0,023	0,325			
0,8190	0,016	0,296	0,7862	0,022	0,330			
0,8639	0,010	0,333	0,7912	0,021	0,334			
0,9073	0,005	0,372	0,8459	0,011	0,377			
0,9545	0,001	0,418	0,8888	0,006	0,412			
0,9745	0,000	0,439	0,9309	0,002	0,449			
1,0000	0,000	0,468	0,9609	0,001	0,477			
			0,9816	0,000	0,496			
			1,0000	0,000	0,514			

TABLA XXXA.- Valores de los coeficientes de actividad obtenidos del modelo de contribución de grupos UNIFAC .

Sistema X			Sistema XI			Sistema XII		
$x_1$	$\log Y_1$	$\log Y_2$	$x_1$	$\log Y_1$	$\log Y_2$	$x_1$	$\log Y_1$	$\log Y_2$
0,0000	0,231	0,000	0,0000	0,392	0,000	0,0000	0,604	0,000
0,0386	0,207	0,003	0,0278	0,384	0,011	0,0167	0,579	0,000
0,0605	0,195	0,002	0,0374	0,381	0,011	0,0269	0,564	0,001
0,0828	0,183	0,002	0,0494	0,375	0,012	0,0422	0,543	0,002
0,1081	0,170	0,001	0,062	0,367	0,013	0,0562	0,523	0,003
0,1314	0,158	0,001	0,0721	0,361	0,013	0,0658	0,510	0,004
0,1587	0,145	0,002	0,0875	0,352	0,015	0,0835	0,486	0,006
0,1856	0,133	0,003	0,1051	0,339	0,016	0,1043	0,459	0,009
0,2142	0,121	0,004	0,1343	0,319	0,020	0,1275	0,430	0,013
0,2192	0,119	0,005	0,1482	0,310	0,022	0,1393	0,416	0,015
0,2443	0,110	0,006	0,1688	0,295	0,025	0,1443	0,410	0,016
0,2765	0,098	0,009	0,1921	0,278	0,029	0,1690	0,381	0,022
0,3200	0,084	0,013	0,2541	0,237	0,042	0,1715	0,378	0,022
0,3831	0,066	0,021	0,2923	0,213	0,052	0,1912	0,357	0,027
0,4126	0,058	0,025	0,2986	0,209	0,054	0,2059	0,341	0,031
0,4436	0,053	0,028	0,3207	0,196	0,060	0,2247	0,322	0,037
0,4478	0,050	0,030	0,3238	0,194	0,061	0,2566	0,291	0,047
0,4813	0,043	0,036	0,3617	0,173	0,072	0,2911	0,261	0,059
0,4842	0,043	0,036	0,4098	0,148	0,088	0,3246	0,233	0,071
0,5233	0,035	0,043	0,4876	0,112	0,118	0,3703	0,199	0,090
0,5271	0,035	0,043	0,5270	0,096	0,135	0,4301	0,159	0,117
0,5648	0,029	0,050	0,6100	0,066	0,175	0,4829	0,129	0,142
0,6109	0,022	0,059	0,6547	0,052	0,199	0,5184	0,111	0,161
0,6509	0,017	0,067	0,6854	0,044	0,217	0,5532	0,095	0,180
0,7142	0,011	0,080	0,7456	0,029	0,254	0,5926	0,078	0,202
0,7667	0,007	0,091	0,7874	0,021	0,282	0,6400	0,060	0,231
0,8163	0,004	0,101	0,8200	0,015	0,306	0,6765	0,048	0,254
0,8869	0,002	0,117	0,8467	0,011	0,326	0,7260	0,034	0,286
0,9265	0,001	0,126	0,8742	0,007	0,348	0,7434	0,030	0,298
0,9730	0,000	0,136	0,9042	0,004	0,373	0,7759	0,023	0,321
1,0000	0,000	0,163	0,9281	0,003	0,394	0,8242	0,014	0,357
			0,9531	0,001	0,417	0,8672	0,008	0,390
			0,9738	0,000	0,437	0,9052	0,004	0,420
			0,9841	0,000	0,447	0,9377	0,002	0,447
			1,0000	0,000	0,463	0,9859	0,000	0,488
						1,0000	0,000	0,500

