

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



TESIS DOCTORAL

**Energía de Gibbs de exceso en mezclas binarias de no  
electrolitos**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR  
PRESENTADA POR

**Ramón González Rubio**

Madrid, 2015

Ramón González Rubio

TP  
1983  
037



\* 5 3 0 9 8 6 0 3 7 7 \*  
UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

x-33-044024-6

ENERGIA DE GIBBS DE EXCESO EN MEZCLAS BINARIAS  
DE NO ELECTROLITOS

Departamento de Química-Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense de Madrid  
1983



BIBLIOTECA

Colección Tesis Doctorales. Nº 37/83

© Ramón González Rubio  
Edita e imprime la Editorial de la Universidad  
Complutense de Madrid. Servicio de Reprografía  
Noviciado, 3 Madrid-8  
Madrid, 1983  
Xerox 9200 XB 480  
Depósito Legal: M-4107/83

RAMÓN GONZÁLEZ RUBIO

ENERGIA DE GIBBS DE EXCESO EN MEZCLAS BINARIAS  
DE NO ELECTROLITOS

DIRECTOR: DR. J.A. RODRIGUEZ RENUNCIO  
Departamento de Química Física  
Facultad de Ciencias Químicas  
Universidad Complutense  
Madrid, Noviembre 1981



Este trabajo ha sido realizado en el Departamento de Química Física de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad Complutense de Madrid, bajo la dirección del Dr. D. Juan Antonio Rodríguez Renuncio, Profesor Agregado de este Departamento, a quien expreso mi agradecimiento por su magisterio y amistad.

Deseo también manifestar mi gratitud al Prof. Dr. D. Mateo Díaz Peña, Catedrático de Química Física de esta Facultad, por su ayuda y estímulo.

También quiero expresar mi agradecimiento al Taller de Vidrio de la Universidad Complutense, - sin cuya colaboración no hubiera sido posible este trabajo.

Por último agradezco a mi esposa y a los compañeros del Departamento su constante apoyo.

## II

### INDICE

|  |    |
|--|----|
| CAPITULO I.- INTRODUCCION .....  | 1  |
| CAPITULO II.- DESCRIPCION DE LA TECNICA EXPERIMENTAL .....                       | 3  |
| 2.1.- Introducci3n .....   | 3  |
| 2.2.- Celda y sistema de destilaci3n del componente vol3til .....                | 4  |
| 2.3.- L3nea de desgasificaci3n y llenado de ampollas .....                       | 8  |
| 2.4.- Sistema de regulaci3n, registro y medida de la temperatura .....           | 12 |
| 2.5.- Sistema de vac3o y fuente de n3tr3geno .....                               | 15 |
| 2.6.- Llenado de celdas y ampollas .....   | 16 |
| 2.7.- Determinaci3n del volumen de la fase de vapor .....                        | 18 |
| 2.8.- Destilaci3n del componente m3s vol3til .....                               | 20 |
| 2.9.- Medida de la presi3n .....   | 21 |
| CAPITULO III.- CALIBRADO DE LA TERMOPILA Y MEDIDA DE SUSTANCIAS PURAS .....      | 28 |
| 3.1.- Introducci3n .....   | 28 |
| 3.2.- Purificaci3n de sustancias puras .....                                     | 28 |
| 3.3.- Calibrado de la termopila .....  | 29 |
| CAPITULO IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS SISTEMAS BENCENO+N-ALCANO .....   | 36 |
| 4.1.- Introducci3n .....   | 36 |
| 4.2.- Medida de la presi3n .....   | 36 |
| 4.3.- Vol3menes de exceso, coeficientes del virial y ecuaciones de Antoine ..... | 36 |
| 4.3.1.- Vol3menes de exceso .....  | 37 |
| 4.3.2.- Ecuaciones de Antoine .....  | 37 |
| 4.3.3.- Coeficientes del virial .....  | 38 |
| 4.4.- Resultados experimentales .....  | 39 |
| CAPITULO V.- ENERGIA LIBRE DE GIBBS DE EXCESO EN SISTEMAS BINARIOS .....         | 53 |
| 5.1.- C3lculo de $G^E$ a partir de presiones de vapor .....                      | 53 |
| 5.2.- M3todos de consistencia .....  | 55 |
| 5.3.- Construcci3n de modelos f3sicos .....                                      | 57 |

### III

|  |            |
|--|------------|
| 5.4.- Método de cálculo .....  | 58         |
| 5.5.- Ajuste de los resultados experimentales .....  | 69         |
| <b>CAPITULO VI.-TERMODINAMICA DE LAS DISOLUCIONES BENCENO-ALCANO. TEORIAS DE</b>           |            |
| <b>DISOLUCIONES .....</b>  | <b>104</b> |
| 6.1.- Introducción .....   | 104        |
| 6.2.- Mezclas binarias .....   | 107        |
| 6.2.1.- Energía total y parámetros característicos ...                                     | 107        |
| 6.2.2.-Magnitudes termodinámicas residuales .....  | 109        |
| 6.2.3.-Entropía combinatorial .....  | 109        |
| 6.3.- Cálculo de los parámetros característicos de los compo<br>nentes puros .....         | 110        |
| 6.4.- Resultados y discusión .....   | 112        |
| 6.5.- Efectos de orden .....   | 126        |
| 6.6.- Cálculo de las contribuciones de orden .....   | 135        |
| 6.7.- Compensación entrópico entálpica .....   | 137        |
| 6.8.- Influencia del volumen libre en las contribuciones de<br>orden .....                 | 139        |
| 6.9.- Correlación de $G^E$ con el parámetro J de Bothorel .....                            | 142        |
| 6.10.-Contribución de orden de los n-alcános .....   | 142        |
| 6.11.-Tratamiento cuantitativo del orden en la disolución ..                               | 148        |
| 6.12.-Modificación de las reglas de combinación para c y v*.                               | 152        |
| 6.13.-Influencia de la distribución no al azar de los segmen<br>tos en la disolución ..... | 160        |
| <b>APENDICE .....</b>  | <b>167</b> |
| A.1.- Ecuación de Wohl .....   | 167        |
| A.2.- Ecuaciones que incluyen la contribución no al azar ...                               | 169        |
| A.3.- Resultados .....   | 171        |
| <b>RESUMEN Y CONCLUSIONES .....</b>  | <b>173</b> |
| <b>BIBLIOGRAFIA .....</b>  | <b>177</b> |



## CAPITULO I

### Introducción

La Termodinámica Estadística deduce las propiedades termodinámicas de un sistema líquido a partir de consideraciones estructurales, pero esto es sólo posible en un reducido número de sistemas, y no sin necesidad de alguna simplificación. Por esta causa se utilizan modelos más o menos idealizados, que pretenden reproducir el comportamiento del sistema utilizando un conjunto de parámetros ajustables; estos modelos perdurarán hasta que se conozcan los sistemas complejos con suficiente detalle y precisión desde el punto de vista molecular.

El estudio tradicional de las disoluciones líquidas descansa en dos aspectos: el entrópico y el entálpico. El primero procede de la dispersión de moléculas de distintas especies, mientras que el segundo está más directamente ligado a las interacciones entre moléculas de las diversas especies. En la presente Memoria nos ocuparemos de disoluciones en que las interacciones no son de tipo químico, y las moléculas de distinta especie son de forma y tamaño diferentes.

Dentro de los datos termodinámicos obtenibles en las mezclas binarias, la Energía Gibbs de Exceso es una de las más preciadas, no sólo por su relación con la función de partición y otras magnitudes termodinámicas, sino también por las dificultades que presenta su adquisición.

Tras la obtención de datos termodinámicos de presión de vapor aparecieron los modelos semiempíricos, que tratan de reproducir y predecir datos del mismo tipo, y sus derivados, usando el menor número posible de determinaciones experimentales. Este criterio de economía nació de la dificultad y laboriosidad de la obtención de datos de una parte, y de la reducción de costes de otra, cuando se trata de las aplicaciones de los datos.

De estos modelos hay varias expresiones destinadas a obtener los coeficientes de actividad de los componentes de un sistema binario: Scatchard, Van Laar, Margules, Wilson, Uniquac, NRTL, etc. Un objetivo común a todos es la predicción de actividades en todo el rango de concentraciones, y la aplicación de estos modelos a sistemas multicomponentes sin necesidad de realizar las determinaciones experimentales, o reduciéndolas lo más posible. Este tipo de modelos no es el objetivo de la presente Memoria, pero dado su interés práctico se incluyen en el Apéndice.

En un segundo estadio del estudio termodinámico suelen aparecer otros modelos más refinados que basándose o no en los anteriores, realizan la función de conexión entre Termodinámica Clásica y Estadística. Estos modelos, de mayor complejidad que los anteriores, suelen tener éxitos más o menos relevantes en la predicción de resultados. Uno de los primeros éxitos suele ser la reproducción de las magnitudes termodinámicas en función de la composición, y en algunos casos la compatibilidad de varias magnitudes diferentes con un único juego de parámetros ajustables.

El modelo más extendido en las mezclas que nos ocupan es el de Flory, si bien utiliza distintos valores de los parámetros según la función termodinámica estudiada. Han sido numerosos los intentos de perfeccionamiento de este modelo, sin haberse dado aún la solución final. Las modificaciones introducidas, generalmente traen consigo una mayor complejidad en el modelo, lo que le hace cada vez menos manejable. En ocasiones se introducen nuevos conceptos que tratan de dar cuenta con mayor o menor precisión de la estructura del sistema, sin embargo estos conceptos escapan en la mayoría de los casos a tratamientos cuantitativos claros; en otras ocasiones incluyen un cierto comportamiento de conjunto que en sí desvirtúa el concepto estructural, y que se admite dada la dificultad de descender directamente al concepto molecular.

Este tipo de consideraciones son el objeto de esta Memoria, que se dedica al estudio de un reducido número de sistemas binarios con una composición general de Benceno-Alcano; a pesar de la gran cantidad de trabajos publicados sobre esta familia de sistemas, aún no se han completado los datos de Energía Gibbs ni siquiera a 25°C, por lo que se han medido algunos de los sistemas para los que no había datos.

## CAPITULO II

## Descripción de la técnica experimental

2.1.- Introducción.

Son variadas las técnicas utilizadas para la medida de  $G^E$  en disoluciones de no electrolitos, sin embargo las más frecuentes son las relacionadas con la medida de datos de equilibrio líquido-vapor de la disolución; los métodos para la determinación directa de dichos datos pueden clasificarse en los siguientes grupos:

- a.- de destilación.
- b.- de circulación.
- c.- estático.
- d.- de punto de burbuja y niebla.
- e.- de flujo.

El primero está en completo desuso por su poca precisión, mientras que el último podría considerarse como una adaptación del segundo método al caso en que existe miscibilidad incompleta de algunos de los componentes de la disolución en parte del rango de concentraciones. El método de punto de burbuja y punto de niebla (bubble & dew point) es especialmente útil cuando los componentes de la disolución son gases o tienen puntos de ebullición muy bajos en condiciones normales, si bien es posible utilizarlo con sustancias de punto de ebullición más alto, está restringido a disoluciones cuyos componentes tienen volatilidades semejantes. El método de circulación ha sido ampliamente utilizado, los dos grandes problemas que plantea son la posibilidad de sobrecalentamientos de la fase líquida, y de condensaciones de la fase de vapor; aunque es posible superarlos cuando los componentes de la disolución son de volatilidad semejante y alta, cuando hay grandes diferencias de volatilidad entre los componentes, o la presión a medir es baja, estos problemas aumentan, haciendo inadecuado el método; en estas últimas condiciones sólo el método estático es útil para obtener medidas precisas del equilibrio líquido-vapor. Por otra parte, Barker<sup>1</sup> ha puesto de manifiesto que es posible calcular la composición de la

fase de vapor a partir de datos de presión, temperatura y composición en la fase líquida, por lo que ultimamente se viene usando cada vez más el método estático para el estudio del equilibrio líquido-vapor en disoluciones de componentes volátiles.

En esencia el método consiste en mantener una disolución desgasificada en un recinto cerrado, y una vez alcanzado el equilibrio entre fases, medir las variables necesarias para determinar el estado del sistema. En disoluciones binarias la regla de las fases nos dice que es preciso medir 3 variables. Distintas técnicas miden diferentes variables, así por ejemplo existen sistemas experimentales en los que se mide la temperatura, presión y densidad de la fase de vapor<sup>2,5</sup>, sin embargo lo más frecuente es medir temperatura, presión y composición en la fase líquida (T,P,X); este último será el procedimiento que seguiremos en esta Memoria.

Aunque así expuesto, el método estático, parezca de gran sencillez, el obtener medidas precisas en todo el rango de concentraciones presenta dificultades por los repetidos desmantelamientos que hay que realizar, y por la complicado que resulta eliminar completamente toda traza de aire del sistema experimental y de los líquidos.

A continuación se describirá en detalle el sistema experimental puesto a punto para la realización de medidas de presión de vapor. Dado lo lento de este tipo de medidas, el aparato es doble, aunque las dos celdas de medida, con sus recipientes de mercurio y manómetros se encuentran en un termostato común. Para mayor claridad en la descripción del aparato y la técnica de medida, en adelante sólo se hará mención de una de sus ramas. En la figura 2.1 se muestra el esquema de una rama, cuyas partes y funciones se describen a continuación. El componente más volátil será llamado componente 1, y el menos volátil 2.

#### 2.2.- Celda y sistema de destilación del componente volátil.

En la figura 2.2 se muestra la celda, el manómetro que llamaremos interior, los recipientes de mercurio y ampollas conteniendo el componente 1.

La celda consiste en un recipiente cilíndrico de vidrio, de aproximada-

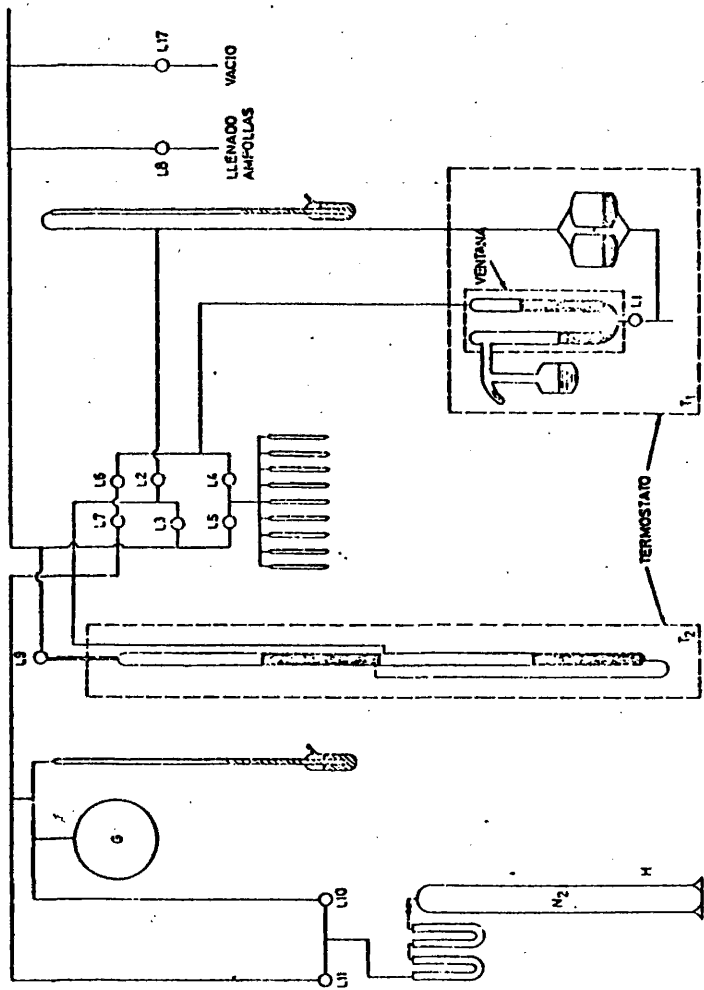


FIG. 2.1.- Esquema general de una de las ramas del aparato.

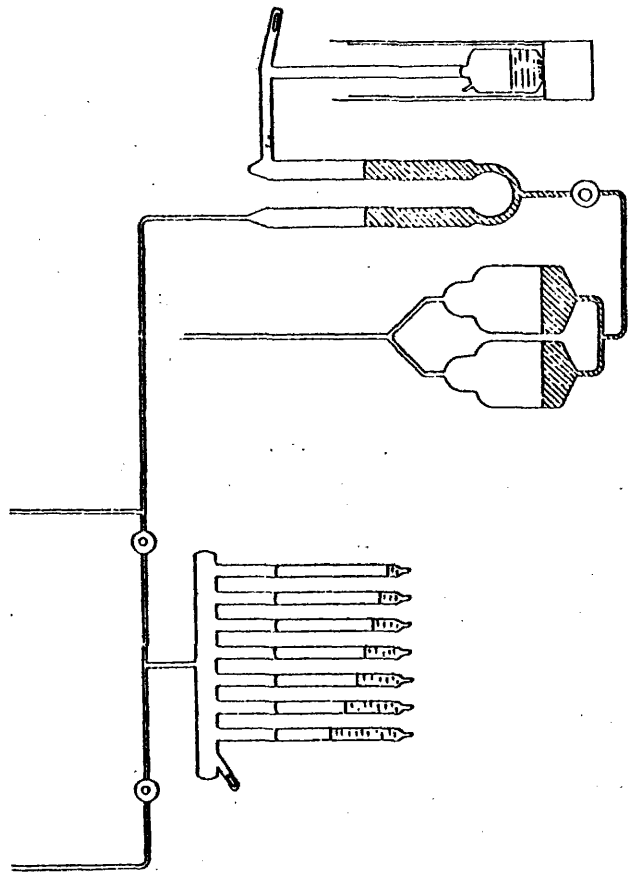


FIG. 2.2.- Esquema de la celda de medida y sistema de destilación del componente volátil.

mente 100 ml. de volumen, con una rama lateral sellada, por donde se ha introducido el componente 2 en la forma que se comentará posteriormente, y una rama principal que la comunica con una de las ramas del manómetro interior. En el punto de unión de la celda con este tubo hay un punto de rotura o cierre consistente en una delgada pared de vidrio en forma de semiesfera.

Para lograr mezclas homogéneas después de destilar componente volátil de las ampollas, la celda contiene un pequeño agitador de hierro recubierto de vidrio, accionado desde fuera por un motor, provisto de imán, colocado bajo la celda en un recipiente impermeable. Estos motores pueden ser retirados fácilmente, dejando espacio suficiente a un vaso Dewar con nitrógeno líquido, que se utiliza con objeto de enfriar la celda al realizar las destilaciones. Para evitar que el agitador se rompa al congelar el líquido de la celda, se mantiene suspendido por medio de un imán exterior hasta que la mezcla haya fundido nuevamente.

El dispositivo para romper el cierre y poner en comunicación la celda con el manómetro interno consiste en un trozo de hierro recubierto de vidrio, reforzado en uno de sus extremos. Se encuentra en una pequeña rama lateral del tubo que une la celda con el manómetro interno, accionándose desde fuera por medio de un imán.

El manómetro interior, en forma de U, está construido con tubo de precisión de 10 mm. de radio, y en él se pueden medir presiones de hasta 31 kPa. Por su parte inferior comunica, por medio de una llave NUPRO modelo SS4BG de acero (L1 en la fig. 2.1) con los recipientes a los que se evacua el mercurio para dar paso a los vapores del componente 1. Estos recipientes se comunican, por medio de las llaves de vidrio L2 y L3 al vacío o a una fuente de nitrógeno seco, con objeto de hacer pasar el mercurio del manómetro a los recipientes o viceversa.

El manómetro tiene, en el extremo superior de la rama que comunica con la celda, una aguja de vidrio cuya punta actúa como referencia para determinar en una experiencia previa a la rotura del cierre, el volumen que existe entre

su punta y el punto de rotura de la celda, dato necesario para calcular el volumen de la fase gaseosa, que usaremos para corregir la fracción molar de la fase líquida, como se verá en una sección posterior.

La otra rama se puede comunicar, por medio de las llaves sin grasa L4 (TORION de SOVIREL), L5 y L6 (NUPRO SS4H) con las ampollas, con el sistema de vacío o con el manómetro exterior, según se requiera destilar el componente 1 a la celda, medir presiones inferiores a 31 kPa o presiones superiores a ésta. El componente 1 ya desgasificado se encuentra en ampollas que contienen cantidades tales que al ir destilandolas a la celda se obtengan en ella mezclas que cubran todo el rango de concentraciones.

Las ampollas tienen forma cilíndrica y están provistas de un cierre igual al de la celda. Están soldadas a un tubo horizontal que aloja en una rama lateral el sistema para romper el cierre. Todo el sistema está unido a la línea de vacío entre las llaves L5 y L4.

### 2.3.- Línea de desgasificación y llenado de ampollas.

Como se ha indicado anteriormente, la mayor dificultad del método estático reside en la necesidad de eliminar completamente toda traza de aire del sistema, y lo que es más difícil el disuelto en los líquidos. Numerosos autores se han ocupado de este tema; uno de los procedimientos más clásicos es el usado por Sotomayor y Diaz Peña<sup>6</sup> consistente en someter el líquido a repetidos procesos de congelación-evacuación a alto vacío-fusión, hasta que después de congelar, un ionizador no detecte en el recipiente trazas de aire; para sustancias no volátiles cada ciclo de congelación se acompaña con la destilación del producto entre dos recipientes distintos. Este método ha sido usado también por Gustin y Renon<sup>7</sup> y por Maher y Smith<sup>8</sup>; estos últimos autores encuentran que la presión de vapor no cambia después de cinco ciclos para las distintas sustancias estudiadas, siendo necesario realizar destilaciones de parte del producto a una trampa de gases situada en la línea de vacío para eliminar completamente los restos de aire, sin embargo Mousa<sup>9</sup> ha utilizado este método al estudiar la presión de vapor del acetonitrilo, Besley y Bottomley<sup>10</sup> para el tolueno y Nasir y col.<sup>11</sup> para distintas sustancias puras.

En este trabajo hemos utilizado este procedimiento para la desgasificación del benceno con un dispositivo experimental como el descrito en la ref. 6 sustituidas las llaves con grasa (L8 y L9 en la ref. 6) por llaves de teflón (TORION de SOVIREL). Encontramos que después de 7 ciclos de congelación-evacuación-fusión la presión de vapor se mantiene aproximadamente constante; sin embargo, cambios en el volumen de la fase de vapor en equilibrio con el líquido conseguidos modificando la presión de nitrógeno entre los manómetros externos e internos, provocan cambios en la presión de vapor superiores al error experimental de la medida, lo que indica la presencia de aire. Utilizando benceno por el que se había hecho burbujear nitrógeno seco, se realizaron medias de presión de vapor a temperatura constante, y usando dos volúmenes de la fase de vapor comunes a todas las medidas; de esta forma se ha podido estimar la presión ejercida por el nitrógeno en función del número de ciclos de desgasificación. Para ello se ha supuesto que el vapor de benceno puede ser descrito por la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente, mientras que  $N_2$  se comporta idealmente, y que la mezcla benceno(vapor)- $N_2$  es ideal.

Se midieron dos celdas con el mismo número de ciclos de desgasificación. Tras siete ciclos se obtuvo una presión de  $N_2$  de aproximadamente 40 Pa, lo que está en concordancia con los resultados obtenidos en la ref. 8; después de 20 ciclos la presión de  $N_2$  fue de 13 Pa, por lo que se considera que el procedimiento descrito con anterioridad es insuficiente para desgasificar líquidos al nivel necesario en este tipo de medidas.

Maher y Smith<sup>9</sup> sugieren que para mejorar la desgasificación es preciso destilar parte del líquido fuera del sistema una vez terminados los ciclos de congelación; McGlashan y Williamson<sup>12</sup> indican que es necesario realizar una destilación fraccionada "in vacuo" después de cada ciclo, sin lo cual no es posible una desgasificación completa. Bell y col.<sup>13</sup> sometieron el líquido a desgasificar a una lenta sublimación "in vacuo", este procedimiento, que ha sido adoptado por Marsh<sup>14</sup> y Van Ness<sup>15</sup>, presenta el problema de que la capa de sólido sublimado ha de ser muy fina, por lo que sólo permite desgasificar cantidades pequeñas de cada vez, por otro lado Ronc y Ratcliff<sup>16</sup> indican que no es

siempre posible obtener buenos resultados en una sola sublimación, encontrando que la eficiencia del proceso es muy baja para sustancias como los alcoholes. Estos autores sugieren como más eficiente el siguiente proceso: congelación de la sustancia con  $N_2$  líquido y dejarla fundir a vacío, sin embargo este proceso además de ir acompañado de considerables pérdidas de producto, no es aplicable a sustancias con puntos de fusión altos como el benceno ( $5^\circ C$ ), pues la evaporación rápida impide la fusión de la sustancia.

K. Aim<sup>17</sup> afirma no haber encontrado satisfactorio ninguno de los anteriores métodos cuando el criterio usado para decidir que la desgasificación es completa, es la constancia de la presión de vapor dentro de los límites de la sensibilidad de la medida. Propone someter el líquido a ebullición a reflujo sometiendo periódicamente el vapor a purgas mediante la apertura de la fase de vapor a alto vacío, repitiendo el proceso hasta que el anterior criterio se satisface. Un procedimiento análogo usaron Hermsen y Prausnitz<sup>18</sup> haciendo refluir el líquido en una columna de relleno, y purgando la fase de vapor periódicamente. En el presente trabajo hemos combinado los anteriores métodos en un mismo dispositivo experimental.

En la figura 2.3 se esquematiza todo el dispositivo utilizado para la desgasificación. Está formado por un matraz esférico de 250 ml., A, unido mediante una llave de teflón, L13, a un refrigerante, B, por el que se hace circular agua a aproximadamente  $5^\circ C$ ; la llave L12, también de teflón, sirve para introducir el líquido a desgasificar en el matraz A; C es un matraz de 100 ml. cuya función es aumentar el volumen de la fase de vapor para hacer más eficiente cada ebullición en la eliminación de aire; durante la ebullición las llaves de teflón L15, L14 y L13 permanecen cerradas.

Cuando se estima que ha refluido todo el líquido, se cierra L13 y se abre L15 evacuando C y B hasta que el ionizador no da señal; los vapores se recogen en la trampa I en la que se sitúa un vaso Dewar con  $N_2$  líquido. Aim<sup>17</sup> afirma que trece ciclos de ebullición son suficientes para garantizar una desgasificación completa, después de los cuales, con L13 cerrada, se evacua todo el sistema con L14 y L15 abiertas, hasta que el ionizador no da señal, se cierra

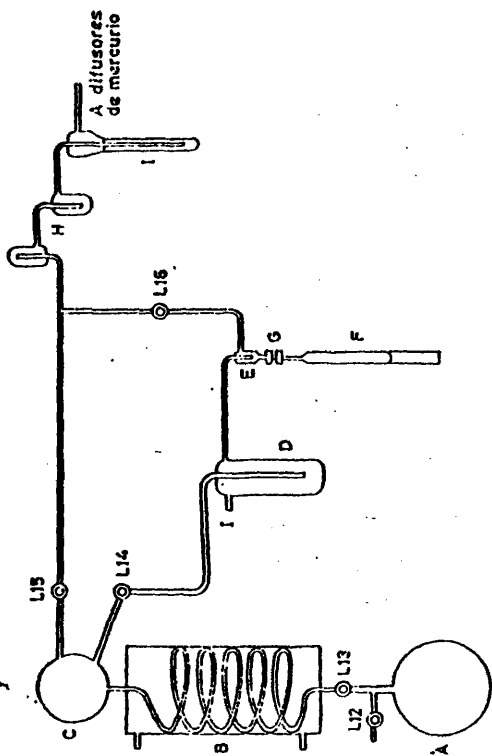


FIG. 2.3.- Esquema General del dispositivo de desgasificación.

L15 y se situa un Dewar con  $N_2$  líquido en D, se congela el líquido en A y se sublima "in vacuo" la cantidad necesaria para llenar la ampolla correspondiente, F, hasta D, hecho lo cual se cierra L13 y se quita el Dewar de D una vez que el ionizador no da señal, poniéndose en la ampolla, F, y procediéndose a la sublimación desde D a F, a través de la trampa de gases E. Las ampollas se unen al dispositivo de desgasificación a través de una unión SWAGELOCK de acero con juntas de teflón. Una vez que no se detectan vapores con el ionizador, se retira el Dewar y se sella la ampolla cerca de la unión de acero. Para evitar el posible paso de vapores de mercurio que falsearían el peso de sustancia en las ampollas se ha puesto pan de oro plegado en los recipientes H, situados entre el dispositivo de desgasificación y las bombas difusoras. Después de sellar cada ampolla se evacua el dispositivo, flameando la línea para que pasen los vapores a la trampa T.

Como puede observarse en la figura 2.1 el dispositivo de desgasificación puede conectarse a la fuente de  $N_2$  a través de la llave L8; antes de introducir el líquido en A se hace circular  $N_2$  seco a una presión algo superior a 1 atm. por la línea, a fin de evitar humedad que no podría eliminarse durante la desgasificación.

Cuando los líquidos son muy poco volátiles hemos seguido un procedimiento diferente, descrito por Battino y col.<sup>19</sup>, introduciendo el líquido en D a través de I junto con un agitador semejante a los de las celdas de medida descritos anteriormente; con L14 y L15 cerradas se somete a vacío el líquido agitando intensamente durante periodos de al menos 4 horas, flameando la línea periódicamente a temperaturas de aproximadamente 200 °C; durante todo el tiempo se mantiene el líquido a temperaturas en que su presión de vapor sea inferior a 1 Pa. Por último se destila "in vacuo" hasta la celda situada en lugar de la ampolla F.

#### 2.4.- Sistema de regulación, registro y medida de la temperatura.

Como es bien sabido la presión de vapor de una sustancia es función de la temperatura, por ello es necesario mantener las fluctuaciones de ésta dentro de un intervalo tal que se produzcan variaciones de la presión inferiores

a la sensibilidad del sistema de medida de presión (aprox. 5 Pa). La inspección de las ecuaciones  $P=f(T)$  para las diversas sustancias recomendadas por la I.U.P.A.C.<sup>2º</sup> para comprobar este tipo de aparatos, indica que variaciones de 0.01 grados en el intervalo  $25 < T/^{\circ}\text{C} < 70$  puede conducir a fluctuaciones de hasta 20 Pa en la presión de vapor, esto hace que las variaciones de temperatura deban ser iguales o inferiores a  $\pm 0.003$   $^{\circ}\text{C}$  durante un periodo suficiente para establecer el equilibrio y realizar las medidas.

El termostato principal es un recipiente cúbico de latón, provisto de una ventana, de unos 40 litros de capacidad. Está recubierto de planchas de corcho prensado de 5 cm. de espesor. Su tapa, una plancha de latón cromado de 5 mm de espesor, está fija a la pared en posición horizontal por dos soportes a escuadra. A ella están sujetas las celdas con sus motores de agitación, manómetros interiores, recipientes de mercurio y el sistema de agitación y calefacción. Tiene orificios para el soporte de termómetro, termopila, termistor, termómetro de contacto y sistema de iluminación.

El sistema de agitación situado en la parte opuesta de la ventana está formado por tres agitadores de doble paleta, sobre cojinetes de rodamientos, dentro de tubos perforados en la parte superior, y accionados por tres motores eléctricos de 15 w. a 1320 r.p.m.. En el fondo del termostato, debajo de los tubos de los agitadores, hay una plancha cóncava de latón perforada, con objeto de aumentar la turbulencia producida por la corriente de agua que sale de los tubos.

La calefacción se realiza mediante tres calentadores de 550 w. situados dentro de los tubos de los agitadores. Los dos situados en los extremos, accionados por un autotransformador, suministran un fondo continuo de calefacción, el tercero, central, actúa como regulador conectado a un relé electrónico de triac, y un termómetro de contacto de  $1/20$   $^{\circ}\text{C}$ . Este circuito de regulación tiene intercalado un reostato para variar el calor suministrado, de acuerdo con la temperatura a que se regule. El termostato posee en el fondo un serpentín de cobre por el que se puede hacer circular una corriente de líquido refrigerante para termostatar a temperaturas inferiores o iguales a la ambiente.

La estabilidad de la temperatura dentro de los límites propuestos durante el tiempo necesario se comprobó utilizando un termómetro de cuarzo de la casa Hewlett-Packard 2801A con sensibilidad de 0.0001 °C. Además se ha construido un sistema de registro gráfico de la temperatura, este sistema está formado por un puente de Wheastone, cuyos brazos son: un Stantel Thermistor de la Standard Telephones and Cables Ltd. tipo M53 de 5000 ohm. de resistencia,  $\pm 20\%$  de tolerancia a 20 °C, sensibilidad aproximada de 1°C/mW y coeficiente de temperatura de 4%, este termistor se encuentra situado en el termostato; otro brazo del puente está constituido por un Helipot de la Helipot Corp. de 10000  $\pm$  5.0% ohm, y los otros dos brazos son dos cajas de resistencias Sullivan de 1, 10, 100 y 1000 ohm. con una tolerancia de  $\pm$  0.1% y un coeficiente de temperatura de 0.0025%. Los brazos del puente están unidos mediante un registro gráfico galvanométrico Dr. Lange, Berlín, con una sensibilidad de  $5.8 \cdot 10^{-10}$  A.

El circuito está alimentado por una fuente estabilizada de 125 V. de entrada y de 1 a 20 V de salida, incorporada al puente. Todas las conexiones se han realizado con cable apantallado para evitar corrientes inducidas debido a la proximidad de otros conductores.

Usando el registro en su máxima sensibilidad, se ha comprobado, por medio del termómetro de cuarzo, que el sistema es capaz de registrar variaciones de 0.001 °C, siendo su respuesta a cualquier variación de temperatura del termostato prácticamente instantánea.

Puesto que las presiones de vapor de las mezclas de distinta composición se lleva a cabo a lo largo de mucho tiempo es preciso establecer una escala empírica de temperaturas tal que la temperatura nominal del termostato pueda ser reproducida de forma precisa en intervalos de varios meses. Para ello se utilizó una termopila formada por diez termopares, conectados en serie, de cobre-constantan, cada soldadura está aislada eléctricamente del medio y de las demás soldaduras con resina epoxi., y todas ellas en un baño de parafina que actúa como conductor térmico entre la carcasa metálica en la que se introducen las soldaduras y el termostato. Uno de los extremos de la termopila está introducida en el termostato, de forma que las soldaduras queden a la altura de las

celdas de medida, y el otro extremo se encuentra en un vaso Dewar en una mezcla de referencia a 0 °C formada por hielo de agua bidestilada finamente dividido y agua destilada. La estabilidad de la temperatura de referencia se comprobó con el termómetro de cuarzo, manteniéndose dentro de un intervalo inferior a 0.001 °C por un intervalo superior a 10 horas.

La f.e.m. de la termopila se mide con un potenciómetro Vernier de la casa H. Tinsley and Co. Ltd. tipo 4363 D-auto con una sensibilidad de  $\pm 1 \mu\text{V}$  que trabaja entre 0 y 1.7 V. y un galvanómetro Kipp and Zonen AL-2 de 350 ohm. de resistencia interna, 10000 ohm de resistencia externa y  $7\mu\text{V}$ . de sensibilidad. La pila patrón es un elemento Weston de H. Tinsley and Co. Ltd. con un potencial de  $1.01862 \pm 0.00005 \text{ V.}$  a 20 °C, y una variación con la temperatura dada por

$$V_t = 1.01862 \{ 1 - 0.00004 [ (T/^\circ\text{C}) - 20 ] \} \quad (2.1)$$

Este elemento se ha introducido en un recipiente de madera aislado térmicamente con una capa de polietileno expandido y otra de lana de vidrio.

La pila de alimentación es un acumulador Tudor de 2 V. y 13 A, situado en una caja aislada térmicamente como la pila patrón. Las conexiones del sistema de medida se realizaron con cable apantallado.

La sensibilidad lograda con este sistema es de  $0.0025 \text{ }^\circ\text{C}/\mu\text{V}$ , pero su respuesta a variaciones de temperatura del termostato es lenta debido a que las soldaduras tardan cierto tiempo en lograr el equilibrio térmico debido a los recubrimientos de resina epoxi y a la parafina. Esta inercia no interfiere con el proceso de medida, pues sólo se mide cuando en el registro se detectan variaciones inferiores a  $0.002 \text{ }^\circ\text{C}$  durante el período previo a alcanzar el equilibrio y el tiempo necesario para realizar las medidas.

#### 2.5.- Sistema de vacío y fuente de $\text{N}_2$ .

El vacío en el aparato se consigue mediante una bomba rotatoria de aceite, dos bombas difusoras de mercurio conectadas en serie y una tampa enfriada con nitrógeno líquido, pudiéndose aislar del resto de la línea mediante la llave L13 de la fig. 2.1. Esta llave, al igual que las L2, L3, L7, L8, L9, L10 y

L11 son de vidrio, y tienen en el macho un segundo conducto por el que se hace vacío a una semiesfera situada en el fondo del cuerpo con objeto de que la presión atmosférica mantenga el macho adherido al cuerpo de la llave, aumentando así su rendimiento.

Se comprobó el vacío conseguido en el sistema mediante un Combitrón de la casa Leybold-Heracus, obteniéndose presiones inferiores a 0.001 Pa, más que suficientes para este tipo de medidas.

Para transmitir la presión desde los manómetros interiores a los exteriores, en el caso de medidas de presión superiores a 31 kPa, y para trasvasar el mercurio desde los recipientes a los manómetros interiores, se utiliza nitrógeno seco, libre de oxígeno, con lo que se previenen posibles oxidaciones e impurificaciones del mercurio susceptibles de ocurrir cuando se usa aire.

El nitrógeno se almacena, a aproximadamente 1 atm., en dos balones de vidrio de 5 litros de capacidad, G en la fig. 2.1, uno para cada rama del aparato. Estos se llenan con  $N_2$  procedente de una botella a 160 atm., haciéndolo pasar por dos tubos secadores de gel de sílice y cloruro cálcico.

Tanto los balones como los recipientes de mercurio están conectados a manómetros de seguridad a fin de evitar explosiones debidas a sobrepresiones.

#### 2.6.- Llenado de celdas y ampollas.

Las celdas y ampollas han sido descritas con anterioridad<sup>6</sup>. Previo al llenado se procede a la medida del volumen interno de celdas y ampollas, dato necesario para el cálculo del volumen de la fase de vapor de las celdas, así como para realizar la corrección de pesada a vacío; para ello se realiza una marca en el tubo de 6 mm. de diámetro externo, punto por el que luego se sellaran con el soplete, y se pesan primero vacías, y luego enrasadas con agua a 25 °C. Cada peso es la media de cuatro pesadas que fluctúan dentro del error de la balanza ( $\pm 0.00005$  g). La precisión en el volumen externo es superior a  $\pm 0.01$  cm<sup>3</sup>. Conocido el peso vacío, y su volumen se conectan a la línea de degasificación a través de la unión G de la fig. 2.3, se destila hacia la trampa D una cantidad de sustancia degasificada ligeramente superior a la que

queremos introducir en la celda o ampolla, y se llena ésta en la forma descrita con anterioridad, luego se sella con el soplete y se introduce  $N_2$  para retirar el trozo de vidrio que queda conectado a la línea.

Los dos trozos de celdas y ampollas se lavan con metanol y se secan a vacío y temperatura ambiente durante 5 horas, después de lo cual se pesan, se introducen nuevamente a vacío durante una hora, y se vuelven a pesar, hasta que las pesadas coincidan dentro del error de la balanza.

En base al principio de Arquímedes se tienen las siguientes igualdades

Pesada de la celda vacía

$$M_1 \left( 1 - \frac{\sigma_1}{\rho_m} \right) = P_1 \left( 1 - \frac{\sigma_1}{\rho_v} \right) \quad (2.2)$$

Pesada de la celda con agua

$$M_2 \left( 1 - \frac{\sigma_2}{\rho_m} \right) = P_2 - \sigma_2 V_1 - \sigma_3 V_2 \quad (2.3)$$

siendo  $V_1 = P_1 / \rho_v$  y  $V_2 = [(P_2 - P_1) / \rho_w(T_2)] + V_1$

Pesada de la celda llena

$$M_3 \left( 1 - \frac{\sigma_3}{\rho_m} \right) = P_3 - \sigma_3 V_1 - \sigma_3 V_2 \quad (2.4)$$

donde  $V_3 = (P_2 - P_1) / \rho_w(T_2)$

siendo

$P_1$  = Peso real de la celda vacía.

$P_2$  = Peso real de la celda llena de agua.

$P_3$  = Peso real de la celda con el componente 2.

$M_1$  = Pesas de la balanza que equilibran la celda vacía.

$M_2$  = Pesas de la balanza que equilibran la celda llena de agua.

$M_3$  = Pesas de la balanza que equilibran la celda con componente 2.

$\sigma_1$  = Densidades del aire a la temperatura y presión de cada pesada.

$\rho_v$  = Densidad del vidrio Pyrex.

$\rho_m$  = Densidad de las pesas de la balanza.

De lo anterior se deduce para el peso real del componente 2 en la celda ( $P_s$ )

$$P_s = M_3 \left( 1 - \frac{\sigma_3}{\rho_m} \right) + \sigma_3 \frac{P_1}{\rho_v} + \sigma_3 \frac{P_2 - P_1}{\rho_w(T_2)} \quad (2.5)$$

Para la densidad de las pesas de la balanza se ha utilizado el valor de  $8.4 \text{ g cm}^{-3}$  dado por la casa Mettler, y para el vidrio el valor de  $2.23 \text{ g cm}^{-3}$  dado por la casa Pyrex. Las densidades del aire para la temperatura y presión de cada pesada, se han calculado de la tabla dada por Kohlraush<sup>21</sup> para  $45^\circ$  latitud norte y  $0^\circ$  longitud correspondientes a Madrid.

Para la pesada del componente 1 en las ampollas se sigue un proceso análogo. El error máximo cometido en la determinación del peso de ambos componentes, tanto en las celdas como en las ampollas, no sobrepasa a  $0.0004 \text{ g}$ , lo que conduce a un error en las fracciones molares del orden de  $\pm 0.0001$ .

#### 2.7.- Determinación del volumen de la fase de vapor.

En el cálculo de las diferentes fracciones molares que se obtienen en las celdas es necesario realizar una corrección debida a la cantidad de componente volátil en fase de vapor que ocupa el volumen comprendido entre la superficie del líquido en la celda, y la del mercurio en la rama del manómetro interior que comunica con ella (fig. 2.2); este volumen es la suma de los siguientes:

- Volumen libre de la celda.
- Volumen desde la aguja indicadora hasta el menisco.
- Volumen desde el cierre de la celda hasta la aguja.

El primero es la diferencia entre el volumen de la celda, medido antes de llenarla, y el volumen de la mezcla contenido en ella. El volumen de la mezcla se calcula a partir de los volúmenes molares de ambos componentes y el volumen de exceso del sistema. El segundo es el producto de la altura desde la superficie del mercurio hasta la aguja indicadora, por el área del tubo calibrado del manómetro. Ambos son variables para cada fracción molar y temperatura. El tercero, constante, se determina en una experiencia, que se describe seguidamente, antes de romper el cierre de la celda.

Una vez soldadas las celdas se hace vacío en el sistema durante unas 3 horas, flameando la línea a fin de eliminar el agua condensada durante el soldado del vidrio. Se introduce nitrógeno seco a través de L6 y L7, en el espacio cuyo volumen se determina, a una presión de unos  $11 \text{ kPa}$ , medida en los manómetros exteriores. Se eleva el mercurio en los manómetros interiores, y se regula la temperatura del termostato a  $25^\circ \text{C}$ .

Se regula la presión del nitrógeno contenido en el espacio comprendido entre ambos tipos de manómetros de forma que el nivel del mercurio en la rama de los manómetros interiores que comunica con la celda sea lo más baja posible. Se miden la presión total y la distancia entre la superficie del mercurio y la aguja indicadora. Se ajusta de nuevo la presión hasta que el nivel del mercurio en la misma rama sea lo más alto posible, midiéndose la nueva presión, y la distancia del mercurio al extremo de la aguja. En estas condiciones de presión y temperatura podemos considerar el comportamiento del nitrógeno como ideal, por lo que

$$V_s = A \left( \frac{P_1 h_1 - P_2 h_2}{P_2 - P_1} \right) \quad (2.6)$$

siendo  $V_s$  = Volumen desde el cierre de la celda al extremo de la aguja.

$P_i$  = Presión de  $N_2$  en la medida  $i$ .

$h_i$  = Distancia menisco-aguja en la medida  $i$ .

$A$  = Área del tubo del manómetro.

El volumen de la fase gaseosa será

$$V = V_s + A h + (V_c - V_1 - V_2 - n_t v^E) \quad (2.7)$$

donde  $V$  = Volumen de la fase gaseosa.

$V_c$  = Volumen interior de la celda.

$V_i$  = Volumen del componente  $i$  en la celda.

$v^E$  = Volumen de exceso de la mezcla a la composición de medida.

$n_t$  = Número total de moles en la mezcla.

$h$  = Distancia desde el menisco hasta la aguja.

Cuando el componente 2 es no volátil, el número de moles de componente 1 presentes en la fase de vapor se calcula para cada fracción molar según la relación

$$n = \frac{PV}{RT + BP} \quad (2.8)$$

en la que  $P$  es la presión de vapor,  $R$  la constante de los gases,  $B$  el segundo coeficiente del virial del componente 1 a la temperatura  $T$ .