NOMENCLATURA UTILIZADA

- $A_j$  Parámetros de la ecuación polinómica del índice de refracción.
- $A, B, D$  Parámetros de la ecuación de Wohl
- $A_{12} \equiv \log Y_1^\infty$
- $A_{21} \equiv \log Y_2^\infty$
- $A_M, B_M, D_M, U_M, V_M$  Parámetros de la ecuación de Margules
- $A_V, B_V, U_V, V_V$  Parámetros de la ecuación de van Laar
- $A_{ws}$  Area de van der Waals de un segmento estándar
- $A_{wi}$  Area de van der Waals de un segmento  $i$
- $a_{ij}, a_{ijk}, \dots$  Parámetros de interacción en la ecuación de Wohl
- $a_{mn}$  Parámetro de interacción en kelvin entre los grupos funcionales  $m$  y  $n$  (UNIFAC)
- $$\gamma_{mn} = \exp(-a_{mn}/T)$$
- $a, b, c, d$  Parámetros de la función DL de Chao
- $a, b, c$  Parámetros de la ecuación que relaciona el volumen molar del líquido puro  $v^L$  con la temperatura  $T$
- $\Delta A$  Energía de Helmholtz
- $B, C, D, U, V$  Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister

$B_{ii}$	Segundo coeficiente del virial del componente $i$ puro
$B_{ij}$	Segundo coeficiente del virial de la mezcla de los componentes $i$ y $j$
$B^M$	Segundo coeficiente del virial de la mezcla
$c$	Constante de la ecuación de Wilson de tres parámetros
$C_V$	Caudal de vaporización en ml/min
$C'_V$	Caudal de vaporización en gotas/min
$c_i$	Parámetros ajustables en una forma general de expresión de las funciones $Q$ y $DL$
$C_i$	Parámetros de la ecuación de la presión de vapor
$DL \equiv$	$\log(\gamma_1/\gamma_2)$
$DZ \equiv$	$\{d(1/t) / dx_1\}$ para $x_1=x_{1az}$
$E(n_D)$	Error experimental en la determinación del índice de refracción
$E(Q)$	Error propagado en el valor de la función $Q$
$E(DL)$	Error propagado en el valor de la función $DL$
$E(\log \gamma_i)$	Error propagado en el logaritmo decimal del coeficiente de actividad
$E(p)$	Error experimental en la presión
$E(x_1)$	Error experimental en la fracción molar del líquido
$E(y_1)$	Error experimental en la fracción molar del vapor
$E(T)$	Error experimental en la temperatura
$F^{NP}(T_{Ri}, \omega_i)$	Función no polar para el cálculo de los segundos coeficientes del virial
$F^{AS}(T_{Ri}, \eta_i)$	Función polar para el cálculo de los segundos coeficientes del virial

$F^{\mu}(T_{Ri}, \mu_{Ri})$  Función polar para el cálculo de los segundos coeficientes del virial

- $f_i$  Fugacidad del componente i en la disolución
- $f_i^V$  Fugacidad del componente i en la fase vapor
- $f_i^L$  Fugacidad del componente i en la fase líquida
- $f_i^{0L}$  Fugacidad estándar del componente i en la fase líquida
- $f_i^{id}$  Fugacidad para un gas ideal (componente i)
- $f_i^0$  Fugacidad estándar del componente i, bien en fase líquida, bien en fase vapor
- $f_i(T) = d \ln p_i^s / dT$
- G Energía libre
- $G_{12}, G_{21}$  Parámetros de la ecuación general que engloba a la de Wilson, NRTL y a la de Heil
- g gotas/min
- g Energía libre molar
- $g^E$  Energía libre molar en exceso, también llamada energía de Gibbs molar en exceso
- $g_c^E$  Energía libre molar en exceso combinatoria (UNIQUAC y UNIFAC)
- $g_r^E$  Energía libre molar en exceso residual (UNIQUAC y UNIFAC)
- $g_i^{id}$  Energía libre molar del componente i puro en estado ideal
- $g^{id}$  Energía libre molar en una mezcla ideal
- $g_{ij}$  Energía de interacción entre moléculas del componente i y del componente j
- $g^{(i)}$  Energía de Gibbs residual para una celda con una molécula i en su centro (ecuación NRTL)
- $\Delta h^M$  Entalpía molar de mezcla
- $h_i^{id}$  Entalpía molar del componente i puro en estado ideal