El cálculo de la fracción molar para cada punto de la medida total de un sistema se realiza en base a la cantidad inicial del componente 2 en la celda, la cantidad total del componente 1 destilada hasta ese momento, y la cantidad

del mismo presente en la fase de vapor calculada mediante la ecuación 2.8.

#### 2.8.- Destilación del componente más volátil.

Para el cálculo de las diferentes fracciones molares es necesario que la destilación del componente 1 a la celda desde las ampollas sea cuantitativa por lo que se han utilizado llaves sin grasa (L4, L5 y L6) a fin de evitar pérdidas por disolución de los vapores en la grasa. El aislamiento de la zona comprendida entre ellas asegura que no hay pérdidas de vapor hacia la línea de vacío, ni entrada de  $N_2$  desde ella. Esto se comprobó periódicamente mediante dos experiencias. En la primera se hizo vacío del orden de  $7 \cdot 10^{-5}$  kPa. en esta zona y se introdujo nitrógeno en el resto de la línea. En la segunda se introdujo nitrógeno en esta zona, y se hizo vacío en el resto de la línea. En ambos casos no se detectó pérdida de vacío en un periodo de 6 horas.

Se retira el termostato principal y los motores de agitación de las celdas. Se evacua el mercurio de los manómetros interiores y se elimina el nitrógeno utilizado en la determinación del volumen de la fase de vapor, haciendo vacío al sistema durante tres horas flameando suavemente la línea.

Se enfrían ambas celdas colocando dos vasos Dewar con nitrógeno líquido en el lugar de los motores de agitación, se congela el contenido de las ampollas con nitrógeno líquido, se cierran L4, L5 y L6 y se rompen los cierres de las celdas y de una ampollas de cada rama; la destilación se hace lenta, procurando que la presión de vapor sea baja a fin de reducir la posible adsorción de vapores en la línea de vidrio; la línea comprendida entre la llave L5 y el manómetro interno tiene un arrollamiento de hilo NICROM ( $20 \text{ ohm. m}^{-1}$ ) aislado del vidrio por papel de amianto, y del exterior por cinta de amianto, con esto se consigue que la temperatura de la línea sea de aproximadamente  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ , lo que contribuye a que la destilación sea cuantitativa.

Una vez destilado todo el contenido de las ampollas se mantiene la celda en nitrógeno líquido durante tres horas hasta que los vapores de componente 1 no den señal con el ionizador. A continuación se eleva el mercurio en los manómetros internos, introduciendo una presión de aproximadamente 1.5 kPa

en los recipientes de mercurio, y abriendo muy poco la llave L1, de forma que la velocidad de ascenso del mercurio sea pequeña y aproximadamente igual en todas las medidas, con lo que se consigue que la forma del menisco sea reproducible; como ha puesto de manifiesto Marsh<sup>1)</sup> esto es importante pues la presencia de vapores cambia la tensión superficial del mercurio, y por tanto los efectos de capilaridad; para un menisco de 4 mm de altura en un tubo de 10mm de diámetro, la presencia de aire a 760 mm de presión cambia la tensión superficial del mercurio en aproximadamente  $50 \text{ dyn. cm}^{-1}$  (ref.22), lo que provoca una variación en la depresión capilar de alrededor de 0.02 mm. Como estos factores no son controlables, es conveniente que el menisco sea de dimensiones constantes, a fin de que el error introducido sea constante en todas las medidas. Una vez subido el mercurio se introduce la presión de nitrógeno necesaria entre manómetros internos y externos, y se retiran los vasos Dewar dejando fundir lentamente las mezclas. Se sitúan los motores de agitación de las celdas y el termostato principal, termostatizándolo a la primera temperatura de medida.

#### 2.9.- Medida de la presión.

La medida de la presión se realiza por diferencia de alturas entre las columnas de mercurio de los dos tipos de manómetros. Las presiones inferiores a 1 kPa se miden en los manómetros interiores, termostatizados junto con las celdas en el termostato principal (fig.2.1). Las presiones superiores a 1 kPa se miden en los manómetros interiores y exteriores, introduciendo entre ambos nitrógeno seco; estos manómetros son del tipo descrito por Beattie y col.<sup>2)</sup> - de 0.90 m de longitud. Se encuentran en un termostato cuya temperatura se mantiene a 30 °C mediante una corriente de agua procedente de un termostato marca Haake tipo NB. Con este sistema se logra una regulación de  $\pm 0.05 \text{ °C}$ , que se mide en dos termómetros situados a la altura de las ramas superiores e inferiores de los manómetros.

Ambos tipos de manómetros están contruidos en tubo de vidrio calibrado de 20 mm. de diámetro interior. Con este tubo se minimizan los efectos de capilaridad y se logran meniscos de altura inferior a 4 mm., lo que contribuye a disminuir los errores descritos anteriormente.

En las conexiones entre ambos tipos de manómetros se ha utilizado tubo capilar de 1.5 mm de diámetro interno a fin de que el volumen de esta zona sea pequeño, de forma que las variaciones de temperatura ambiente no afecten de manera significativa la presión del nitrógeno. Durante las medidas, las ramas de los manómetros correspondientes al vacío se evacuan constantemente comunicándolas con el sistema de vacío por medio de las llaves L9 cuando se utilizan ambos tipos de manómetros, y por las llaves L3 y L6 cuando se usan sólo los internos. Ambos tipos de manómetros poseen sistemas de iluminación para facilitar la lectura de las alturas de las columnas de mercurio. Los interiores tienen en la parte posterior un tubo metálico pintado interiormente de blanco con un prisma de reflexión total, de plexiglas, en su extremo inferior sumergido en el termostato, que transmite la luz proveniente de una bombilla situada en el exterior del termostato. Estos dispositivos se desplazan verticalmente dentro de otros tubos sujetos a la tapa del termostato, provistos de un tornillo con objeto de fijar el tubo interior de forma que el prisma quede situado detrás del menisco.

El sistema de iluminación de los manómetros exteriores consiste en dos tubos fluorescentes de 40 w. situados verticalmente detrás de la ventana posterior del termostato; entre ellos y la ventana se ha situado una persiana con sus hojas en posición oblicua y una pantalla difusora de la luz, pegada a la ventana. Con este sistema los meniscos de mercurio, independientemente de su posición, están iluminados con luz difusa proveniente de un plano inferior. Con ambos tipos de iluminación se logra que los meniscos de mercurio aparezcan con sus contornos muy bien definidos delante de un fondo iluminado suavemente.

La medida de las alturas de las columnas de mercurio en los dos tipos de manómetros se realizaron con un catetómetro Bouty et C<sup>ie</sup>. 70000B de las siguientes características

|                         |                                      |
|-------------------------|--------------------------------------|
| Altura medible          | 1.25 m.                              |
| Precisión de la lectura | $\pm 0.005$ mm.                      |
| Precisión de la regla   | $\pm (6 + \frac{L}{50}) 10^{-3}$ mm. |

siendo L la lectura de la regla en milímetros.

El catetómetro se encuentra en una plataforma de cemento equidistante de ambos termostatos.

En la medida de alturas existen tres causas de error:

- a.- No verticalidad de las ventanas de los termostatos.
- b.- No verticalidad de la regla.
- c.- Variaciones de la horizontalidad del anteojo.

El error debido al punto a es despreciable frente a la precisión de la regla como se ha comprobado variando la posición del termostato principal. El segundo es un error sistemático que viene dado por

$$\Delta h_1 = h - h \cos \theta \quad (2.9)$$

donde  $\Delta h_1$  es el error debido a la no verticalidad de la regla,  $h$  la lectura del catetómetro y  $\theta$  el ángulo formado por la regla y la vertical. El catetómetro posee dos niveles de precisión mediante los cuales se corrige la no verticalidad de la regla; dada la comprobada eficacia de este sistema, hemos supuesto un valor máximo para  $\theta$  de 0.5 min., lo que convierte en despreciable a  $\Delta h_1$  para la altura máxima de la regla. El error del tercer apartado no es sistemático y surge de las variaciones de la posición horizontal que experimenta el anteojo al deslizarlo en la regla para realizar las medidas de las alturas de los diferentes meniscos de mercurio. Este hecho es independiente de la verticalidad de la regla. El error viene dado por

$$\Delta h_2 = d (\tan \alpha - \tan \beta) \quad (2.10)$$

en la que  $\Delta h_2$  es el error,  $d$  la distancia horizontal desde la regla a los meniscos,  $\alpha$  y  $\beta$  los ángulos formados por el eje óptico del anteojo y la horizontal para las dos lecturas. Hemos considerado que este error es despreciable pues el anteojo dispone de un sistema de nivelación horizontal de gran precisión, sensible a la más mínima desviación de la horizontalidad. Esta corrección se realiza antes de medir cada una de las alturas, después de haber enfocado el menisco. Lecturas sucesivas de una altura, después de variar la posición de todos los niveles, y volverlos a nivelar, concuerdan dentro de la precisión de la regla.

La presión en la superficie del líquido en la celda es la suma de las --

presiones hidrostáticas representadas en el esquema de la fig. 2.4. Se puede expresar por la relación

$$P = P_1 - P_2 + P_3 + P_4 + P_5 = (\Delta h_1 \rho_1 - \Delta h_2 \rho_2 + \Delta h_3 \rho_3 + \Delta h_4 \rho_4 + \Delta h_5 \rho_5) g \text{ dyn. cm}^{-2} \quad (2.11)$$

siendo  $\Delta h_i$  = Diferencias de alturas representadas en la fig. 2.4

$\rho_1$  = Densidad del mercurio a la temperatura del termostato de los manómetros exteriores.

$\rho_2$  = Densidad del nitrógeno a la temperatura exterior.

$\rho_3$  = Densidad del nitrógeno a la temperatura del termostato principal.

$\rho_4$  = Densidad del mercurio a la temperatura del termostato principal

$\rho_5$  = Densidad del vapor del componente volátil a la temperatura del termostato principal.

$g$  = Gravedad de Madrid.

Las presiones totales se expresan en kPa usando la equivalencia  $1 \text{ kPa} = 10.000002 \text{ dyn. cm}^{-2}$  dada por Maczynski<sup>20</sup>. El valor de  $g$  utilizado es  $979.81 \text{ cm.s}^{-2}$  correspondiente a la gravedad de Madrid<sup>21</sup>.

La densidad del mercurio se ha calculado en función de la temperatura mediante la ecuación

$$\rho = C_0 / (1 + C_1 T + C_2 T^2 + C_3 T^3 + C_4 T^4) \quad (2.12)$$

cuando  $\rho$  se expresa en  $\text{g cm}^{-3}$  y  $T$  en  $^{\circ}\text{C}$  las constantes son<sup>25</sup>

$$C_0 = 13.5951 \text{ g cm}^{-3}.$$

$$C_1 = 1.81456 \cdot 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}.$$

$$C_2 = 9.205 \cdot 10^{-9} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-2}.$$

$$C_3 = 6.608 \cdot 10^{-12} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-3}.$$

$$C_4 = 6.732 \cdot 10^{-14} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-4}.$$

Hemos supuesto válida esta ecuación para el mercurio usado en este trabajo puesto que fué lavado cuidadosamente, y bidestilado, en la forma que se indica en la sección 3.2.

La densidad del nitrógeno se ha calculado a partir de la ecuación de

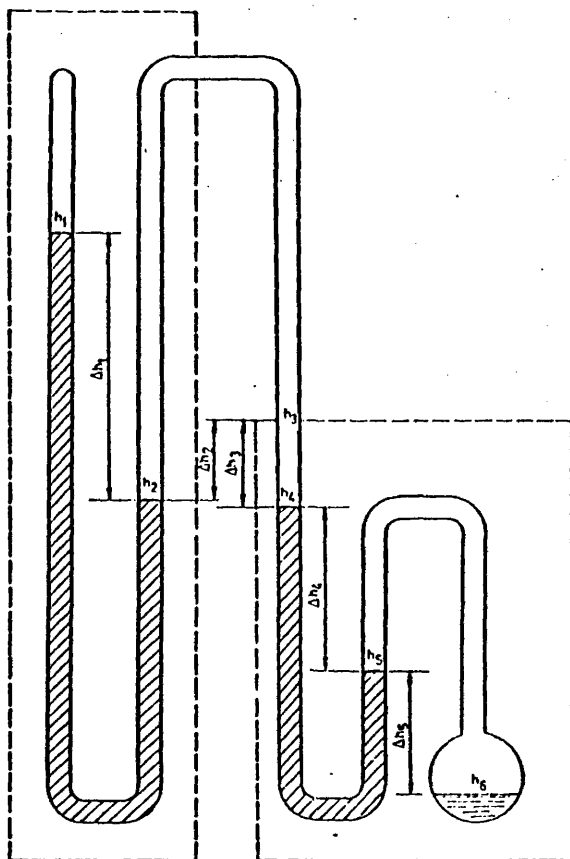


FIG. 2.4

estado truncada en el segundo coeficiente del virial, al igual que la densidad del vapor, lo que conduce a

$$\rho_v = \frac{M P}{RT + B P} \quad (2.13)$$

siendo M el peso molecular del vapor, y las otras variables las mismas de la ec.2.8.

Puesto que la regla del catetómetro fué calibrada por el fabricante a 20 °C, las alturas medidas se corrigen mediante la expresión

$$h(20^\circ\text{C})/\text{mm} = h(T/^\circ\text{C}) [ 1 + (20 - T/^\circ\text{C}) \alpha ] \quad (2.14)$$

siendo h(T) la altura medida a la temperatura del catetómetro,  $\alpha$  el coeficiente de dilatación lineal de la regla, cuyo valor es  $1.1 \cdot 10^{-7}$  según la casa Douty. La temperatura de la regla se ha medido con un termómetro de décimas.

El error máximo calculado para una medida aislada de la presión se resume en la tabla 2.1 para un caso de medida en los manómetros internos y otro en los internos y externos.

TABLA 2.1  
Contribuciones al error en la presión  $\Delta p/\text{Pa}$

|                          | p=4000 Pa | p=400 Pa     |
|--------------------------|-----------|--------------|
| Lectura del catetómetro  | 2.67      | 1.33         |
| Error de la regla        | 3.20      | 1.60         |
| Error en el cálculo de   |           |              |
| la densidad del mercurio | 1.33      | 0.40         |
| Medida de la temperatura | 0.27      | 0.13         |
| Error en g               | 0.40      | despreciable |

Las anteriores contribuciones conducen a un error de  $\pm 8$  Pa cuando se usan ambos tipos de manómetros, y de  $\pm 3$  Pa cuando sólo se usan los interiores.

La medida de la presión de vapor a una temperatura se repite tres veces una vez transcurrido el tiempo suficiente para asegurar el equilibrio térmico y de fases. La temperatura se mide antes y después de medir todas las alturas. Para determinar la presión de vapor a la temperatura deseada se realizaron

tres medidas en un rango de 0.1 °C alrededor de la temperatura deseada, calculando el valor de la presión por interpolación gráfica; la temperatura intermedia se ha medido siempre en último lugar a fin de asegurar la no existencia de histéresis en las medidas.

## CAPITULO III

## Calibrado de la termopila y medida de las sustancias puras

3.1.- Introducción.

Como se ha indicado en el Capítulo II, para la medida de temperaturas se ha utilizado una termopila. Es necesario relacionar nuestra escala empírica con la Escala Internacional de Temperatura (I.T.S.), sólo así podremos comparar los resultados de presión de vapor con los bibliográficos, además sólo así es posible utilizar la información de energías Gibbs obtenida, junto con los resultados de otros autores, para el estudio del estado líquido.

Por ello se ha calibrado la termopila midiendo presiones de vapor para el benceno, sustancia recomendada por la I.U.P.A.C.<sup>2º</sup> para este tipo de medidas también se han medido las presiones de vapor de otras sustancias ampliamente estudiadas en la bibliografía.

3.2.- Purificación de las sustancias.

A continuación se da la procedencia de las diferentes sustancias y los métodos de purificación, para todas las sustancias utilizadas.

Mercurio. El mercurio utilizado en los manómetros se lavó haciéndolo gotear repetidas veces por una batería de columnas con metanol, ácido nítrico al 10%, agua, hidróxido sódico al 10% y agua destilada. Se secó calentándolo a 130 °C y haciéndolo pasar una corriente de aire. Finalmente se bidestiló a presión reducida. Se introdujo en los manómetros y recipientes del dispositivo experimental destilándolo desde un matraz conectado a la línea de vacío. Se cambió el mercurio después de la medida de cada sistema binario.

Ciclohexano, n-pentano, n-hexano y n-heptano fueron utilizados sin purificación, al benceno se le hizo la prueba del tiofeno que resultó negativa, el resto de los alcanos fueron destilados a presión reducida en una columna rellena de anillos Fenske. A todos los productos se les hiló sodio metálico (Merk Puriss) a fin de eliminar la humedad. Como criterios de pureza se han utiliza-

do densidades a 25 °C ( $\rho$ ), índices de refracción a 30 °C ( $n_D$ ) y la cromatografía en fase gaseosa, a partir de la cual se ha obtenido la pureza mínima (Pu). En la tabla 3.1 se resumen la procedencia de cada producto y las características anteriores, así como la densidad e índice de refracción ( $n_b, n_{Db}$ ) de la bibliografía.

TABLA 3.1  
Características físicas de las sustancias

| Sustancia     | Casa          | Tipo       | Pu   | $\rho$  | $\rho_b^{26}$ | $n_D$   | $n_{Db}^{27}$ |
|---------------|---------------|------------|------|---------|---------------|---------|---------------|
| Benceno       | Carlo Erba    | RS Cromat  | 99.9 | 0.87370 | 0.87370       | 1.49481 | 1.49468       |
|               | Merck         | Cromat.    | 99.9 | 0.87373 | 0.87370       | 1.49476 | 1.49468       |
| Ciclohexano   | Carlo Erba    | RS Cromat. | 99.5 | 0.77382 | 0.77387       | 1.42080 | 1.42084       |
| n-Pentano     | Merck         | Pro. Anal. | 99.7 | 0.62122 | 0.62139       | 1.35188 | 1.35194       |
| n-Hexano      | Merck         | Cromat.    | 99.9 | 0.65475 | 0.65481       | 1.36950 | 1.36938       |
| n-Heptano     | Fluka         | Spectrosc. | 99.9 | 0.67959 | 0.67951       | 1.38257 | 1.38250       |
| n-Decano      | Fluka         | Puriss.    | 99.5 | 0.72618 | 0.72625       | 1.40726 | 1.40734       |
| n-Dodecano    | Phillips Pet. | Res. Grad. | 99.7 | 0.74525 | 0.74516       | 1.41757 | 1.41755       |
| n-Tetradecano | Fluka         | Purum.     | 99.5 | 0.75935 | 0.75930       | 1.42456 | 1.4247        |
| n-Pentadecano | Fluka         | Purum      | 99.5 | 0.76601 | 0.76630       | 1.42782 | 1.4277        |
| n-Hexadecano  | Fluka         | Puriss     | 99.5 | 0.77010 | 0.77001       | 1.43031 | 1.43036       |

### 3.3.- Calibrado de la Termopila.

Como se ha indicado, siguiendo las recomendaciones de la I.U.P.A.C.<sup>28</sup>, hemos utilizado benceno para realizar el calibrado de la termopila. D. Ambrose y col.<sup>28,29</sup> han realizado un análisis crítico de las distintas ecuaciones utilizadas para representar la presión de vapor de una sustancia pura frente a la temperatura, llegando a proponer

$$(T/K) \lg(P/kPa) = \frac{a_0}{2} + \sum_{s=1}^n a_s E_s(x) \quad (3.1)$$

estando referida T a la escala de Temperatura Kelvin Práctica Internacional ( $T_{68}$ ).  $E_s(x)$  es el polinomio de Chebichev en x de grado s, y x es una función de la temperatura definida como

$$x = [2T - (T_{\max} + T_{\min})] / (T_{\max} - T_{\min}) \quad (3.2)$$

siendo  $T_{\max}$  y  $T_{\min}$  dos temperaturas justo por encima y por debajo de los extremos del intervalo de temperaturas para el que se realiza el ajuste. Las constantes recomendadas para el benceno son<sup>20</sup>

$$T_{\min}/K = 285 \quad T_{\max}/K = 563 \quad a_0 = 233.342 \quad a_1 = 917.602$$

$$a_2 = -9.000 \quad a_3 = 4.577 \quad a_4 = -0.106 \quad a_5 = 0.173 \quad a_6 = 0.061$$

En la tabla 3.2 a y b se dan las medidas de presión de vapor y potencial de la termopila obtenidas para dos muestras de benceno, así como la temperatura a que corresponden según la ecuación 3.1.

TABLA 3.2.a

Presión de vapor, potencial de termopila y temperatura para una muestra de benceno de la casa Carlo Erba.

| P/kPa  | E/ $\mu$ V | T/ $^{\circ}$ C |
|--------|------------|-----------------|
| 12.216 | 9706       | 24.18           |
| 12.687 | 10031      | 24.99           |
| 12.702 | 10055      | 25.02           |
| 14.752 | 11292      | 28.03           |
| 15.440 | 11843      | 29.33           |
| 16.629 | 12547      | 31.00           |
| 17.837 | 13211      | 32.61           |
| 18.086 | 13351      | 32.92           |
| 20.533 | 14612      | 35.89           |
| 21.785 | 15195      | 37.29           |
| 23.990 | 16194      | 39.62           |
| 29.398 | 18.358     | 44.66           |
| 35.816 | 20559      | 49.74           |
| 39.582 | 21722      | 52.39           |

Se ha realizado el ajuste de las temperaturas (T/ $^{\circ}$ C) a un polinomio de segundo grado en (E/ $\mu$ V), obteniéndose las siguientes constantes

$$a_0 = 0.238456$$

$$a_1 = 2.522245 \cdot 10^{-3}$$

$$a_2 = -5.558828 \cdot 10^{-9}$$

con lo que se obtiene una desviación estandar  $\sigma(T/^{\circ}\text{C}) = 0.013$ .

TABLA 3.2.b

Presión de vapor, potencial de termopila y temperatura de una muestra de benceno de la casa Merck.

| P/kPa  | E/ V  | T/ $^{\circ}\text{C}$ |
|--------|-------|-----------------------|
| 12.306 | 9773  | 24.36                 |
| 12.658 | 10007 | 24.92                 |
| 12.690 | 10045 | 25.00                 |
| 12.860 | 10156 | 25.29                 |
| 14.657 | 11363 | 28.16                 |
| 15.761 | 12044 | 29.79                 |
| 17.033 | 12771 | 31.55                 |
| 17.882 | 13238 | 32.66                 |
| 19.164 | 13916 | 34.27                 |
| 20.728 | 14692 | 36.11                 |
| 23.758 | 16089 | 39.38                 |
| 26.523 | 17248 | 42.08                 |
| 30.960 | 18488 | 44.97                 |
| 36.157 | 20675 | 49.99                 |

En la figura 3.1 se ha representado  $10^{\Delta}$  frente a T/ $^{\circ}\text{C}$  para el benceno viniendo  $\Delta$  definido por

$$\Delta = \lg_{10}(P_1) - \lg_{10}(P_2) \quad (3.3)$$

siendo  $P_1$  la presión medida en este trabajo y  $P_2$  la bibliográfica<sup>20</sup> a esa misma temperatura. la línea vertical combina los efectos de los errores experimentales en la medida de presión y el de la temperatura; estas barras se han puesto sólo en las medidas de este trabajo para mayor claridad en la figura.

La buena concordancia indica que nuestra escala coincide dentro de 0.01 grados con la escala I.T.S. ( $T_{68}$ ) y que las medidas de presión de vapor concuerdan con las bibliográficas dentro del error experimental; resultados del mismo orden fueron obtenidos por McGlashan y Williamson para el n-hexano<sup>12</sup>.

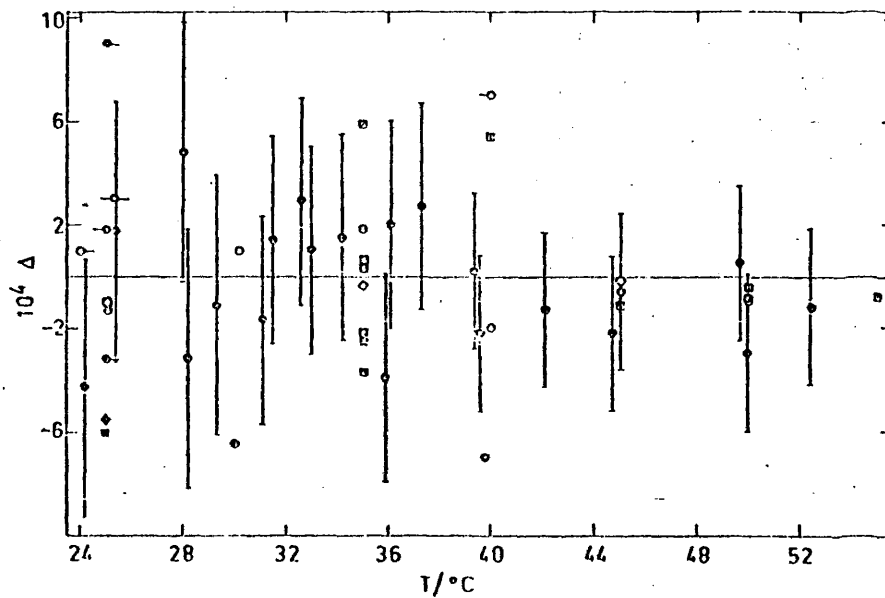


FIG. 3.1.- Presión de vapor del benceno puro. Comparación de los valores de  $\Delta$  obtenidos en este trabajo y los bibliográficos.

|   |                               | <u>Ref.</u> |   |                              |
|---|-------------------------------|-------------|---|------------------------------|
| ● | Este trabajo                  |             | ● | D.V.S. Jain et al. 36        |
| ○ | M. Díaz Peña, C.P. Sotomayor  | 6           | ● | K.R. Harris, P.J. Dunlop 37  |
| ◇ | R.W. Hermesen, J.M. Prausnitz | 18          | ■ | J.B. Ott et al. 38           |
| □ | T.N. Bell et al.              | 13          | □ | G.S. Scatchard et al. 39     |
| ■ | G. Kortum, W. Vogel           | 30          | □ | E.R. Smith 40                |
| ◆ | W.J. Gaw, F.L. Swinton        | 31          | □ | D.H. Everett, M.F. Penney 41 |
| ○ | K. Aim                        | 17          | ○ | K.N. Marsh 14                |
| ○ | U. Messow et al.              | 32          | ○ | G. Scatchard et al. 42       |
| ◆ | D.V.S. Jain, B.S. Lark        | 33          | ■ | A. Crespo Colin 43           |
| ○ | I.P.C. Li et al.              | 34          | ■ | A.F. Fortziati et al. 44     |
| ○ | V.C. Smith, R.L. Robinson     | 35          | ○ | M. Díaz Peña et al. 45       |

En las tablas 3.3 a 3.6 se resumen los resultados obtenidos para las presiones de vapor de varias sustancias.

TABLA 3.3

Presión de vapor del Ciclohexano

| T/°C  | P/kPa        |        |
|-------|--------------|--------|
|       | Este trabajo | A.P.I. |
| 25.29 | 13.183       | 13.175 |
| 39.61 | 24.241       | 24.241 |
| 39.94 | 24.562       | 24.565 |
| 44.96 | 29.939       | 29.944 |
| 50.02 | 36.258       | 36.250 |
| 52.40 | 36.590       | 39.583 |

TABLA 3.4

Presión de vapor del n-Pentano

| T/°C  | P/kPa        |        |
|-------|--------------|--------|
|       | Este trabajo | A.P.I. |
| 24.78 | 67.758       | 67.770 |
| 30.26 | 82.856       | 82.730 |
| 34.26 | 95.171       | 95.203 |

TABLA 3.5

Presión de vapor del n-Hexano

| T/°C  | P/kPa        |        |
|-------|--------------|--------|
|       | Este trabajo | A.P.I. |
| 26.39 | 21.392       | 21.393 |
| 28.98 | 23.885       | 23.881 |
| 30.82 | 25.795       | 25.786 |
| 38.28 | 34,814       | 38.803 |
| 43.15 | 41.982       | 41.976 |
| 48.67 | 51.466       | 51,469 |

TABLA 3.6

Presión de vapor del n-Heptano

| T/°C  | P/kPa        |        |
|-------|--------------|--------|
|       | Este trabajo | A.P.I. |
| 23.03 | 5.519        | 5.519  |
| 24.24 | 5.869        | 5.865  |
| 29.32 | 7.534        | 7.537  |
| 31.53 | 8.371        | 8.375  |
| 34.83 | 9.764        | 9.756  |
| 41.26 | 13.034       | 13.037 |
| 48.12 | 17.478       | 17.471 |
| 51.06 | 19.583       | 19.716 |

Los valores bibliográficos han sido obtenidos a partir de la ecuación de Antoine dada en la ref. 24, excepto para el n-pentano para el que se encuentran ajustados los datos de presión de vapor a una ecuación del tipo de la ec. 3.1. Los valores de las constantes de la ecuación de Antoine dada en la forma

$$\ln(P/\text{kPa}) = A - \frac{B}{(T/\text{K}) - C} \quad (3.4)$$

se resumen en la tabla 3.7

TABLA 3.7

Constantes de la ecuación de Antoine

| Sustancia   | A        | B        | C      |
|-------------|----------|----------|--------|
| Ciclohexano | 13.73768 | 2766.627 | 50.503 |
| n-Hexano    | 13.80432 | 2691.077 | 48.940 |
| n-Heptano   | 13.85869 | 2911.319 | 56.514 |

Las constantes para el n-Pentano son

$$T_{\min}/\text{K} = 147 \quad T_{\max}/\text{K} = 470 \quad a_0 = 1171.153 \quad a_1 = 1093.595$$

$$a_2 = -30.010 \quad a_3 = 9.705 \quad a_4 = -0.092$$

Los valores del segundo coeficiente del virial para benceno, ciclohexano n-pentano, n-hexano y n-heptano necesarios para el cálculo de la densidad del vapor se han calculado a partir de los ajustes dados por Diaz Peña y col.<sup>46</sup>.

Se observa que los valores de presión de vapor medidos en este trabajo son concordantes dentro del error experimental de las medidas de presión de vapor de este aparato, si exceptuamos las del n-pentano, sin embargo hemos de considerar que esta sustancia es la más volátil, y variaciones pequeñas de temperatura producen variaciones en la presión de vapor superior al de las otras sustancias, así por ejemplo el error ( $\pm 0.01$  °C) del calibrado de la termopila conduce a variaciones de aproximadamente 20 Pa a 30 °C.

## CAPITULO IV

### Resultados experimentales de los sistemas

#### BENCENO + N-ALCANO

##### 4.1.- Introducción.

En este Departamento de Química Física se han medido entalpías, volúmenes y compresibilidades de exceso para los sistemas formados por benceno + un n-alcano a distintas temperaturas y en todo el rango de concentraciones; parece pues de interés completar las propiedades termodinámicas de exceso de estos sistemas, midiendo las Energías Libres de Gibbs de Exceso.

Se encuentran medidas en la bibliografía las presiones de vapor para los sistemas benceno + n-pentano, + n-hexano, + n-heptano y + n-octano a diferentes temperaturas, así mismo existen datos de benceno + n-hexadecano a 25 °C, por lo que usaremos este sistema para contrastar los resultados obtenidos en el dispositivo experimental descrito en esta Memoria.

##### 4.2.- Medida de la presión.

Se midió la presión de vapor, para cada fracción molar, a tres temperaturas diferentes en el rango de 0.1 °C. Para asegurar el equilibrio de fases, después de cada destilación del contenido de una ampolla a la celda, éstas se termostataron a la primera temperatura de medida durante un periodo aproximado de cinco horas antes de realizar la medida de presión; al variar la temperatura para las otras medidas, el tiempo de termostatación fue de 1 hora, comprobándose que era suficiente para lograr el equilibrio. Se ha considerado aceptable una medida de presión cuando tres medidas separadas por 15 minutos han coincidido dentro del error experimental.

##### 4.3.- Volúmenes de exceso, coeficientes del virial y ecuaciones de Antoine.

Como se ha puesto de manifiesto con anterioridad, para el tratamiento de los resultados experimentales es necesario conocer el volumen de exceso de

la mezcla líquida, así como las presiones de vapor y segundos coeficientes del virial de los componentes puros, pues aunque la mayoría de los n-alcános utilizados en esta Memoria tienen presiones de vapor muy bajas a las temperaturas de medida, serán precisos dichos coeficientes en secciones posteriores (ver métodos de consistencia).

#### 4.3.1 Volúmenes de exceso.

Díaz Peña y Nuñez Delgado<sup>27,28</sup> han medido los volúmenes de exceso de los sistemas benceno + n-alcáno a 25 y 50 °C, ajustándolos a una ecuación del tipo de Redlich-Kister

$$V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1} = X_1X_2 \sum_{i=0}^n a_i (X_1 - X_2)^i \quad (4.1)$$

En la tabla 4.1 se resumen los coeficientes  $a_i$  para cuatro de los sistemas que se han medido en este trabajo.

TABLA 4.1  
Coeficientes de la ecuación 4.1

| Benceno+          | T/°C   |        |        |        |        |        |        |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
|                   | 25     |        |        | 50     |        |        |        |
|                   | $a_0$  | $a_1$  | $a_2$  | $a_0$  | $a_1$  | $a_2$  | $a_3$  |
| n-C <sub>10</sub> | 3.4192 | 1.2367 |        | 3.2506 | 1.0024 | 0.3944 | 0.2186 |
| n-C <sub>12</sub> | 3.7618 | 1.7166 | 0.7334 | 3.5624 | 1.3861 | 0.5499 | 0.7668 |
| n-C <sub>14</sub> | 4.0889 | 2.1908 | 0.4260 | 3.7430 | 1.6863 | 0.8522 | 0.9230 |
| n-C <sub>16</sub> | 4.4639 | 2.2675 |        | 3.8682 | 1.9749 | 1.1014 | 0.3564 |

Los volúmenes de exceso del sistema benceno + n-pentadecano se han calculado por interpolación gráfica a partir de los datos de la tabla 4.1.

#### 4.3.2.- Ecuaciones de Antoine.

La presión de vapor del benceno se ha obtenido a partir de las ecuaciones 3.1 y 3.2. Para los n-alcános no existe este tipo de ajuste, por lo que hemos recurrido a las correspondientes ecuaciones de Antoine con los coeficientes dados en las referencias 24 y 26. En la tabla 4.2 se resumen dichos coeficientes para la presión expresada en kPa y la temperatura en K.

TABLA 4.2

Coeficientes de la ecuación de Antoine

|                   | A        | B        | C       |
|-------------------|----------|----------|---------|
| n-C <sub>10</sub> | 13.99642 | 3456.797 | 78.670  |
| n-C <sub>12</sub> | 14.09838 | 3774.558 | 91.315  |
| n-C <sub>14</sub> | 14.13304 | 4008.524 | 105.430 |
| n-C <sub>15</sub> | 14.10702 | 4072.858 | 114.55  |
| n-C <sub>16</sub> | 14.16912 | 4214.905 | 118.700 |

Como Ambrose<sup>56</sup> ha puesto de manifiesto el error de las presiones de vapor en compuestos poco volátiles aumenta rápidamente a medida que dichas presiones disminuyen, por lo tanto para los compuestos menos volátiles los resultados obtenidos a partir de la tabla 4.2 nos serán útiles sólo para determinar el orden de magnitud de la presión de vapor de los n-alcanos mayores.

#### 4.3.3 Coeficientes del virial.

Como se ha indicado, el segundo coeficiente del virial del benceno se ha obtenido del ajuste realizado en la ref. 46. Para los n-alcanos  $10 < n < 16$  no existe semejante ajuste, y se ha recurrido a ecuaciones semiempíricas. Se han utilizado dos correlaciones distintas: la propuesta por Pitzer y Curl<sup>57</sup> y la propuesta por McGlashan y Potter<sup>58</sup>; ambas son correlaciones basadas en el teorema de estados correspondientes, y usan tres parámetros de reducción,  $T_c$ ,  $P_c$  y  $\omega$  la primera, y  $T_c$ ,  $V_c$  y  $n$  la segunda, siendo  $T_c$ ,  $P_c$  y  $V_c$  la temperatura presión y volumen críticos,  $n$  el número de átomos de carbono y  $\omega$  el factor acéntrico; como nos encontramos lejos de las condiciones críticas,  $\omega$  puede ser calculado a partir de la ecuación de Antoine del compuesto a través de la ecuación

$$\omega = -\lg \left( \frac{P^S}{P_c} \right)_{T/T_c=0.7} - 1.0000 \quad (4.2)$$

no habiéndose encontrado diferencias significativas con otros métodos de cálculo propuestos en la bibliografía<sup>51,53</sup>.

Para los n-alcanos de bajo peso molecular (hasta  $n=8$ ), ambos métodos de cálculo conducen a valores del segundo coeficiente del virial (B) coincidentes entre sí y con los resultados experimentales<sup>56</sup>; para el n-dodecano la diferen

cia entre ambos es menor al 10%, sin embargo para el n-hexadecano el método de Pitzer da  $B(25^\circ) = -43215 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  mientras que el de McGlashan conduce a  $B = -34696$ . Afortunadamente la pequeña volatilidad de los n-alcenos, para miembros superiores al dodecano hace que estas diferencias grandes en B se reflejen en forma mucho más atenuada en el 2° coeficiente del virial de la mezcla de vapores en equilibrio con la disolución, y en las correcciones de la composición en la fase líquida, siendo despreciables las diferencias en el n-hexadecano, por lo tanto cualquiera de los dos métodos pueden ser utilizados en el tratamiento de los resultados experimentales. En el presente trabajo se ha utilizado la correlación de McGlashan - Potter por ser de mayor sencillez analítica. En la tabla 4.3 se resumen los valores de B para las sustancias utilizadas en este trabajo.

TABLA 4.3  
Segundo coeficiente del virial en  $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}$

| Sustancia     | -B    |       |
|---------------|-------|-------|
|               | 25 °C | 50 °C |
| Benceno       | 1378  | 1200  |
| n-Decano      | 8095  | 6086  |
| n-Dodecano    | 14052 | 10383 |
| n-Tetradecano | 22747 | 16599 |
| n-Pentadecano | 28208 | 20487 |
| n-Hexadecano  | 34696 | 25095 |

#### 4.4.- Resultados experimentales.

En la tabla 4.5 se resumen los resultados de presión de vapor obtenidos para el sistema de prueba, benceno + n-hexadecano a 25 y 50 °C. Estos resultados se encuentran representados en las figuras 4.1 y 4.2. En la fig. 4.1 se representan también los resultados obtenidos por Jain y Lark<sup>33</sup>, observándose una buena concordancia entre ambos juegos de datos, si bien a concentraciones bajas en benceno nuestros resultados son algo inferiores a los de la ref. 57, mientras que a concentraciones altas en benceno los resultados de este trabajo son algo superiores; Jain y Lark no describen los resultados obtenidos para las presiones de vapor del n-hexadecano, mientras que para el benceno obtienen

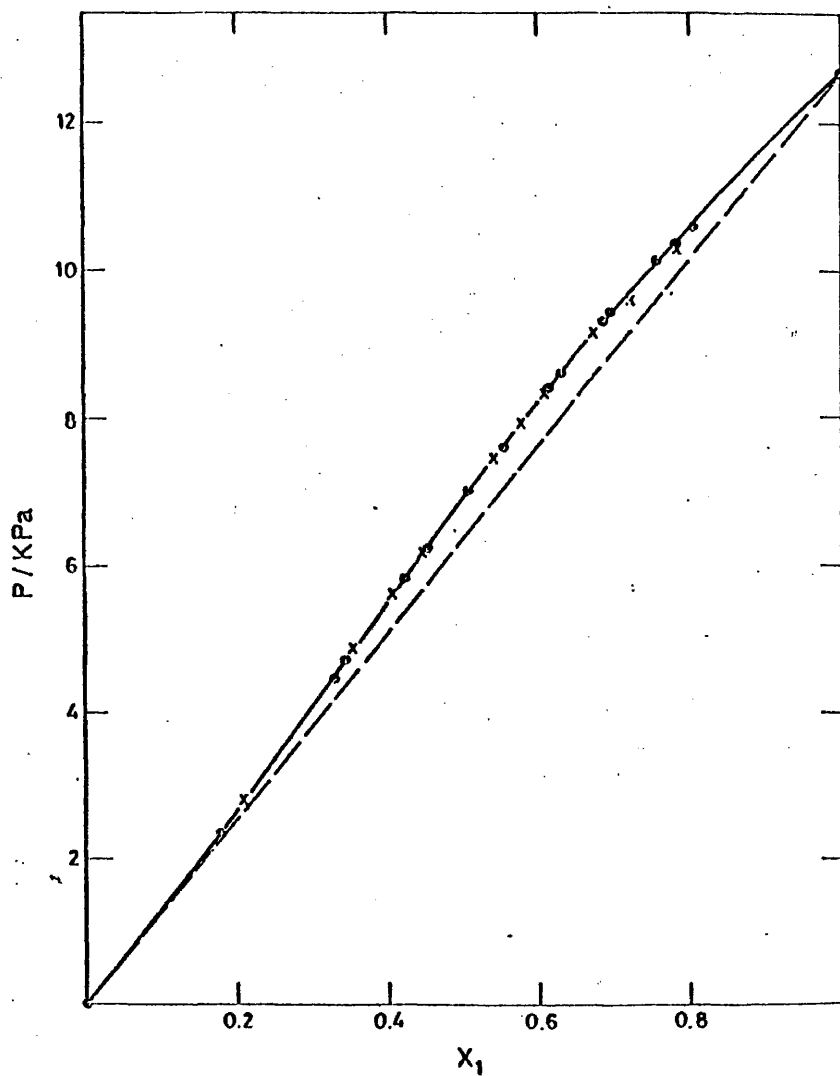


FIG. 4.1.- Presión de vapor del sistema benceno+n-hexadecano a 25°C. o Este trabajo. x Jain y col.

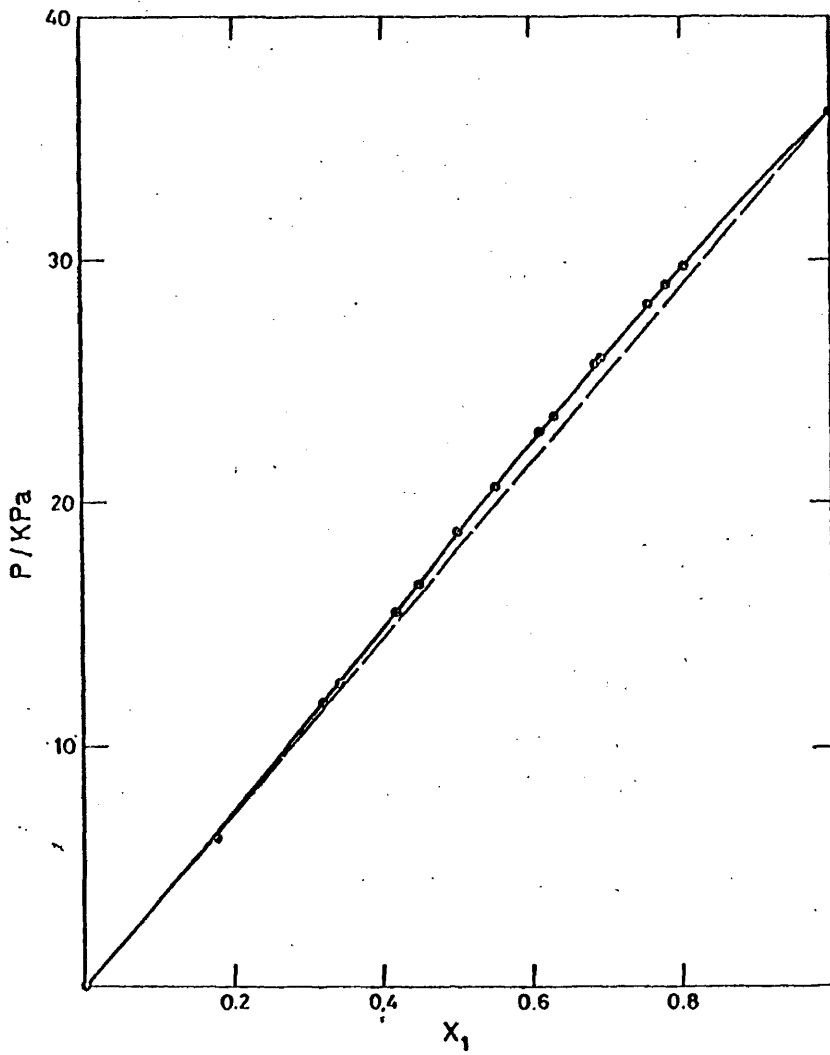


FIG. 4.2.- Presión de vapor del sistema benceno+n-hexadecano a 50°C.

una dependencia de la presión de vapor con la temperatura muy alejada de la descrita por las ecuaciones 3.1 y 3.2 con los coeficientes dados por Ambrose<sup>20</sup> pues mientras que a 25°C en la ref. 33 obtienen  $P^0=12.664$  kPa ( $P_b=12.690$ ) a 55°C dan  $P^0=43.904$  ( $P_b=43.529$ ). Discrepancias similares han encontrado estos autores para benceno + n-heptano a 25°C respecto a otros resultados de la bibliografía<sup>37,58</sup> explicando las diferencias en sus resultados en base a las diferencias de presión de vapor de los componentes puros. Estos hechos sugieren la existencia de impurezas en el benceno utilizado por Jain y Lark<sup>33</sup>.