$h^{id}$	Entalpía molar en una disolución ideal de gases
$\Delta h'$	Diferencia entre la entalpía de una disolución ideal de gases ( $h^{id}$ ) y la entalpía molar de la disolución real a la misma composición, presión y temperatura
$h$	Entalpía molar
$H$	Entalpía
$k$	Constante de Boltzmann
$\log \gamma_1^\infty, \log \gamma_2^\infty$	Logaritmos decimales de los coeficientes de actividad a dilución infinita
$N$	Número de moles totales en la mezcla
$N_b$	Número de barridos, en el aparato de equilibrio, de la fase vapor condensada a partir de un tiempo $\theta=0$
$n_D$	Índice de refracción
$n_D^{25}$	Índice de refracción a 25 °C
$n_i$	Número de moles del componente $i$ en la mezcla
$p$	Presión
$p_i^s$	Presión de vapor del componente $i$
$p_{ci}$	Presión crítica del componente $i$
$p_{cij}$	Presión crítica de mezcla de los componentes $i$ y $j$
$Q$	Energía libre molar en exceso en su forma adimensional expresada en función de logaritmos decimales
$q_i$	Volumen molar efectivo en la ecuación de Wohl
$q_i$	Parámetro estructural molar de área (ecuación UNIQUAC)
$Q_k$	Parámetro estructural de área del grupo funcional $k$ (ecuación UNIQUAC y UNIFAC)
$R$	Constante de los gases
$r_i$	Parámetro estructural molar de volumen (ecuación UNIQUAC)

$R_k$	Parámetro volumétrico del grupo funcional k (ecuación UNIQUAC y UNIFAC)
$s$	Entropía molar
$s^E$	Entropía molar en exceso
$S$	Entropía
$s_i^{id}$	Entropía molar del componente i puro en estado ideal
$t_c$	Temperatura de calorifugación en el aparato de equilibrio
$t_{eq}$	Temperatura de equilibrio
$\Delta t$	$= t_c - t_{eq}$
$T$	Temperatura termodinámica (kelvin)
$t$	Temperatura en °C
$t_i$	Parámetros de la ecuación que relaciona la temperatura (°C) con la composición (fracción molar)
$T_{ci}$	Temperatura crítica del componente i (k)
$TR_i$	Temperatura reducida del componente i
$T_{cij}$	Temperatura crítica de mezcla de los componentes i y j
$TR_{ij}$	Temperatura reducida de mezcla de los componentes i y j
$U_o$	Energía potencial de red (modelo UNIQUAC)
$U_{ij}$	Energía de interacción i - j (modelo UNIQUAC)
$u_{ij}$	Energía de interacción ( $u_{ij} = (z/2)U_{ij}$ ) (modelo UNIQUAC)
$v_i^L$	Wolumen molar del componente i puro en fase líquida
$\Delta v^M$	Wolumen molar de mezcla
$\bar{v}_i$	Wolumen parcial molar del componente i
$V$	Wolumen total
$v_{ci}$	Wolumen molar crítico del componente i