TABLA 4.5

Presiones de vapor del sistema benceno+n-hexadecano

| $X_1$  | P/kPa. | $X_1$  | P/kPa  | $X_1$  | P/kPa  | $X_1$  | P/kPa  |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 25 °C  |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000 | <0.001 | 0.4228 | 5.833  | 0.6142 | 8.411  | 0.7569 | 10.155 |
| 0.1796 | 2.361  | 0.4543 | 6.238  | 0.6331 | 8.601  | 0.7823 | 10.369 |
| 0.3278 | 4.464  | 0.5076 | 7.025  | 0.6881 | 9.329  | 0.8050 | 10.612 |
| 0.3468 | 4.720  | 0.5562 | 7.605  | 0.6970 | 9.411  | 1.0000 | 12.695 |
| 50 °C  |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000 | <0.001 | 0.4179 | 15.517 | 0.6109 | 22.941 | 0.7555 | 28.175 |
| 0.1746 | 6.173  | 0.4483 | 16.633 | 0.6289 | 23.549 | 0.7811 | 29.054 |
| 0.3212 | 11.730 | 0.5035 | 18.833 | 0.6856 | 25.699 | 0.8036 | 29.728 |
| 0.3419 | 12.560 | 0.5523 | 20.625 | 0.6939 | 25.943 | 1.0000 | 36.162 |

A la vista de los resultados obtenidos para los componentes puros, y los del sistema benceno + n-hexadecano, podemos considerar que el dispositivo experimental descrito en las secciones precedentes es adecuado para la medida de presiones de vapor, tanto de compuestos puros como de mezclas binarias.

En la tabla 4.6 se resumen los resultados de presión de vapor para los sistemas benceno + n-pentadecano, + n-tetradecano, + n-dodecano y + n-decano a 25 y 50 °C, representandose en las figuras 4.3 a 4.10.

TABLA 4.6  
Presiones de vapor de sistemas binarios

| $X_1$                         | p/kPa  | $X_1$  | P/kPa  | $X_1$  | p/kPa  | $X_1$  | P/kPa  |
|-------------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Benceno + n-Pentadecano 25 °C |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                        | <0.001 | 0.4161 | 5.771  | 0.5676 | 7.889  | 0.7051 | 9.602  |
| 0.1016                        | 1.411  | 0.4419 | 6.081  | 0.6373 | 8.770  | 0.7609 | 10.272 |
| 0.1790                        | 2.518  | 0.4675 | 6.477  | 0.6606 | 9.111  | 0.8046 | 10.690 |
| 0.2335                        | 3.276  | 0.5335 | 7.417  | 0.6770 | 9.291  | 1.0000 | 12.695 |
| 0.2989                        | 4.216  |        |        |        |        |        |        |
| Benceno + n-pentadecano 50 °C |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                        | <0.001 | 0.4303 | 16.163 | 0.6336 | 23.974 | 0.7354 | 27.658 |
| 0.0984                        | 3.568  | 0.4626 | 17.415 | 0.6573 | 24.798 | 0.7573 | 28.402 |
| 0.2275                        | 8.377  | 0.5286 | 20.004 | 0.6716 | 25.399 | 0.8022 | 29.859 |
| 0.2875                        | 10.611 | 0.5591 | 21.221 | 0.7003 | 26.411 | 1.0000 | 36.162 |
| 0.4092                        | 15.379 |        |        |        |        |        |        |
| Benceno + n-tetradecano 25 °C |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                        | <0.001 | 0.3248 | 4.825  | 0.5354 | 7.761  | 0.6774 | 9.546  |
| 0.1149                        | 1.687  | 0.4052 | 6.019  | 0.5875 | 8.449  | 0.7181 | 9.927  |
| 0.1639                        | 2.413  | 0.4575 | 6.719  | 0.6129 | 8.802  | 0.7576 | 10.266 |
| 0.2131                        | 3.152  | 0.5023 | 7.338  | 0.6528 | 9.238  | 1.0000 | 12.695 |
| 0.2897                        | 4.240  |        |        |        |        |        |        |
| Benceno + n-tetradecano 50 °C |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                        | 0.001  | 0.3201 | 12.502 | 0.5314 | 20.714 | 0.6736 | 25.823 |
| 0.1123                        | 4.326  | 0.3980 | 15.596 | 0.5821 | 22.625 | 0.7150 | 27.223 |
| 0.1586                        | 6.093  | 0.4535 | 17.739 | 0.6097 | 23.651 | 0.7552 | 28.422 |
| 0.2090                        | 8.087  | 0.4963 | 19.353 | 0.6501 | 25.070 | 1.0000 | 36.162 |
| 0.2823                        | 10.954 |        |        |        |        |        |        |
| Benceno + n-dodecano 25 °C    |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                        | 0.021  | 0.3220 | 5.088  | 0.5135 | 7.742  | 0.7189 | 10.208 |
| 0.1887                        | 3.100  | 0.3321 | 5.220  | 0.5571 | 8.309  | 0.7734 | 10.746 |
| 0.1943                        | 3.142  | 0.4387 | 6.697  | 0.5862 | 8.630  | 0.8091 | 11.112 |
| 0.2570                        | 4.113  | 0.4831 | 7.341  | 0.6433 | 9.387  | 1.0000 | 12.695 |

TABLA 4.6. (Cont.)

| $X_1$                      | P/kPa  | $X_1$  | p/kPa  | $X_1$  | P/kPa  | $X_1$  | p/kPa  |
|----------------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Benceno + n-dodecano 50 °C |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                     | 0.087  | 0.3104 | 12.608 | 0.4779 | 19.102 | 0.7138 | 27.364 |
| 0.1798                     | 7.362  | 0.3261 | 13.196 | 0.5042 | 20.118 | 0.7697 | 29.127 |
| 0.1895                     | 7.756  | 0.3975 | 16.053 | 0.5820 | 22.919 | 0.8067 | 30.244 |
| 0.2449                     | 9.941  | 0.4282 | 17.236 | 0.6358 | 24.843 | 0.8251 | 30.740 |
| Benceno + n-decano 25 °C   |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                     | 0.180  | 0.3443 | 5.763  | 0.4989 | 7.810  | 0.6373 | 9.458  |
| 0.1073                     | 2.064  | 0.3763 | 6.198  | 0.5340 | 8.285  | 0.7019 | 10.160 |
| 0.1453                     | 2.700  | 0.4050 | 6.626  | 0.5487 | 8.413  | 0.7283 | 10.408 |
| 0.1961                     | 3.553  | 0.4438 | 7.098  | 0.5869 | 8.898  | 0.7461 | 10.586 |
| 0.2463                     | 4.318  | 0.4749 | 7.542  | 0.6203 | 9.267  | 1.0000 | 12.695 |
| 0.3000                     | 5.089  |        |        |        |        |        |        |
| Benceno + n-decano 50 °C   |        |        |        |        |        |        |        |
| 0.0000                     | 0.875  | 0.3394 | 14.984 | 0.4956 | 20.626 | 0.6346 | 25.318 |
| 0.1042                     | 5.537  | 0.3718 | 16.153 | 0.5304 | 21.828 | 0.6999 | 27.412 |
| 0.1413                     | 7.095  | 0.3999 | 17.185 | 0.5456 | 22.345 | 0.7267 | 28.260 |
| 0.1920                     | 9.218  | 0.4395 | 18.613 | 0.5836 | 23.610 | 0.7448 | 28.840 |
| 0.2412                     | 11.182 | 0.4706 | 19.479 | 0.6179 | 24.777 | 1.0000 | 36.162 |
| 0.2957                     | 13.322 |        |        |        |        |        |        |

45

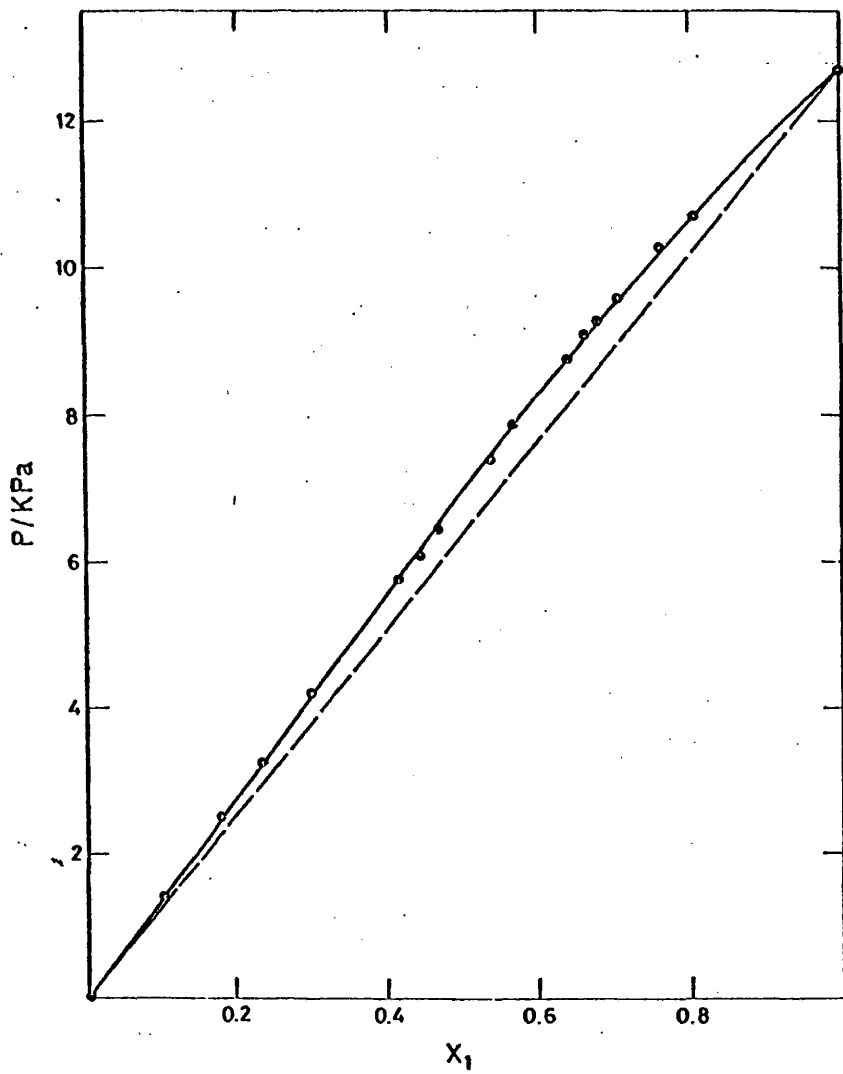


FIG. 4.3.- Presión de vapor del sistema benceno+n-pentadecano a 25°C.

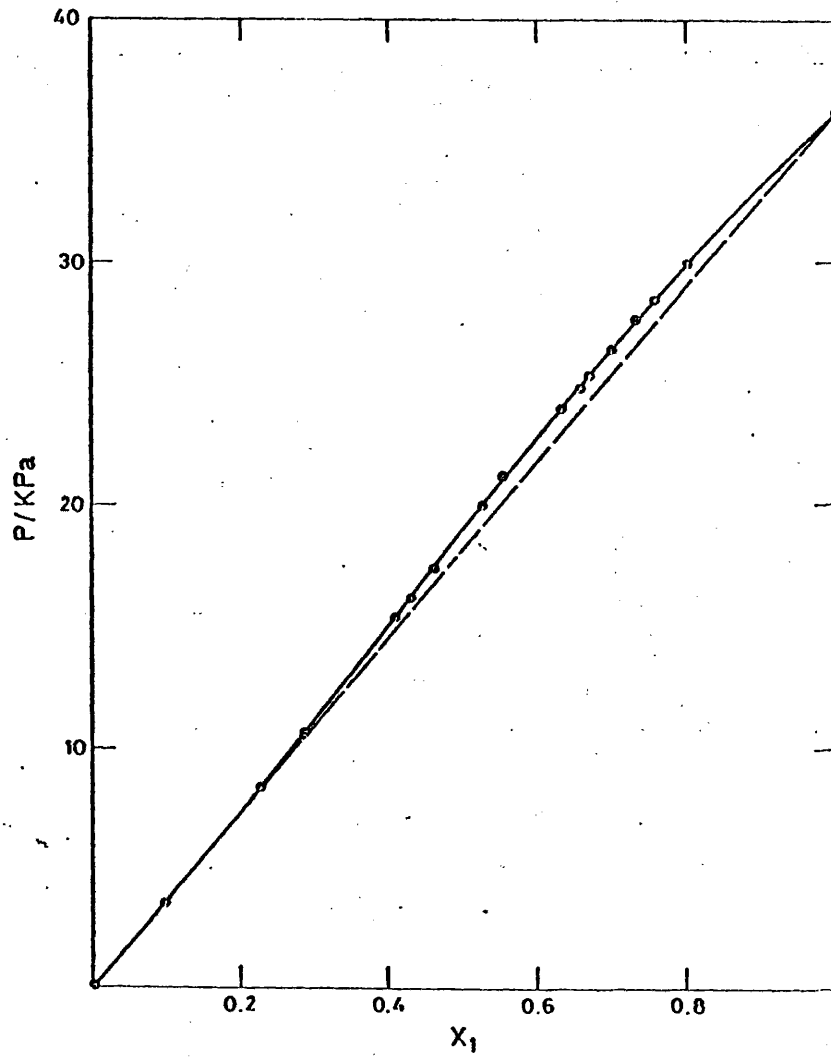


FIG. 4.4.- Presión de vapor del sistema benceno+n-pentadecano a 50°C.

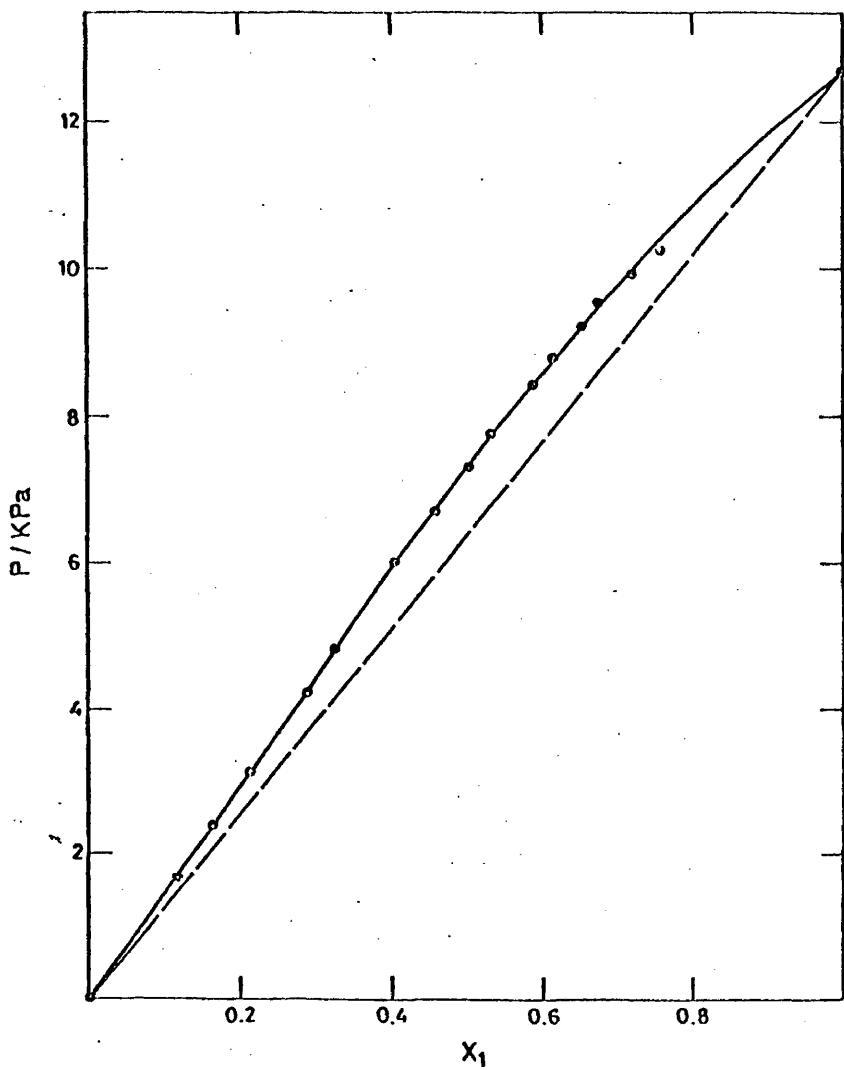


FIG. 4.5.- Presión de vapor del sistema benceno+n-tetradecano a 25°C.

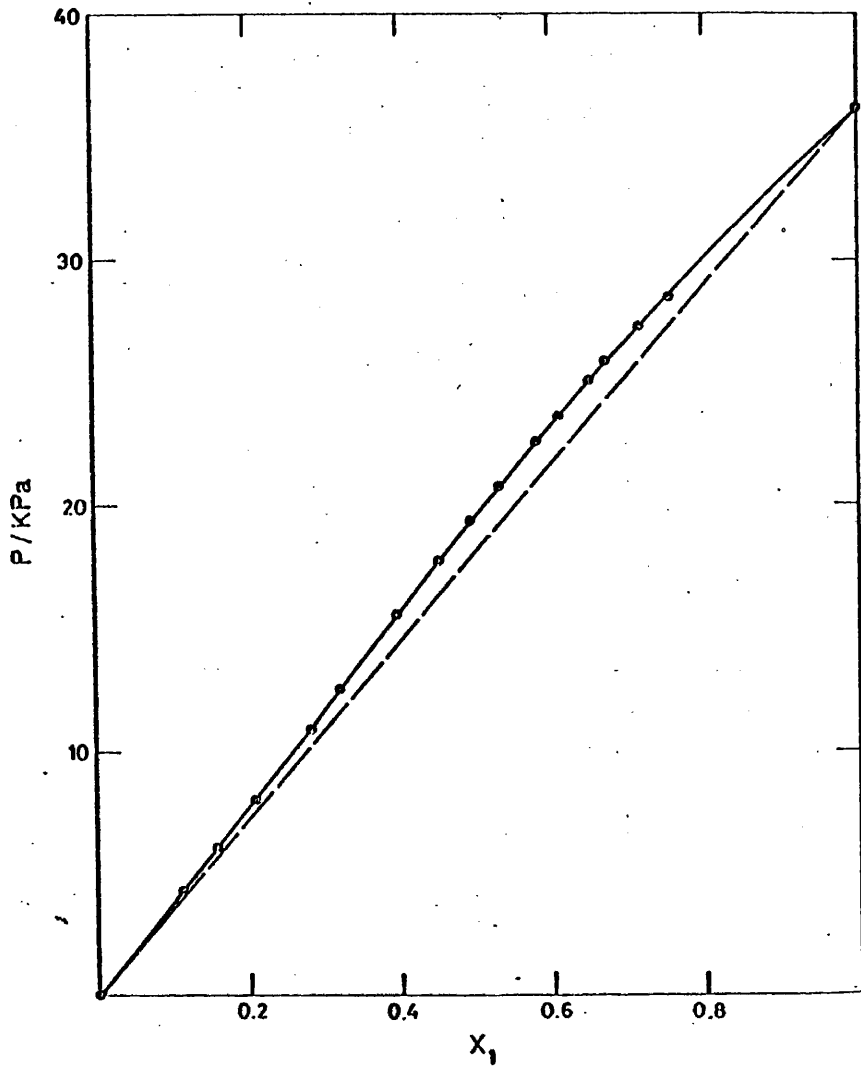


FIG. 4.6.- Presión de vapor del sistema benceno+n-tetradecano a 50°C.

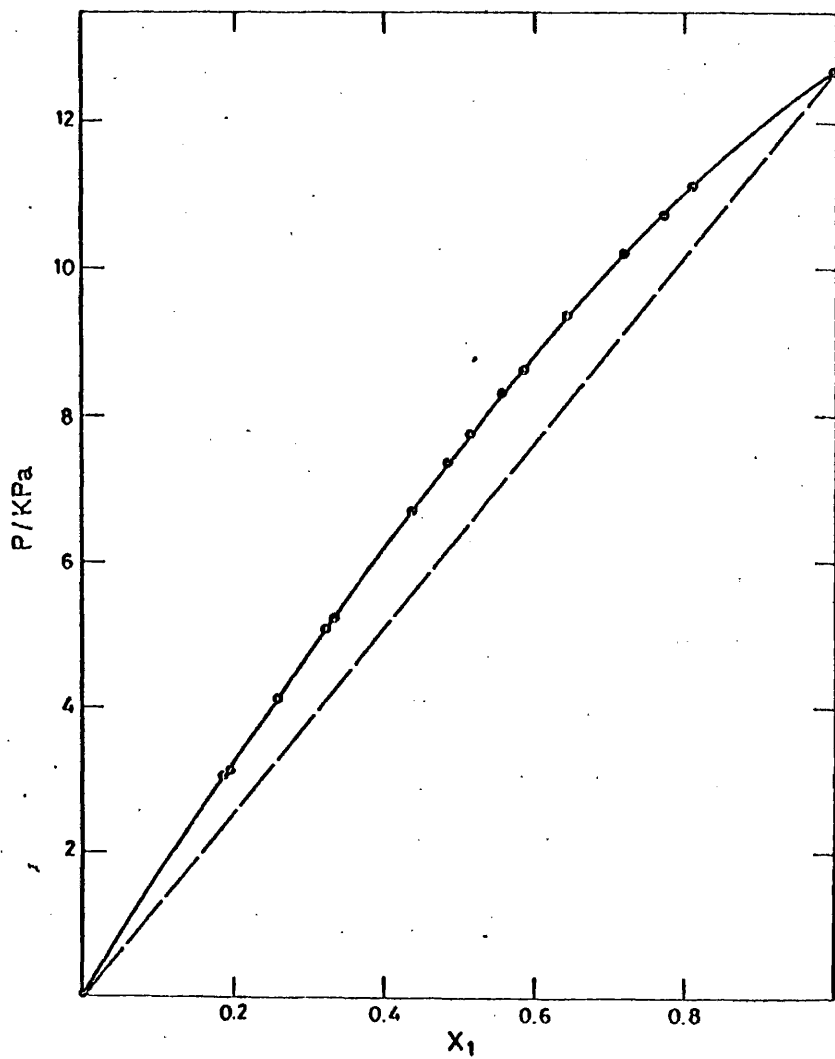


FIG. 4.7.- Presión de vapor del sistema benceno+n-dodecano a 25°C.

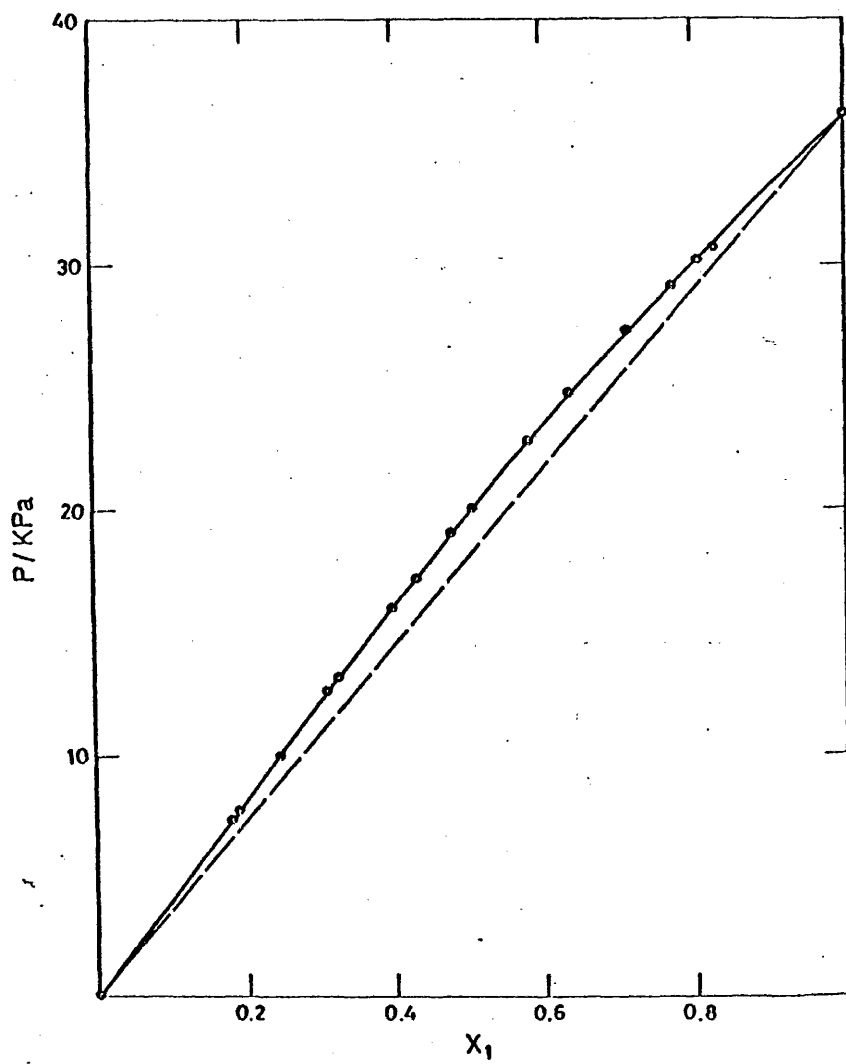


FIG. 4.8.- Presión de vapor del sistema benceno+n-dodecano a 50°C.

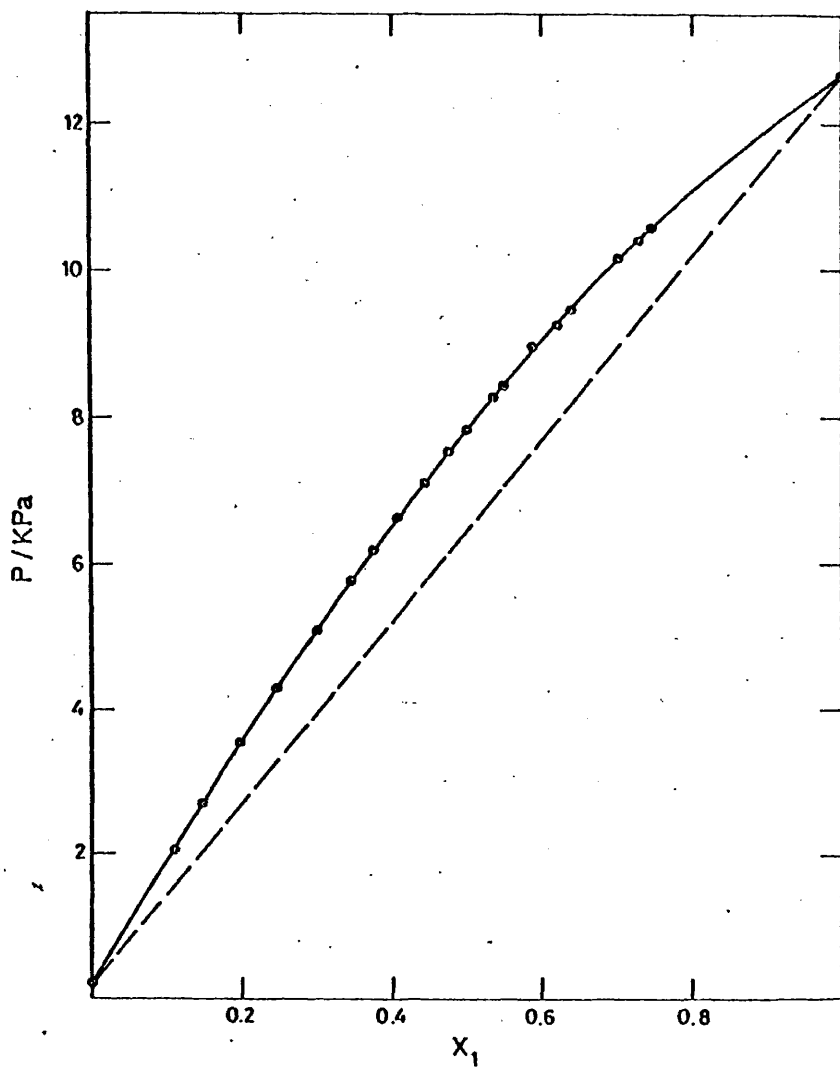


FIG. 4.9.- Presión de vapor del sistema benceno+n-decano a 25°C.

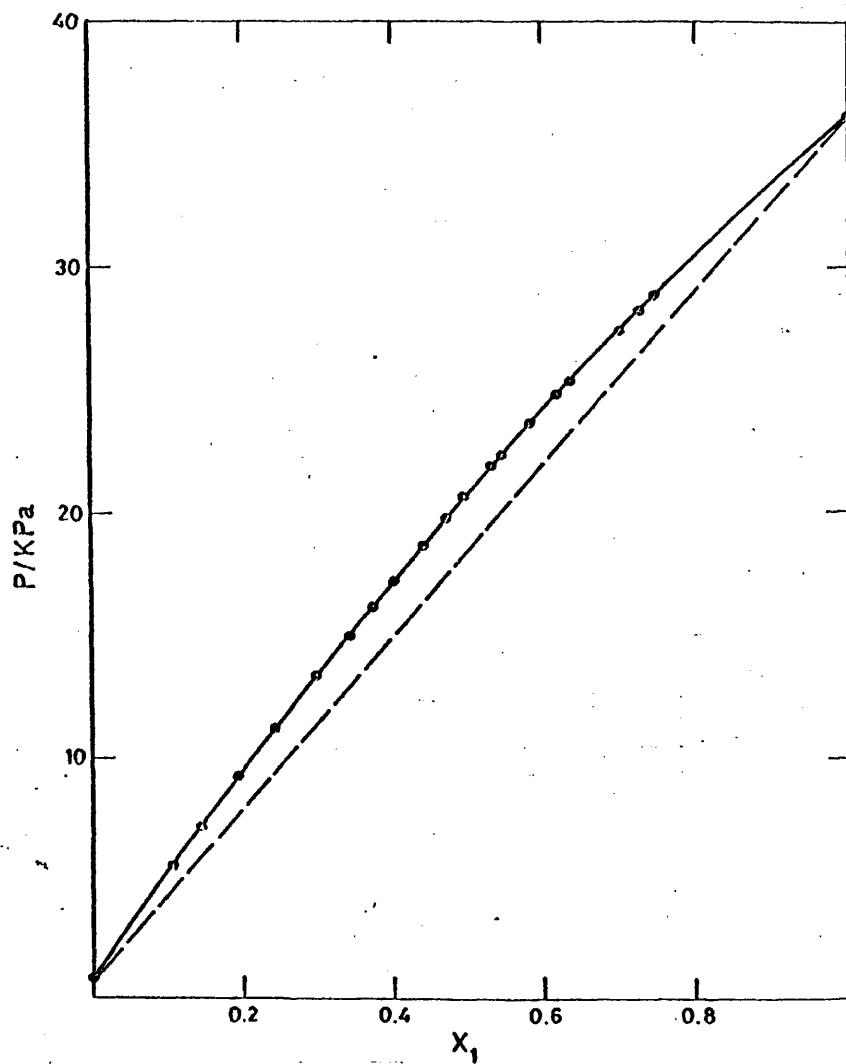


FIG. 4.10.- Presión de vapor del sistema benceno+n-decano a 50°C

CAPITULO V  
Energía Libre de Gibbs de Exceso  
en sistemas binarios

5.1.- Cálculo de  $G^E$  a partir de presiones de vapor.

Supondremos que la mezcla gaseosa, a presiones bajas, viene descrita -- por una ecuación de estado del virial truncada en el segundo coeficiente.

$$\frac{PV}{(n_1+n_2)RT} = 1 + \frac{B^M(n_1+n_2)}{V} \quad (5.1)$$

donde<sup>53</sup>

$$B^M = \sum_i \sum_j y_i y_j B_{ij} \quad (5.2)$$

siendo  $y_i$  la fracción molar de  $i$  en la fase de vapor,  $B_{ii}$  el segundo coeficiente del virial de  $i$ , y  $B_{ij}$  el segundo coeficiente del virial mixto  $i$ - $j$ . Es costumbre, para una mezcla binaria, expresar

$$B^M = y_1 B_{11} + y_2 B_{22} + y_1 y_2 \delta_{12} \quad (5.3)$$

donde

$$\delta_{12} = 2B_{12} - B_{11} - B_{22} \quad (5.4)$$

Para una mezcla gaseosa el potencial químico viene dado por<sup>54</sup>

$$\mu_i^V = \left( \frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, n, n_j} = \mu_i^* + RT \ln \frac{n_i RT}{p^* V} + \frac{2RT}{V} (n_i B_{ii} + n_j B_{12}) \quad (5.5)$$

donde  $p^*$  es la presión de referencia, generalmente igual a la unidad, y  $\mu_i^*$  los potenciales químicos de los componentes puros a  $T$  y  $p^*$ .

Expresando la ec. 5.5 en función de  $P$  y  $T$ , por medio de

$$\frac{PV}{(n_1+n_2)RT} = 1 + B^M P \quad (5.6)$$

$$B^M = B^M RT \quad (5.7)$$

tendremos

$$\mu_i^V = \mu_i^* + RT \ln X_i + RT \ln \frac{P}{p^*} + P(B_{ii} + y_j^2 \delta_{12}) \quad (5.8)$$

siendo  $P$  la presión total, utilizando las presiones parciales, la ec. 5.8 - -  
queda

$$\mu_i^* = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i}{P^*} + P ( B_{ii} + y_j^2 \delta_{12} ) \quad (5.9)$$

con lo que el potencial químico de los componentes puros será

$$\mu_i^*(P_i^o) = \mu_i^* + RT \ln \frac{P_i^o}{P^*} + P_i^o B_{ii} \quad (5.10)$$

donde  $P_i^o$  es la presión de vapor del componente  $i$  puro a la temperatura conside  
rada. De esta forma

$$\mu_i^Y(P) - \mu_i^*(P_i^o) = RT \ln \frac{P_i}{P_i^o} + (P - P_i^o) B_{ii} + P y_j^2 \delta_{12} \quad (5.11)$$

Como la condición de equilibrio exige la igualdad de potenciales entre  
las fases en equilibrio, calcularemos ahora el potencial químico de  $i$  en la  
fase líquida

$$\mu_i^M = \mu_i(P_o) - \mu_i^*(P_o) \quad (5.12)$$

siendo  $P_o$  una presión de referencia. Todos los potenciales químicos están re-  
lacionados con la misma presión de referencia  $P_o$ .

Si  $T$  es constante

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial P} = \bar{V}_i \quad (5.13)$$

o bien

$$\int_{P_o}^P d\mu_i = \int_{P_o}^P \bar{V}_i dp \quad (5.14)$$

e integrando

$$\mu_i(P) - \mu_i(P_o) = \int_{P_o}^P \bar{V}_i dp \quad (5.15)$$

Si el intervalo de presión no es muy grande ( $|P - P_o| < \text{varias atmósferas}$ )  
podemos suponer que  $\bar{V}_i$  no es función de la presión, con lo que

$$\mu_i(P) - \mu_i(P_o) = \bar{V}_i (P - P_o) \quad (5.16)$$

y para el componente  $i$  puro

$$\mu_i^*(P_i^o) - \mu_i^*(P_o) = \bar{V}_i^*(P_i^o - P_o) \quad (5.17)$$

y sustituyendo en 5.12 tendremos

$$\mu_i^M = \mu_i(P) - \mu_i^*(P_o) - \bar{V}_i (P - P_o) + \bar{V}_i^*(P_i^o - P_o) \quad (5.18)$$

Si el volumen de mezcla no es muy grande, podemos suponer  $\bar{V}_i = \bar{V}_i^o$  de -

manera que

$$\mu_i^M = \mu_i(P) - \mu_i^o(P_i^o) - V_i^o(P - P_i^o) \quad (5.19)$$

Como  $\mu_i^L = \mu_i^V$  se llega a

$$\mu_i^M = RT \ln \frac{P_i}{P_i^o} + (B_{ii} - V_i^o)(P - P_i^o) + P y_j^2 \delta_{12} \quad (5.20)$$

y puesto que

$$\mu_i^E = \mu_i^M - \mu_i^{id.}; \quad \mu_i^{id.} = RT \ln X_i$$

el potencial químico de exceso vendrá dado por

$$\mu_i^E = RT \ln \frac{P y_i}{X_i P_i^o} + (B_{ii} - V_i^o)(P - P_i^o) + P y_j^2 \delta_{12} \quad (5.21)$$

La Energía Libre de Gibbs de exceso está relacionada con  $\mu_i^E$  a través de

$$G^E = \sum X_i \mu_i^E \quad (5.22)$$

por lo tanto

$$\begin{aligned} G^E = & RT \left( X_1 \ln \frac{P y_1}{X_1 P_1^o} + X_2 \ln \frac{P y_2}{X_2 P_2^o} \right) + \\ & + X_1 (B_{11} - V_1^o)(P - P_1^o) + X_2 (B_{22} - V_2^o)(P - P_2^o) + \\ & + P \delta_{12} (X_1 y_2^2 + X_2 y_1^2) \end{aligned} \quad (5.23)$$

Es pues posible el cálculo de  $G^E$  a partir de datos de  $P$ ,  $X_i$  e  $y_i$ , y éste ha sido el método más usual de cálculo a partir de datos obtenidos mediante ebullosímetros.

### 5.2.- Métodos de consistencia.

Sin embargo el conocimiento de  $P$ ,  $X$  e  $y$  a  $T$  constante es una superdeterminación, puesto que en el equilibrio los potenciales químicos están relacionados mediante la ecuación de Gibbs-Duhem.

$$X_1 d[ \mu_1^E(T,P,X) ] + X_2 d[ \mu_2^E(T,P,X) ] = 0 \quad (5.24)$$

por lo tanto es suficiente el conocimiento de dos magnitudes, para poder conocer  $\mu_i^E$  y por tanto  $G^E$ . Esta situación ha dado lugar a los llamados métodos de consistencia. Para una disolución binaria, la ec. 5.24 puede escribirse como

$$X_1 \frac{d \ln \gamma_1}{d X_1} = X_2 \frac{d \ln \gamma_2}{d X_2} \quad (5.25)$$

siendo  $\gamma_i$  los coeficientes de actividad. Los resultados obtenidos de  $P, T, X$ , y

serán consistentes si todos los puntos cumplen la ec. 5.25, sin embargo la dificultad del cálculo de las pendientes hace que la ec. 5.25 no sea muy práctica; como alternativa se propuso<sup>60,61</sup> el método integral, basado en

$$\int_0^1 \ln \frac{Y_1}{Y_2} dX_1 = 0 \quad (5.26)$$

Si al representar  $\ln Y_1/Y_2$  frente a  $X$ , el área por encima del eje  $X$  es igual al área por debajo los datos son consistentes, sin embargo este método ha sido criticado recientemente por Van Ness y col.<sup>62,63</sup>, puesto que no contiene la presión total, y por tanto es un test de consistencia en un sentido restringido, es fácil ver<sup>64</sup> que

$$\frac{\partial \ln (Y_1/Y_2)}{\partial (P_1^0/P_2^0)} \approx \frac{P_1^0}{P_2^0} \quad (5.27)$$

el segundo término de la ec. 5.27 no contiene  $X$ , y por tanto errores en la determinación de las presiones de los componentes puros no conducirían a inconsistencia en el sentido del método integral.

Un test de consistencia termodinámica ha de estar basado<sup>64</sup> en el uso de dos variables para calcular la tercera, de forma que pueda ser comparada con los resultados experimentales; la consistencia requiere que las desviaciones presenten una dispersión al azar alrededor de cero.

Se presenta aquí el problema de qué tres variables elegir, Van Ness<sup>62,63</sup> ha discutido diferentes opciones y recomienda el uso de  $P$ ,  $X$  y  $T$  puesto que son las que con mayor precisión se conocen.

Hay tres métodos distintos para la reducción de datos  $P$ ,  $T$ ,  $X$ ; dos de ellos están relacionados con el cálculo del cociente  $dy/dP$ , integrando la correspondiente ecuación<sup>62</sup>, o calculando  $dP/dy$  utilizando la técnica de "spline fit"<sup>65</sup>; el tercer método se basa en la suposición de una forma funcional para  $G^E$ , a partir de la que se pueden obtener expresiones para  $Y_i$  y las presiones parciales

$$\ln Y_i = \frac{G^E}{RT} + X_i \frac{d(G^E/RT)}{dX_i} \quad (5.28)$$

$$\ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} - X_1 \frac{d(G^E/RT)}{dX_1} \quad (5.29)$$

$$P_i = Py_i = P_i^0 X_i \gamma_i \exp \left\{ \frac{(B_{ii}V_i^0)(P_i^0 - P)}{RT} - \frac{Py_j^0 \delta_{12}}{RT} \right\} \quad (5.30)$$

una vez conocida  $P_i$  se conoce la presión total. En la presente Memoria se ha elegido el uso de un modelo físico (expresión para  $G^E$ ) para juzgar la consistencia de los resultados de presión de vapor.

### 5.3.- Construcción de modelos físicos.

En cualquier modelo que se construya se tiende a incorporar toda la información molecular posible, la situación ideal sería poder predecir todas las propiedades de equilibrio, tanto para las sustancias puras, como para las mezclas, e incluso propiedades de transporte.

En la práctica, siempre se deben introducir parámetros en los modelos, ya que en su estado actual, la teoría sólo da ciertas indicaciones sobre la forma de las ecuaciones fundamentales, y sugiere la forma de introducir los parámetros, y su significado físico en caso de que lo tengan.

Es posible construir modelos moleculares a través de una ecuación de estado, calculando  $G^E$  por medio de

$$RT \ln \psi_i = \int_v^{\infty} \left[ \left( \frac{\partial P}{\partial n_i} \right)_{T, v, n_j} - \frac{RT}{V} \right] dv - RT \ln z \quad (5.31)$$

donde  $\psi_i$  es el coeficiente de fugacidad, y  $z$  el factor de compresibilidad. Este camino se inició con la ecuación de Van der Waals y posteriormente ha tenido un intenso desarrollo<sup>66-70</sup>. También se puede elegir de forma empírica una función matemática para  $G^E(X, T, C_j)$ . Puede ser una función polinómica<sup>71, 72</sup> una función de parámetros ajustables adecuada para el tratamiento del equilibrio líquido-vapor<sup>63, 73, 74</sup>.

Recientemente Marsh<sup>64</sup> ha propuesto una ecuación del tipo

$$\frac{G^E}{RT X_1 X_2} = \sum_{j=0}^m A_j z^j / \sum_{k=0}^n B_k z^k \quad (5.32)$$

con  $B_1=0$  y  $z = X_1 - X_2$ . La ec. 5.32 no es más que un aproximante de Padé<sup>75</sup>.

Como se muestra en la ref. 64, de la ecuación 3.32 pueden obtenerse, como casos particulares, otras ecuaciones empíricas utilizadas frecuentemente (Van Laar, Margules, Redlich-Kister, etc).

De la ec. 5.32 se obtiene para los potenciales químicos

$$u_1/RT = (1-z)^2 \{AB + (1+z)(A'B - AB')\} / 4B^2 \quad (5.33)$$

$$u_2/RT = (1+z)^2 \{AB - (1-2)(A'B - AB')\} / 4B^2 \quad (5.34)$$

siendo

$$A = \sum_{j=0}^m A_j z^j \quad (5.35)$$

$$A' = \sum_{j=1}^m j A_j z^{j-1} \quad (5.36)$$

$$B = 1 + \sum_{K=1}^n B_K z^K \quad (5.37)$$

$$B' = \sum_{K=1}^n K B_K z^{K-1} \quad (5.38)$$

La presión total vendrá dada por

$$P = P_1 + P_2 = X_1 P_1^0 \exp \left[ -Q_1 + (1-2)^2 \{AB + (1+z)(A'B - AB')\} / 4B^2 \right] + X_2 P_2^0 \exp \left[ -Q_2 + (1+z)^2 \{AB - (1-2)(A'B - AB')\} / 4B^2 \right] \quad (5.39)$$

donde

$$Q_i = (B_{ii} - V_i^0)(P - P_i^0) / RT + 2P\delta_{12}y_j^2 / RT \quad (5.40)$$

se conoce como el término de corrección de no idealidad de la fase de vapor.

#### 5.4.- Método de cálculo.

Debido a la presencia de errores accidentales en las medidas, y a las imperfecciones inherentes a los modelos físicos, no es posible que éstos representen los datos exactamente, sin embargo, un método de estimación de los parámetros del modelo, que utilice correctamente toda la información disponible, debe dar el mejor ajuste del modelo a los datos, y minimizar la incertidumbre en los parámetros. El método de mínimos cuadrados ha sido el más frecuentemente utilizado, sin embargo este método distingue entre variables de-

pendientes e independientes, suponiendo que éstas se conocen sin error, lo que impide tener en cuenta las propiedades estadísticas de dichas variables, asignándolas, arbitrariamente, una desviación estandar nula, y por lo tanto no utiliza toda la información disponible.