$\bar{v}_i^L$	Volumen parcial molar del componente i en la fase líquida
v	Volumen molar
$v_{ij}$	Cociente de los volúmenes molares de los componentes puros i y j en la fase líquida ( $v_{ij} = v_i^L/v_j^L$ ) (ecuación de Heil)
$v_i^{id}$	Volumen molar del componente i puro en estado ideal
$V_{wi}$	Volumen de van der Waals de un segmento i
$V_{ws}$	Volumen de van der Waals de un segmento estándar
w	Factor combinatorio (modelo UNIQUAC)
$w_Q$	$= 1/E(Q)^2$
$w_{DL}$	$= 1/E(DL)^2$
$x_i$	Fracción molar de la fase líquida
$X_m$	Fracción de composición del grupo funcional m
$x_{ij}$	Fracción molar local (probabilidad de encontrar una molécula j en torno a una molécula i)
$x_{az}$	Composición azeotrópica en fracción molar
$y_i$	Fracción molar de la fase vapor
$Z_i$	Factor de corrección que engloba los efectos de desviación de la idealidad de la fase vapor (componente i)
$z_i$	Fracción volumétrica efectiva en la ecuación de Wohl
Z	Función de partición configuracional (modelo UNIQUAC y UNIFAC)
Z	Función representante del calor de mezcla y pendiente de la temperatura de equilibrio frente a la composición del líquido ( $Z_p = -(\Delta h^M/RT^2)(\partial T/\partial x_1)_p$ ); y del volumen de mezcla y pendiente de la curva de la presión frente a la composición del líquido ( $Z_T = (\Delta v^M/RT)(\partial p/\partial x_1)_T$ ).
$Z_{red}$	Función de partición configuracional de red (UNIQUAC)
$Z_{celda}$	Función de partición configuracional de celda (UNIQUAC)

$\alpha_{ij}$	Constante de ordenación en la ecuación NRTL
$\gamma_i$	Coefficiente de actividad del componente $i$ en la fase líquida
$\gamma_i^C$	Coefficiente de actividad combinatorio (UNIQUAC y UNIFAC)
$\gamma_i^R$	Coefficiente de actividad residual (UNIQUAC y UNIFAC)
$\gamma_i^P$	Coefficiente de actividad a la presión $p$ del componente $i$ en fase líquida
$r_k$	Coefficiente de actividad del grupo funcional $k$ en la mezcla (modelo UNIFAC)
$r_k^i$	Coefficiente de actividad del grupo funcional $k$ en el componente $i$ puro
$\epsilon$	Parámetro de Lagrange
$n_i$	Constante de asociación del componente $i$
$n_{ij}$	Constante de asociación de mezcla de los componentes $i$ y $j$
$\theta$	Tiempo de operación del aparato de equilibrio (min)
$\theta_i$	Fracción molar media de área (UNIQUAC y UNIFAC)
$\theta_m$	Fracción de área del grupo funcional $m$ (UNIFAC)
$\theta_{ij}$	Fracción local de área (fracción de posiciones externas, en torno a la molécula $j$ , que están ocupadas por segmentos de moléculas del componente $i$ ) (modelo UNIQUAC)
$\lambda_{ij}$	Parámetro de interacción en la ecuación de Wilson
$\Lambda_{12}, \Lambda_{21}, U_W, V_W$	Parámetros de la ecuación de Wilson
$\lambda$	Multiplicador de Lagrange
$\lambda$	Factor de subrelajación en el ajuste por mínimos cuadrados de ecuaciones no lineales.
$\mu_i$	Potencial químico del componente $i$

$\mu_i^V$	Potencial químico del componente $i$ en la fase vapor
$\mu_i^L$	Potencial químico del componente $i$ en la fase líquida
$\mu_i$	Momento dipolar del componente $i$
$\mu_{Ri}$	Momento dipolar reducido del componente $i$
$\mu_{Rij}$	Momento dipolar reducido de mezcla de los componente $i$ y $j$
$\mu_i^{id}$	Potencial químico del componente $i$ en el estado puro ideal
$\nu_k^i$	Número de grupos funcionales del tipo $k$ en la molécula $i$
$\sigma$	Desviación típica
$\phi_i$	Fracción molar media de volumen (UNIQUAC y UNIFAC)
$\phi_i$	Fracción de volumen del componente $i$ (Flory-Huggins)
$\phi_i$	Coefficiente de fugacidad del componente $i$ en la fase vapor
$\phi_i^s$	Coefficiente de fugacidad del vapor saturado
$\Psi_{mn}$	Parámetro de interacción entre los grupos funcionales $m$ y $n$ (modelo UNIFAC)
$\xi_i$	Fracción local de volumen (Wilson)
$\tau_{21}, \tau_{12}, U_U, V_U$	Parámetros de la ecuación del modelo UNIQUAC)
$\tau_{21}, \tau_{12}$	Parámetros de la ecuación NRTL
$\tau_{21}, \tau_{12}$	Parámetros de la ecuación de Heil
$\omega_i$	Factor acéntrico del componente $i$
$\omega_i^H$	Factor acéntrico del homomorfo del componente $i$
$\omega_{ij}$	Factor acéntrico de mezcla de los componentes $i$ y $j$