Demming<sup>76</sup> formuló el problema general de la estimación de parámetros en modelos, teniendo en cuenta toda la información, estableciendo como criterios la convergencia simultánea en los parámetros y los valores reales de todas las variables. Se han propuesto distintas soluciones<sup>77,82</sup> que son generales en cuanto que no distinguen entre variables dependientes e independientes, sin embargo requieren muy buenas estimaciones de los parámetros iniciales, lo que es bastante difícil; además sólo son aplicables cuando existe una única función que liga las distintas variables. Recientemente Fabrics y Renon<sup>83</sup> y Peneloux y col.<sup>84,85</sup> han presentado algoritmos en los que las variables pueden ser relacionadas por más de una función, lo que es de gran interés, pues en el equilibrio líquido-vapor cuando se dispone de P, T, X e y existen dos funciones que ligan las variables:  $P=f(T,X,C_j)$ ;  $y=g(T,X,C_j)$ . Sin embargo la estimación de la máxima verosimilitud en la ref. 83 está basada en estimaciones de los parámetros y de las varianzas de las variables, lo que no es compatible con los criterios de Demming; Anderson y col.<sup>86</sup> han propuesto un algoritmo que estima simultáneamente los valores óptimos de los parámetros y los valores verdaderos de las variables, por lo que seguiremos ese desarrollo en el presente trabajo. Neau y Peneloux<sup>87</sup> han puesto de manifiesto la equivalencia de los métodos descritos en las referencias 84 a 86 cuando se aplican al tratamiento de datos de equilibrio líquido-vapor.

Para mayor generalidad se considerará el caso de medidas completas en que se dispone de P, T, X e y; el caso de medidas con el método estático se puede derivar como caso particular.

Los datos se obtienen a partir de N medidas. En cada experimento i se miden M variables, que forman el vector  $x_i$ , sujetas a errores accidentales - caracterizados por una distribución gaussiana, y que son independientes en -

las distintas medidas, por lo que estarán distribuidos alrededor de unos valores verdaderos,  $x_i$ , al azar. Las ecuaciones que relacionan las variables son

$$F(x_i, \varrho) = 0 \quad (5.41)$$

$$G(x_i, \varrho) = 0 \quad (5.42)$$

donde  $\varrho$  es un vector formado por los  $L$  parámetros.  $x_i$  es desconocido, pues representa los valores exactos de las variables medidas. Estos valores, para las  $N$  medidas pueden ser combinados en un vector  $x$  de  $NM$  componentes. Como el número,  $2N$ , de ecuaciones excede el de parámetros,  $L$ , las ecuaciones 5.41 y 5.42 no podrán, en general, ser satisfechas por las variables  $x_i^M$ , por lo tanto los valores  $x_i$ , que satisfagan ambas ecuaciones, deben ser elegidos simultáneamente con los parámetros siguiendo un criterio de optimización, que en este caso será el principio de máxima verosimilitud; este principio establece que los parámetros deben ser elegidos de forma que las observaciones experimentales se reproduzcan lo mejor posible cuando se consideran en su totalidad. Para ello es preciso conocer la función densidad de probabilidad de las variables; en el caso de una distribución normal tendremos<sup>11</sup>

$$\phi_i(x_i^m, x_i) = \frac{1}{(2\pi)^{1/2} \cdot M [\beta_{N,i}]^{1/2}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} (x_i^m - x_i)^T \beta_i^{-1} (x_i^m - x_i) \right\} \quad (5.43)$$

$\phi_i$  es la probabilidad de obtener  $x_i^M$ , fijados unos valores  $x_i$ , en un experimento  $i$ .  $\beta_i$  es una matriz  $M \times M$ , de varianza-covarianza, cuyos términos diagonales vienen dados por la varianza de las variables, y los no diagonales por las covarianzas; éstas serán cero cuando no existan correlaciones entre las diferentes variables, lo que puede considerarse cierto en el estudio del equilibrio líquido-vapor, de forma que  $\beta_i$  será una matriz diagonal.

Suponiendo que los distintos experimentos son independientes la función de máxima verosimilitud será

$$A(x^M, x, \varrho) = \prod_i^N \phi_i(x_i^M, x_i) \quad (5.44)$$

de 5.44 resulta claro que  $A$  dependerá de  $x$ , y como estas variables deben satisfacer las ec. 5.41 y 5.42, también dependerá del modelo físico adoptado, en nuestro caso del aproximante de Padé utilizado para representar  $G^E$ .

Los conjuntos óptimos de  $\varrho$  y  $\chi$  serán aquellos que hagan máxima  $\Lambda$ . Tomando logaritmos en 5.44 se tiene

$$\ln \Lambda = \ln \left[ \frac{1}{(2\pi)^{N/2M}} \prod_{i=1}^N \left( \frac{1}{|\beta_i|^{1/2}} \right) \right] - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N (\chi_i^M - \bar{\chi}_i)^T \beta_i^{-1} (\chi_i^M - \bar{\chi}_i) \quad (5.45)$$

de donde se deduce que maximizar  $\Lambda$  equivale a minimizar

$$S = \sum_{i=1}^N (\chi_i^M - \bar{\chi}_i)^T \beta_i^{-1} (\chi_i^M - \bar{\chi}_i) \quad (5.46)$$

Un método usual para realizar la minimización es el de los multiplicadores de Lagrange, sin embargo como han encontrado Britt y Luecke<sup>82</sup> exige estimaciones iniciales de los parámetros muy próximas al óptimo. Abrams<sup>83</sup> ha utilizado la linealización de las funciones que ligán las variables antes de sustituirla en la función a minimizar.

Las dos funciones que ligán las variables pueden ser expresadas como

$$\chi = f(\chi, \varrho) \quad (5.47)$$

$$\bar{z} = g(\chi, \varrho) \quad (5.48)$$

siendo  $\chi$  y  $\bar{z}$  vectores formados por los valores verdaderos de dos de las variables medidas, y  $\chi$  se convierte en un vector de  $KN$  componentes, que son los valores verdaderos de lo que consideraremos variables independientes ( $K=M-2$ ); cada conjunto de  $k$  elementos de  $\chi$  forma un vector  $\chi_i$  de estas variables independientes correspondientes a un experimento  $i$ . Escribiendo 5.46 en función de 5.47 y 5.48 se llega a

$$S = (\chi - \bar{\chi}^M)^T \lambda (\chi - \bar{\chi}^M) + (\chi - \bar{\chi}^M)^T \gamma (\chi - \bar{\chi}^M) + (\bar{z} - \bar{z}^M)^T \delta (\bar{z} - \bar{z}^M) \quad (5.49)$$

donde  $\lambda$  es una matriz diagonal,  $NK \times NK$ , cuyos elementos son las inversos de las varianzas,  $\sigma_x^2$ , de las variables  $\chi$ .  $\gamma$  y  $\delta$  son matrices diagonales,  $N \times N$ , cuyos elementos son los inversos de  $\sigma_y^2$  y  $\sigma_z^2$  respectivamente.

Linearizando  $\chi$  y  $\bar{z}$ , y truncando en las primeras derivadas, se tiene

$$\chi = f(\chi, \varrho) \approx f^T + f_{\chi} (\chi - \bar{\chi}^T) + f_{\varrho} (\varrho - \varrho^T) \quad (5.50)$$

y

$$\bar{z} = g(\chi, \varrho) \approx g^T + g_{\chi} (\chi - \bar{\chi}^T) + g_{\varrho} (\varrho - \varrho^T) \quad (5.51)$$

donde  $f^r$  es  $f(x^r, \theta^r)$  y  $g^r$  es  $g(x^r, \theta^r)$ , refiriéndose  $r$  a los valores de la iteración previa.  $f_x$  y  $f_\theta$  son Jacobianos,  $N \times N$ , formados por las derivadas de  $f$  y  $g$  respecto a  $\theta$ , evaluadas todas las derivadas en los valores  $x^r$  y  $\theta^r$ .

Sustituyendo 5.48 y 5.49 en 5.47 se tiene

$$\begin{aligned}
 S = & (x - x^M)^T \lambda (x - x^M) + [f^r - \chi + f_x^r (x - x^r) + f_\theta^r (\theta - \theta^r)]^T \lambda \\
 & [f^r - \chi^M + f_x^r (x - x^r) + f_\theta^r (\theta - \theta^r)] + \\
 & + [g^r - z^M + g_x^r (x - x^r) + g_\theta^r (\theta - \theta^r)]^T \delta \\
 & [g^r - z^M + g_x^r (x - x^r) + g_\theta^r (\theta - \theta^r)]
 \end{aligned} \quad (5.52)$$

y aplicando las condiciones de mínimo se llega a

$$\begin{aligned}
 \lambda (x^{r+1} - x^M) + \lambda_x^T [f^r - \chi^M + f_x (x^{r+1} - x^r) + f_\theta (\theta^{r+1} - \theta^r)] + \lambda_x^T \delta [g^r - z^M + g_x (x^{r+1} - x^r) + \\
 g_\theta (\theta^{r+1} - \theta^r)] = 0
 \end{aligned} \quad (5.53)$$

$$\begin{aligned}
 \delta_0^T \lambda [f^r - \chi^M + f_x (x^{r+1} - x^r) + f_\theta (\theta^{r+1} - \theta^r)] + \delta_0^T \delta [g^r - z^M + g_x (x^{r+1} - x^r) + \\
 g_\theta (\theta^{r+1} - \theta^r)] = 0
 \end{aligned} \quad (5.54)$$

El superíndice  $r+1$  se refiere a la nueva estimación de los parámetros y de los valores verdaderos de las variables independientes.

Despejando  $(x^{r+1} - x^r)$  de 5.51 y sustituyendo en 5.52 se obtiene

$$\Delta \theta = \theta^{r+1} - \theta^r = - [U - R^T R^{-1} R]^{-1} [U - R^T R^{-1} Q] \quad (5.55)$$

$$\Delta x = x^{r+1} - x^r = - R^{-1} [Q + R \Delta \theta] \quad (5.56)$$

donde

$$R = \lambda + f_x^T \lambda f_x + f_x^T \delta g_x \quad (5.57)$$

$$R = f_x^T \lambda f_x + f_x^T \delta g_x \quad (5.58)$$

$$U = f_\theta^T \lambda f_\theta + f_\theta^T \delta g_\theta \quad (5.59)$$

$$U = f_{\rho}^T \chi \Delta \chi^M + g_{\rho}^T \xi \Delta z^M \quad (5.60)$$

$$Q = \lambda \Delta \chi^M + f_{\chi}^T \chi \Delta \chi^M + g_{\chi}^T \xi \Delta z^M \quad (5.61)$$

$$\Delta \chi^M = \chi^T - \chi^M \quad (5.62)$$

$$\Delta \chi^M = \chi^T - \chi^M \quad (5.63)$$

$$\Delta z^M = z^T - z^M \quad (5.64)$$

El presente procedimiento permite un amplio análisis estadístico de los resultados de los ajustes, lo que nos será útil para la determinación del aproximante de Padé óptimo en el ajuste de los resultados.

Como se ha dicho anteriormente son necesarias estimaciones de las varianzas de cada una de las variables medidas. En realidad no son precisos valores absolutos de dichas varianzas, sino que es suficiente con conocer el peso relativo de las variables; estos pesos vendrán dados por

$$\omega_i = \frac{\sigma^2}{\sigma_i^2} \quad i = x, y, z \quad (5.65)$$

donde  $\sigma^2$  es la varianza por unidad de peso. La determinación de  $Q$  no depende de  $\sigma^2$ , pero para hacer un estudio estadístico si es necesario conocer su valor. Demming<sup>76</sup> ha demostrado que  $s/\sigma^2$  sigue una distribución  $\chi^2$  con  $N-L$  grados de libertad. Como el valor medio de  $\chi^2$  es igual al número de grados de libertad, podemos escribir

$$s^2 = E(\sigma^2) = \frac{s}{N-L} \quad (5.66)$$

Podremos utilizar  $s^2$  como un primer criterio de selección, pues está claro<sup>84</sup> que si no hay errores sistemáticos de magnitud comparable a los accidentales  $s/(N-L)$  debe ser aproximadamente la unidad; un valor de  $s^2=2$  indica que los errores sistemáticos son importantes. El valor de  $s^2$  dependerá, evidentemente de las varianzas de las variables, lo que permitirá asegurar que los valores estimados  $\sigma_0(\chi)$  son correctos.

$s^2$  es útil también para comparar dos modelos distintos, pues si  $s_1^2$  y  $s_2^2$  son los valores correspondientes a los modelos 1 y 2 y  $s_1^2 > s_2^2$ , el cociente

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2} \quad (5.67)$$

sigue una distribución F de Fisher<sup>90</sup>, con lo cual es posible comprobar la hipótesis  $s_1^2 = s_2^2$  para un nivel de confianza elegido.

$s^2$  permite el cálculo de la matriz de varianza-covarianza de los parámetros, definida como

$$\hat{\Sigma} = s^2 (\mathbf{X} - \mathbf{R} \mathbf{R}^{-1} \mathbf{R})^{-1} \quad (5.68)$$

los elementos diagonales de  $\hat{\Sigma}$  representan las varianzas de los parámetros, y por tanto la raíz cuadrada de dichos elementos representan los errores estimados de los parámetros. El cociente

$$t_i = \frac{\theta_i}{s_{\theta_i}} \quad (5.69)$$

donde  $s_{\theta_i}$  son los elementos diagonales de  $\hat{\Sigma}$ , sigue una distribución t de Student, por lo que es fácil ver si el parámetro  $\theta_i$  es significativo dentro de un nivel de confianza dado.

Los elementos no diagonales de  $\hat{\Sigma}$  representan las covarianzas de los parámetros, lo que permite calcular la correlación existente entre los mismos; cuando los coeficientes de correlación ( $\text{cov}(\theta_i, \theta_j) / (s_{\theta_i} s_{\theta_j})$ ) son nulos, los parámetros son independientes, mientras que cuando son próximos a la unidad en valor absoluto, están muy correlacionados, y es posible sustituirlos por un único parámetro que sea combinación lineal de ellos<sup>91</sup>. Si  $\omega_k$  ( $k=1, L$ ) son los valores propios de  $\hat{\Sigma}$  asociados con los vectores propios  $\chi_k$  las combinaciones lineales

$$\chi_k = \sum_{j=1}^L \chi_{kj} \theta_j \quad (5.70)$$

son estadísticamente independientes, y su varianza viene dada por  $\omega_k$ .

La matriz de varianza-covarianza de los parámetros nos define la zona del espacio de los parámetros en que es posible encontrar la solución dentro de un nivel de confianza; esta zona es de la forma

$$\mathbf{e}^T \hat{\Sigma}^{-1} \mathbf{e} = l^2 \quad (5.71)$$

donde  $l$  está relacionado con el nivel de confianza, éste es función del número de parámetros para un valor de  $l$  dado, así para  $l=3$  con un solo parámetro el

nivel de confianza es de 99.7%, mientras que con tres parámetros es del 97.1%. En el presente trabajo se ha tomado  $l=3$  para el caso de tres parámetros, y  $l=4$  para los casos en que haya cuatro parámetros. Es posible demostrar<sup>11</sup> que la ecuación 5.71 define un hiperelipsoide en el que las direcciones de los ejes principales vienen dadas por los vectores propios de  $\xi$  y las dimensiones de los semiejes por el producto  $l\omega_i$ .

La matriz de varianza-covarianza es una forma cuadrática definida semi-positiva<sup>11</sup> por lo que sus valores propios han de ser nulos o positivos<sup>12</sup>; esto constituye otro criterio para seleccionar aproximantes de Padé.

Por último  $\xi$  puede ser usada para calcular el error de una propiedad que sea función de los parámetros estimados; si se llama  $H(Q)$  a esa propiedad

$$\sigma_H^2 = k_0^T \xi k_0 \quad (5.72)$$

donde  $k_0$  es un vector formado por las  $L$  derivadas parciales de  $H(Q)$  respecto de los parámetros,  $Q$ . En nuestro caso la función más interesante es la Energía Gibbs de exceso; para  $Q = G^E/RTX_1X_2$  es fácil obtener

$$\frac{\partial Q}{\partial A_i} = \frac{z^i}{B} \quad i = 0, \dots, m \quad (5.73)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial B_j} = -\frac{A z^j}{B^2} \quad j = 1, \dots, n \quad (5.74)$$

con lo que

$$k_0 = \frac{1}{B} (1, z, \dots, z^m, -\frac{A}{B} z, -\frac{A}{B} z^2, \dots, -\frac{A}{B} z^n) \quad (5.75)$$

a partir de  $\sigma(Q)$  la obtención de  $\sigma(G^E)$  es inmediata.

Además de las anteriores características que pueden usarse en el tratamiento de resultados, la estimación de los valores verdaderos de las variables permite el cálculo de las desviaciones de los diferentes puntos experimentales, lo que también puede ser utilizado para estudiar la consistencia termodinámica en el sentido propuesto por Van Ness<sup>62,63</sup>.

Aunque el anterior desarrollo se ha realizado para el caso de dos funciones que ligan las variables medidas, es aplicable a la presente situación en que sólo tenemos una función

$$P = f(\chi, \varrho) \quad (5.76)$$

donde  $\chi_i^M$  incluye la temperatura y la composición en la fase líquida.

El presente método posee una capacidad de convergencia similar a los de los métodos de Newton; cuando se parte de buenas estimaciones de los parámetros y de las variables medidas como verdaderas la convergencia es muy rápida. Un valor satisfactorio para  $\chi$  inicial es  $\chi^M$ ; la estimación de  $\varrho$  inicial ofrece mayores problemas, por ello se ha provisto al algoritmo de un procedimiento de "step-limiting" como el descrito por Law y Bailey<sup>13</sup> a fin de modificar las correcciones en  $\Delta\varrho$  y  $\Delta\chi$  y asegurar la convergencia, este método elige el signo de las correcciones de forma que la suma de los cuadrados de las desviaciones de la función linearizada disminuya en cada iteración. La magnitud de las correcciones se hace disminuir hasta que el anterior criterio se satisface; también se modifican las correcciones si éstas se producen en una dirección perpendicular al valle de la superficie definida por  $s$ . Con este método se ha logrado la convergencia desde valores iniciales de  $\varrho$  alejados de la solución (diferencias de un orden de magnitud en los parámetros). Como criterio general para encontrar los valores iniciales se ha supuesto cada sistema descrito por un Padé 0/0 (disolución regular), con lo que el valor de la presión a fracción molar 0.5 permite el cálculo de  $A_1$ , con este valor se han ajustado los parámetros de la serie 1/m considerando  $B_m^0 = 0$  y  $B_j^0$   $j=1, m-1$  iguales a los obtenidos en el ajuste del Padé 1/m-1; para el cálculo del Padé 2/0 se han considerado los valores de  $A_1$  y  $A_2$  obtenidos en el 1/0 y  $A_3^0 = 0$ , ajustándose después la serie 2/m en la forma descrita con anterioridad. Con estos mismos criterios se han ajustado el resto de los Padés.

La elección de los modelos óptimos se ha realizado atendiendo a los siguientes puntos

- Desviaciones de las distintas variables distribuidas al azar alrededor de cero, con desviaciones medias semejantes a las desviaciones iniciales estimadas.
- Valores propios de  $\chi$  positivos o nulos.
- Menor número posible de parámetros.

- Menor incertidumbre en los parámetros y en las magnitudes termodinámicas derivadas de ellos.

- Mejor concordancia con otras magnitudes relacionadas con  $G^E$  (p.ej. - coeficientes de actividad a dilución infinita) descritas en la bibliografía.

Como se ha indicado los valores estimados de las varianzas de las variables son determinantes de los resultados finales; en el dispositivo experimental descrito en la presente memoria el error en la determinación de la fracción molar es  $\pm 0.0001$ , el de la temperatura  $0.01$  °C, y el de la presión  $3$  o  $8$  Pa; se han realizado ajustes con diferentes juegos de datos llegandose a las siguientes conclusiones:

a.- Con los datos del sistema benceno-n-hexadecano a  $50$ °C se ha visto que  $\sigma_0(T)$  no influye en el ajuste; efectivamente se obtienen los mismos coeficientes con  $\sigma_0(T) = 0.1$ °C que con  $\sigma_0(T) = 0.01$ °C, fijados unos valores de  $\sigma_0(x)$  y  $\sigma_0(p)$ .

Este resultado contrasta con los obtenidos por Fabries y Renon<sup>33</sup> y por Anderson y Prausnitz<sup>34</sup>, sin embargo puede explicarse en vista a que las expresiones utilizadas por ellos para los coeficientes de actividad, los coeficientes del ajuste y la temperatura aparecen en forma exponencial, con lo que la temperatura tiene mucho mayor influencia que en el modelo utilizado en este trabajo en que la temperatura aparece sólo en el término de corrección de no idealidad.

En base a que  $s^2 = N-L$  hemos concluido que  $\sigma_0(x) = 0.0001$  y  $\sigma_0(p) = 20$  Pa para los sistemas estudiados en el presente trabajo, utilizando  $\sigma_0(T) = 0.01$ °C.

b.- El número de parámetros aceptables en los Pads depende del número de puntos experimentales; esto concuerda con las conclusiones obtenidas con el método de Barker<sup>33</sup>. En los sistemas benceno+n-alcano ha sido suficiente con un máximo de cuatro parámetros para tener un ajuste aceptable de los resultados experimentales.

c.- Es importante que las presiones de vapor de los componentes puros

( $P_i^0$ ) sean concordantes con el resto de las presiones de vapor del sistema. - Errores en  $P_i^0$  provocan errores sistemáticos en los ajustes. Por ello se han utilizado los valores de  $P_i^0$  como datos experimentales sujetos a error, incluso en la corrección de no idealidad de la fase de vapor, lo que contribuye a una distribución más al azar de las desviaciones en las variables, lo que está de acuerdo con los resultados obtenidos por Abbott y Van Ness<sup>55</sup>.

d.-Cuando se dispone de datos de fracción molar en la fase de vapor Van Ness y col.<sup>64</sup> recomiendan utilizar sólo datos de P y X, puesto que los datos de Y son los que mayor influencia tienen en el ajuste; en el presente método es posible ponderar adecuadamente los valores de fracción molar en la fase de vapor, que siempre vienen afectados de mayor error experimental, de esta forma es posible obtener resultados comparables ajustando datos de P y X, P e Y y P, X e Y, con lo que las conclusiones de la ref. 64 sólo son válidas en el límite  $q(Y) = 0$ .

e.-Es posible detectar puntos experimentales que no concuerden con el resto de la serie; puesto que en  $s^2$  las diferencias entre valores calculados y experimentales están divididas por el cuadrado de la desviación estandar de las variables un punto que se aleje del resto de la serie aumentará mucho el valor de  $s^2$ ; por otro lado, puesto que las desviaciones de las variables ha de seguir una distribución normal, ec.5.44, es posible estudiar hipótesis sobre la validez de un punto determinado para un nivel de confianza deseado.

### 5.5.- Ajuste de los resultados experimentales.

#### 1.- Sistema benceno + n-hexadecano 25°C.

En la tabla 5.1 se resumen los resultados obtenidos para los distintos aproximantes de Padé que contienen hasta cinco coeficientes, así mismo se resumen los valores finales de las desviaciones estandar en la presión y en la composición de la fase líquida:  $\sigma(p)/Pa$ ,  $\sigma(X)$ . Los valores iniciales estimados para las varianzas son los especificados en la sección precedente.

TABLA 5.1

Características de los Padés para el sistema benceno-hexadecano a 25°C

| Padé            | 0 / 1          | 0 / 2          | 0 / 3          | 0 / 4           |
|-----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|
| $A_0$           | 0.1780±0.0088  | 0.1489±0.0062  | 0.1428±0.0056  | 0.1429±0.0054   |
| $B_1$           | -0.8010±0.0320 | -1.2051±0.0671 | -1.3215±0.0908 | -1.3324±0.0893  |
| $B_2$           |                | 0.4867±0.0775  | 0.7619±0.1540  | 0.8285±0.1680   |
| $B_3$           |                |                | -0.1990±0.0877 | -0.3090±0.1820* |
| $B_4$           |                |                |                | 0.0674±0.2050*  |
| $10^4 \sigma_X$ | 2              | 1              | 1              | 1               |
| $\sigma_p$      | 50             | 28             | 26             | 25              |

| Padé            | 1 / 0         | 2 / 0         | 3 / 0          | 4 / 0          |
|-----------------|---------------|---------------|----------------|----------------|
| $A_0$           | 0.0570±0.0273 | 0.1447±0.0163 | 0.1042±0.0157  | 0.1381±0.0298  |
| $A_1$           | 0.3264±0.0276 | 0.2017±0.0204 | 0.2301±0.0168  | 0.2017±0.0260  |
| $A_2$           |               | 0.1656±0.0225 | 0.0878±0.0264* | 0.1040±0.0290  |
| $A_3$           |               |               | 0.1264±0.0299  | 0.0501±0.0693* |
| $A_4$           |               |               |                | 0.1146±0.0831  |
| $10^4 \sigma_X$ | 2             | 1             | 1              | 1              |
| $\sigma_p$      | 81            | 33            | 22             | 22             |

| Padé            | 1 / 1          | 1 / 2          | 1 / 3           |
|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| $A_0$           | 0.1261±0.0085  | 0.1258±0.0096  | 0.1160±0.0119   |
| $A_1$           | 0.1442±0.0196  | 0.1563±0.0265  | 0.1834±0.0247   |
| $B_1$           | -0.5407±0.0435 | -0.4409±0.1240 | -0.2997±0.0975* |
| $B_2$           |                | -0.1055±0.1160 | -0.2520±0.1070  |
| $B_3$           |                |                | 0.0276±0.1110   |
| $10^4 \sigma_X$ | 1              | 1              | 1               |
| $\sigma_p$      | 22             | 22             | 22              |

TABLA 5.1(cont.)

| Padé                           | 2 / 1           | 2 / 2           | 3 / 1           |
|--------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| A <sub>0</sub>                 | 0.1272±0.0127   | 0.1178±0.0136   | 0.1103±0.0159   |
| A <sub>1</sub>                 | 0.1637±0.0223   | 0.1671±0.0261   | 0.1853±0.0347   |
| A <sub>2</sub>                 | 0.0525±0.0494*  | -0.0238±0.0439* | -0.0019±0.0478* |
| A <sub>3</sub>                 |                 |                 | 0.0705±0.0568*  |
| B <sub>1</sub>                 | -0.3706±0.1380* | -0.4672±0.1470* | -0.3781±0.1910* |
| B <sub>2</sub>                 |                 | -0.1167±0.1340* |                 |
| 10 <sup>5</sup> σ <sub>X</sub> | 1               | 1               | 1               |
| σ <sub>p</sub>                 | 25              | 22              | 22              |

En la tabla 5.1 se han utilizado cuatro decimales en todos los parámetros a pesar de que alguno de ellos viene afectado de error; se han señalado con un asterisco aquellos coeficientes cuya incertidumbre es igual o superior al 30%.

Siguiendo los criterios expuestos anteriormente se ha seleccionado el Padé 1/1 como óptimo. Para dicho ajuste la matriz de varianza-covarianza es

$$\xi = 10^5 \begin{pmatrix} 0.7603 & -1.3960 & -1.9250 \\ & 3.6050 & 6.5040 \\ & & 14.9610 \end{pmatrix}$$

y la matriz de correlación de los coeficientes es

$$\xi(\rho) = \begin{pmatrix} 1.0000 & -0.8434 & -0.5706 \\ & 1.0000 & 0.8857 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

observándose que los parámetros A<sub>1</sub> y B<sub>1</sub> están fuertemente correlacionados; esto se ha encontrado también en otros Padés de la tabla 5.1 como el 3/0 o el 0/3. En la tabla 5.2 se resumen los valores propios (ω<sub>i</sub>), las coordenadas de los vectores propios asociados (V<sub>i</sub>), y las dimensiones de los semiejes del elipsoide definido por los coeficientes (l<sub>i</sub>) para un nivel de confianza del 97.14. En la tabla 5.3 se resumen los valores de G<sup>E</sup>/Jmol<sup>-1</sup> y actividades calculadas a partir del ajuste para los valores experimentales de la composición, también se incluye el error estimado para G<sup>E</sup> a partir de la matriz de varianza-covarianza.

TABLA 5.2

Valores propios, vectores propios y dimensiones del elipsoide para el Padé 1/1.

| $\omega_i$           | $\chi_i$ | $l_i$               |
|----------------------|----------|---------------------|
| $6.79 \cdot 10^{-6}$ | 0.7702   | $4.5 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.6150   |                     |
|                      | -0.1691  |                     |
| $1.03 \cdot 10^{-4}$ | -0.6239  | $1.8 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.6715   |                     |
|                      | -0.3997  |                     |
| $1.82 \cdot 10^{-3}$ | -0.1322  | $7.4 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.4134   |                     |
|                      | 0.9009   |                     |

TABLA 5.3

$G^E$  y actividades de benceno y hexadecano

| $x_1$  | $G^E$ * | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|---------|--------|--------|
| 0.1796 | 11±2    | 0.1883 | 0.8162 |
| 0.3278 | 37±4    | 0.3532 | 0.6628 |
| 0.3468 | 41±4    | 0.3745 | 0.6433 |
| 0.4228 | 52±5    | 0.4594 | 0.5663 |
| 0.4543 | 68±5    | 0.4943 | 0.5348 |
| 0.5076 | 82±5    | 0.5424 | 0.4826 |
| 0.5562 | 94±6    | 0.6040 | 0.4359 |
| 0.6142 | 108±6   | 0.6637 | 0.3817 |
| 0.6631 | 112±6   | 0.6826 | 0.3643 |
| 0.6881 | 121±6   | 0.7357 | 0.3148 |
| 0.6970 | 122±6   | 0.7440 | 0.3069 |
| 0.7569 | 127±5   | 0.7982 | 0.2546 |
| 0.7823 | 127±5   | 0.8200 | 0.2326 |
| 0.8050 | 125±5   | 0.8389 | 0.2129 |

\* En  $J \text{ mol}^{-1}$

En la figura 5.1 se representa  $G^E$  frente a la fracción molar de benceno habiéndose representado también los resultados dados por Jain y Lark<sup>33</sup> para este sistema a 25°C, confirmandose las observaciones que se hicieron al comparar los resultados de presión de vapor. Para este sistema, Letcher<sup>36</sup> ha medido los coeficientes de actividad a dilución infinita, obteniendo  $\gamma_1^\infty=1.086$ , a partir del Padé 1/1 de este trabajo se obtiene 0.9934, mientras que a partir del Padé 3/0 propuesto en la ref 33 se obtiene 1.975; si se tiene en cuenta que las medidas de presión de vapor se encuentran centradas en la zona de concentraciones medias, se puede considerar que el valor extrapolado a partir de las medidas realizadas en el presente trabajo está en concordancia aceptable con el obtenido mediante cromatografía gas-líquido por Letcher, y en cualquier caso es mucho más próximo que el obtenido a partir del ajuste de Jain. En la fig. 5.2 se han representado las desviaciones,  $\Delta P$  y  $\Delta X$ , obtenidas para los resultados experimentales, pudiendo concluirse que los datos son termodinámicamente consistentes. Las líneas horizontales marcan los valores iniciales estimados para las varianzas.

## 2.- Sistema benceno + n-hexadecano 50°C.

Entre los ajustes obtenidos con los resultados de presión de vapor a 50°C, también es el Padé 1/1 el que puede considerarse como óptimo, pues si bien los resultados de  $\sigma(P)$  y  $\sigma(X)$  son semejantes a los del 3/0, se obtienen menores valores de  $\Delta G^E$  y tiene un parámetro menos. Las características del ajuste son

$$A_0 = 0.0292 \pm 0.0042$$

$$A_1 = 0.1141 \pm 0.0090$$

$$B_1 = -0.6226 \pm 0.0344$$

$$\sigma_P = 25 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\xi = 10^{-4} \begin{pmatrix} 0.1795 & -0.3375 & -0.9490 \\ & 0.8123 & 2.7809 \\ & & 11.8020 \end{pmatrix}$$

$$C(\theta) = \begin{pmatrix} 1.0000 & -0.8839 & -0.6520 \\ & 1.0000 & 0.8962 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

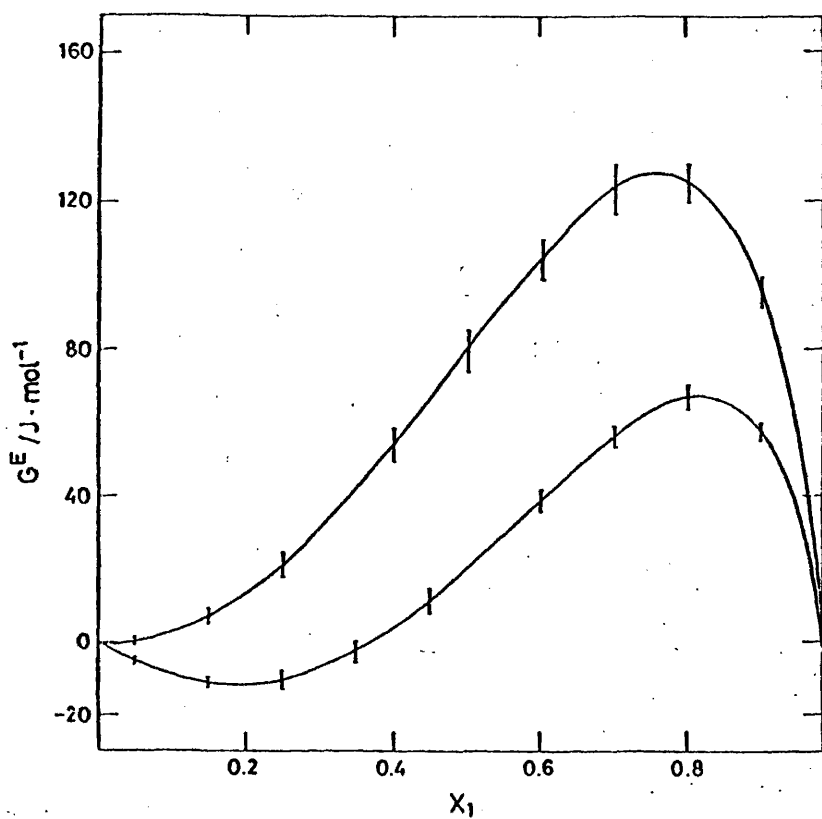


FIG. 5.1.- Energía Gibbs de Exceso para el sistema benceno+n-hexadecano. Curva superior a 25°C, e inferior a 50°C. Las barras indican el error estimado a partir del ajuste.

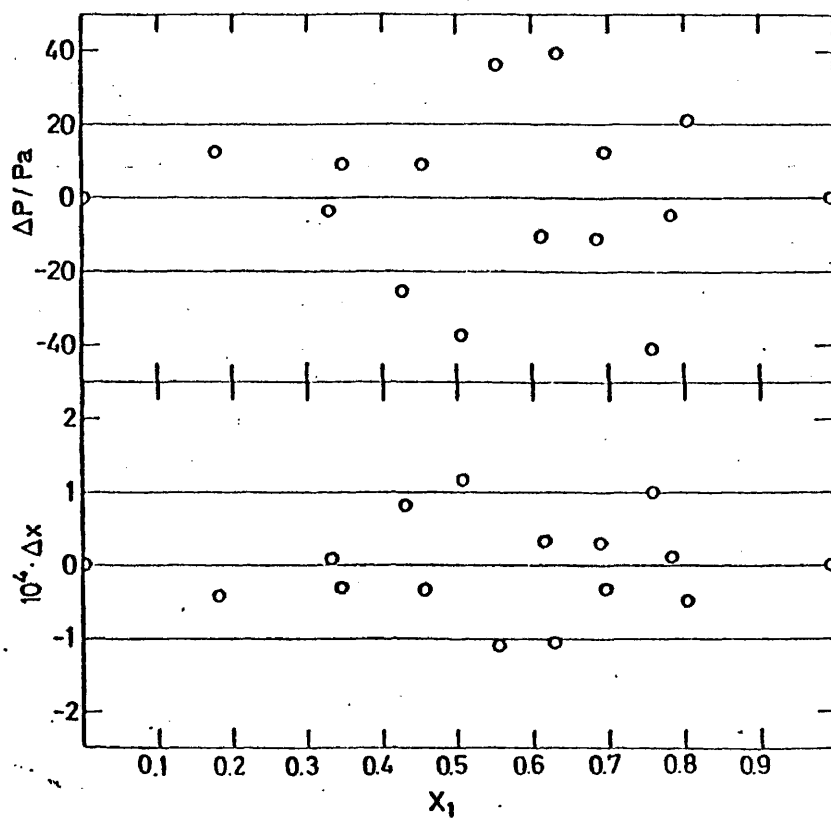


FIG. 5.2.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-hexadecano a 25°C.

TABLA 5.4

Valores propios, vectores propios y dimensiones del elipsoide para el Padé 1/1..

| $\omega_i$           | $v_i$   | $l_i$                |
|----------------------|---------|----------------------|
| $1.30 \cdot 10^{-6}$ | 0.7808  | $1.97 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.6192  |                      |
|                      | -0.0083 |                      |
| $2.34 \cdot 10^{-5}$ | -0.6195 | $8.38 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.7502  |                      |
|                      | -0.2312 |                      |
| $1.25 \cdot 10^{-3}$ | -0.0081 | $6.12 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.2320  |                      |
|                      | 0.9693  |                      |

TABLA 5.5

$G^E$  y actividades de benceno y hexadecano

| $x_1$  | $G^E$ | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|-------|--------|--------|
| 0.1746 | -12±1 | 0.1818 | 0.8218 |
| 0.3212 | - 5±3 | 0.3283 | 0.6698 |
| 0.3419 | - 3±3 | 0.3505 | 0.6484 |
| 0.4179 | 6±3   | 0.4324 | 0.5703 |
| 0.4483 | 11±3  | 0.4651 | 0.5394 |
| 0.5035 | 20±3  | 0.5243 | 0.4838 |
| 0.5523 | 29±3  | 0.5762 | 0.4354 |
| 0.6109 | 40±3  | 0.6374 | 0.3783 |
| 0.6289 | 44±3  | 0.6560 | 0.3610 |
| 0.6856 | 54±2  | 0.7132 | 0.3074 |
| 0.6939 | 55±2  | 0.7215 | 0.2997 |
| 0.7555 | 64±2  | 0.7811 | 0.2430 |
| 0.7811 | 66±2  | 0.8051 | 0.2198 |
| 0.8036 | 67±2  | 0.8258 | 0.1995 |

En la fig. 5.1 se ha representado  $G^E$  frente a la composición, así como

la banda de error correspondiente. En la fig. 5.3 se representan las desviaciones  $P$  y  $X$  para este juego de datos, pudiendo concluirse que son consistentes termodinamicamente. También se representan los valores iniciales estimados para las desviaciones estandar.

En la fig. 5.4 se han representado las distintas isoterms para el sistema benceno + n-hexadecano (25,35,45,50,55 °C) observandose que las dos isoterms estudiadas en el presente trabajo concuerdan bien con el resto de las reportadas en la bibliografía<sup>33</sup> si bien la representación de  $G^E/T$  frente a  $1/T$  presenta una gran dispersión en todo el rango de concentraciones, por lo que no ha sido posible calcular la entalpía de exceso a partir de la variación de  $G^E$  con  $T$ . A partir de los datos calculados en este trabajo para  $G^E$  en la mezcla equimolecular se ha supuesto comportamiento lineal de  $G^E/T$  v.s.  $1/T$  entre 25 y 50°C lo que conduce a  $H^E=915 \text{ Jmol}^{-1}$ , frente a 1256 dados por Díaz-Peña y Menduina<sup>37</sup>, similares resultados se obtienen eligiendo los valores de la ref. 33 a 25 y 55°C.

### 3.- Sistema benceno + n-pentadecano 25°C.

Se ha elegido el Padé 3/0, cuyas características son

$$\Lambda_0 = 0.1947 \pm 0.0080$$

$$\Lambda_1 = 0.1740 \pm 0.0089$$

$$\Lambda_2 = 0.1751 \pm 0.0163$$

$$\Lambda_3 = 0.1506 \pm 0.0260$$

$$\sigma_p = 21 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\xi = \begin{pmatrix} 0.6414 & -0.5003 & 0.8333 & -1.1253 \\ & 0.7993 & -0.8550 & 0.2877 \\ & & 2.6534 & -2.7583 \\ & & & 6.7546 \end{pmatrix} 10^{-4}$$

$$\xi(\theta) = \begin{pmatrix} 1.0000 & -0.6987 & 0.6388 & -0.5406 \\ & 1.0000 & -0.5871 & 0.1238 \\ & & 1.0000 & -0.6515 \\ & & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

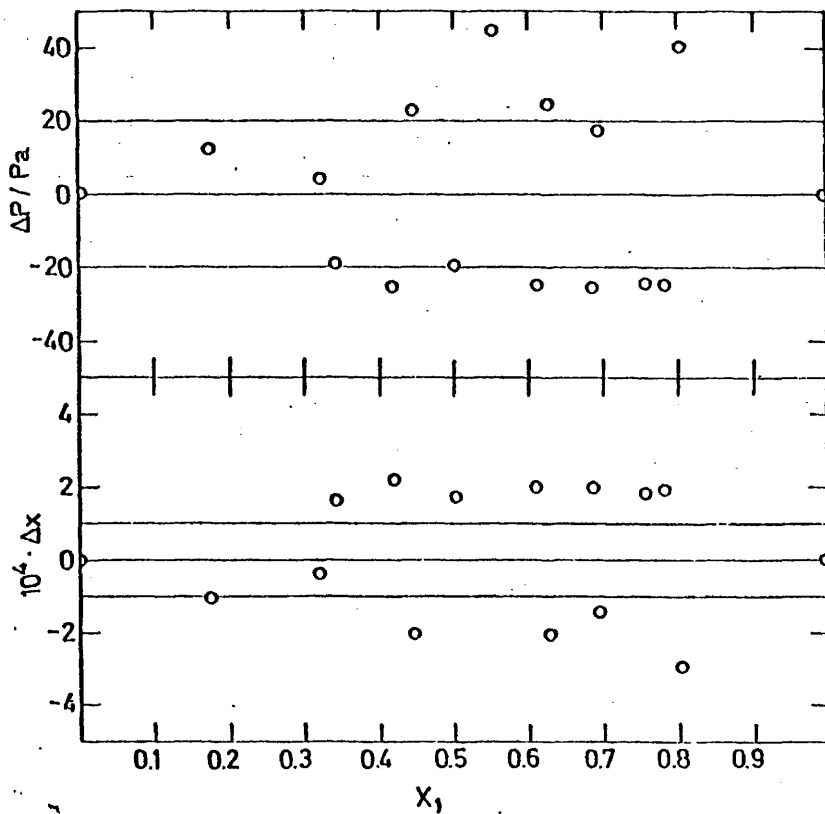


FIG. 5.3.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-hexadecano a 50°C.

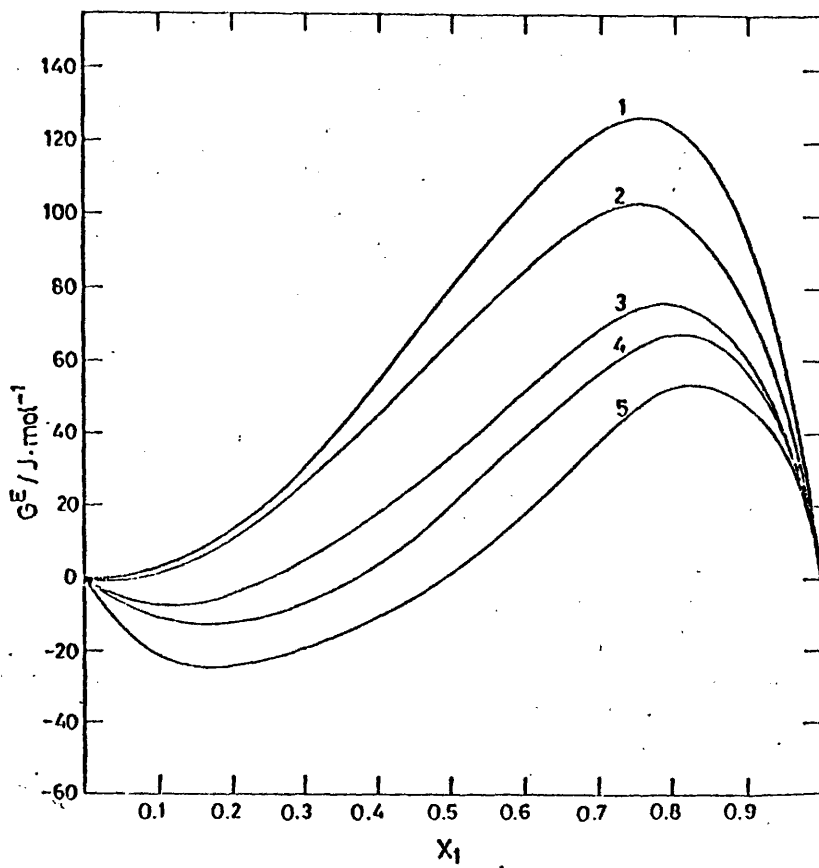


FIG. 5.4.- Energía Gibbs de Exceso para el sistema benceno + n-hexadecano a diferentes temperaturas: 1.- 25°C; 2 - 35°C; 3 - 45°C; 4 - 50°C; 5 - 55°C.