BIBLIOGRAFIA

1. ABRAMS D. S. , PRAUSNITZ J. M. , A. I. Ch. E. Journal, 21, 116 (1975).
2. ALFONSO C. , SAENZ DE LA TORRE A. F., Anales de la R. S. E. F. Q. (en imprenta) (1979).
3. ALFONSO C., SAENZ DE LA TORRE A. F., Anales de la R. S. E. F. Q. (en imprenta) (1979).
4. BARKER P. E., HILMI A. K., J. Gas Chromatog., 5, 119-127 (1967).
5. BONDI A., J. Phys. Chem., 68(3), 441-451(1964).
6. BONDI A., "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses", Wiley, New York (1968).
7. CARLSON H. C., COLBURN A. P., Ind. Eng. Chem., 34, 581 (1942).
8. CATHALA J., "L'ebulliometrie", Annales du Génie Chimique, Edouard Privat, Toulouse (1963).
9. CHAO K. C., Ind. Eng. Chem., 51(1), 93-94 (1959).
10. CHAO K. C., HOUGEN O. A., Chem. Eng. Sci., 7, 246-260 (1958).
11. CHAO K. C., NAPHTALI L. M., Ind. Eng. Chem., 51, 1318 (1959).
12. CHOFEE B., CLIQUET M., MEUNIER S., Rev. Ins. Fran. Petrole, 15(6), 1051-1059(1960).
13. COTTRELL F. G., J. Am. Chem. Soc., 41, 721 (1919).

14. DERR E. L., DEAL C. H., "Analytical Solutions of Groups: Correlation of Activity Coefficients through Structural Group Parameters", I. Chem. E. Symp. Ser. No. 32 (Instn. Chem. Engrs., London) 3:40 (1969).
15. EZAMA R., Tesis Doctoral, Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense, Madrid (1977).
16. FLORY P. J., J. Chem. Phys., 10, 51 (1942).
17. FREDENSLUND A., RUSSEL L. J., PRAUSNITZ J. M., A. I. Ch. E. Journal, 21(6), 1086 (1975).
18. GAMBILL W. R., Chem. Eng., 66, (6) 181, (7) 157, (1959).
19. GAMBILL W. R., Chem. Eng., June 15, July 13, Oct. 19, Nov. 16 (1959).
20. GUGGENHEIM E. A., "Mixtures". Clarendon Press. Oxford (1952).
21. HALA E., PICK J., FRIED V., VILIM O., "Vapour-Liquid Equilibrium", Pergamon Press, London, 2 ed. (1967).
22. HEIL J. F., PRAUSNITZ J. M., A. I. Ch. Journal, 12, 618 (1966).
23. HERZOG R., Ind. Eng. Chem., 36, 997 (1944).
24. HILMI A. K., ELLIS S. R. M., BARKER P. E., Brit. Chem. Eng., 15(10), 1321-1323 (1970).
25. HILMI A. K., ELLIS S. R. M., BARKER P. E., Brit. Chem. Eng., 15(11), 1453-1454 (1970).
26. HIRATA M., OHE S., NAGAHAMA K., "Computer Aided Data Book of Vapour-Liquid Equilibria". Kodansha Ltd. (1975).
27. HOLMES M. J., VAN WINKLE, Ind. Eng. Chem., 62(1), 21-31 (1970).
28. HOPKINS R. N., YERGER E. S., LYNCH C. C., J. Am. Chem. Soc., 61, 2460 (1939).
29. HORSLEY L. H., Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 19, 508 (1947).