TABLA 5.6

Valores propios, vectores propios y dimensiones del hiperelipsoide para el Padé 3/0.

| $\omega_i$           | $\chi_i$ | $l_i$                |
|----------------------|----------|----------------------|
| $1.17 \cdot 10^{-5}$ | 0.7170   | $6.80 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.6594   |                      |
|                      | 0.1602   |                      |
|                      | 0.1596   |                      |
| $4.76 \cdot 10^{-5}$ | -0.6192  | $1.38 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.4984   |                      |
|                      | 0.5934   |                      |
|                      | 0.1269   |                      |
| $1.80 \cdot 10^{-4}$ | 0.2652   | $2.68 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | -0.5548  |                      |
|                      | 0.6461   |                      |
|                      | 0.4521   |                      |
| $8.46 \cdot 10^{-4}$ | -0.1794  | $5.82 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.0949   |                      |
|                      | -0.4525  |                      |
|                      | 0.8684   |                      |

TABLA 5.7

$G^E$  y actividades de benceno y pentadecano

| $x_1$  | $G^E$ * | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|---------|--------|--------|
| 0.1016 | 21±3    | 0.1127 | 0.8962 |
| 0.1790 | 42±4    | 0.1999 | 0.8182 |
| 0.2335 | 57±5    | 0.2600 | 0.7645 |
| 0.2889 | 74±5    | 0.3309 | 0.7007 |
| 0.4161 | 102±5   | 0.4572 | 0.5859 |
| 0.4419 | 108±5   | 0.4852 | 0.5604 |
| 0.4675 | 113±5   | 0.5130 | 0.5349 |
| 0.5335 | 128±5   | 0.5846 | 0.4693 |
| 0.5676 | 135±5   | 0.6212 | 0.4356 |

\* En  $J \text{ mol}^{-1}$

TABLA 5.7 (cont.)

| $X_1$  | $G^E^*$ | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|---------|--------|--------|
| 0.6373 | 148±4   | 0.6939 | 0.3684 |
| 0.6606 | 152±4   | 0.7172 | 0.3465 |
| 0.6770 | 154±4   | 0.7332 | 0.3314 |
| 0.7051 | 157±4   | 0.7599 | 0.3059 |
| 0.7609 | 160±3   | 0.8096 | 0.2571 |
| 0.8046 | 156±3   | 0.8453 | 0.2200 |

\*En  $J \text{ mol}^{-1}$ 

En la fig. 5.5 se representan los valores de  $G^E$  en todo el rango de concentraciones, y en la fig. 5.6 las diferencias  $\Delta P$  y  $\Delta X$  obtenidas con el presente ajuste; las líneas horizontales tienen el mismo significado que en el sistema benceno + n-hexadecano.

## 4.- Sistema benceno + n-pentadecano 50°C.

Se ha elegido el Padé 1/2 cuyas características son

$$A_0 = 0.0701 \pm 0.0031$$

$$A_1 = 0.0784 \pm 0.0068$$

$$B_1 = -0.8484 \pm 0.0404$$

$$B_2 = 0.1834 \pm 0.0463$$

$$\sigma_P = 21 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 2 \cdot 10^{-4}$$

$$\xi = 10^{-4} \begin{pmatrix} 0.0944 & -0.1758 & -0.3389 & -0.0198 \\ & 0.4662 & 1.6421 & -0.5982 \\ & & 16.3314 & -16.2190 \\ & & & 21.4495 \\ 1.0000 & -0.8377 & -0.2730 & -0.0139 \\ & 1.0000 & 0.5951 & -0.1892 \\ & & 1.0000 & -0.8665 \\ & & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

$$\xi(\theta) =$$

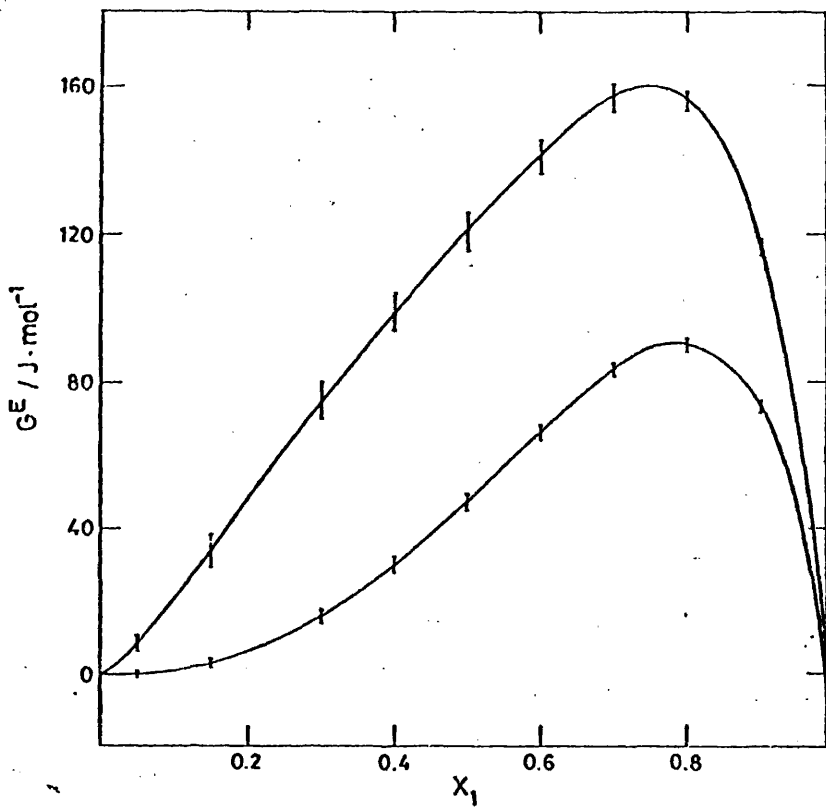


FIG. 5.5.- Energía Gibbs de Exceso para el sistema benceno + n-pentadecano. Curva superior a 25°C e inferior a 50°C.

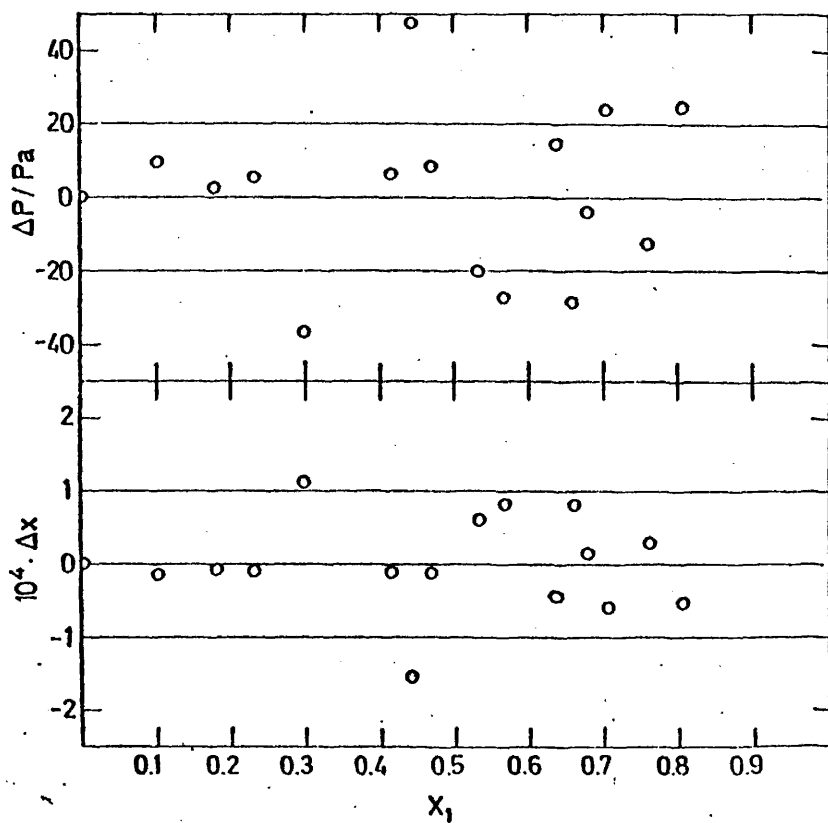


FIG. 5.6.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-pentadecano a 25°C.

TABLA 5.8

Valores propios, vectores propios y dimensiones del hiperelipsoide para el Padé 1/2.

| $\omega_i$           | $V_i$   | $l_i$                |
|----------------------|---------|----------------------|
| $7.16 \cdot 10^{-7}$ | 0.7833  | $1.70 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.6083  |                      |
|                      | -0.1100 |                      |
|                      | -0.0655 |                      |
| $1.40 \cdot 10^{-5}$ | -0.6111 | $7.50 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.7162  |                      |
|                      | -0.2772 |                      |
|                      | -0.1915 |                      |
| $2.82 \cdot 10^{-4}$ | -0.1135 | $3.36 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.3393  |                      |
|                      | 0.6990  |                      |
|                      | 0.6192  |                      |
| $3.54 \cdot 10^{-3}$ | 0.0060  | $1.19 \cdot 10^{-1}$ |
|                      | -0.0436 |                      |
|                      | -0.6499 |                      |
|                      | 0.7587  |                      |

TABLA 5.9

$G^E$  y actividades de benceno y pentadecano

| $X_1$  | $G^E$ *        | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|----------------|--------|--------|
| 0.0984 | $-1.5 \pm 0.5$ | 0.0989 | 0.9006 |
| 0.2275 | $5 \pm 1$      | 0.2338 | 0.7683 |
| 0.2875 | $11 \pm 2$     | 0.2980 | 0.7065 |
| 0.4092 | $29 \pm 2$     | 0.4293 | 0.5822 |
| 0.4303 | $33 \pm 2$     | 0.4520 | 0.5608 |
| 0.4626 | $38 \pm 2$     | 0.4868 | 0.5283 |
| 0.5286 | $51 \pm 2$     | 0.5573 | 0.4625 |
| 0.5591 | $57 \pm 2$     | 0.5895 | 0.4326 |
| 0.6336 | $71 \pm 2$     | 0.6666 | 0.3606 |

\* En  $J \text{ mol}^{-1}$

TABLA 5.9 (cont.)

| $X_1$  | $G^E$ | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|-------|--------|--------|
| 0.6573 | 75±2  | 0.6906 | 0.3382 |
| 0.6716 | 77±2  | 0.7050 | 0.3247 |
| 0.7003 | 82±2  | 0.7333 | 0.2979 |
| 0.2354 | 86±2  | 0.7672 | 0.2655 |
| 0.7573 | 88±2  | 0.7689 | 0.2455 |
| 0.8022 | 90±1  | 0.8292 | 0.2048 |

En la fig. 5.5 se representa  $G^E$  frente a la composición; en la fig. 5.7 se muestran las desviaciones  $\Delta P$  y  $\Delta X$  obtenidas para el presente ajuste.

5.- Sistema benceno + n-tetradecano 25°C.

El Padé 0/2 es el que mejor representa los datos experimentales. Las características de dicho ajuste son

$$A_0 = 0.3042 \pm 0.0051$$

$$B_1 = -0.9261 \pm 0.0317$$

$$B_2 = 0.3383 \pm 0.0446$$

$$\sigma_p = 24 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\xi = 10^{-4} \begin{pmatrix} 0.2579 & 0.1291 & -1.4030 \\ & 10.0500 & -13.1700 \\ & & 19.9000 \end{pmatrix}$$

$$\xi(\varrho) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.8021 & -0.6193 \\ & 1.0000 & -0.9312 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

De  $\xi(\varrho)$  se observa que existe una fuerte correlación entre los parámetros particularmente entre  $B_1$  y  $B_2$ , pudiendo ser sustituidos por la siguiente combinación lineal

$$X_2 = \varrho X_1 = 0.7846 \pm 0.0540$$

En la tabla 5.10 se dan los valores propios y vectores propios, y en la tabla 5.11 los valores de  $G^E$  y las actividades de benceno y tetradecano.

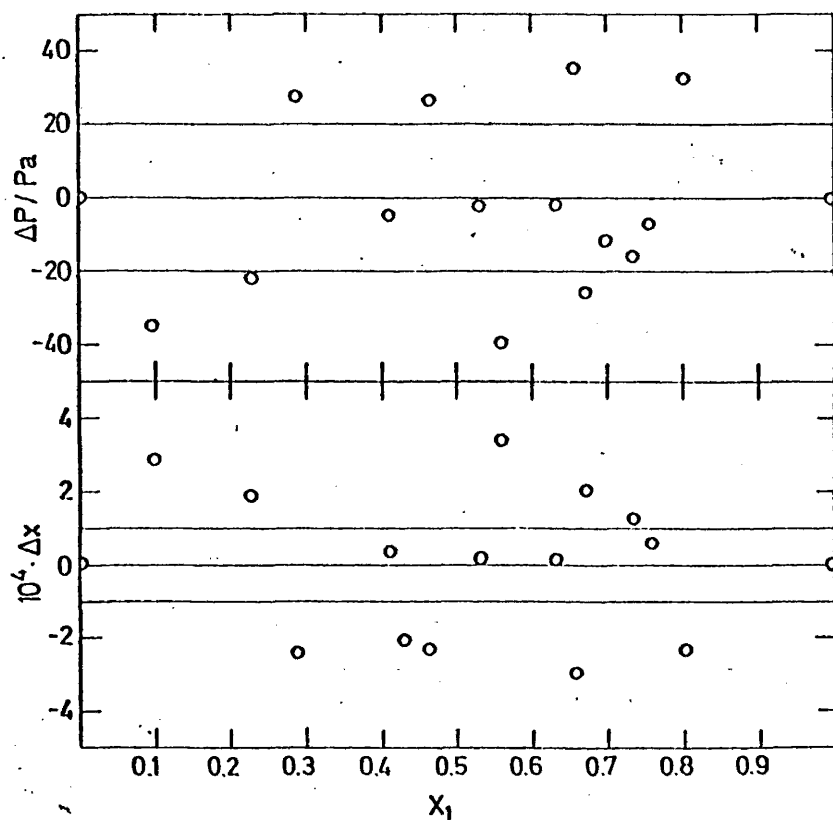


FIG. 5.7.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-pentadecano a 50°C.

**TABLA 5.10**  
Valores propios, vectores propios y dimensiones  
del elipsoide para el Padé 0/2

| $\omega_i$           | $V_{\sim i}$ | $l_i$                |
|----------------------|--------------|----------------------|
| $5.54 \cdot 10^{-6}$ | 0.9549       | $4.10 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | -0.2740      |                      |
|                      | -0.1143      |                      |
| $9.93 \cdot 10^{-5}$ | 0.2897       | $1.73 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.7752       |                      |
|                      | 0.5614       |                      |
| $2.92 \cdot 10^{-3}$ | -0.0652      | $9.36 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | -0.5692      |                      |
|                      | 0.8196       |                      |

**TABLA 5.11**  
 $G^E$  y actividades de benceno y tetradecano

| $X_1$  | $G^E$ *  | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|----------|--------|--------|
| 0.1149 | 40.0±0.6 | 0.1356 | 0.8875 |
| 0.1639 | 58 ± 1   | 0.1917 | 0.8395 |
| 0.2131 | 77 ± 1   | 0.2485 | 0.7907 |
| 0.2897 | 107 ± 2  | 0.3379 | 0.7136 |
| 0.3248 | 121 ± 2  | 0.3792 | 0.6780 |
| 0.4052 | 153 ± 3  | 0.4732 | 0.5973 |
| 0.4575 | 173 ± 3  | 0.5328 | 0.5460 |
| 0.5023 | 189 ± 3  | 0.5820 | 0.5033 |
| 0.5354 | 200 ± 3  | 0.6169 | 0.4726 |
| 0.5875 | 215 ± 4  | 0.6690 | 0.4260 |
| 0.6129 | 221 ± 4  | 0.6931 | 0.4040 |
| 0.6528 | 228 ± 4  | 0.7289 | 0.3704 |
| 0.6774 | 231 ± 4  | 0.7498 | 0.3502 |
| 0.7181 | 231 ± 4  | 0.7827 | 0.3171 |
| 0.7576 | 226 ± 4  | 0.8127 | 0.2853 |

\* En J mol<sup>-1</sup>

En la fig. 5.8 se representa  $G^E$  en todo el rango de concentraciones, y en la fig. 5.9 se muestran las desviaciones obtenidas,  $\Delta P$  y  $\Delta X$  con el ajuste.

6.- Sistema benceno + n-tetradecano 50°C.

Las características del Padé 0/2, que es el óptimo, son

$$A_0 = 0.1633 \pm 0.0016$$

$$B_1 = -1.0956 \pm 0.0172$$

$$B_2 = 0.4954 \pm 0.0252$$

$$\sigma_P = 18 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\xi = 10^{-4} \begin{pmatrix} 0.0262 & 0.2226 & 0.2504 \\ & 2.9573 & 4.0397 \\ & & 6.3377 \end{pmatrix}$$

$$\xi(\rho) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.8002 & -0.6148 \\ & 1.0000 & -0.9331 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

TABLA 5.12

Valores propios, vectores propios y dimensiones del elipsoide para el Padé 0/2.

| $\omega_i$           | $\chi_i$ | $l_i$                |
|----------------------|----------|----------------------|
| $5.74 \cdot 10^{-7}$ | 0.9840   | $1.30 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | -0.1652  |                      |
|                      | 0.0665   |                      |
| $2.77 \cdot 10^{-5}$ | 0.1743   | $9.10 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.8160   |                      |
|                      | -0.5511  |                      |
| $9.04 \cdot 10^{-4}$ | 0.0368   | $5.21 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.5539   |                      |
|                      | 0.8318   |                      |

Los parámetros  $B_1$  y  $B_2$  pueden ser sustituidos por

$$X_2 = -0.1888 \pm 0.0301$$

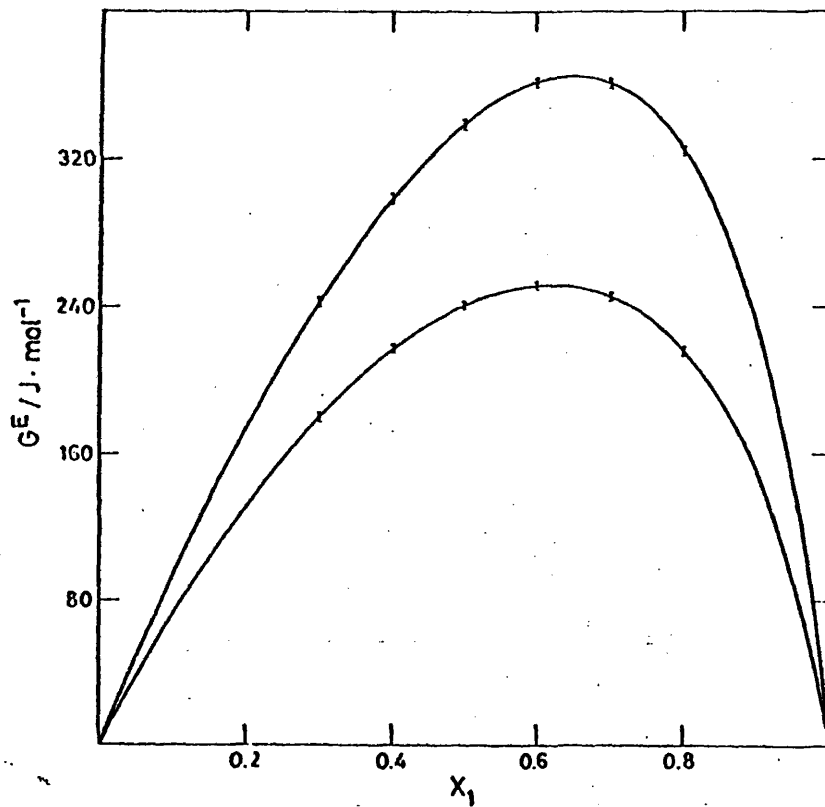


FIG. 5.8.- Energía Gibbs de Exceso para el sistema benceno + n-tetradecano. Curva superior a 25°C e inferior a 50°C.

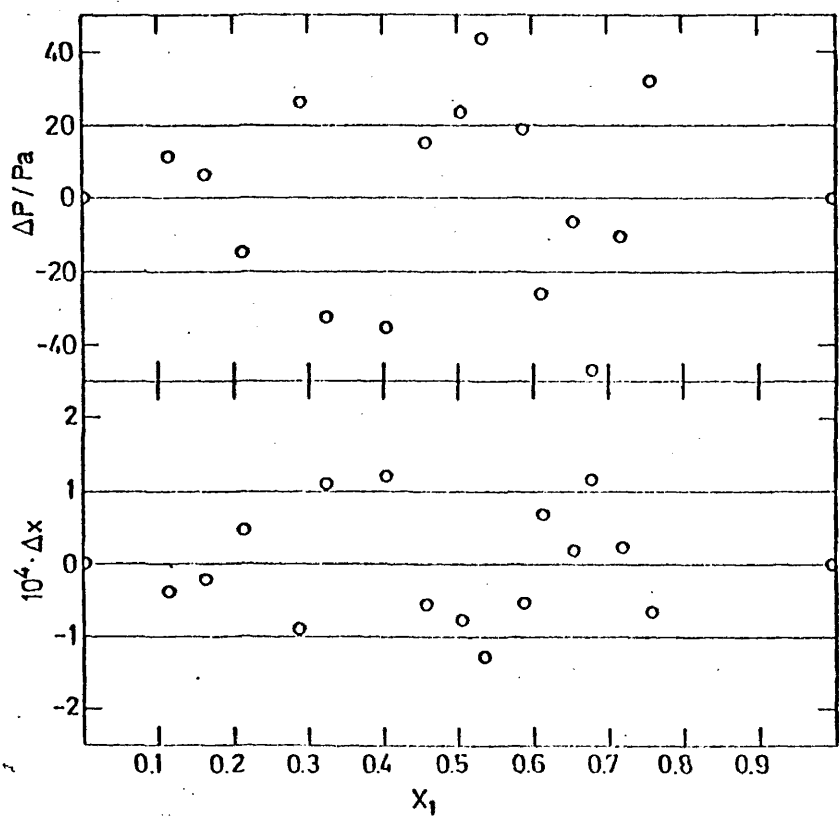


FIG. 5.9.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-tetradecano a 25°C.

TABLA 5.13

 $G^E$  y actividades de benceno y tetradecano

| $X_1$  | $G^E$ *   | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|-----------|--------|--------|
| 0.1123 | 16.0±0.2  | 0.1217 | 0.8889 |
| 0.1586 | 24.6±0.3  | 0.1714 | 0.8430 |
| 0.2090 | 35.2±0.4  | 0.2268 | 0.7925 |
| 0.2823 | 52.3±0.6  | 0.3062 | 0.7182 |
| 0.3201 | 61.8±0.7  | 0.3480 | 0.6796 |
| 0.3980 | 82.0±0.9  | 0.4344 | 0.6004 |
| 0.4535 | 96 ±1     | 0.4953 | 0.5449 |
| 0.4963 | 107 ±1    | 0.5413 | 0.5028 |
| 0.5314 | 115 ±1    | 0.5783 | 0.4689 |
| 0.5821 | 126 ±1    | 0.6300 | 0.4211 |
| 0.6097 | 131 ±1    | 0.6577 | 0.3956 |
| 0.6501 | 137.3±0.7 | 0.6958 | 0.3590 |
| 0.6736 | 139.8±0.7 | 0.7175 | 0.3380 |
| 0.7150 | 142.1±0.6 | 0.7546 | 0.3014 |
| 0.7552 | 141.7±0.5 | 0.7893 | 0.2660 |

\*En J/mol.

En la fig. 5.8 se representa  $G^E$  frente a la fracción molar de benceno, y en la fig. 5.10 las desviaciones de la presión y la composición obtenidas a partir del ajuste.

7.- Sistema benceno + n-dodecano 25°C.

Se ha seleccionado el Padé 1/1 cuyas características son

$$A_0 = 0.4466 \pm 0.0038$$

$$A_1 = -0.6950 \pm 0.0129$$

$$B_1 = -0.7389 \pm 0.0150$$

$$\sigma_p = 17 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\sum = 10^{-4} \begin{pmatrix} 0.1691 & 0.5640 & -0.5464 \\ & 2.7869 & -3.0948 \\ & & 3.9520 \end{pmatrix}$$

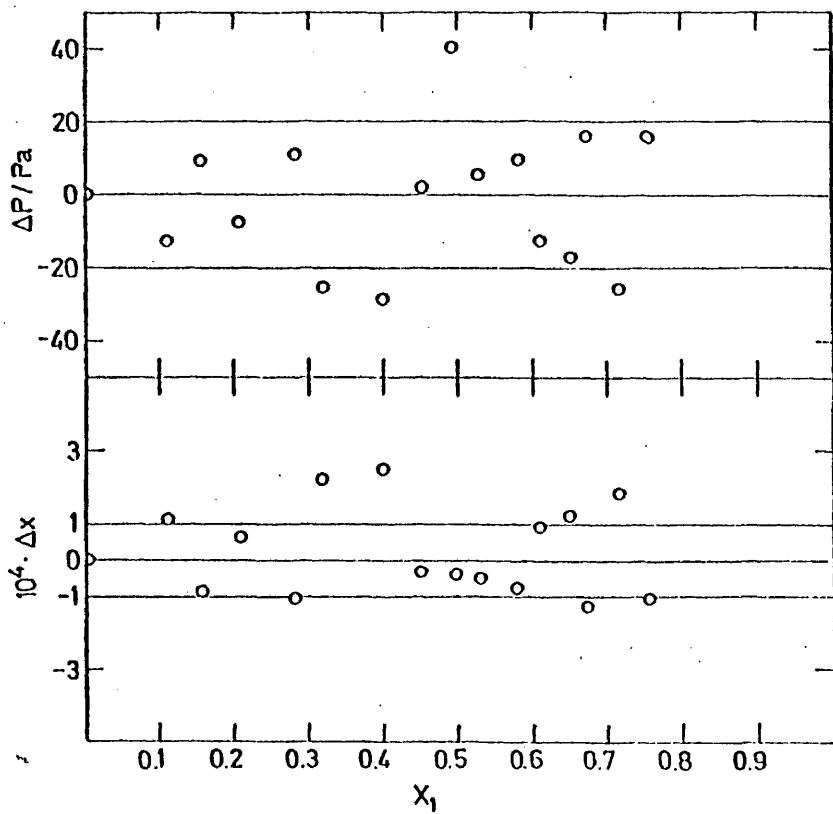


FIG. 5.10.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-tetradecano a 50°C.

$$\zeta(Q) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.8215 & -0.6684 \\ & 1.0000 & -0.9325 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

TABLA 5.14

Valores propios, vectores propios y dimensiones del elipsoide para el Padé 1/1.

| $\omega_i$           | $\chi_i$ | $l_i$               |
|----------------------|----------|---------------------|
| $2.25 \cdot 10^{-6}$ | 0.7687   | $2.6 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.5333   |                     |
|                      | -0.3531  |                     |
| $2.35 \cdot 10^{-5}$ | -0.6317  | $8.4 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.5466   |                     |
|                      | -0.5497  |                     |
| $3.80 \cdot 10^{-5}$ | -0.1002  | $3.4 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.6456   |                     |
|                      | 0.7571   |                     |

TABLA 5.15

$G^E$  y actividades de benceno y dodecano

| $x_1$  | $G^E$ * | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|---------|--------|--------|
| 0.1887 | 127±1   | 0.2426 | 0.8153 |
| 0.1943 | 131±2   | 0.2495 | 0.8099 |
| 0.2570 | 167±2   | 0.3251 | 0.7501 |
| 0.3220 | 202±2   | 0.4012 | 0.6888 |
| 0.3321 | 207±2   | 0.4128 | 0.6793 |
| 0.4387 | 254±2   | 0.5316 | 0.5801 |
| 0.4831 | 271±2   | 0.5790 | 0.5393 |
| 0.5135 | 288±2   | 0.6107 | 0.5117 |
| 0.5571 | 293±2   | 0.6550 | 0.4718 |
| 0.5862 | 299±2   | 0.6837 | 0.4455 |
| 0.6433 | 308±2   | 0.7381 | 0.3943 |
| 0.7189 | 308±2   | 0.8051 | 0.3274 |
| 0.7734 | 297±2   | 0.8492 | 0.2799 |
| 0.8091 | 284±2   | 0.8758 | 0.2490 |

\* En  $J \text{ mol}^{-1}$ .

La correlación entre los parámetros es alta, sin embargo debido a la forma del aproximante de Padé no es posible combinar  $A_1$  y  $B_1$  en un único parámetro. En la fig. 5.11 se representan los valores de  $G^E$  frente a la composición, y en la fig. 5.12 los de  $\Delta P$  y  $\Delta X$ .

8.- Sistema benceno + n-dodecano 50°C.

Las características del Padé 0/2 son

$$A_0 = 0.2341 \pm 0.0014$$

$$B_1 = -0.7624 \pm 0.1180$$

$$B_2 = 0.1633 \pm 0.0140$$

$$\sigma_P = 15 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\xi = 10^{-4} \begin{pmatrix} 0.2919 & 0.1426 & -0.1371 \\ & 1.6329 & -1.8312 \\ & & 2.3059 \end{pmatrix}$$

$$\xi(Q) = \begin{pmatrix} 1.0000 & 0.7545 & -0.6104 \\ & 1.0000 & -0.9437 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

TABLA 5.16

Valores propios, vectores propios y dimensiones del elipsoide para el Padé 0/2

| $\omega_i$           | $\chi_i$ | $l_i$                |
|----------------------|----------|----------------------|
| $7.05 \cdot 10^{-7}$ | 0.9760   | $1.45 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | -0.1949  |                      |
|                      | -0.0971  |                      |
| $1.12 \cdot 10^{-5}$ | 0.2116   | $5.80 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.7437   |                      |
|                      | 0.6341   |                      |
| $3.84 \cdot 10^{-4}$ | -0.0514  | $3.39 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | -0.6394  |                      |
|                      | 0.7671   |                      |

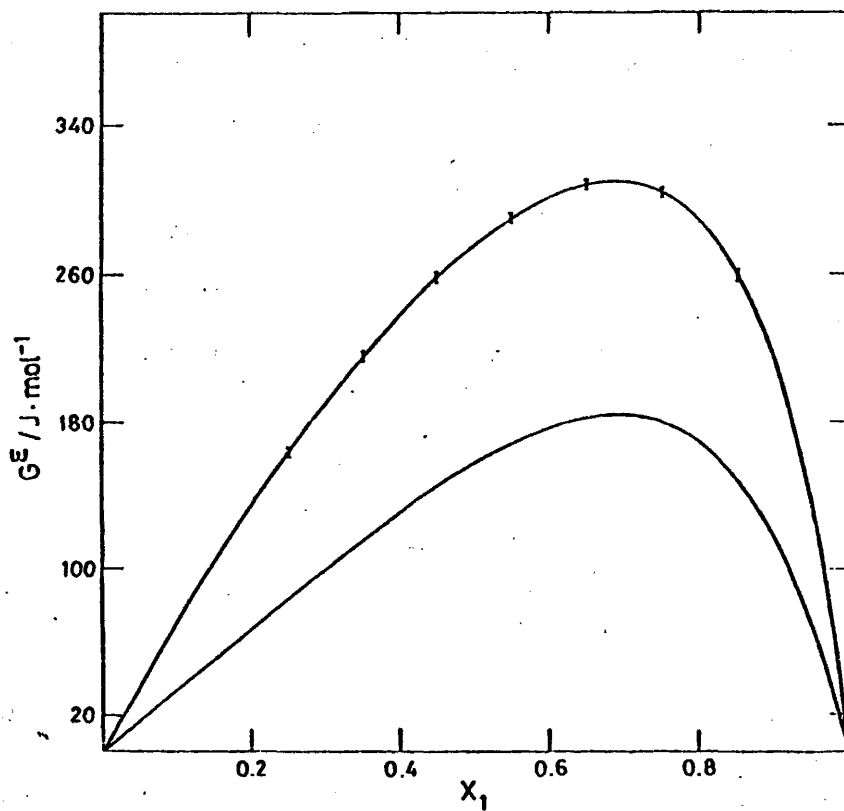


FIG. 5.11.- Energía Gibbs de Exceso para el sistema benceno + n-dodecano. Curva superior a 25°C e inferior a 50°C.

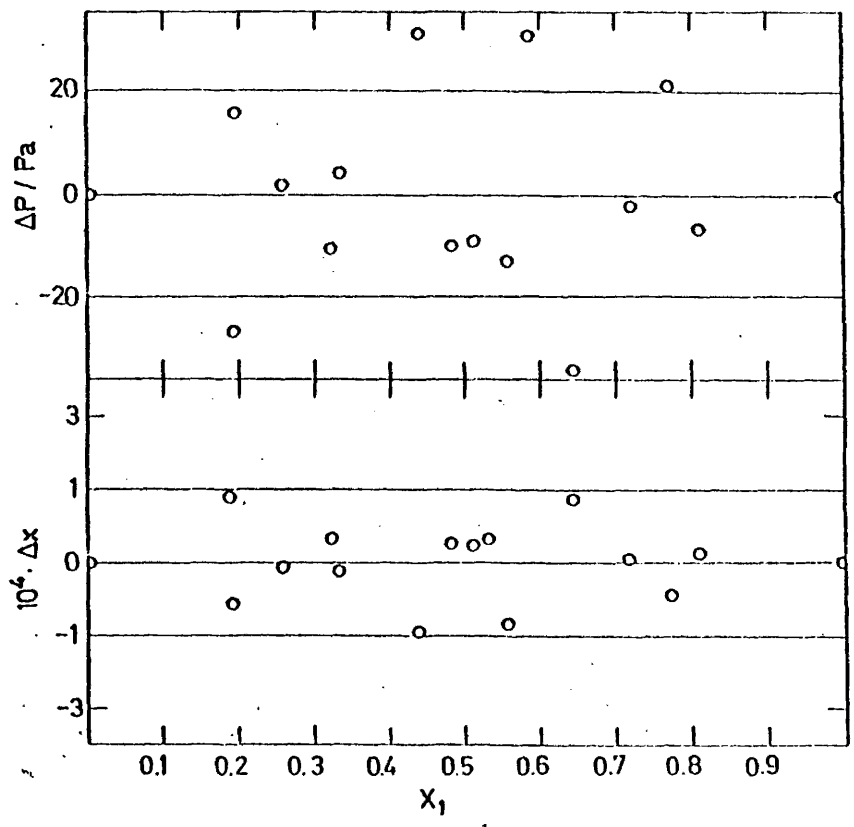


FIG. 5.12.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-dodecano a 25°C.

A la vista de  $\zeta(Q)$  es posible sustituir  $B_1$  y  $B_2$  por un único parámetro:

$$X_2 = 0.6007 \quad 0.0196$$

TABLA 5.17

$G^E$  y actividades de benceno y dodecano

| $X_1$  | $G^E$ *   | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|-----------|--------|--------|
| 0.1798 | 57.1±0.7  | 0.2032 | 0.8195 |
| 0.1895 | 60.3±0.8  | 0.2142 | 0.     |
| 0.2449 | 79 ± 1    | 0.2768 | 0.7544 |
| 0.3104 | 100 ± 1   | 0.3502 | 0.6895 |
| 0.3261 | 105 ± 1   | 0.3676 | 0.6740 |
| 0.3975 | 127 ± 1   | 0.4459 | 0.6043 |
| 0.4282 | 136 ± 1   | 0.4790 | 0.5747 |
| 0.4779 | 150 ± 1   | 0.5315 | 0.5273 |
| 0.5042 | 157 ± 1   | 0.5587 | 0.5024 |
| 0.5820 | 173 ± 1   | 0.6368 | 0.4302 |
| 0.6358 | 180 ± 1   | 0.6883 | 0.3811 |
| 0.7138 | 181 ± 1   | 0.7590 | 0.3109 |
| 0.7697 | 174.1±0.9 | 0.8070 | 0.2607 |
| 0.8067 | 164.3±0.8 | 0.8875 | 0.2269 |
| 0.8251 | 157.7±0.8 | 0.8524 | 0.2098 |

\* En J/mol.

Se han representado en la fig. 5.11 los valores de  $G^E$  a distintas composiciones; en la fig. 5.13 se representan las desviaciones  $\Delta P$  y  $\Delta X$ .

#### 9.- Sistema benceno + n-decano 25°C.

El Padé 1/1 tiene las siguientes características:

$$A_0 = 0.5481 \pm 0.0028$$

$$A_1 = -0.1279 \pm 0.0129$$

$$B_1 = -0.7089 \pm 0.0155$$

$$\sigma_p = 15 \text{ Pa}$$

$$\sigma_x = 0$$

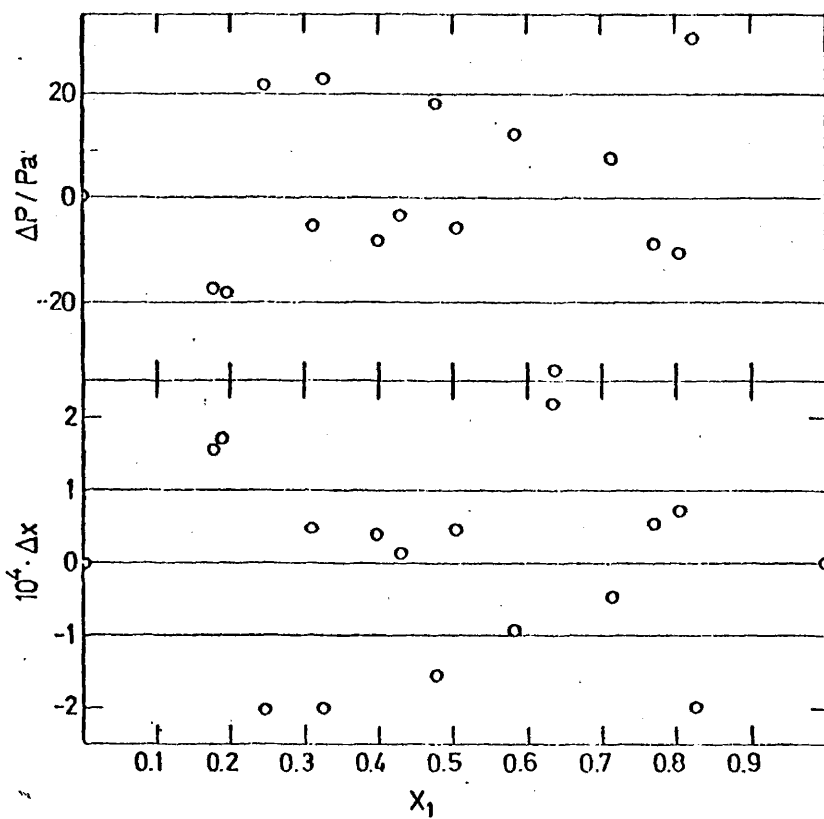


FIG. 5.13.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-dodecano a 50°C.

$$\lambda = 10^{-5} \begin{pmatrix} 0.0786 & -0.2313 & -0.1895 \\ & 1.6723 & 1.9187 \\ & & 2.4022 \end{pmatrix}$$

$$\xi(\rho) = \begin{pmatrix} 1.0000 & -0.6382 & -0.4361 \\ & 1.0000 & 0.9573 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

TABLA 5.18

Valores propios, vectores propios y dimensiones del elipsoide para el Padé 1/1.

| $\omega_i$           | $\chi_i$ | $l_i$                |
|----------------------|----------|----------------------|
| $1.16 \cdot 10^{-6}$ | 0.7831   | $1.86 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.5138   |                      |
|                      | -0.3503  |                      |
| $1.29 \cdot 10^{-5}$ | -0.6174  | $6.22 \cdot 10^{-3}$ |
|                      | 0.5750   |                      |
|                      | -0.5369  |                      |
| $4.01 \cdot 10^{-4}$ | -0.0744  | $3.47 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.6367   |                      |
|                      | 0.7675   |                      |

Los parámetros A y B están fuertemente correlacionados, sin embargo, debido a la forma del aproximante de Padé no es posible sustituirlos por un único parámetro.

TABLA 5.19

$G^E$  y actividades de benceno y decano

| $X_1$  | $G^E$ *        | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|----------------|--------|--------|
| 0.1073 | $98.8 \pm 0.7$ | 0.1523 | 0.8950 |
| 0.1453 | $131 \pm 1$    | 0.2031 | 0.8588 |
| 0.1961 | $171 \pm 1$    | 0.2687 | 0.7711 |
| 0.2463 | $207 \pm 1$    | 0.3310 | 0.7647 |
| 0.3000 | $243 \pm 2$    | 0.3951 | 0.7156 |
| 0.3443 | $269 \pm 2$    | 0.4460 | 0.6756 |

\* En J/mol.

TABLA 5.19(cont.)

| $x_1$  | $G^E$ * | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|---------|--------|--------|
| 0.3763 | 287±2   | 0.4818 | 0.6469 |
| 0.4050 | 301±2   | 0.5131 | 0.6213 |
| 0.4438 | 318±2   | 0.5544 | 0.5868 |
| 0.4749 | 331±2   | 0.5866 | 0.5593 |
| 0.4989 | 339±2   | 0.6110 | 0.5382 |
| 0.5340 | 349±2   | 0.6456 | 0.5074 |
| 0.5487 | 353±2   | 0.6598 | 0.4945 |
| 0.5869 | 360±2   | 0.6958 | 0.4612 |
| 0.6203 | 364±2   | 0.7262 | 0.4321 |
| 0.6373 | 365±2   | 0.7413 | 0.4173 |
| 0.7019 | 360±2   | 0.7959 | 0.3613 |
| 0.7283 | 355±2   | 0.8169 | 0.3385 |
| 0.7461 | 349±2   | 0.8305 | 0.3231 |

\* En J/mol.

En la fig. 5.14 se representan los valores de  $G^E$  a distintas composiciones, y en la 5.15 los valores de  $\Delta P$  y  $\Delta X$ .

10.- Sistema benceno + n-decano 50°C.

El Padé 1/1 tiene las siguientes características:

$$A_0 = 0.3599 \pm 0.0010$$

$$A_1 = -0.1407 \pm 0.0053$$

$$B_1 = -0.7537 \pm 0.0103$$

$$\sigma_P = 11 \text{ Pa}$$

$$\sigma_X = 1 \cdot 10^{-4}$$

$$\xi = 10^{-4} \begin{pmatrix} 0.0104 & -0.0327 & -0.0435 \\ & 0.2852 & 0.5317 \\ & & 1.0596 \end{pmatrix}$$

$$\xi(\varrho) = \begin{pmatrix} 1.0000 & -0.6001 & -0.4139 \\ & 1.0000 & 0.9671 \\ & & 1.0000 \end{pmatrix}$$

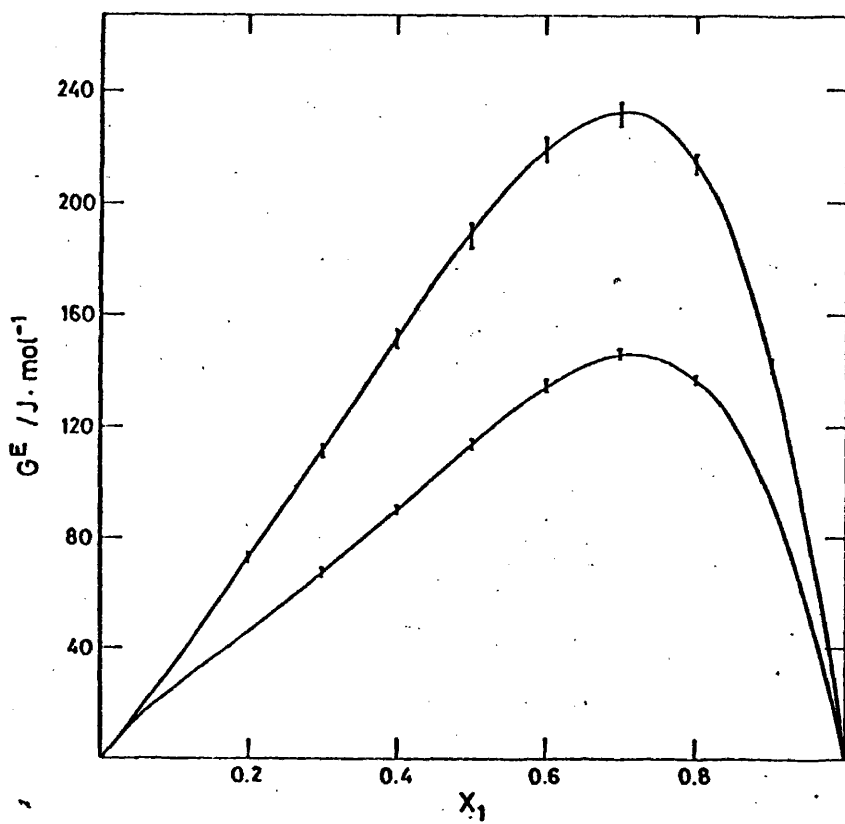


FIG. 5.14.- Energía Gibbs de Exceso para el sistema benceno + n-decano. Curva superior a 25°C e inferior a 50°C.

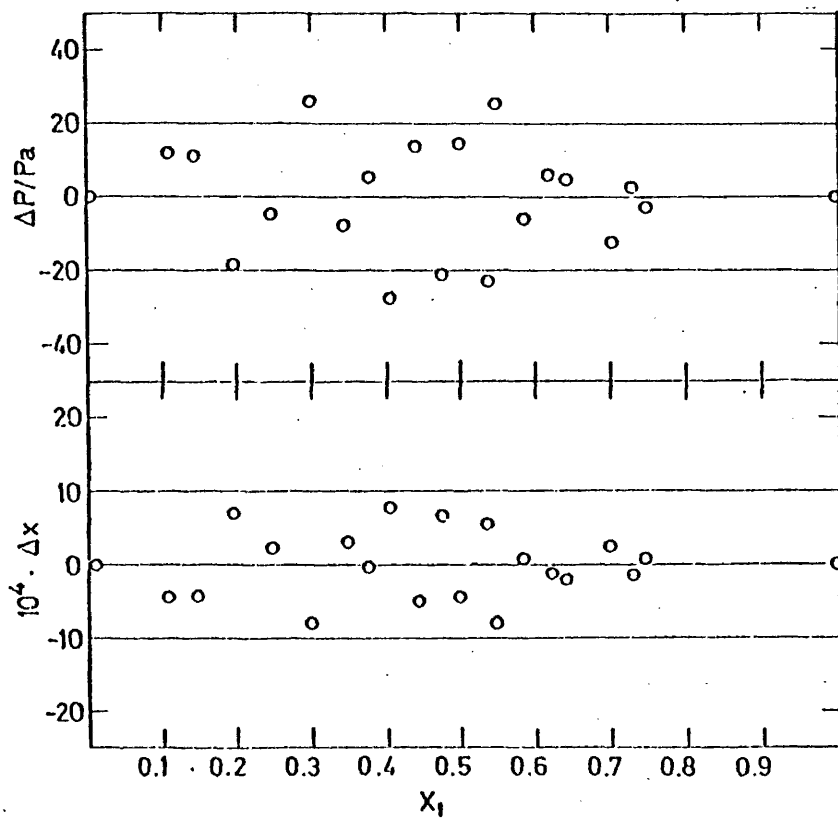


FIG. 5.15.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-decano a 25°C.

TABLA 5.20

Valores propios, vectores propios y dimensiones del elipsoide para el Padé 1/1.

| $\omega_i$           | $\chi_i$ | $l_i$                |
|----------------------|----------|----------------------|
| $1.50 \cdot 10^{-7}$ | 0.8127   | $6.70 \cdot 10^{-5}$ |
|                      | 0.5333   |                      |
|                      | -0.2346  |                      |
| $2.14 \cdot 10^{-8}$ | -0.5812  | $2.53 \cdot 10^{-9}$ |
|                      | 0.7142   |                      |
|                      | -0.3901  |                      |
| $1.33 \cdot 10^{-4}$ | -0.0405  | $2.00 \cdot 10^{-2}$ |
|                      | 0.4534   |                      |
|                      | 0.8904   |                      |

TABLA 5.21

$G^E$  y actividades de benceno y decano

| $X_1$  | $G^E$ *   | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|-----------|--------|--------|
| 0.1042 | 74.0±0.3  | 0.1332 | 0.8978 |
| 0.1413 | 97.4±0.4  | 0.1782 | 0.8622 |
| 0.1920 | 127.0±0.5 | 0.2379 | 0.8141 |
| 0.2412 | 152.9±0.6 | 0.2940 | 0.7681 |
| 0.2957 | 178.4±0.7 | 0.3542 | 0.7175 |
| 0.3394 | 196.3±0.7 | 0.4012 | 0.6771 |
| 0.3718 | 208.0±0.7 | 0.4354 | 0.6473 |
| 0.3999 | 217.0±0.8 | 0.4645 | 0.6215 |
| 0.4395 | 228.4±0.8 | 0.5049 | 0.5851 |
| 0.4706 | 235.7±0.8 | 0.5049 | 0.5851 |
| 0.4956 | 240.7±0.8 | 0.5609 | 0.5336 |
| 0.5304 | 246.1±0.8 | 0.5949 | 0.5015 |
| 0.5456 | 248.0±0.8 | 0.6096 | 0.4874 |
| 0.5836 | 251.0±0.8 | 0.6458 | 0.4523 |
| 0.6179 | 251.8±0.7 | 0.6780 | 0.4203 |

\* En J/mol.

TABLA 5.21 (cont.)

 $G^E$  y actividades de benceno y decano

| $X_1$  | $G^E$ *   | $a_1$  | $a_2$  |
|--------|-----------|--------|--------|
| 0.6346 | 251.4±0.7 | 0.6935 | 0.4047 |
| 0.6999 | 245.0±0.7 | 0.7528 | 0.3432 |
| 0.7267 | 239.8±0.7 | 0.7766 | 0.3177 |
| 0.7448 | 235.3±0.6 | 0.7923 | 0.3004 |

\* En J/mol.

En la fig. 5.14 se representan los valores de  $G^E$  a diferentes composiciones, y en la fig. 5.16 los resultados de  $\Delta P$  y  $\Delta X$ .

109

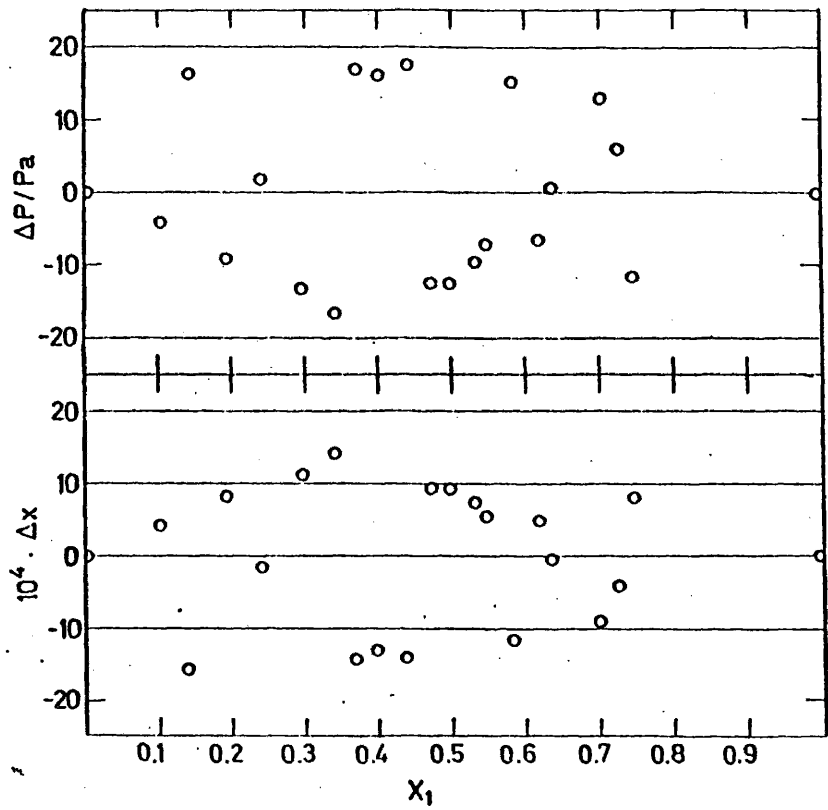


FIG. 5.16.- Errores en la presión y la composición de la fase líquida obtenidos a partir del ajuste para el sistema benceno+n-decano a 50°C.

## CAPITULO VI

Termodinámica de las disoluciones Benceno+Alcano. Teorías de disoluciones

### 6.1.- Introducción.

El estudio del estado líquido ha sido atacado tradicionalmente en dos direcciones: una a partir de teorías que provienen del estado gaseoso, y otra del estado sólido. Las primeras tienen en cuenta un gran número de términos en el desarrollo del virial, esto origina la técnica de los enjambres de Mayer<sup>10</sup>, las segundas están basadas en la evidencia experimental de que existe un cierto orden de corto alcance en los líquidos, expresable a través de la función de distribución radial; esto ha dado origen a diversas teorías<sup>11</sup> de red, de celda o volumen libre, de huecos, de túnel, métodos de Monte Carlo y de dinámica molecular. Para la aplicación de estas teorías es preciso usar modelos de potencial basados en expresiones empíricas con parámetros ajustables, y a la hora de extenderlas a mezclas es necesario utilizar alguna regla, también empírica, que nos permita el cálculo de las interacciones entre moléculas de naturaleza diferente.

Si bien en la actualidad es posible tratar mediante mecánica estadística líquidos de sustancias poliatómicas<sup>12</sup> la extensión de estos tratamientos a moléculas como los n-alcanos aún no es posible, por lo tanto es necesario utilizar modelos más o menos empíricos para poder predecir las propiedades macroscópicas de exceso.

En los últimos años se ha prestado una gran atención a modelos de tipo Van der Waals<sup>13,14</sup> debido a su sencillez y flexibilidad. La hipótesis primera que se realiza es que la función de partición tiene la forma<sup>15,16</sup>.

$$Q = \frac{1}{N!} [V_f]^N [\exp(-\frac{\phi}{2kT})]^N [\frac{q_{r,v,e}}{\Lambda^3}]^N \quad (6.1)$$

siendo N el número de partículas del sistema,  $q_{r,v,e}$  la función de partición interna de una partícula,  $V_f$  el volumen libre del sistema,  $\phi/2$  la energía po-

tencial asociada a una molécula, y  $\Lambda$  viene dada por

$$\Lambda = \frac{h}{(2\pi mKT)^{1/2}} \quad (6.2)$$

donde  $m$  es la masa de una partícula,  $KT$  la energía de agitación térmica y  $h$  la constante de Plank.

$\Phi$  viene dado por la suma de las interacciones pares entre la partícula central y las que la rodean, expresandose como<sup>103</sup>

$$\Phi = \frac{N}{V} \int_0^\infty \Gamma(\bar{r})g(\bar{r})4\pi r^2 d\bar{r} \quad (6.3)$$

en la que  $\Gamma(\bar{r})$  es la función de potencial par y  $g(\bar{r})$  la función de distribución radial. La ec. 6.3 considera sólo interacciones entre dos cuerpos.

La ecuación de estado se deduce a partir de la ec. 6.1 a través de

$$P = KT \left( \frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{T,N} \quad (6.4)$$

que puede escribirse como

$$P = P_1 + P_2 + P_3 \quad (6.5)$$

con

$$P_1 = NKT \left( \frac{\partial \ln V_f}{\partial V} \right) \quad (6.6)$$

$$P_2 = -\frac{N}{2} \left( \frac{\partial \Phi}{\partial V} \right) \quad (6.7)$$

$$P_3 = NKT \left( \frac{\partial q_{r,v,e}}{\partial V} \right) \quad (6.8)$$

distintas expresiones para  $V_f$ ,  $\Phi$  y  $q_{r,v,e}$  conducen a diferentes modelos. El más sencillo es el usado por Van der Waals que supone

$$V_f = V - \frac{N}{N_A} b \quad (6.9)$$

con  $b = 4 N_A (1/6) \sigma^3$  siendo  $\sigma/2$  el radio de la partícula y  $N_A$  el número de Avogadro; considera también  $P_3 = 0$  y que  $g(\bar{r})$  no depende de  $V$  ni  $T$ , con lo que

$$\Phi = -\frac{2aN}{VN_A^2} \quad (6.10)$$

siendo  $a$  una constante positiva. Se pueden obtener modelos más realistas considerando que  $g(\bar{r})$  depende de  $V$  y  $T$ ; usando una expresión de  $V_f$  que considere el solapamiento entre partículas, o considerando que  $q_{r,v,e}$  depende del volumen.

Hasta Prigogine<sup>105</sup> la mayor atención se dirigió a los dos primeros puntos originándose las ecuaciones de estado de Berthelot, Dieterici, Wohl, Wohl-Kobe Redlich-Kwong y Eyring, entre otras. En los últimos veinte años se han estudiado extensamente los líquidos de esferas duras, para los que la ecuación de estado se reduce a  $P_1$ ; haciendo uso de diferentes hipótesis acerca de las propiedades de la función de distribución radial, se ha llegado a distintas ecuaciones<sup>98, 106</sup>: Percus-Yevick-Frish, Percus-Yevick-Thiele, Carnahan-Starling.

Todas las ecuaciones anteriores suponen que  $(\partial q_{r,v,e}/\partial V) = 0$ , lo que es exacto para líquidos monoatómicos, sin embargo, los movimientos de rotación y vibración para una molécula grande, como el decano, en la fase líquida son probablemente distintos que en la fase de vapor a la misma temperatura. Prigogine<sup>105</sup> ha sugerido escribir juntas  $P_1$  y  $P_2$ ,

$$P_1 + P_2 = NKT \left[ \frac{\partial \ln(V_f q_{r,v,e}/\Lambda^3)}{\partial V} \right]_{T,N} \quad (6.11)$$

Para una molécula en cadena, formada por  $r$  segmentos, hay  $3r$  grados de libertad, de ellos  $3rc$  dependen del volumen, son los llamados grados externos de libertad, y se tratarán como si fueran grados de libertad traslacionales, con lo que la función de partición puede escribirse como

$$Q = \frac{1}{N!} \left[ \frac{V_f^{3/3}}{\Lambda^3} \right]^{rNc} \left[ \exp\left(-\frac{\phi}{2kT}\right) \right]^N [f(T)^N] \quad (6.12)$$

En general el parámetro  $c$  depende del volumen y la temperatura, sin embargo, cuando se estudian líquidos en condiciones alejadas de las críticas es aceptable suponer que  $c$  es una constante.

Flory<sup>107</sup> ha supuesto que  $g(\bar{r})$  no depende de  $V$  ni  $T$ , y ha tomado para  $V_f$  la expresión dada por Eyring y Hirschfelder<sup>108</sup> basada en un modelo de celda

$$V_f = \frac{N}{N_A} \gamma v^* (\bar{v}^{1/3} - 1)^{1/3} \quad (6.13)$$

donde  $\gamma$  es un factor geométrico,  $\bar{v} = v/v^*$  y  $v^*$  es el volumen característico de una molécula. La energía viene dada por

$$\phi = - \frac{N}{N_A} \frac{uv^*}{v} \quad (6.14)$$

donde  $u$  es la energía intermolecular (por mol). Sustituyendo en la función de partición, se llega a la siguiente ecuación de estado

$$\frac{\bar{P}\bar{V}}{\bar{T}} = \frac{\bar{V}^{1/3}}{\bar{V}^{1/3}-1} - \frac{1}{\bar{T}\bar{V}} \quad (6.15)$$

donde  $\bar{T} = T/T^*$  y  $\bar{P} = P/P^*$  con

$$T^* = \frac{u}{Rc} \quad (6.16)$$

$$P^* = \frac{u}{\bar{V}^*} \quad (6.17)$$

La ecuación 6.15 expresa un modelo de estados correspondientes con tres parámetros característicos. Winnik y Prausnitz<sup>109</sup> han puesto de manifiesto que la ecuación 6.15 es capaz de correlacionar las propiedades volumétricas de 32 fluidos saturados no polares dentro de un 2% de error, en un rango de temperaturas que va desde el punto triple hasta un 85% de la temperatura crítica. Flory<sup>110</sup> y Patterson<sup>111</sup> han mostrado que la ecuación 6.12 es también adecuada para moléculas en cadena y polímeros.

En el modelo de Flory, para un r-mero, se puede escribir

$$\frac{\bar{V}}{\bar{T}} = \left(\frac{c}{r}\right) \left(\frac{KT}{sn}\right) \quad (6.18)$$

donde  $snr = u$ , y  $sn/v$  es la energía de interacción por segmento; la ec. 6.18 indica que, a una temperatura dada, las propiedades de una sustancia no sólo dependen de la magnitud de las fuerzas entre segmentos, sino también de cómo están unidos éstos ( $c/r$ ).

## 6.2.- Mezclas binarias.

### 6.2.1.- Energía total y parámetros característicos.

El modelo utilizado por Flory es fácilmente extensible a mezclas binarias. Cada segmento se definirá de forma que  $r_1$  y  $r_2$  estén en la relación de  $V_1^*$  y  $V_2^*$ , de forma análoga  $s_1$  y  $s_2$  estafan en la misma relación de las superficies externas de contacto por segmento.

Si se llama  $A_{ij}$  al número de contactos de tipo  $i$ - $j$ , la energía del sistema vendrá dada por

$$-E_0 = (A_{11}n_{11} + A_{22}n_{22} - A_{12}n_{12})/v \quad (6.19)$$

y como

$$2A_{11} + A_{12} = s_1 r_1 N_1 \quad (6.20)$$

$$2A_{22} + A_{12} = s_2 r_2 N_2 \quad (6.21)$$

se tiene

$$-E_c = (s_1 r_1 N_1 n_{11} + s_2 r_2 N_2 n_{22} - A_{12} \Delta n)/v \quad (6.22)$$

donde

$$\Delta n = n_{11} + n_{22} - 2n_{12} \quad (6.23)$$

Suponiendo que los segmentos de ambas especies están distribuidos al azar, la probabilidad de que un segmento  $i$  tenga un contacto  $i-j$  dependerá de la concentración de segmentos  $j$ , y más concretamente de la proporción de superficie  $j$  en la disolución, definida mediante la fracción de área  $\theta_2$ .

$$\theta_2 = 1 - \theta_1 = s_2 r_2 N_2 / s \bar{r} N \quad (6.24)$$

con lo que

$$A_{12} = s_1 r_1 N_1 \theta_2 = s_2 r_2 N_2 \theta_1 \quad (6.25)$$

donde

$$\bar{r} = (r_1 N_1 + r_2 N_2) / N \quad (6.26)$$

$$s = (s_1 r_1 N_1 + s_2 r_2 N_2) / \bar{r} N \quad (6.27)$$

$$N = N_1 + N_2 \quad (6.28)$$

y sustituyendo en 6.22 se llega a

$$-E_0 / \bar{r} N = (s/2v) (\theta_1 n_{11} + \theta_2 n_{22} - \theta_1 \theta_2 \Delta n) \quad (6.29)$$

o lo que es igual

$$-E_0 / \bar{r} N = (s/2v) (\theta_1^2 n_{11} + \theta_2^2 n_{22} + 2\theta_1 \theta_2 n_{12}) \quad (6.30)$$

Las presiones características pueden ser expresadas como

$$P_{ii}^* = s_i \bar{h}_{ii} / 2v^{*2} \quad (6.31)$$

y por analogía se define

$$X_{12} = s_1 \Delta n / 2v^{*2} \quad (6.32)$$

con lo que

$$-E_0 / \bar{r} N = p^* v^* / \bar{v} = c K T^* / \bar{v} \quad (6.33)$$

siendo

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12} \quad (6.34)$$

siendo  $\phi_i$  las fracciones de volumen característico, o fracciones de segmento, definidas por

$$\phi_i = \frac{r_i N_i}{\bar{r} N} \quad (6.35)$$

y  $c$  viene dado por

$$c = \phi_1 c_1 + \phi_2 c_2 \quad (6.36)$$

De las ecuaciones 6.33, 6.34 y 6.36 se deduce

$$\bar{T} = (\phi_1 p_1^* \bar{T}_1 + \phi_2 p_2^* \bar{T}_2) / p^* \quad (6.37)$$

En base a los parámetros característicos definidos por las ecuaciones 6.34 y 6.37 se obtiene para las mezclas una ecuación de estado formalmente idéntica a la ec. 6.15.

#### 6.2.2.-Magnitudes termodinámicas residuales.

Ignorando la diferencia entre la energía y la entalpía de un sistema -- condensado a presión baja, se tiene para la entalpía residual (entalpía de exceso)

$$\Delta H = \bar{r}Nv^* (\phi_1 p \bar{v}_1 + \phi_2 p \bar{v}_2 - p^* \bar{v}) \quad (6.38)$$

A partir de la función de partición, que es igual a la ec.6.12, sustituyendo  $r$  por  $\bar{r}$  y  $s$  y  $c$  de los componentes puros, por las ec. 6.27 y 6.36, se puede obtener la energía libre de Gibbs de la mezcla,  $\Delta G$ , a partir de la que se deduce la correspondiente magnitud residual como

$$G^R = \Delta G - \Delta G^C \quad (6.39)$$

donde  $\Delta G^C = -RT \ln Z^C$ , siendo  $Z^C$  la función de partición combinatorial definida por Flory.  $G^R$  viene dada por

$$G^R = 3\bar{r}Nv^* (\phi_1 p \bar{v}_1 \ln[(\bar{v}_1^{1/3} - 1)/(\bar{v}^{1/3} - 1)] + \phi_2 p \bar{v}_2 \ln[(\bar{v}_2^{1/3} - 1)/(\bar{v}^{1/3} - 1)]) + \Delta H \quad (6.40)$$

La entropía residual viene dada por  $S^R = (G^R - \Delta H)/T$ .

Diferenciando la ec. 6.40 se obtiene el potencial químico residual, que viene dado por

$$(u_1 - \mu_1^*)^R = p \bar{v}_1 (3\bar{r} \ln[(\bar{v}_1^{1/3} - 1)/(\bar{v}^{1/3} - 1)] + (\bar{v}_1^{-1} - \bar{v}^{-1})) + (V \phi_{12} / \bar{v}) \theta_2^2 \quad (6.41)$$

#### 6.2.3.-Entropía Combinatorial.

Cuando ambas moléculas son comparables en forma y tamaño,  $\Delta G^C$  viene dado por la expresión correspondiente en disoluciones ideales

$$\Delta G^C = RT(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (6.42)$$

sin embargo, cuando ambos componentes difieren en tamaño, y al menos uno de ellos tiene forma de cadena,  $\Delta G^C$  viene mejor expresado por la teoría de disoluciones de polímeros<sup>107, 110</sup>, con lo que

$$\Delta G^C = RT(x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2) \quad (6.43)$$

Huggins ha estudiado la entropía combinatorial de moléculas en cadena, obteniendo una expresión más elaborada que la de Flory

$$\Delta G^C = RT[x_1 \ln \phi_1 + x_2 \ln \phi_2 - x_1 (z/2) \ln [1 - \phi_2 (z/2) (1 - 1/r_2)] - x_2 r_2 [(z/2) - (1 - 1/r_2)] \ln \left[ 1 + \frac{\phi_1 (1 - 1/r_2)}{(z/2) - (1 - 1/r_2)} \right]] \quad (6.44)$$

expresión a la que también llegaron Orr, Miller y Guggenheim;  $z$  es el índice de coordinación de la red. A pesar de ser algo más realista que la de Flory, la ec. 6.44 conduce a resultados cuantitativamente semejantes a la 6.43,<sup>112</sup> por lo que debido a su mayor sencillez analítica, en adelante haremos referencia a la ec. 6.43.

La ec. 6.43 siempre conduce a una entropía combinatorial mayor que la 6.42 para una composición fija. Hildebrand<sup>113</sup> ha podido concluir que mientras que la ec. 6.42 constituye la cota inferior de la entropía combinatorial, la ec. 6.43 es la cota superior. Lichtenthaler y col.<sup>114</sup> han desarrollado un modelo combinatorial que tiene en cuenta la forma de las moléculas, y cómo están unidos los segmentos que las constituyen, su expresión conduce a valores de la entropía intermedios a los de 6.42 y 6.43, sin embargo no es posible extender la expresión a mezclas multicomponentes, y algebraicamente es muy compleja, por lo que Donohue y Prausnitz<sup>115</sup> han propuesto la siguiente expresión

$$S^C = -R \left[ x_1 \ln \frac{x_1 r_1^{p_1}}{x_1 r_1^{p_1} + x_2 r_2^{p_2}} + \frac{x_2 r_2^{p_2}}{x_1 r_1^{p_1} + x_2 r_2^{p_2}} \right] \quad (6.45)$$

que en los casos límites  $p_1=0$  y  $p_1=1$  se reduce a 6.42 y 6.43 respectivamente.

Los valores de  $p_i$  han sido calculados en función del volumen  $v^*$  y el área externa definida por Bondi<sup>116</sup> de forma que en mezclas binarias la ec. 6.45 condujera a los mismos resultados que la expresión de Lichtenthaler y col.<sup>114</sup> La ecuación 6.45 es fácilmente extensible a mezclas multicomponentes suponiendo que  $p_i$  sólo depende de la forma y tamaño de cada molécula, lo que parece correcto a la vista de los sistemas estudiados en las ref. 114 y 115.

### 6.3.- Cálculo de los parámetros característicos de los compuestos puros.

Para cada sustancia se ha calculado  $p^*$ ,  $v^*$  y  $T^*$  a partir de los resultados de coeficiente de expansión térmica y el coeficiente de compresibilidad. Flory y col.<sup>117</sup> encontraron que al representar  $v^*$  frente al número de átomos

de carbono para los n-alcanos se obtiene una recta

$$v^* = 14.15(n+1.05) \quad (6.46)$$

que, identificándola con  $V^* = v^*r$  y haciendo  $1.05 \approx 1$ , conduce a  $v^* = 14.20$  y  $r = n+1$ . La dependencia lineal de  $v^*$  con  $n$  es concordante con las conclusiones de Prigogine<sup>105</sup> a partir del teorema de estados correspondientes. Puesto que se considera que el volumen característico de todos los segmentos de la disolución es el mismo, es fácil obtener para el benceno  $v^* = 14.20$  y  $r = 5$ .

Para el cálculo de las superficies externas es necesario postular una forma para las moléculas. A moléculas como el benceno es costumbre asignarles forma esférica, de manera que el volumen total de la esfera sea  $V^*$ . Para los n-alcanos suele suponerse forma cilíndrica; Flory y col.<sup>117</sup> y Diaz Peña y col.<sup>118</sup> les asignaron forma de cilindro recto, sin embargo es sabido que la conformación todo-trans en los n-alcanos no se da en el estado líquido<sup>119,120</sup>; Ramón López Arenosa<sup>121</sup> consideraron el alcano como una porción toroidal, calculando la superficie basándose en las expresiones propuestas por Yamakawa<sup>122</sup> usando las distancias extremo-extremo calculadas por Freire y Horta<sup>123</sup>, sin embargo al estudiar disoluciones de n-alcanos + ciclohexano, + tolueno, + etilbenceno en la ref. 121 no se observa una mejora apreciable para este modelo de cadena flexible respecto a la cadena rígida de Flory y col.<sup>117</sup>

Lichtenthaler y col.<sup>124</sup>, Eichinger y Flory<sup>125</sup> y Renuncio y Prausnitz<sup>126</sup> han usado la relación  $s_1/s_2$  como un parámetro ajustable lo que conduce a notables mejoras en el tratamiento de las disoluciones polímero + disolvente, sin embargo, en algunos casos<sup>127</sup> este método conduce a relaciones de áreas carentes de sentido físico, y como se ha puesto de manifiesto<sup>126</sup> este método no es extensible a disoluciones multicomponentes, por otro lado en disoluciones de n-alcanos + ciclohexano conduce a áreas superiores a las que corresponden a la configuración todo-trans en los miembros más bajos de la serie, hecho común a encontrado en el modelo de Sanchez y Lacombe<sup>128</sup> al ajustar propiedades geográficas en función de las termodinámicas de los n-alcanos puros.

Otro procedimiento que también se ha propuesto en la bibliografía<sup>114,115</sup> ha sido el cálculo de las superficies a través del método de contribuciones de grupos propuesto por Bondi<sup>116</sup>, este método no tiene en cuenta el solapamiento



entre grupos, ni los efectos de impedimento estérico, con lo que claramente sobrestima las superficies externas susceptibles de interaccionar.

Otro factor a considerar es la variación de la geometría de la cadena al cambiar la concentración; como han puesto de manifiesto Bellemans y col.<sup>129</sup> y Okamoto<sup>130,131</sup> la distancia extremo-extremo disminuye al aumentar la concentración de cadenas en la disolución para  $n > 7$ , sin embargo R.L.Arenosa<sup>132</sup> al estudiar datos de  $H^E$  de alcanos+ciclohexano ha observado que dicha distancia extremo-extremo debería aumentar con la concentración de cadenas para  $n < 9$  a fin de que un único  $X_{12}$  reproduzca todos los datos de  $H^E$ , por lo que no parece este factor ser determinante en el comportamiento del modelo de Flory.

Puesto que ninguno de los métodos anteriores ofrece importantes ventajas sobre los demás, para mayor simplicidad utilizaremos el modelo de Flory<sup>117</sup> y el basado en el método de Bondi<sup>116</sup> a fin de ver las diferencias provocadas por dos valores apreciablemente distintos de  $s_1/s_2$  en la capacidad de predicción del modelo.

En la tabla 6.1 se resumen las características de los componentes puros tomados de la ref. 133.

#### 6.4.- Resultados y discusión.

Es conocido el hecho de que el parámetro  $X_{12}$  depende de la concentración y la temperatura<sup>116,132,133</sup>, este efecto puede disminuirse considerando la relación de áreas como un parámetro ajustable, sin embargo como se ha comentado anteriormente en muchos casos conduce a resultados inaceptables; hemos optado pues por obtener el valor de  $X_{12}$  que conduzca a un ajuste óptimo de todos los datos experimentales de  $G^E$ , lo que a su vez es más concordante con el principio de máxima verosimilitud utilizado para el ajuste. En la fig. 6.1 se representan los valores de  $X_{12}$  obtenidos para los sistemas benceno(1) + n-alcano(2) a 25 y 50 °C, los datos de  $G^E$  para pentano a octano han sido tomados de los ajustes a la ecuación de Redlich-Kister propuestos por Funk y Prausnitz<sup>133</sup> y por Rätzsch<sup>134</sup>. Se observa una variación de  $X_{12}$  con  $n$  distinta de la encontrada a partir de datos de  $H^E$  o  $V^E$  en que a partir de  $n=10$   $X_{12}$  crece con  $n$ . Llama la atención también el mínimo encontrado para  $n=7$ ; por otro lado a 50 °C la variación de  $X_{12}$  es muy irregular, quedando fuera del error de  $X_{12}$  las variaciones

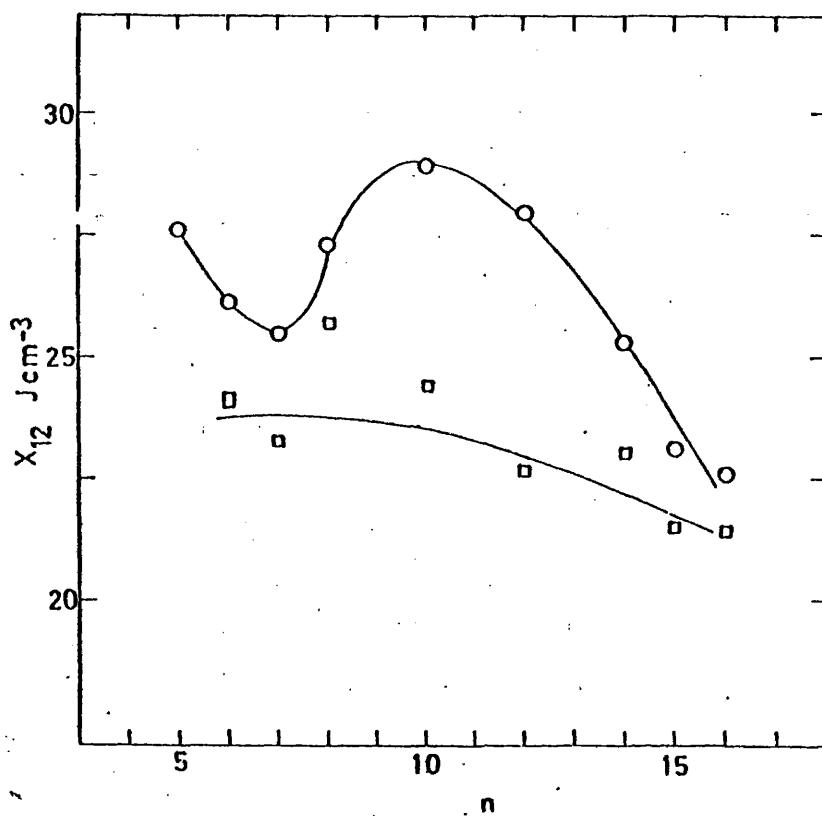


FIG. 6.1.- Parámetro  $X_{12}$  para los sistemas benceno+n-álcano; o a 25°C, y □ a 50°C.

TABLA 6.1

|             | $v/\text{ccg}^{-1}$ | q   | r    | $10^3 d/\text{K}^{-1}$ | $\gamma/\text{Jcc}^{-1}\text{K}^{-1}$ | $v^*/\text{ccg}^{-1}$ | $p^*/\text{Jcc}^{-1}$ | $T^*/\text{K}$ | $s_1/s_2$ |
|-------------|---------------------|-----|------|------------------------|---------------------------------------|-----------------------|-----------------------|----------------|-----------|
| 25 °C       |                     |     |      |                        |                                       |                       |                       |                |           |
| Benceno     | 1.1446              | 2.4 | 3.2  | 1.223                  | 1.263                                 | 0.8861                | 628                   | 4709           |           |
| Pentano     | 1.6093              | 3.3 | 3.8  | 1.534                  | 0.772                                 | 1.1940                | 418                   | 4243           | 0.910     |
| Hexano      | 1.5272              | 3.9 | 4.5  | 1.391                  | 0.814                                 | 1.1546                | 425                   | 4430           | 0.943     |
| Heptano     | 1.4718              | 4.4 | 5.2  | 1.253                  | 0.853                                 | 1.1344                | 428                   | 4654           | 0.969     |
| Octano      | 1.4317              | 4.9 | 5.8  | 1.165                  | 0.888                                 | 1.1180                | 434                   | 4825           | 0.991     |
| Decano      | 1.3769              | 6.0 | 7.2  | 1.050                  | 0.947                                 | 1.0947                | 447                   | 5094           | 1.024     |
| Dodecano    | 1.3420              | 7.1 | 8.5  | 0.980                  | 0.990                                 | 1.0791                | 457                   | 5290           | 1.049     |
| Tetradecano | 1.3170              | 8.2 | 9.9  | 0.921                  | 1.019                                 | 1.0696                | 461                   | 5479           | 1.067     |
| Pentadecano | 1.3072              | 8.7 | 10.6 | 0.906                  | 1.028                                 | 1.0654                | 462                   | 5531           | 1.075     |
| Hexadecano  | 1.2988              | 9.3 | 11.2 | 0.884                  | 1.032                                 | 1.0615                | 461                   | 5611           | 1.082     |
| 50 °C       |                     |     |      |                        |                                       |                       |                       |                |           |
| Benceno     | 1.1808              | 2.4 | 3.2  | 1.285                  | 1.088                                 | 0.8925                | 615                   | 4799           |           |
| Hexano      | 1.5831              | 3.9 | 4.5  | 1.513                  | 0.687                                 | 1.1593                | 414                   | 4473           | 0.941     |
| Heptano     | 1.5247              | 4.4 | 5.2  | 1.350                  | 0.725                                 | 1.1387                | 420                   | 4684           | 0.965     |
| Octano      | 1.4740              | 4.9 | 5.8  | 1.231                  | 0.765                                 | 1.1231                | 426                   | 4895           | 0.989     |
| Decano      | 1.4140              | 6.0 | 7.2  | 1.082                  | 0.821                                 | 1.1028                | 436                   | 5212           | 1.022     |
| Dodecano    | 1.3755              | 7.1 | 8.5  | 1.011                  | 0.859                                 | 1.0855                | 446                   | 5397           | 1.046     |
| Tetradecano | 1.3483              | 8.2 | 9.9  | 0.956                  | 0.885                                 | 1.0742                | 450                   | 5561           | 1.065     |
| Pentadecano | 1.3376              | 8.7 | 10.6 | 0.937                  | 0.894                                 | 1.0690                | 451                   | 5628           | 1.073     |
| Hexadecano  | 1.3284              | 9.3 | 11.2 | 0.916                  | 0.902                                 | 1.0659                | 452                   | 5692           | 1.079     |
| Heptadecano | 1.3204              | 9.8 | 11.9 | 0.902                  | 0.905                                 | 1.0626                | 453                   | 5750           | 1.085     |

En las tablas 6.2 y 6.3 se resumen los valores de  $X_{12}$  encontrados utilizando la relación  $s_1/s_2$  obtenida considerando el alcano como un cilindro recto y usando el modelo combinatorial de Flory-Huggins (modelo 1), usando la relación de área calculada según el método de Bondi y la entropía combinatorial de Flory-Huggins (modelo 2), y usando la relación de áreas calculada según Bondi

TABLA 6.2

Parámetros X y propiedades equimolares de los sistemas benceno + n-alcenos a 25 °C

Magnitudes energéticas en  $\text{Jmol}^{-1}$ ,  $V^E$  en  $\text{ccmol}^{-1}$ .

|                             | $n_{C_6}$ | $n_{C_7}$  | $n_{C_8}$        | $n_{C_9}$        | $n_{C_{10}}$ | $n_{C_{11}}$      | $n_{C_{12}}$ | $n_{C_{13}}$ | $n_{C_{14}}$ | $n_{C_{15}}$ | $n_{C_{16}}$ |
|-----------------------------|-----------|------------|------------------|------------------|--------------|-------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| 1                           | 27.6±0.3  | 25.15±0.04 | 25.47±0.04       | 27.3±0.5         | 28.9±0.3     | 27.9±0.2          | 27.9±0.2     | 25.3±0.1     | 23.5±0.1     | 22.6±0.2     |              |
| X <sub>12</sub>             | 2         | 26.9±0.4   | 25.3±0.1         | 24.47±0.09       | 25.9±0.5     | 27.7±0.2          | 26.5±0.1     | 24.0±0.1     | 22.2±0.1     | 21.3±0.1     |              |
|                             | 3         | 26.9±0.3   | 25.2±0.1         | 24.23±0.08       | 25.3±0.4     | 27.0±0.1          | 25.7±0.1     | 23.2±0.1     | 21.3±0.1     | 20.3±0.1     |              |
| H <sub>e</sub> <sup>E</sup> |           | 856        | 891 <sup>d</sup> | 930 <sup>e</sup> | 969          | 1030 <sup>g</sup> | 1101         | 1185         | 1207         | 1256         |              |
| H <sub>c</sub> <sup>E</sup> | 1         | 583        | 584              | 592              | 653          | 715               | 705          | 651          | 648          | 582          |              |
|                             | 2         | 580        | 582              | 588              | 644          | 711               | 698          | 642          | 636          | 567          |              |
|                             | 3         | 580        | 579              | 582              | 628          | 693               | 677          | 618          | 610          | 540          |              |
| G <sub>e</sub> <sup>E</sup> |           | 419        | 384              | 354              | 363          | 359               | 276          | 188          | 120          | 80           |              |
|                             | 1         | 419        | 382              | 352              | 363          | 353               | 289          | 193          | 129          | 88           |              |
|                             | 2         | 417        | 380              | 349              | 356          | 350               | 283          | 187          | 120          | 76           |              |
|                             | 3         | 418        | 381              | 349              | 351          | 348               | 283          | 186          | 120          | 76           |              |
| T <sub>e</sub> <sup>S</sup> |           | 437        | 507              | 576              | 606          | 691               | 825          | 995          | 1087         | 1176         |              |
| T <sub>c</sub> <sup>S</sup> | 1         | 164        | 202              | 240              | 290          | 362               | 416          | 458          | 519          | 494          |              |
|                             | 2         | 163        | 202              | 239              | 288          | 361               | 415          | 455          | 516          | 491          |              |
|                             | 3         | 162        | 198              | 233              | 277          | 345               | 394          | 432          | 490          | 464          |              |
| V <sub>e</sub> <sup>E</sup> |           | 0.3949     | 0.5912           | 0.7252           | 0.8548       | 0.9405            | 1.0222       | 1.0691       | 1.1160       |              |              |
|                             | 1         | 0.0751     | 0.2957           | 0.5008           | 0.6786       | 0.8369            | 0.8595       | 0.8500       | 0.9600       | 0.8181       |              |
|                             | 2         | 0.0720     | 0.2929           | 0.4969           | 0.6702       | 0.8334            | 0.8540       | 0.8435       | 0.9511       | 0.8074       |              |
|                             | 3         | 0.0721     | 0.2902           | 0.4915           | 0.6557       | 0.8188            | 0.8377       | 0.8262       | 0.9326       | 0.7880       |              |

TABLA 6.3

Parámetros  $X_{12}$  y propiedades equimolares de los sistemas benceno + n-alcano a 50 °C.

Magnitudes energéticas en  $\text{Jmol}^{-1}$  y  $V^E$  en  $\text{ccmol}^{-1}$ .

|          | $nC_6$ | $nC_7$     | $nC_8$     | $nC_{10}$ | $nC_{12}$ | $nC_{14}$  | $nC_{16}$  | $nC_{18}$         |            |
|----------|--------|------------|------------|-----------|-----------|------------|------------|-------------------|------------|
| $X_{12}$ | 1      | 24.16±0.06 | 23.27±0.05 | 25.7±0.2  | 24.4±0.1  | 22.7 ±0.1  | 23.07±0.08 | 21.5 ±0.1         | 21.42±0.09 |
|          | 2      | 23.4 ±0.1  | 22.47±0.05 | 24.6±0.4  | 23.2±0.1  | 21.58±0.02 | 21.84±0.09 | 20.55±0.02        | 20.32±0.04 |
|          | 3      | 23.5 ±0.1  | 22.21±0.05 | 24.3±0.5  | 22.5±0.1  | 20.86±0.02 | 20.96±0.07 | 20.5 ±0.1         | 19.28±0.04 |
| $H_e^E$  |        | 811        |            | 903       | 977       | 1024       | 1067       | 1090 <sup>d</sup> | 1118       |
|          | 1      | 543        | 518        | 621       | 608       | 578        | 595        | 533               | 558        |
| $H_C^E$  | 2      | 541        | 516        | 618       | 600       | 570        | 585        | 523               | 549        |
|          | 3      | 537        | 510        | 609       | 584       | 551        | 560        | 506               | 519        |
| $G_e^E$  |        | 344        | 304        | 323       | 241       | 157        | 110        | 47                | 20         |
|          | 1      | 343        | 303        | 319       | 248       | 161        | 113        | 54                | 23         |
| $G_C^E$  | 2      | 341        | 302        | 316       | 242       | 156        | 106        | 46                | 16         |
|          | 3      | 342        | 302        | 317       | 240       | 156        | 106        | 54                | 16         |
| $TS_e^E$ |        | 467        |            | 580       | 736       | 867        | 957        | 1043              | 1098       |
|          | 1      | 200        | 215        | 302       | 360       | 417        | 482        | 479               | 535        |
| $TS_C^E$ | 2      | 200        | 214        | 302       | 358       | 414        | 479        | 469               | 533        |
|          | 3      | 195        | 208        | 292       | 344       | 395        | 454        | 452               | 503        |
| $V_e^E$  |        | 0.3621     |            | 0.6953    | 0.8127    | 0.8906     | 0.9358     | 0.9514            | 0.9671     |
|          | 1      | 0.2262     | 0.3518     | 0.7328    | 0.8740    | 0.8807     | 0.9204     | 0.8180            | 0.9118     |
| $V_C^E$  | 2      | 0.2258     | 0.3497     | 0.7293    | 0.8662    | 0.8740     | 0.9116     | 0.8093            | 0.9044     |
|          | 3      | 0.2198     | 0.3428     | 0.7193    | 0.8501    | 0.8562     | 0.8903     | 0.7953            | 0.8797     |

y la entropía combinatorial de Donohue (modelo 3). Así mismo se recogen los valores equimoleculares de distintas propiedades de exceso, tanto experimentales ( $X_e^E$ ), como calculadas con los correspondientes valores de  $X_{12}$ , ( $X_C^E$ ). Se observa que los tres modelos ajustan el dato equimolecular (y la curva global de  $G^E$ ) - de manera semejante, no habiendo casi diferencias entre los modelos 2 y 3 en  $G_C^E$  (aunque si la hay en  $X_{12}$ ), el modelo 1 conduce a valores más diferentes de  $G_C^E$  y  $X_{12}$ , parece pues más alta la influencia de la relación  $s_1/s_2$  que la del modelo combinatorial, al menos en lo que al ajuste de  $G^E$  se refiere.

En cuanto a los valores predichos a 25°C de  $H_C^E$  disminuyen en el orden - modelo 1>2>3, si bien ninguno de ellos predice correctamente la magnitud de  $H_e^E$ , ni su variación con n, pues  $H_C^E$  aumenta hasta decano para luego disminuir, mientras que  $H_e^E$  aumenta monotonamente con n hasta hexadecano. A 50 °C la variación con el modelo es igual que a 25 °C, sin embargo  $H_C^E$  v.s. n es bastante - irregular.

Los valores de  $V_C^E$  son inferiores a los experimentales en todos los modelos, disminuyendo en el orden modelo 1>2>3, si bien se predice una variación - irregular a partir de dodecano.

Como resultado el modelo conduce a unos valores de  $TS_C^E$  bastante inferiores a los experimentales, que a 25°C van aumentando hasta pentadecano, mientras que a 50°C siguen un comportamiento irregular a partir de tetradecano. El modelo de Flory no es capaz de predecir la disminución de  $G^E$  a través de valores altos de  $TS^E$ , sino sólo a través de disminuciones de  $H^E$ , pues mientras que a 25°C  $TS_C^E$  aumenta un 20% (disminuyendo  $X_{12}$  un 22%) al pasar de decano a hexadecano, los valores experimentales de  $TS^E$  aumentan un 70%.

En las fig. 6.2 a 6.6 se muestran los valores experimentales y calculados de  $G^E$ ,  $H^E$  y  $V^E$  para los sistemas medidos en el presente trabajo utilizando el modelo 1. Como se observa se predice correctamente la forma de la curva de  $G^E$ , siendo también muy aceptable la predicción de  $V^E$ , sobre todo a 50°C; en cuanto a  $H^E$  sólo se predice la posición del máximo.