30. HORSLEY L. H., *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 21, 831 (1949).
31. HORSLEY L. H., "Azeotropic Data", *Advances in Chemistry Series 6*, ACS, Washington, 1952; Suplemento 1962.
32. HUGGINS M. L., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 43, 1 (1942).
33. IBL N. V., DODGE B. F., *Chem. Eng. Sci.*, 2, 120 (1953).
34. KOBE K. A., LYNN R. E., Jr. *Chem. Rev.*, 52, 117 (1953).
35. KRELL E., "Handbook of Laboratory Distillation", E. C. Lumb, Traducción de la segunda edición alemana, Elsevier, Amsterdam (1963).
36. KUDCHADKER A. P., ALANI G. H., ZWOLINSKI B. J., "The Critical Constants of Organic Substances", *Chemical Reviews*, Vol. 68, No. 6 (1968).
37. KWANTES A., RIJNDERS W. A., "Gas Chromatography". (D. H. Desty, ed.), Butterwoths, London (1958), (2nd Int. Symp. GC, Amsterdam, 1958).
38. LECAT, "Azeotropisme", Brussels, Lamertin (1918).
39. LECAT, *Am. Soc. Sci., Bruxelles*, 48B, II, 54 (1928).
40. LECAT, "Tables Azeotropiques", Vol. I, Bruselas (1949).
41. LYDERSEN A. L., GREENKORN R. A., HOUGEN O. A., "Generalized Thermodynamic Properties of Pure Fluids", *Univ. Wisconsin, Eng. Exp. Sta. Rept.*, 4 (1955).
42. LLANAS B., Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias Físicas de la Universidad Complutense, Madrid (1976).
43. MARGULES M., AKAD S. B., *Wis. Wien, Math. Natur. Kl. II*, 104, 1243 (1895).
44. MARSCHNER, CROPPER, *Ind. Eng. Chem.*, 38, 262 (1946).
45. McCLELLAN A., "Tables of Experimental Dipole Moments", San Francisco, California, W. H. Freeman (1963).
46. MEHMERT P., *Chem. Eng. Tech.*, 48(12), 1211 (1976).
47. MEISSNER H. P., REDDING, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 621(1942).

48. MEISSNER H. P., Chem. Eng. Progress, 45, 149 (1949).
49. MICHISHITA T., ARAT Y., SAITO S., Kagaku Kogaku, 35, 111 (1971).
50. De MOL, Ing. Chim., 22, 262 (1938).
51. MONFORT J. P., LOPEZ FIGUEROA F. G., J. Chem. Eng. Data, 21(2), 157-162(1976).
52. MYERS H. S., Ind Eng. Chem., 47, 2251 (1955).
53. NAKANISHI K., KURATA M., TAMURA M., Chem. Eng. Data, 5, 210 (1960).
54. OCON J., TOJO G., Quim. e Ind., 8(3), 73-81 (1961).
55. O'CONNELL J. P., PRAUSNITZ J. M., Ind. Eng. Chem. Pr. Des. Dev. 6, 245-250 (1967).
56. ORYE R. V., PRAUSNITZ J. M., Ind. Eng. Chem., 57(5), 18-26 (1965).
57. PACKER L. G., ELLIS S. R. M., SOARES, Chem. Eng. Sci., 28(2), 597-600 (1973).
58. PIEROTTI G. J., DEAL C. H., DERR E. L., PORTER P. E., J. Am. Chem. Soc., 78, 2989-2998 (1965).
59. PITZER K. S. et al., J. Am. Chem. Soc., 77, 3427-33 (1955).
60. PITZER K. S., CURL R. F., J. Am. Chem. Soc., 79, 2369(1957).
61. PRAUSNITZ J. M., ECKERT C. A., ORYE R. V., O'CONNELL J. P., "Computer Calculations for Multicomponent Vapor-Liquid Equilibria". Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. (1967).
62. RASMUSSEN P., MICHELSEN M. L., FREDENSLUND A., PRAUSNITZ J. M., "Computerized Design of Multicomponent Distillations Columns Using the UNIFAC Group Contribution Method for Calculations of Activity Coefficients". World Congress on Chemical Engineering, Holland, Junio (1976).