Se ha calculado también  $X_{12}$  utilizando como datos las actividades del - benceno, en la tabla 6.3 se muestran los resultados obtenidos, observándose que

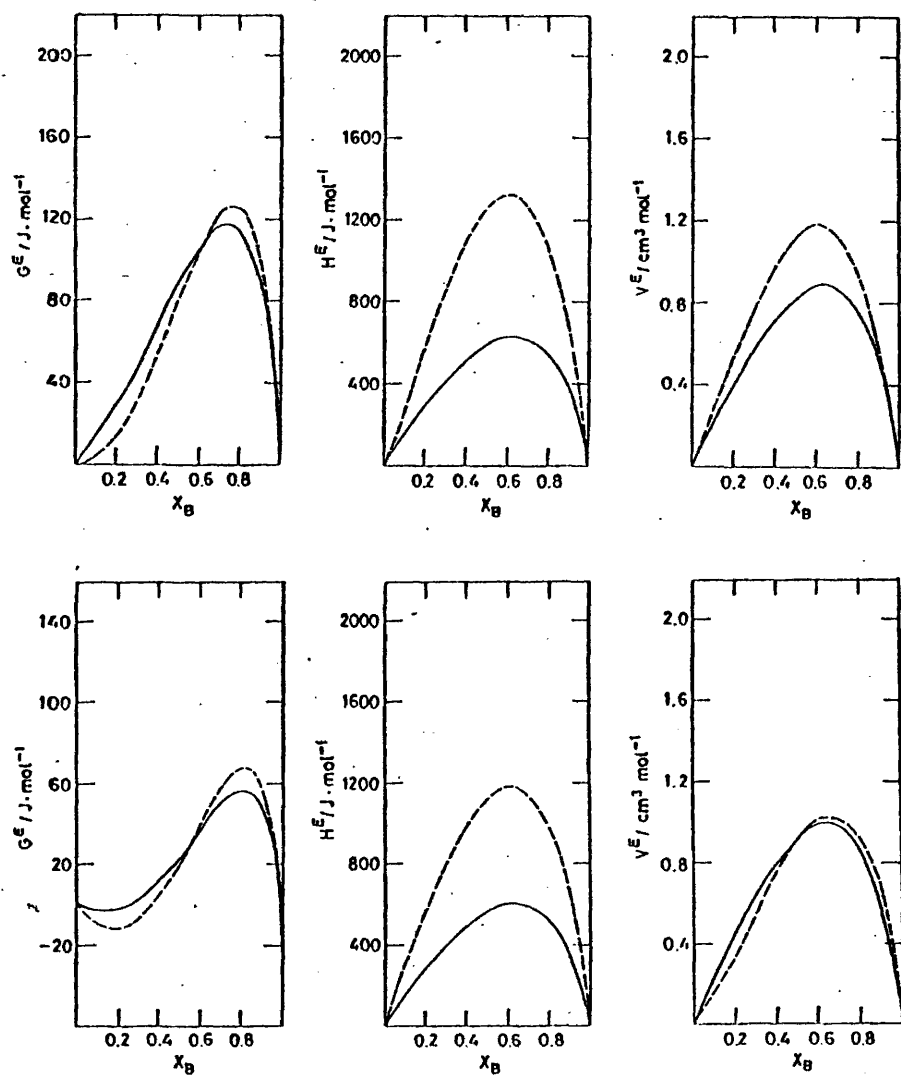


FIG. 6.2.- Sistema benceno+n-hexadecano. Fig. superior a 25°C, inferior a 50°C.

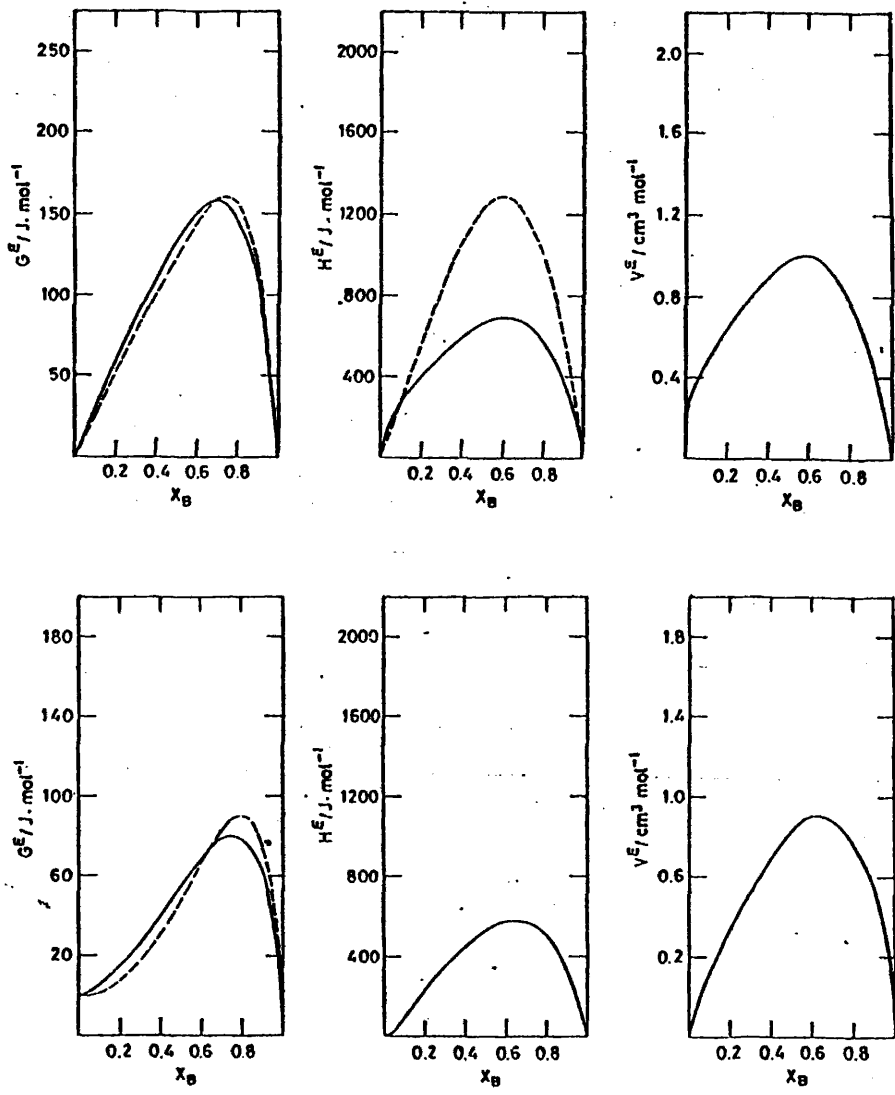


FIG. 6.3.- Sistema benceno+n-pentadecano. Fig. superior a 25°C, inferior a 50°C.

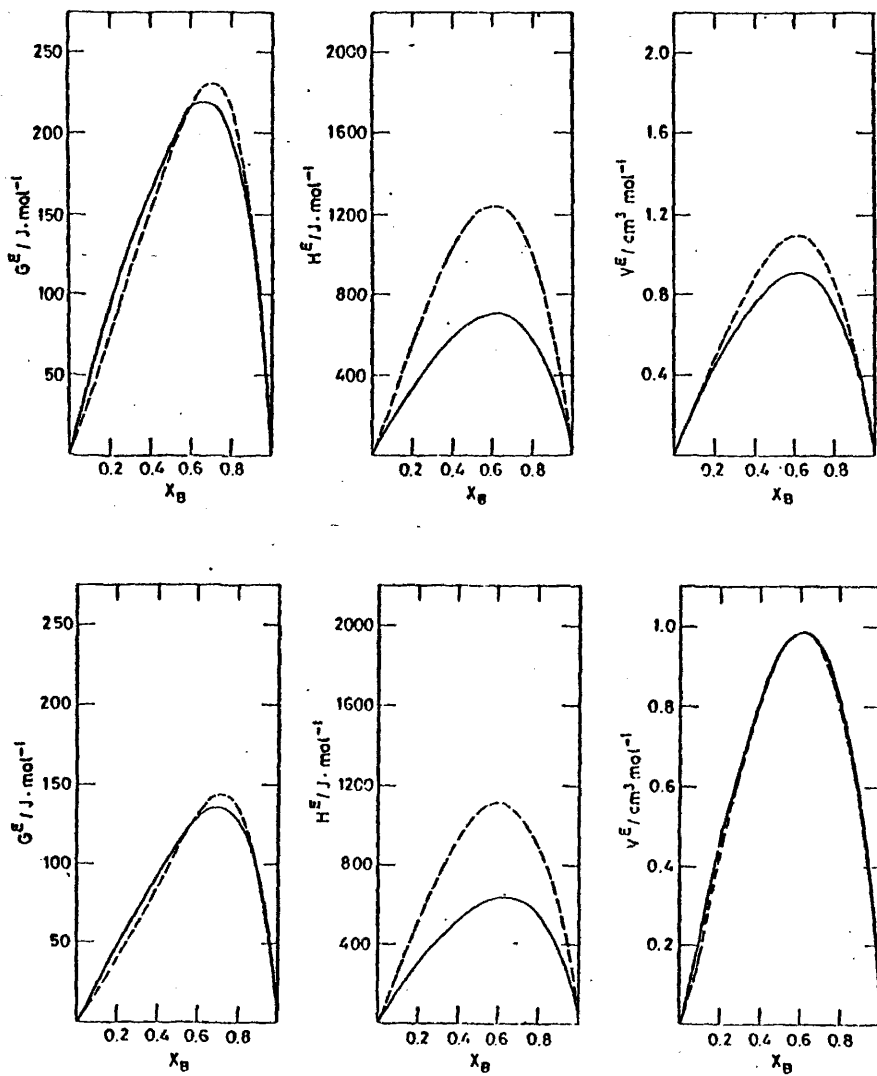


FIG. 6.4.- Sistema benceno+n-tetradecano. Fig. superior a 25°C, inferior a 50°C.

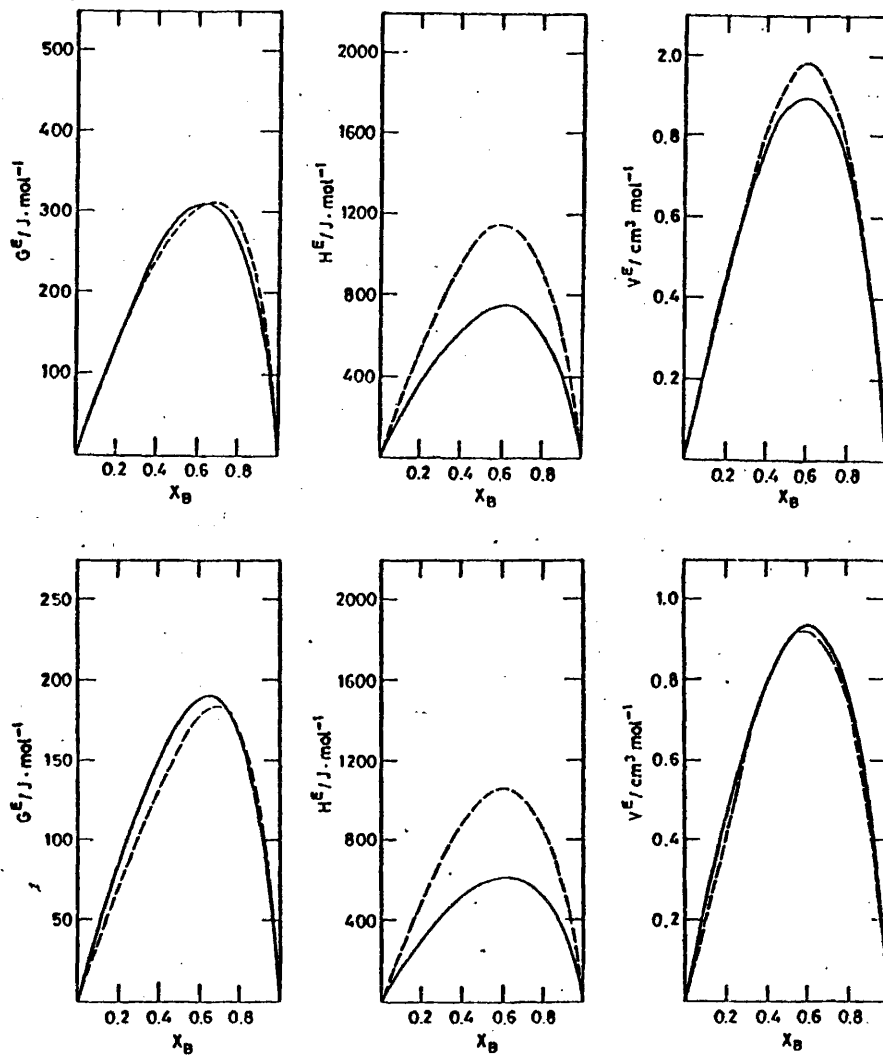


FIG. 6.5.- Sistema benceno+n-dodecano. Fig. superior a 25°C, inferior a 50°C.

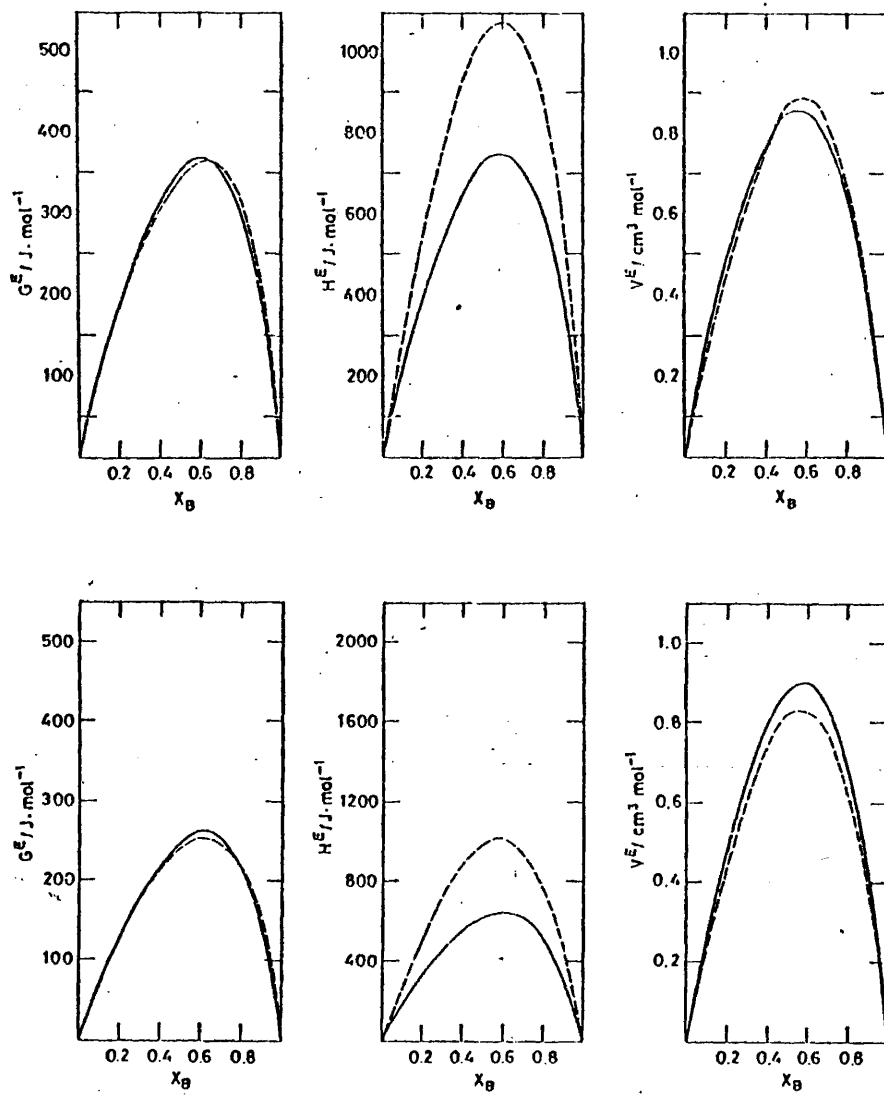


FIG. 6.6.- Sistema benceno+n-decano. Fig. superior a 25°C. inferior a 50°C.

las discrepancias respecto a los valores de las tablas 6.2 y 6.3 caen fuera del error de  $X_{12}$ , así mismo las diferencias existentes entre los distintos modelos son semejantes a las de las tablas 6.2 y 6.3.

TABLA 6.4

Parámetros  $X_{12}/Jcc^{-1}$  obtenidos a partir de los datos de actividad de benceno en los sistemas benceno + n-alcano.

| Sistema          | 25 °C |      |       |      |       |      | 50 °C |      |       |      |       |      |
|------------------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|-------|------|
|                  | 1     | 2    | 3     | 4    | 5     | 6    | 1     | 2    | 3     | 4    | 5     | 6    |
| nC <sub>5</sub>  | 26.2  | 0.4  | 25.4  | 0.5  | 25.3  | 0.5  |       |      |       |      |       |      |
| nC <sub>6</sub>  | 26.04 | 0.09 | 25.0  | 0.2  | 24.9  | 0.2  | 24.0  | 0.1  | 23.0  | 0.2  | 22.8  | 0.2  |
| nC <sub>7</sub>  | 25.68 | 0.06 | 24.47 | 0.08 | 24.23 | 0.08 | 23.58 | 0.08 | 22.4  | 0.1  | 22.1  | 0.1  |
| nC <sub>8</sub>  | 25.3  | 0.5  | 23.9  | 0.6  | 23.6  | 0.6  | 24.4  | 0.3  | 23.1  | 0.5  | 22.6  | 0.5  |
| nC <sub>9</sub>  | 29.3  | 0.5  | 27.4  | 0.3  | 26.9  | 0.4  | 23.9  | 0.3  | 22.3  | 0.2  | 21.9  | 0.2  |
| nC <sub>12</sub> | 28.6  | 0.5  | 26.5  | 0.3  | 25.6  | 0.3  | 23.2  | 0.2  | 21.55 | 0.04 | 20.85 | 0.04 |
| nC <sub>14</sub> | 26.2  | 0.2  | 24.2  | 0.2  | 23.24 | 0.07 | 23.6  | 0.1  | 21.7  | 0.2  | 20.8  | 0.2  |
| nC <sub>15</sub> | 23.8  | 0.2  | 21.89 | 0.09 | 21.0  | 0.1  | 21.9  | 0.2  | 20.29 | 0.03 | 19.32 | 0.03 |
| nC <sub>16</sub> | 23.3  | 0.2  | 21.4  | 0.1  | 20.5  | 0.1  | 22.0  | 0.1  | 20.3  | 0.1  | 19.2  | 0.1  |

En la tabla 6.5 se resumen los valores equimolares de  $H^E$ ,  $G^E$  y  $V^E$  obtenidos usando el valor de  $X_{12}$  correspondiente al modelo 1 de la tabla 6.4; si lo comparamos con los valores de las tablas 6.2 y 6.3 se observa que en éstas son inferiores excepto para pentano y octano, mejorando por tanto la predicción de  $H^E$  y  $V^E$ , sin embargo aumenta notablemente la diferencia  $|G_e^E - G_c^E|$  que llega a ser un 75% del valor en benceno+n-hexadecano a 50 °C.

El hecho de que los valores de  $TS^E$  calculados sean muy inferiores a los experimentales se ha encontrado también en numerosos sistemas polímero+disolvente<sup>137</sup>. Guggenheim<sup>138</sup> ha puesto de manifiesto que las diferencias de interacción entre los componentes de una mezcla no tiene consecuencias exclusivamente energéticas, sino también entrópicas. Flory<sup>137</sup> ha supuesto que esta contribución entrópica es independiente del volumen, por lo que no se refleja en la ecuación de estado, quedando el potencial químico residual como

$$(p_i - p_i^R) = p_i^R V_i^R \left[ 3T_i \ln \left[ \frac{(\tilde{v}_i^{1/3} - 1)}{(\tilde{v}^{1/3} - 1)} \right] + (\tilde{v}^{-1} - \tilde{v}_i^{-1}) \right] + (V_i^R X_{12} / \tilde{v}) \theta_{12}^2 - TQ_{12} V_i^R \theta_{12}^2 \quad (6.47)$$

siendo  $Q_{12}$  el nuevo parámetro ajustable, que engloba las contribuciones entrópicas de las interacciones entre segmentos diferentes.

TABLA 6.5  
Propiedades equimolares calculadas con los valores de  $X$  de la Tabla 6.4.

| Sistema          | 25 °C    |          |           | 50 °C    |          |           |
|------------------|----------|----------|-----------|----------|----------|-----------|
|                  | $G^{E*}$ | $H^{E*}$ | $V^{E**}$ | $G^{E*}$ | $H^{E*}$ | $V^{E**}$ |
| nC <sub>5</sub>  | 399      | 554      | 0.0455    |          |          |           |
| nC <sub>6</sub>  | 381      | 582      | 0.2934    | 341      | 540      | 0.2227    |
| nC <sub>7</sub>  | 356      | 597      | 0.5053    | 308      | 526      | 0.3601    |
| nC <sub>8</sub>  | 328      | 606      | 0.6359    | 297      | 591      | 0.7008    |
| nC <sub>10</sub> | 360      | 725      | 0.8454    | 240      | 597      | 0.8633    |
| nC <sub>12</sub> | 302      | 723      | 0.8737    | 172      | 592      | 0.8938    |
| nC <sub>14</sub> | 212      | 675      | 0.8682    | 124      | 610      | 0.9328    |
| nC <sub>15</sub> | 136      | 656      | 0.9659    | 61       | 543      | 0.8264    |
| nC <sub>16</sub> | 101      | 599      | 0.8301    | 35       | 575      | 0.9253    |

\* En  $J \text{ mol}^{-1}$ .

\*\* En  $\text{cc mol}^{-1}$ .

Se dispone de los valores de  $X_{12}$  que representan los datos de  $H^{E 133}$  y  $V^{E 133}$  resumidos en la tabla 6.6. Con ellos se han ajustado los resultados de actividades del benceno, encontrándose los valores de  $Q_{12}$  en la tabla 6.7.

TABLA 6.6  
Valores de  $X_{12}/J_{cc}^{-1}$  obtenidos a partir de  $H^{E}$  y  $V^{E}$

| Sistema          | 25 °C   |         | 50 °C   |         |
|------------------|---------|---------|---------|---------|
|                  | $H^{E}$ | $V^{E}$ | $H^{E}$ | $V^{E}$ |
| nC <sub>5</sub>  | 40.91   | —       | —       | —       |
| nC <sub>6</sub>  | 40.42   | 31.43   | 36.07   | 29.23   |
| nC <sub>7</sub>  | 40.43   | —       | —       | —       |
| nC <sub>8</sub>  | 40.85   | 30.10   | 37.38   | 23.95   |
| nC <sub>10</sub> | 41.54   | 29.60   | 38.89   | 21.31   |
| nC <sub>12</sub> | 42.98   | 31.03   | 39.56   | 22.17   |
| nC <sub>14</sub> | 45.12   | 33.18   | 40.35   | 23.03   |
| nC <sub>15</sub> | 45.50   | 34.9    | 41.0    | 23.03   |
| nC <sub>16</sub> | 46.93   | 35.98   | 41.55   | 23.02   |

TABLA 6.7

$10^2 Q_{12}$  obtenidos a partir de los valores de  $X_{12}$  obtenidos a partir de datos de entalpía y volúmen de exceso.

| Sistema   | 25 °C        |             |             |              |             |             |
|-----------|--------------|-------------|-------------|--------------|-------------|-------------|
|           | $X_{12}-H^E$ |             |             | $X_{12}-V^E$ |             |             |
|           | 1            | 2           | 3           | 1            | 2           | 3           |
| $nC_5$    | 3.8 ± 0.1    | 4.0 ± 0.1   | 4.0 ± 0.1   | —            | —           | —           |
| $nC_6$    | 3.68 ± 0.03  | 3.96 ± 0.06 | 4.0 ± 0.1   | 1.37 ± 0.03  | 1.66 ± 0.06 | 1.70 ± 0.06 |
| $nC_7$    | 3.80 ± 0.02  | 4.14 ± 0.05 | 4.20 ± 0.05 | —            | —           | —           |
| $nC_8$    | 4.0 ± 0.1    | 4.4 ± 0.2   | 4.5 ± 0.1   | 1.2 ± 0.1    | 1.6 ± 0.2   | 1.7 ± 0.2   |
| $nC_{10}$ | 3.2 ± 0.2    | 3.7 ± 0.1   | 3.8 ± 0.1   | 1.0 ± 0.1    | 5.5 ± 0.9   | 7.0 ± 0.1   |
| $nC_{12}$ | 3.8 ± 0.1    | 4.34 ± 0.09 | 4.53 ± 0.09 | 0.7 ± 0.1    | 1.21 ± 0.08 | 1.40 ± 0.08 |
| $nC_{14}$ | 4.98 ± 0.08  | 5.51 ± 0.04 | 5.72 ± 0.04 | 1.83 ± 0.07  | 2.36 ± 0.04 | 2.57 ± 0.04 |
| $nC_{15}$ | 5.74 ± 0.08  | 6.23 ± 0.02 | 6.46 ± 0.03 | 2.94 ± 0.07  | 3.43 ± 0.02 | 3.67 ± 0.02 |
| $nC_{16}$ | 6.26 ± 0.07  | 6.74 ± 0.02 | 7.00 ± 0.02 | 3.36 ± 0.06  | 3.85 ± 0.02 | 4.10 ± 0.02 |
| $nC_8$    | 2.79 ± 0.03  | 3.02 ± 0.06 | 3.06 ± 0.06 | 1.21 ± 0.03  | 1.45 ± 0.05 | 1.48 ± 0.05 |
| $nC_9$    | 3.01 ± 0.08  | 3.4 ± 0.1   | 3.4 ± 0.1   | -.12 ± 0.08  | 0.2 ± 0.1   | 3.2 ± 0.1   |
| $nC_{10}$ | 3.51 ± 0.07  | 3.88 ± 0.05 | 4.01 ± 0.05 | -.62 ± 0.07  | -.25 ± 0.06 | -.12 ± 0.06 |
| $nC_{12}$ | 3.86 ± 0.06  | 4.25 ± 0.01 | 4.42 ± 0.01 | -.26 ± 0.04  | 0.14 ± 0.01 | 0.33 ± 0.01 |
| $nC_{14}$ | 4.00 ± 0.05  | 4.43 ± 0.04 | 4.64 ± 0.04 | 0.35 ± 0.04  | 0.79 ± 0.04 | 1.00 ± 0.04 |
| $nC_{15}$ | 4.53 ± 0.06  | 4.93 ± 0.01 | 5.16 ± 0.01 | 0.24 ± 0.05  | 0.66 ± 0.01 | 0.88 ± 0.01 |
| $nC_{16}$ | 4.67 ± 0.05  | 5.09 ± 0.01 | 5.33 ± 0.01 | 0.24 ± 0.03  | 0.67 ± 0.02 | 0.91 ± 0.02 |

Se observa que los valores de  $Q_{12}$  obtenidos a partir del  $X_{12}$  entálpico son bastante más grandes que los obtenidos a partir de  $V^E$ , esto es consecuencia de que los valores de  $X_{12}$  obtenidos a partir de  $G^E$  o  $a_1$ , son intermedios entre los de  $H^E$  y  $V^E$ . Valores negativos de  $Q_{12}$  suponen un aumento efectivo de  $X_{12}$ .

En cuanto a la variación de  $Q_{12}$  con  $n$  a  $25^\circ\text{C}$  tiende a aumentar con  $n$ , observándose un mínimo a la altura de octano, análogo al de la fig. 6.1; a  $-50^\circ\text{C}$ , cuando se usa  $X_{12}(H^E)$ ,  $Q_{12}$  crece monótonamente con  $n$ , mientras que con  $X_{12}(V^E)$  el comportamiento es bastante irregular. Como era de esperar la inclusión de  $Q_{12}$  hace que el modelo prediga simultáneamente dos propiedades termodinámicas,  $a_1$  y  $H^E$  o  $a_1$  y  $V^E$ , sin embargo no modifica la discordancia con la tercera magnitud de exceso.

Puesto que ninguna de las opciones anteriores es muy superior a las otras elegiremos el modelo 1 sin introducir  $Q_{12}$  a fin de poder comparar los resultados aquí obtenidos con los de otros sistemas descritos en la bibliografía.

#### 6.5.- Efectos de orden.

Numerosos experimentos han puesto de manifiesto la existencia de correlaciones de orden (CSO) en los  $n$ -alcanos; una medida cualitativa de dicho orden puede venir dada por el parámetro  $J$ , definido por Kielich<sup>150</sup>. Se ha puesto de manifiesto en disoluciones de  $n$ -alcanos+ciclohexano<sup>5,121</sup>,  $n$ -hexano<sup>5</sup> y  $+2,2$ -dimetilbutano<sup>5</sup> la existencia de una fuerte correlación entre las magnitudes de exceso y el parámetro  $J$  del  $n$ -alcano. Se han representado los valores equimolares experimentales en la fig. 6.7 frente a  $J_{22}$  dados en las ref. 121 y 141, resumidos en la tabla 6.8.

TABLA 6.8

Parámetro  $J$  de los  $n$ -alcanos a  $25^\circ\text{C}$

| $n$ | 5    | 6     | 7     | 8     | 10    | 12    | 14    | 15    | 16    |
|-----|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| $J$ | 0.08 | 0.188 | 0.294 | 0.400 | 0.612 | 0.824 | 1.036 | 1.142 | 1.248 |

Puesto que no se dispone de  $J_{22}$  a  $50^\circ\text{C}$  sólo se han representado los datos a  $25^\circ\text{C}$ . En la fig. 6.7 se puede observar un comportamiento aproximadamente lineal para  $H^E$ , mientras que  $TS^E$  y  $G^E$  son curvas, lo que contrasta con

1275

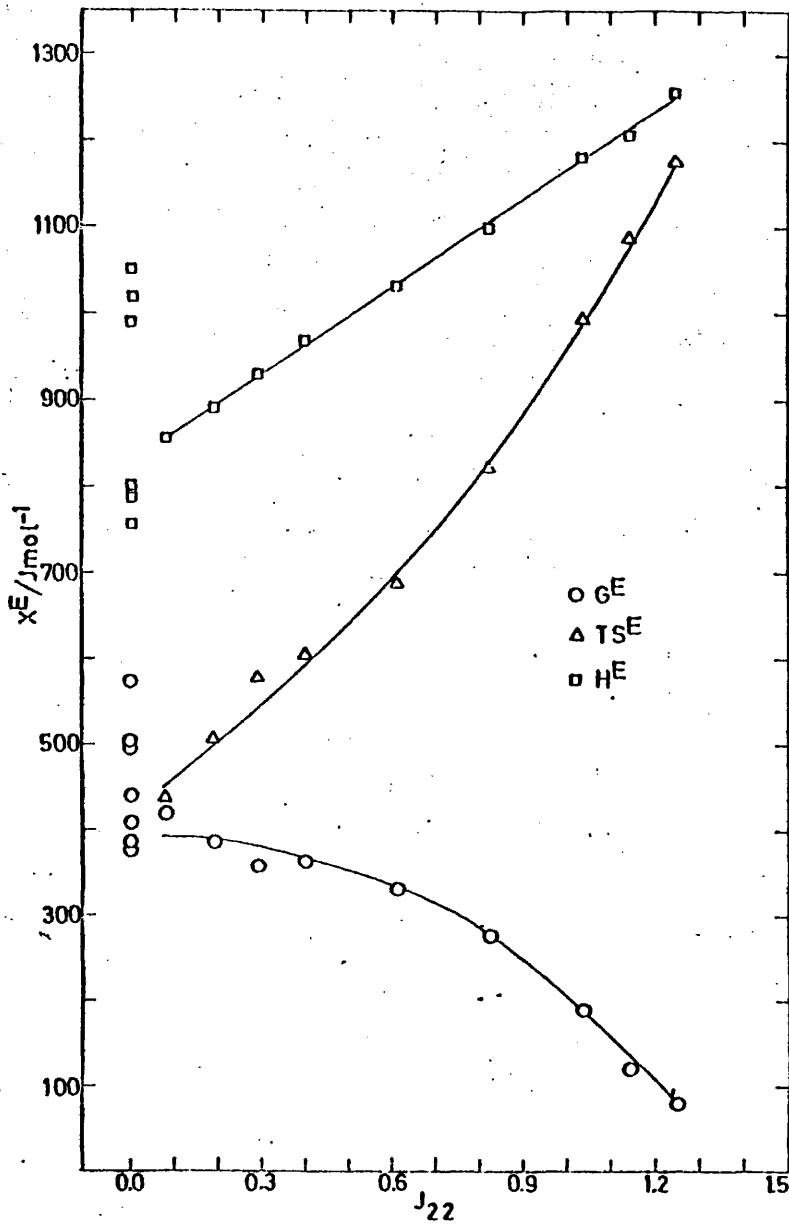


FIG. 6.7.- Representación de las magnitudes equimolares de exceso para los sistemas benceno-alcano, frente al parámetro  $J_{22}$  de Bothorel.

lo encontrado en los sistemas n-alcano+ciclohexano, +n-hexano y +2,2-dimetilbutano<sup>5</sup>, siendo análogo al comportamiento de  $C_p^E$  en sistemas de distintos isómeros del hexadecano en los anteriores disolventes<sup>142</sup>.

De lo anterior parece deducirse que la introducción de CSO debidas a los n-alcanos podría explicar cualitativamente el comportamiento de las disoluciones benceno+n-alcano, al igual que las de alcano en los tres disolventes saturados ya mencionados, si ésto es así el modelo de Flory deberá explicar las disoluciones de benceno+alcano ramificado (br-Cm). Los datos de  $G^E$  para estos sistemas han sido tomados de la recopilación dada por Funk y Prausnitz<sup>135</sup>. Los valores de  $H^E$  ( $x=0.5$ ) se han calculado a partir de la variación de  $G^E$  con la temperatura, excepto en el caso de 2,2,4-trimetilpentano (2,2,4-TMP) a 25°C que ha sido tomado de Lundberg<sup>133</sup>; el valor de  $J=0$  para todos los br-Cm aquí considerados se ha tomado de Clément y Bothorel<sup>134</sup> y Lam y col.<sup>131</sup>. En la tabla 6.9 se recogen los valores de las magnitudes de exceso en la mezcla equimolecular, encontrándose también representados en la fig. 6.7.

TABLA 6.9

Magnitudes termodinámicas de exceso en las mezclas equimoleculares de benceno y alcanos ramificados en  $J \text{ mol}^{-1}$ .

| Sistema                       | T/°C | $G^E$ | $H^E$ |
|-------------------------------|------|-------|-------|
| Neopentano                    | 25   | 573   | —     |
| 2-Metilpentano(2MP)           | 25   | 476   | 1060  |
| 2,2-Dimetilbutano(22DMB)      | 25   | 494   | 756   |
| 2,3-Dimetilbutano(23DMB)      | 25   | 439   | 1051  |
| 3-Metilhexano(3MH)            | 25   | 379   | 801   |
| 2,4-Dimetilpentano(24DMP)     | 25   | 500   | 1019  |
| 2,2,3-Trimetilbutano(224TMB)  | 25   | 381   | 789   |
| 2,2,4-Trimetilpentano(224TMP) | 25   | 409   | 990   |
|                               | 50   | 348   |       |
|                               | 75   | 306   |       |

Es importante la gran dispersión de resultados respecto de lo que se obtendría de la extrapolación a  $J_{22}=0$  con los datos de las disoluciones benceno

+n-alcenos, lo que no está en concordancia con los resultados de Delmas y Thanh<sup>145</sup>; por otro lado en los resultados de  $H^E$  existen dos grupos de puntos bien distintos, unos superiores a los isómeros normales, y otros inferiores, lo que desaconseja la hipótesis de que la dispersión se debe a errores experimentales o incompatibilidad entre resultados de distintos sistemas (los datos proceden de distintos autores), sugiriendo la posible existencia de algún otro fenómeno en estas disoluciones. por lo tanto no parece adecuado obtener la contribución de  $X_{12}$  debida a las interacciones benceno-alceno por extrapolación a  $J=0$  como se hace en las ref. 145 y 146. Una vía alternativa es el cálculo de  $X_{12}$  para una disolución benceno+br-Cm en que no existan fenómenos de orden, sin embargo existen dos problemas:

- a.-Elección del alceno ramificado adecuado.
- b.-Estructura del benceno.

El punto a surge de la diferencia de resultados entre isómeros de distinto grado de ramificación, o con ramificaciones en distintas posiciones que se observa en la fig. 6.7. En la tabla 6.10 se resumen los parámetros característicos de los alcenos ramificados. Si nos fijamos en los hexanos (22DNB, 23DNB y nC6) y comparamos los resultados de  $H^E$  con los valores de  $\tilde{v}$  de la tabla 6.10 vemos que  $H^E$  aumenta a medida que disminuye la diferencia de volúmenes libres entre los componentes de la disolución, como se sabe<sup>141</sup> el efecto de volumen libre se manifiesta con contribuciones negativas a  $H^E$  y  $TS^E$ , con lo que conduciría a resultados contrarios a los observados en la tabla 6.9 para los hexanos.

El punto b se refiere a que numerosos trabajos apuntan hacia la existencia de una estructura ordenada en el benceno líquido puro. Estudios de dispersión Rayleigh (intensidad total difundida) a dilución grande en disolventes cuasiisótropos<sup>146</sup> conducen a valores del factor  $g$  de Bothorel de 0.8, este factor viene definido por

$$g = 1 + \langle \sum_{b \neq a} P_2(\cos \theta_{ab}) \rangle \quad (6.48)$$

donde  $P_2$  es el polinomio de Legendre de orden 2 y  $\theta_{ab}$  el ángulo formado por los ejes de mayor simetría de las moléculas  $a$  y  $b$ . Si representamos  $P_2$  en el intervalo  $0 < \theta < 180$  se observa que  $g=0.8$  corresponde a orientaciones entre los

TABLA 6.10

Propiedades de los alcanos ramificados

| Sustancia  | T/°C | $v^{a,b}$ | $v^{*a,c}$            | $p^{*c,d}$         | $T^{*c,e}$          | $S_1/S_2^f$          |
|------------|------|-----------|-----------------------|--------------------|---------------------|----------------------|
| Neopentano | 25   | 1.7091    | 1.2117 <sup>B</sup>   | 605 <sup>147</sup> | 3817 <sup>147</sup> | 1.080 <sup>148</sup> |
| 22DMB      | 25   | 1.5517    | 1.1605 <sup>143</sup> | 379 <sup>143</sup> | 4320 <sup>143</sup> | 1.107 <sup>143</sup> |
| 23DMB      | 25   | 1.5220    | 1.1705 <sup>143</sup> | 412 <sup>143</sup> | 4404 <sup>143</sup> | 1.107 <sup>150</sup> |
| 3MH        | 25   | 1.4642    | 1.1345 <sup>150</sup> | 418 <sup>150</sup> | 4708 <sup>150</sup> | 0.936 <sup>150</sup> |
| 24DMP      | 25   | 1.4963    | 1.1426 <sup>150</sup> | 407 <sup>150</sup> | 4554 <sup>150</sup> | 0.936 <sup>150</sup> |
| 223TMB     | 25   | 1.4580    | 1.1266 <sup>150</sup> | 396 <sup>150</sup> | 4686 <sup>150</sup> | 0.936 <sup>150</sup> |
| 224TMP     | 25   | 1.4540    | 1.1299 <sup>h</sup>   | 372 <sup>h</sup>   | 4728 <sup>h</sup>   | 1.202 <sup>141</sup> |
|            | 50   | 1.4993    | 1.1435 <sup>h</sup>   | 380 <sup>h</sup>   | 4752 <sup>h</sup>   | 1.202 <sup>141</sup> |
|            | 75   | 1.5494    | 1.1391 <sup>h</sup>   | 379 <sup>h</sup>   | 4807 <sup>h</sup>   | 1.202 <sup>141</sup> |

a. En  $\text{ccg}^{-1}$ . b. Obtenidos de las ref. 26 y 27. c. Calculados a partir de  $\alpha$  y  $\gamma$  de los que se indican las referencias. d. en  $\text{Jcc}^{-3}$ . e. En K. f. Se considera el benceno como componente 1. g. La representación de  $v$  frente a T, con los datos de las ref. 26 y 27, da una recta entre 20 y 30 °C, a partir de la que se calcula  $\alpha=2.019 \cdot 10^{-3} \text{K}^{-1}$ . h. En la ref. 151 se dan los valores de  $\alpha$  y  $\gamma$  a 10, 25, 40, 70 y 80 °C, la representación de  $\alpha$  y  $\gamma$  frente a T proporciona rectas a partir de las que se han calculado los valores d. 50 y 75 °C.

ejos de mayor simetría de dos moléculas de benceno de 54° o 126°. En estos resultados se presenta el problema de que no se ha tenido en cuenta las contribuciones de colisiones<sup>120,150-163</sup>, considerando esta contribución Swinton y col.<sup>159</sup> han obtenido un valor de  $g=0.99\pm 0.15$ , lo que conduciría a una distribución más al azar de las moléculas de benceno. La orientación perpendicular de las moléculas de benceno estaría en concordancia con los resultados de difracción de rayos X obtenidos por Narten<sup>155</sup>, y con la estructura cristalina.

Los estudios teóricos de Lowden y Chandler<sup>100</sup> basados en el modelo RISM conducen a orientaciones preferentemente perpendiculares para el benceno. -

Así mismo Ewans y Watts<sup>162</sup> han realizado estudios por dinámica molecular que indican la presencia de moléculas de benceno en orientaciones paralelas y perpendiculares, aumentando el porcentaje de parejas paralelas a medida que se disminuye la temperatura.

Parce pues probable la existencia de una contribución de CSO debida al benceno; sin embargo, las contribuciones de CSO de benceno en distintos isómeros deben ser análogas a la vista de las pequeñas diferencias de volumen libre que hay entre ellos<sup>163</sup>, por lo tanto no explicaría las diferencias importantes encontradas entre los distintos hexanos y heptanos (fig. 6.7). Siguiendo a Patterson<sup>5,163</sup> se pueden tener las siguientes contribuciones en las disoluciones benceno+brCm:

- a. Combinatorial
- b. De interacción benceno-alcano
- c. De volumen libre
- d. De orden del benceno.

Puesto que las interacciones metilo-metileno conducen a  $X_{12} > 0$ <sup>164</sup>, y las relaciones superficie-volumen de los isómeros de C6, C7 y C8 son semejantes, podemos limitarnos a las contribuciones c y d al comparar los resultados de distintos isómeros. Ya se ha dicho anteriormente que las diferencias de volumen libre tienen contribuciones negativas a  $H^E$ ,  $TS^E$  y  $G^E$ , según lo cual esta contribución debe crecer (en valor absoluto) en el orden 23DMB, nC6, 22DMB, sin embargo las correlaciones de orden se favorecen en los empaquetamientos más densos<sup>5,163</sup>, y las contribuciones de orden predominan sobre las de volumen libre<sup>5</sup>, incluso en sistemas polímero-disolvente en que éstas son mucho más grandes<sup>164</sup>, por lo tanto no es posible explicar que  $H^E(x=0.5)$  en 22DMB sea  $200 \text{ Jmol}^{-1}$  inferior que en 23DMB, por otro lado en nC6 existen ciertas correlaciones de orden ( $J=0.188$ ), y por lo tanto la formación de la disolución B+nC6 debería ser más endotérmica que la de los isómeros ramificados, a no ser que existan CSO entre benceno y nC6. El mismo problema existe en los heptanos y octanos.

Recientemente se ha sugerido<sup>5,159,165-168</sup> la existencia de una nueva contribución, se trata del efecto de impedimento estérico (SH), que tiene contribuciones negativas a  $H^E$ ,  $G^E$  y  $TS^E$ . Este efecto suele darse en presencia de un

rotor asimétrico como ciclopentano (cC5+23DMB<sup>169</sup>, cC5+tolueno<sup>169</sup>, cC5+trans-decalina<sup>170</sup>, cC5+trans-dimetilciclohexanos<sup>167</sup>), o cuando moléculas en cadena o planas se sitúan en presencia de algunos alcanos ramificados<sup>168</sup>, parece, pues, que en las disoluciones B+brCm se dan condiciones adecuadas para que pueda extir este efecto.