63. REDLICH O., KISTER A. T., *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 (1948).
64. REID R. C., SHERWOOD T. K., "Properties of Gases and Liquids". New York, McGraw-Hill Book Company, Inc., 1958 .
65. REID R. C., SHERWOOD T. K., "Propiedades de los gases y de los líquidos; su estimación y correlación". UTHEA, Mexico (1968).
66. RENON H., PRAUSNITZ J. M., *A. I. Ch. E. Journal*, 14(1), 135-144 (1968).
67. RENON H., PRAUSNITZ J. M., *A. I. Ch. E. Journal*, 15(5), 785 (1969).
68. RENON A., ASSELINEAU S. L., COHEN G., RAIMBAULT C., "Calcul sur Ordinateur des Equilibres Liquide-Vapeur et Liquide-Liquide". Paris, Ed. Technip (1971).
69. RIEDEL L., *Chem. Eng. Technik*, 24, 353 (1952).
70. ROBINSON C. S., GILLILAND E., "Elements of Fractional Distillation", cuarta ed., McGraw-Hill, Nueva York (1950).
71. RONC M., RATCLIFF G. A., "Prediction of Excess Free Energies of Liquid Mixtures by an Analytic Group Solution Model", *Can. J. Chem. Eng.*, 49, 875 (1971).
72. ROSSINI F. D. et al., "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds", API, Proj. 44 . Pittsburgh, Pa: Carnegie Press, 1968 .
73. SAENZ DE LA TORRE A. F., Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza (1977).
74. SCATCHARD G., HAMER W. J., *J. Am. Chem. Soc.*, 57, 1805 (1935).
75. SCATCHARD G., WILSON G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 133 (1964).
76. SCOTT R. L., *J. Chem. Phys.*, 25, 193 (1956).

77. SHEIBEL E. G., *Ind. Eng. Chem.*, 41, 1076(1949).
78. SMITH W. T., GREENBAUM S., RUTLEDGE G. P., *J. Phys. Chem.*, 58, 443 (1954).
79. TAO L. C., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1(2), 119-123 (1962).
80. TAO L. C., *Ind. Eng. Chem.*, 36-41 (1964).
81. TAO L. C., *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 6(1), 83-86 (1967).
82. THODOS G., *A. I. Ch. E. Journal*, 1, 165 (1955).
83. TIMMERMANS J., "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Vol I, Elsevier Publishing Company, New York (1950).
84. TIMMERMANS J., "Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds", Vol. II, Elsevier Publishing Company, New York (1965).
85. TIMMERMANS J., "Physico-Chemical Constants of Binary Systems in Concentrated Solutions", Vols. I y II, 1959; III y IV, 1960 . Interscience, New York, 1959-1960 .
86. VAN LAAR J. J., *Z. Phys. Chem.*, 72, 723 (1910).
87. VAN LAAR J. J., *Z. Phys. Chem.*, 185, 35 (1929).
88. VAN NESS H. C., *Chem. Eng.*, 10, 225 (1959).
89. VAN NESS H. C., "Classical Thermodynamics of non-Electrolyte Solutions", New York, Pergamon Press (1964).
90. WEISSBERGER, Ed., "Techniques of Organic Chemistry", Vol. VII, Organic Solvents", Interscience Publ. Inc., New York (1955).
91. WILSON G. M., *J. Am. Chem. Soc.*, 86, 127 (1964).
92. WOHL K., *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 215 (1946).
93. WOHL K., *Chem. Eng. Progr.*, 49, 218 (1953).