Se han utilizado dos procedimientos para cuantificar el impedimento estérico obteniéndose una buena correlación entre los resultados de  $H^E$  y  $V$  para nC8 y nC16 con isómeros del nonano. Mann<sup>172</sup> y de Ligny<sup>168</sup> sugieren como medida de SH el número medio de conformaciones gauche en la molécula en equilibrio,  $Z_g$ , definido como

$$Z_g = \frac{\sum z_i g_i \exp(-z_i U/RT)}{\sum g_i \exp(-z_i U/RT)} \quad (6.49)$$

donde  $g_i$  es el número de formas de obtener una estructura  $i$  que contiene  $z_i$  conformaciones gauche, y  $U$  es la diferencia de energía entre una conformación gauche y una trans en una cadena C-C-C-C, que es aproximadamente  $2 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Se han tomado los valores de  $Z_g$  a  $25^\circ\text{C}$  de las ref. 46 y 50, resumiéndose en la tabla 6.11

TABLA 6.11

Parámetro  $Z_g$  para los distintos isómeros de alcano

| Alcano | nC6  | 2MP  | 22DMB | 23DMB | nC7  | 24DMP | 3MH  | 223TMB | nC8  | 224TNP |
|--------|------|------|-------|-------|------|-------|------|--------|------|--------|
| $Z_g$  | 0.94 | 1.30 | 2.00  | 3.56  | 1.27 | 2.00  | 2.48 | 4.00   | 1.60 | 3.00   |

Se han representado los valores equimolares de  $G^E$  y  $H^E$  frente a  $Z_g$  en la fig. 6.8, así mismo se han representado los volúmenes molares de los alcanos frente a  $Z_g$  en la fig. 6.9; observándose que en las disoluciones de hexanos, heptanos y octanos no se da la correlación encontrada por de Ligny y col.<sup>168</sup> en las disoluciones de ciclohexano, si bien las diferencias de volumen libre en las disoluciones de ciclohexano son inferiores a las del benceno, lo que puede afectar a la contribución energética, no parece que ello pueda afectar cualitativamente al comportamiento de los distintos isómeros. El comportamiento de  $V$  frente a  $Z_g$  es semejante al de  $G^E$ , lo que hace que  $G^E$  frente a  $V$  presente correlaciones rectilíneas, como se observa en la fig. 6.10 para los hexanos, si bien en los heptanos este comportamiento no es tan claro. Correlaciones rec

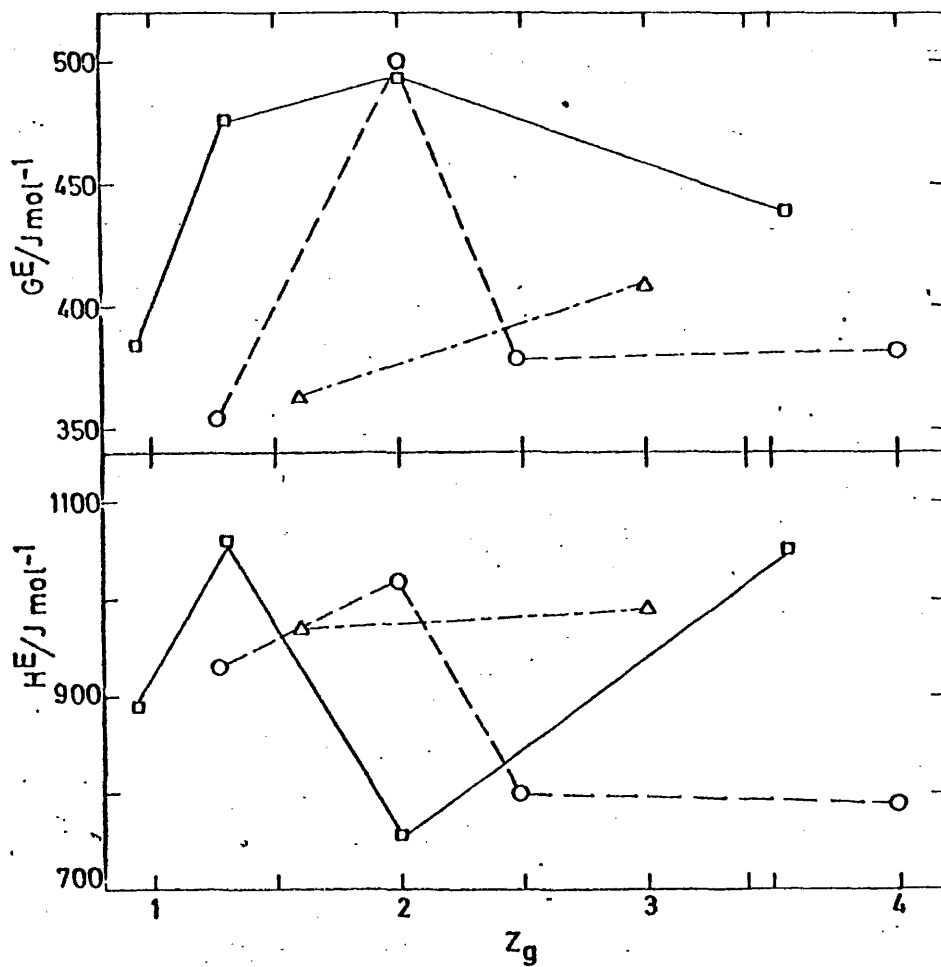


FIG. 6.8.- Valores equimolares de  $G^E$  y  $H^E$  frente al parámetro de impedimento estérico de Mann para diferentes isómeros de hexanos ( $\square$ ), heptanos ( $\circ$ ) y octanos ( $\Delta$ ).

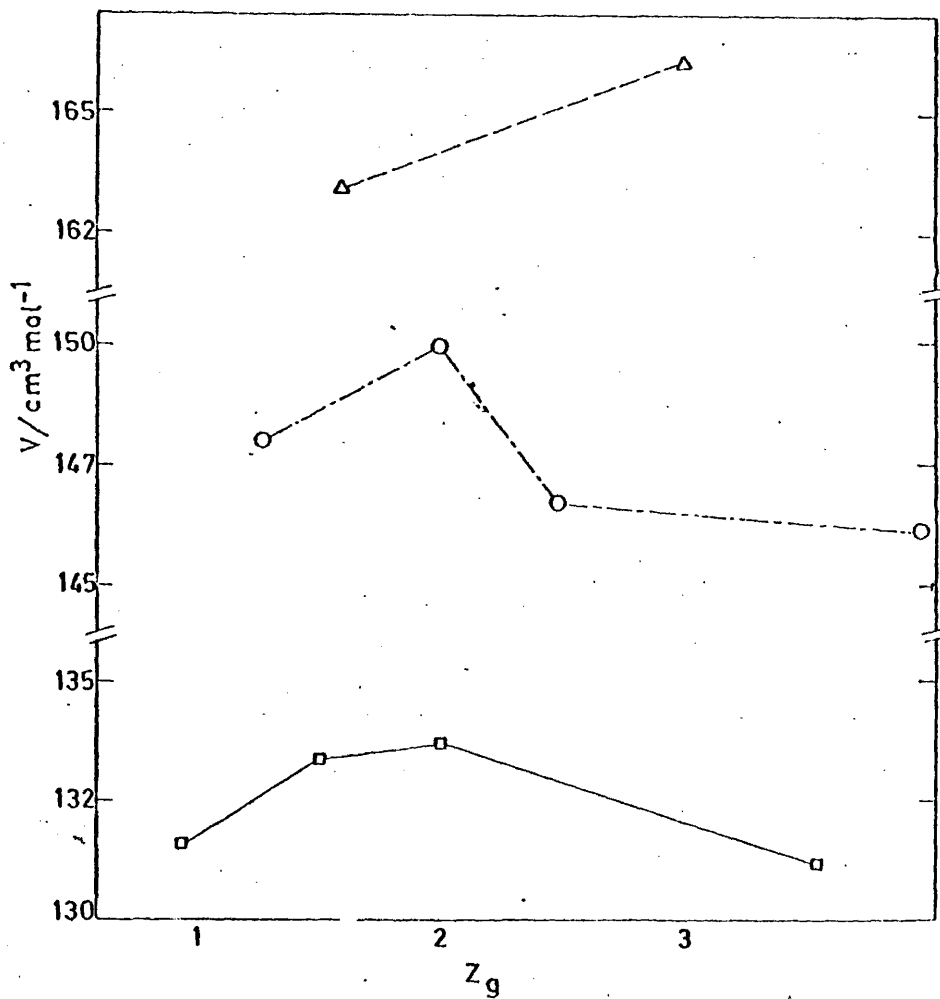


FIG. 6.9.- Volumen molar de los distintos isómeros de hexano ( $\square$ ), heptano ( $\circ$ ) y octano ( $\Delta$ ) frente al parámetro de impedimento estérico de Mann.

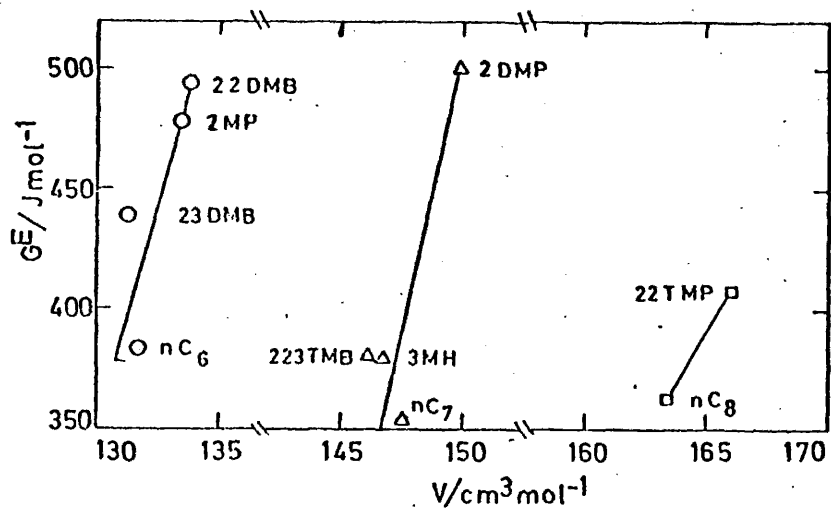


FIG. 6.10.- Valores equimolares de  $G^E$  para sistemas benceno + alcano frente al volumen molar del mismo.

tilíneas han sido obtenidas por Barbe y Patterson<sup>5</sup> atribuyéndolas a la existencia de SH, por lo tanto el comportamiento de la fig. 6.10 puede ser compatible con la existencia de dicho efecto.

Si comparamos los valores  $G^E(x=0.5)$  y  $Z_g$  de los distintos isómeros se observa una contribución negativa en el n-alcano respecto a los brCm de menor  $Z_g$ , habiendo otras más negativa en los brCm de mayor  $Z_g$ ; esto podría explicarse en base a la existencia de correlaciones de orden entre el benceno y los n-alcenos, lo que sería concordante con los resultados de dispersión Rayleigh de Clément<sup>156</sup> en los que se obtienen valores de  $J_{12}$  fuertemente negativos, lo que indicaría que los ejes de mayor simetría de benceno y n-alcano se sitúan perpendiculares (diatropismo), también parecen indicar estas correlaciones los desplazamientos en las bandas  $\pi\pi^*$  de hidrocarburos aromáticos disueltos en n-alcenos<sup>173,174</sup>.

Podríamos resumir los efectos posibles en las disoluciones benceno-alcano

- a. Combinatorial
- b. De interacción
- c. De volumen libre
- d. De CSO en benceno y n-alcenos puros
- e. De HS en benceno + brCm
- f. Una contribución negativa a  $G^E$  en benceno+nCm, respecto a los brCm de menor  $Z_g$ .

#### 6.6.-Cálculo de las contribuciones de orden.

Hasta aquí hemos venido considerando datos experimentales que incluyen contribuciones combinatoriales, de interacción y de volumen libre, es previsible que las diferencias de  $\bar{v}$  en los distintos alcanos puedan provocar diferencias en las anteriores contribuciones, por lo tanto parece necesario aislar las contribuciones de orden, para ello utilizaremos el modelo de Flory, y calcularemos el parámetro  $X_{12}$  debido a las contribuciones b y c.

Se ha puesto de manifiesto<sup>5,168,175-178</sup> que las contribuciones de orden son altamente sensibles a la temperatura, disminuyendo rápidamente al aumentar ésta. Esto sugiere la posibilidad de estimar las contribuciones de orden uti-

lizando resultados de  $G^E$  en el sistema B+224TMP para el que se dispone de datos a 25, 50 y 75°C; si tenemos en cuenta que los puntos de ebullición de ambos componentes son aproximadamente 80 y 90 °C respectivamente, y que los datos de factor de compresibilidad del benceno<sup>179</sup> parecen indicar que éste no está asociado en la fase de vapor a temperaturas próximas a la de ebullición, parece razonable pensar que el benceno no se encuentre ordenado a 75 °C, o al menos que el grado de orden en él sea muy bajo; de esta forma a 75°C consideraremos que las únicas contribuciones de  $G^E$  serán la combinatorial, de volumen libre y de interacción. Utilizando el modelo 1 descrito en la sección 6.4 se han obtenido los siguientes valores de  $X_{12}$ .

| T/°C              | 25         | 50       | 75       |
|-------------------|------------|----------|----------|
| $X_{12}/Jcc^{-1}$ | 32.49±0.09 | 30.1±0.2 | 28.4±0.2 |

si se utilizan los modelos 2 o 3 los valores de  $X_{12}$  son algo distintos, pero la variación con la temperatura es la misma. Se observa que  $X_{12}$  disminuye con T, lo que está de acuerdo con lo encontrado por otros autores<sup>5,166</sup> pudiendo interpretarse que el orden del benceno disminuye al aumentar T.

El valor de  $X_{12} = 28.4$  dará cuenta de las contribuciones energéticas y de volumen libre del sistema, siempre y cuando consideremos que la magnitud de esas interacciones no cambie apreciablemente con las diferencias de volumen libre a distintas temperaturas, lo cual parece razonable pues el cambio en  $\bar{v}$  de 224TMP de 25 a 75°C es de 6%, y en benceno de 5%, diferencias semejantes a las de los distintos isómeros de nC16 y nC9 utilizados en las ref. 5 y 180.

Se han calculado las contribuciones de orden a  $G^E$  en los distintos sistemas estudiados resumiéndose en la tabla 6.12. La contribución de orden es negativa en los sistemas benceno+n-alcano, presentando a 25°C un mínimo entre nC6 y nC10, análogo al que hay en la fig. 6.1; a 50°C la variación es bastante irregular semejante a la variación de  $X_{12}$  con n.

Los datos de  $G_{ord}^E$  en brCm son compatibles con la existencia de orden en benceno y efecto de SH en la disolución, prevaleciendo el efecto de CSO de benceno, lo que origina  $G_{ord}^E > 0$ . Es sorprendente el que  $G_{ord}^E$  sea negativo en todos

TABLA 6.12  
Contribuciones de orden  $G^E(x=0.5)$   
 $J mol^{-1}$

| Sistema          | 25°C | 50°C |
|------------------|------|------|
| Neopentano       | 95   | -    |
| 224TMP           | 65   | 23   |
| 22DMB            | 100  | --   |
| 23DMB            | 57   | -    |
| 3MH              | 1    | -    |
| 24DMP            | 124  | -    |
| 223TMP           | 2    | -    |
| nC <sub>5</sub>  | - 13 | -    |
| nC <sub>6</sub>  | - 34 | - 65 |
| nC <sub>7</sub>  | - 48 | - 83 |
| nC <sub>8</sub>  | - 20 | - 43 |
| nC <sub>10</sub> | - 4  | - 81 |
| nC <sub>12</sub> | - 23 | -116 |
| nC <sub>14</sub> | - 68 | -107 |
| nC <sub>15</sub> | -112 | -151 |
| nC <sub>16</sub> | -130 | -149 |

los sistemas de n-alcano, pues en ellos hay CSO, lo que tiene una contribución positiva a  $G^E$ , las diferencias de volumen libre no pueden explicar este hecho, pues como se ha dicho  $v$  de nCm es intermedio entre los de los isómeros ramificados, por otro lado las diferencias en  $v$  no podrían explicar las diferencias en  $G_{ord}^E$  incluso mayores que las que provoca el efecto de SH. Tampoco es fácil comprender que  $G_{ord}^E$  a 50°C sea mayor, en valor absoluto, que a 25°C.

#### 6.7.- Compensación entrópico-entálpica.

Se han calculado las contribuciones de orden en  $H^E$  y  $TS^E$  utilizando  $X_{12}=28.4$ . Como han puesto de manifiesto Barbe<sup>5,177</sup>, de Ligny<sup>16\*</sup> y Bendler<sup>17\*</sup> los efectos entrópicos y entálpicos de orden se compensan en gran medida, existiendo una fuerte correlación entre ambas. En la fig. 6.11 se han representado  $H_{ord}^E$  frente a  $TS_{ord}^E$  para  $x=0.5$ . Se ve que la compensación es prácticamente

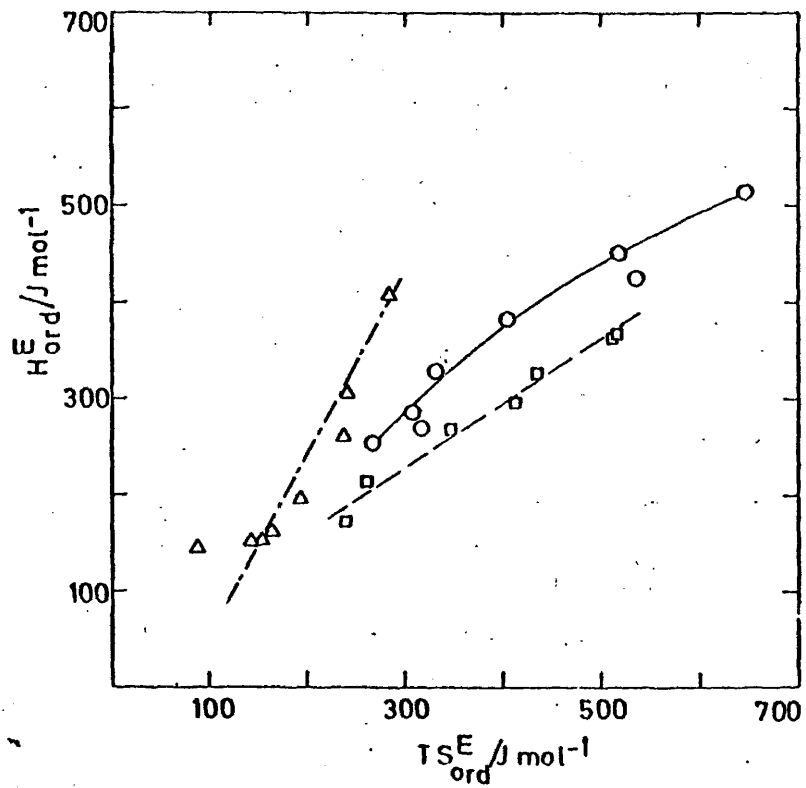


FIG. 6.11.- Valores equimolares de las contribuciones entálpicas y entrópicas en los sistemas benceno+brCm ( $\Delta$ ), +n-Cm a 25°C (o) y +n-Cm a 50°C (□).

completa para algunos sistemas B+brCm y para B+nCm a 25°C con  $m < 12$  no estando todos los sistemas correlacionados sobre una misma curva tal como se observa en las ref. 5 y 177. Mientras que en los sistemas B+nCm 50 °C es posible establecer una relación lineal, a 25°C no sucede lo mismo, aumentando más rápidamente  $TS_{ord}^E$  que  $H_{ord}^E$ . En los sistemas B+brCm también puede establecerse una relación lineal, excepto para 23DMB, la pendiente de esta recta es mucho mayor que la de B+nCm a 50°C, creciendo más rápidamente  $H_{ord}^E$  que  $TS_{ord}^E$ . Los resultados de la fig. 6.11 no son concordantes con los encontrados en las ref. 5, 168, 177 y 178, lo que puede ser debido a que en esas referencias las diferencias de volumen libre entre los distintos sistemas son mucho menores que entre los sistemas de la fig. 6.11; cuando las diferencias son mayores Barbé<sup>75</sup> ha puesto de manifiesto que existe una fuerte correlación entre  $H_v^E$  y  $TS_v^E$ , viniendo definida  $X_v^E$  como  $X_{ord}^E / (x_1 v_1^E + x_2 v_2^E)$  para la concentración  $\phi = 0.5$ . En la fig. 6.12 se representan los valores de  $H_v^E$  y  $TS_v^E$ . No es claro que todos los puntos no pueden correlacionarse con una misma curva como ocurre en sistemas alcano+ciclohexano; por otro lado se pone claramente de manifiesto un comportamiento anómalo en los alcanos menores de 25°C.

#### 6.8.- Influencia del volumen libre en las contribuciones de orden.

Bhattacharyya y Patterson<sup>163</sup> han puesto de manifiesto que el orden debido a correlaciones de orden tiene su origen más en el empaquetamiento de los segmentos en los distintos alcanos que en la anisotropía de forma de dichos alcanos, de manera que, cuando no hay efectos de SH,  $X_{12}$ ,  $Cp_v^E$ ,  $H_v^E$  están correlacionados con  $\tilde{v}$  (o  $\alpha T$ ) del alcano, no sólo usando distintos alcanos, si no también datos a diferentes temperaturas. En la fig. 6.13 se representa  $G_v^E$  frente a  $\tilde{v}_2$ , se observa nuevamente que no existe correlación entre los distintos puntos, sin embargo, podría ser debido a la diferente contribución de orden del benceno puro a ambas temperaturas, que no tiene por qué venir relacionada con  $\tilde{v}_2$ . Utilizando los resultados del sistema B+224TMP podemos estimar como diferencia de contribución de orden en benceno la de dicho sistema; restándola de la de los sistemas B+nCm a 25°C se obtienen los puntos marcados como  $\square$  en la fig. 6.13; como se observa los distintos puntos tampoco están ahora correlacionados en una misma curva. Este hecho sólo se ha descrito en la bi

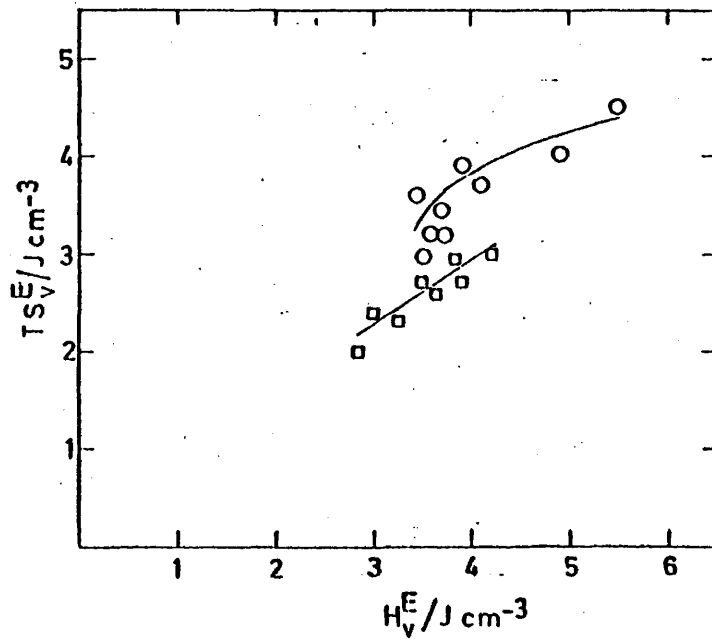


FIG. 6.12.- Valores equimolares de  $H_v^E$  y  $TS_v^E$  para benceno+n-alcano a 25°C (O) y a 50°C (□).

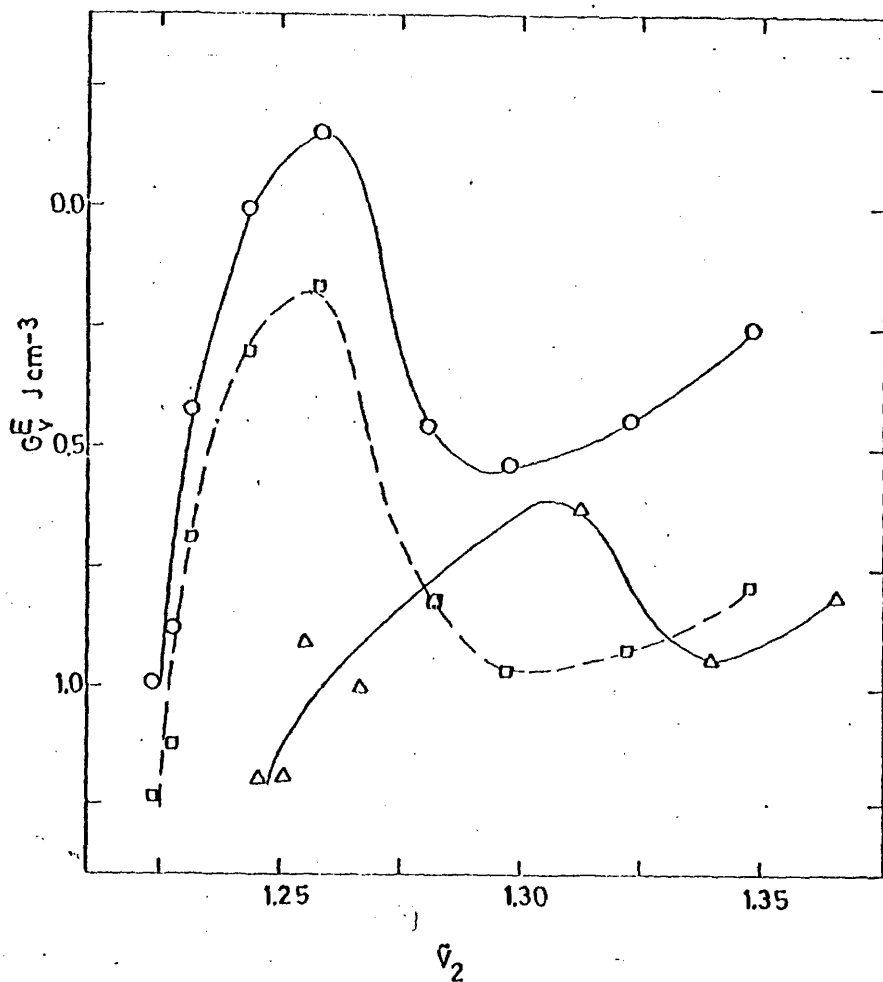


FIG. 6.13.- Valores de  $G_V^E$  equimolares para benceno + n-alcenos a 25°C (o) y 50°C (□), frente al volumen molar del alceno. Los puntos □ son a 25°C corregidos en la forma que se indica en el texto.

biografía cuando existen fuertes contribuciones de SH; los valores de  $G_V^E$  de los alcanos ramificados no siguen ninguna correlación al representarlos frente a  $\bar{v}_2$  como era de esperar. Los parámetros J de Bothorel son más altos, a  $\bar{v}$  constante, para un n mayor a temperatura alta, que para un n menor a temperatura más baja, lo que es compatible con los resultados de la fig. 6.13.

#### 6.9.- Correlación de $G^E$ con el parámetro J de Bothorel.

R.L. de Arenosa y C. Menduina<sup>121</sup> utilizando datos de  $H^E$  de nCm + ciclohexano, +tolueno y +etilbenceno, y Barbe y Patterson<sup>5</sup> con datos de  $H^E$ ,  $TS^E$  y  $G^E$  de nCm + ciclohexano, + n-C6 y +22DMB han encontrado una dependencia apreciable entre las magnitudes de exceso y el parámetro J de Bothorel. También en los sistemas B + nCm se encuentra esa dependencia (fig. 6.7).

Si bien los resultados de dispersión Rayleigh de Clément<sup>144,156</sup> se han obtenido sin tener en cuenta la contribución colisional a la luz difundida como ya se ha indicado, el efecto es menos importante en los valores de J que en el parámetro g considerado en la sección 6.5, pues J se define como una relación entre magnitudes del líquido puro y a dilución infinita en un disolvente cuasiisótropo, y como han manifestado Bothorel y Fourche<sup>101</sup> esto hace que el error en J sea bastante pequeño; en cualquier caso el alto valor de J en benceno y alcanos permite utilizarlo como un índice cualitativo.

Las contribuciones de orden deben estar ligadas a los parámetros J de ambos componentes y de la disolución B+nCm. Utilizaremos la magnitud  $\Delta J$  definida por<sup>171</sup>

$$\Delta J = 1/2 (J_{11} + J_{22}) - J_{21} \quad (6.50)$$

Usando para benceno y disolución los parámetros dados por Clément<sup>156</sup> se obtienen los resultados representados en la fig. 6.14, que es cualitativamente análoga a la fig. 6.1.

#### 6.10.- Contribución de orden de los n-alcanos.

En todo el tratamiento anterior se observa que el comportamiento de los alcanos de menor número de átomos de carbono es algo distinto del de aquellos con  $n > 10$ ; parece interesante comparar este comportamiento con el de disoluciones de ciclohexano+nCm para los que existen datos de  $G^E$ , y ver si este comportamiento puede ser debido a la longitud de la cadena, o a la presencia de ben

137

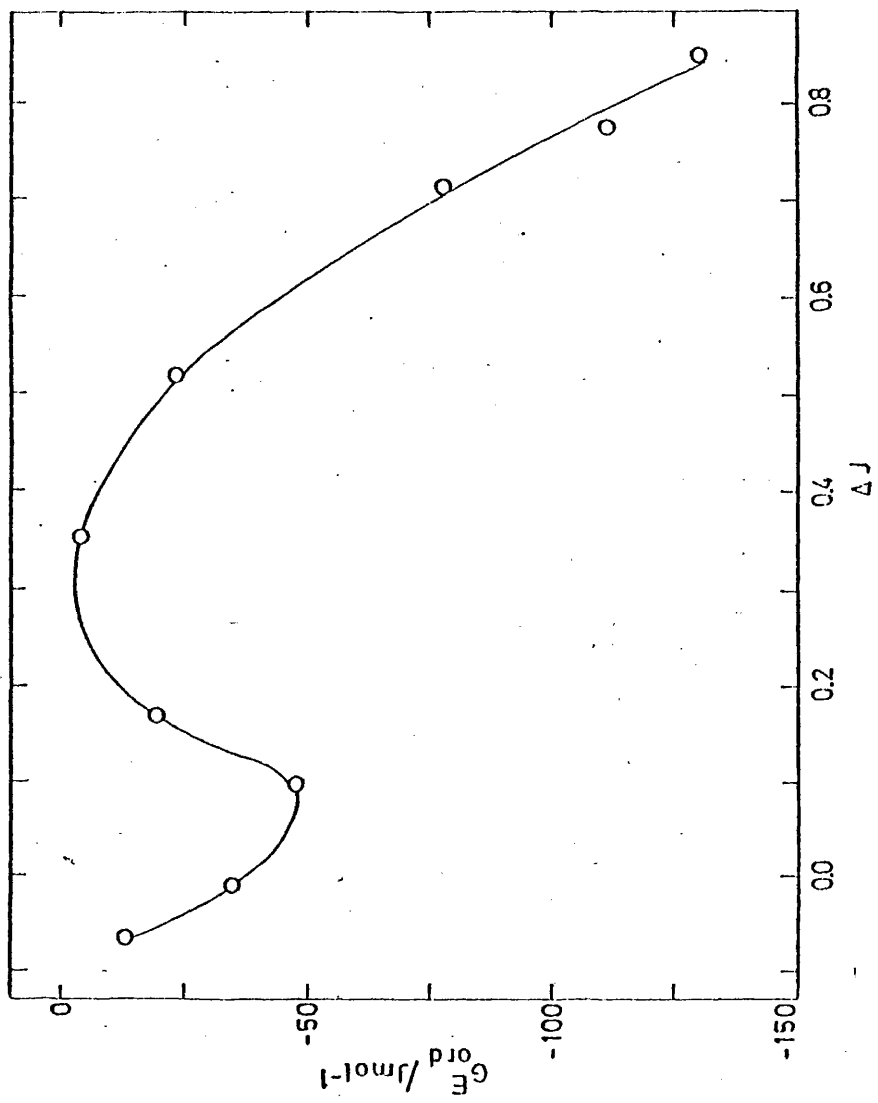


FIG. 6.14.- Contribuciones equimolares de orden a  $G^E$  frente al parámetro  $\Delta J$  de la disolución.

ceno; por otro lado si se comparan los valores de  $\bar{v}$  de benceno y ciclohexano (1.2016 y 1.2905 respectivamente) se ve que las diferencias son muy pequeñas con lo que podremos suponer con Bhattacharyya<sup>163</sup> que las contribuciones de CSO debidas a desordenar el n-alcano puro sean semejantes en ambos disolventes -- (las diferencias de interacción pueden hacer que estas contribuciones no sean iguales, sin embargo la variación de las contribuciones con n vendrá determinada fundamentalmente por  $\alpha T$  o  $\bar{v}$ , con lo que probablemente la anterior hipótesis introduzca un error sistemático en el más desfavorable de los casos).

Se han utilizado datos de  $G^E$  para los sistemas ciclohexano + nC6<sup>102</sup>, +nC7<sup>103</sup>, +nC12<sup>104</sup> y +nC16<sup>105</sup> a 25°C. En la tabla 6.13 se resumen los valores de  $X_{12}$  obtenidos.

TABLA 6.13

$X_{12}$  en sistemas ciclohexano-n+alcano  
a partir de  $G^E$  y de  $a_1$ .

| Sistema | $X_{12} Jcc^{-1}$ |           |
|---------|-------------------|-----------|
|         | $G^E$             | $a_1$     |
| nC6     | 5.12±0.05         | 5.3 ±0.1  |
| nC7     | 4.6 ±0.1          | 4.9 ±0.4  |
| nC12    | 4.07±0.00         | 4.09±0.01 |
| nC16    | 3.56±0.04         | 3.82±0.03 |

Como se observa las diferencias de obtener  $X_{12}$  a partir de  $G^E$  o de  $a_1$  son menores que en los sistemas de benceno, siendo semejantes a los errores del parámetro. El valor de cC6+nC6 concuerda muy bien con el valor  $X_{12}=5.4$  obtenido por Lam y col.<sup>101</sup> para cC6+22DMB.

Se han utilizado datos de  $H^E$  para los anteriores sistemas, tomados de la ref. 3 para nC6, nC12 y nC14, y de la ref. 143 para nC7, con ellos, y el valor  $X_{12}=5.4$  se han calculado las contribuciones de orden en las mezclas equimolares que se resumen en la tabla 6.14.

En la fig. 6.15 se representa  $H_{ord}^E$  frente a  $TS_{ord}^E$ , obteniéndose la recta

$$H_{ord}^E = 5.4538 + 0.8687TS_{ord}^E \quad (6.51)$$

con un coeficiente de correlación  $r=0.9997$ , hay que hacer notar que esta recta

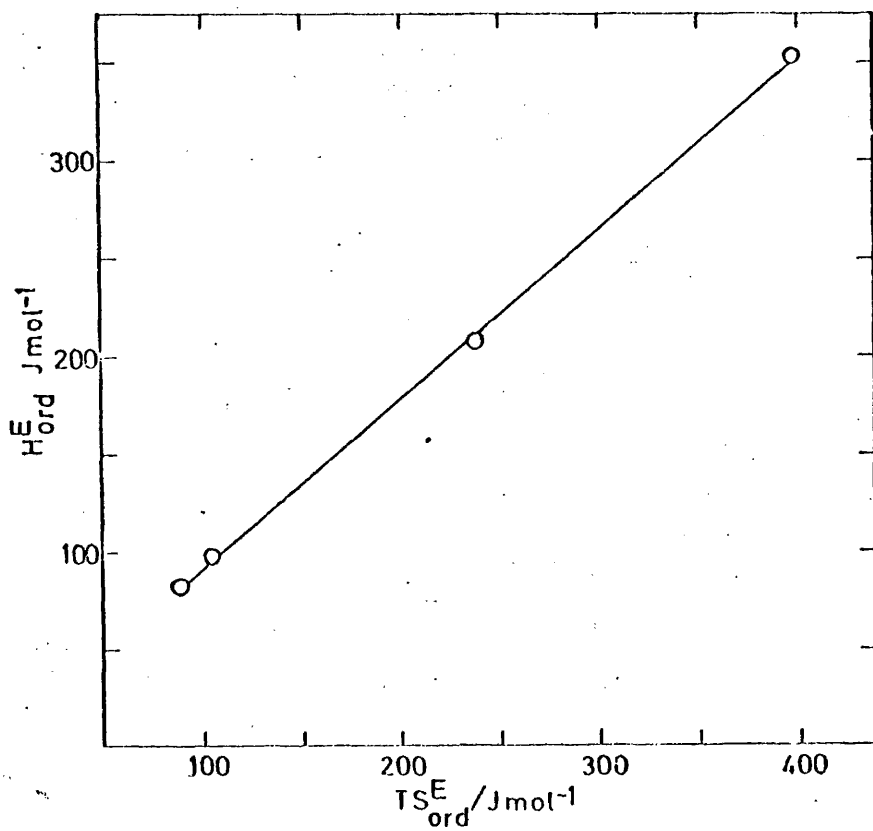


FIG. 6.15.- Contribuciones entálpicas y entrópicas equimolares para los sistemas ciclohexano + n-alcános.

pasa muy próxima al origen, al contrario de lo que ocurría en el benceno, fig 6.11. En la ref. 3 se dan datos de  $H^E$  para numerosos sistemas  $cC_6+nC_m$  a  $25^\circ C$ , utilizando  $X_{12}=5.4$  hemos calculado la contribución equimolar de orden en ellos y a través de la ec. 6.51 se ha calculado la correspondiente contribución de  $TS^E$ , resumiéndose en la tabla 6.15.

TABLA 6.14

Contribuciones de orden en mezcla equimolar\*

| Sistema | $G_{ord}^E$ | $H_{ord}^E$ | $TS_{ord}^E$ |
|---------|-------------|-------------|--------------|
| nC6     | - 6         | 82          | 88           |
| nC7     | - 6         | 92          | 104          |
| nC12    | -30         | 208         | 238          |
| nC16    | -45         | 354         | 399          |

\* En  $J \text{ mol}^{-1}$ 

TABLA 6.15

Contribuciones de orden en mezcla equimolar\*

| Sistema | $G_{ord}^E$ | $H_{ord}^E$ | $TS_{ord}^E$ |
|---------|-------------|-------------|--------------|
| nC10    | -16         | 151         | 167          |
| nC14    | -35         | 272         | 307          |
| nC15    | -35         | 273         | 308          |

\* en  $J \text{ mol}^{-1}$ .

En la fig. 6.16 se observa que, exceptuando nC15,  $H_{ord}^E$  y  $TS_{ord}^E$  siguen una variación monótona al representarlos frente a  $J$ , lo que refleja el aumento de orden en el n-alcano. El comportamiento de nC15 se encuentra también en los sistemas de benceno.

Si, como hemos dicho con anterioridad, suponemos que las contribuciones de correlaciones de orden de los n-alcanos puros son semejantes en benceno y ciclohexano, las contribuciones de orden a la  $G^E$  en la mezcla equimolar debidas al orden del benceno puro, y al posible orden en la disolución a  $25^\circ C$  serán las recogidas en la tabla 6.16, que siguen una variación cualitativamente igual a la de la fig. 6.14 al representarlos frente a  $\Delta'J$  definido como

$$\Delta'J = J_{11} - J_{21} \quad (6.52)$$

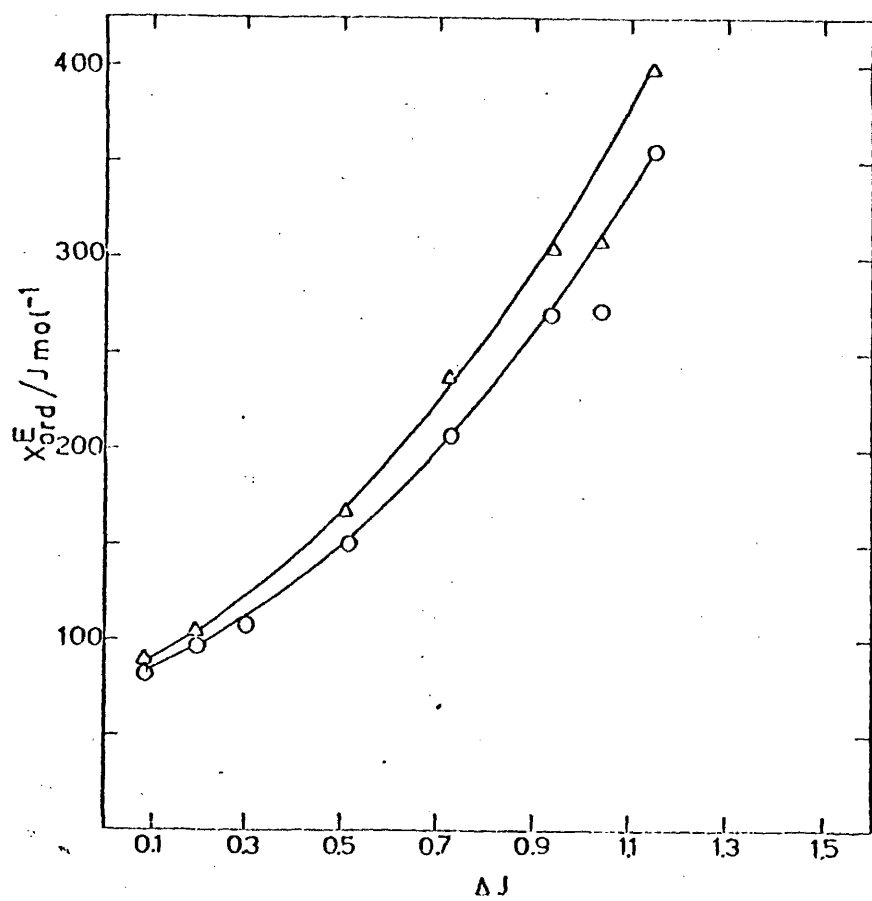


FIG. 6.16.- Contribuciones equimolares de orden a  $H^E$  ( $\Delta$ ) y a  $TS^E$  (o) para los sistemas ciclohexano + n-alcano frente al parámetro  $\Delta J$  de la disolución.

TABLA 6.16

Contribuciones de orden debidas a benceno y correlaciones entre benceno y n-alcenos.

| Sistema | $G_{ord}^E / \text{Jmol}^{-1}$ |
|---------|--------------------------------|
| nC6     | -30                            |
| nC7     | -39                            |
| nC8     | -9                             |
| nC10    | +15                            |
| nC12    | 4                              |
| nC14    | -43                            |
| nC15    | -73                            |
| nC16    | -89                            |

por lo que el mínimo que se presenta entre nC6 y nC10 en las contribuciones de orden a  $G^E$  parece estar relacionado con la presencia del benceno.

#### 6.11.-Tratamientos cuantitativos del orden en la disolución.

Patterson y col.<sup>5,177</sup> han desarrollado expresiones semiempíricas que dan cuenta de la dependencia de las contribuciones de orden con la temperatura. Sugieren una dependencia de tipo exponencial a fin de dar cuenta del alto grado de compensación entrópico-entalpica encontrado por ellos en disoluciones de alcanos. En la fig. 6.17 se representa  $G_{ord}^E$  para el sistema B+224TMP en el rango de 25 a 75 °C poniéndose de manifiesto la variación exponencial.

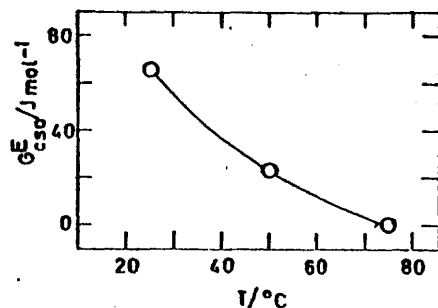


FIG. 6.17.- Variación del parámetro  $\chi_{12}$  con la temperatura para el sistema benceno+224TMP.

Patterson sugiere

$$H_{\text{ord}}^E \propto (T + \tau) \exp(-T/\tau) \quad (6.53)$$

$$TS_{\text{ord}}^E \propto T \exp(-T/\tau) \quad (6.54)$$

siendo  $\tau$  una temperatura característica de la sustancia ordenada, a la cual se produciría la transición de una fase ordenada a una desordenada. Para determinar el valor de  $\tau$  correspondiente al benceno representaremos  $H_{\text{ord}}^E$  frente a  $TS_{\text{ord}}^E$ , lo que debe conducirnos a una recta de pendiente  $1 + \tau/T^{1.2, 1.75}$ . Los datos de benceno + brCl<sub>6</sub> conducen a una recta de pendiente 1.34, de la se se obtiene un valor  $\tau = 102$  K, valor próximo al obtenido para los n-alcanos: 90 K<sup>1.75</sup> y 70 K<sup>1.2</sup> usando datos de sistemas formados por hexanos, heptanos y octanos + nCl<sub>6</sub> y brCl<sub>6</sub>.

Bendler<sup>178</sup> ha desarrollado un modelo de fluctuaciones, análogo al tratamiento de de Gennes<sup>186</sup> para la fase isotrópica de un cristal líquido, aplicándolo a los n-alcanos. La energía libre se reduce a una forma sencilla introduciendo dos parámetros ajustables,  $T^*$  y  $N^*$ .  $T^*$  es una temperatura pseudocrítica en la que la densidad de energía libre del líquido ordenado orientacionalmente sería igual a la del líquido desordenado, si el volumen del líquido permanece constante.  $N^*$  es proporcional a la integral sobre el volumen de la parte orientacional de la función de correlación par.

Las contribuciones de orden de las distintas magnitudes vienen dadas por

$$\langle A - A_0 \rangle = RTN^*/2 \quad (6.55)$$

$$\langle S - S_0 \rangle = -RN^*/2 (1 - T^*/T)^{-1} \quad (6.56)$$

$$\langle E - E_0 \rangle = RN^*/2 [1 - (1 - T^*/T)^{-1}] \quad (6.57)$$

donde  $\langle A - A_0 \rangle$  es la contribución a la energía Helmholtz,  $\langle S - S_0 \rangle$  a la entropía y  $\langle E - E_0 \rangle$  a la energía. Utilizando las contribuciones de  $G_{\text{ord}}^E$  en B+224TMP e ignorando la diferencia entre A y G, se tiene

|                          |      |      |
|--------------------------|------|------|
| T/°C                     | 25   | 50   |
| $10^2 N^*/N_{\text{Av}}$ | 5.25 | 1.71 |

donde  $N_{\text{Av}}$  es el número de Avogadro. El número de segmentos correlacionados orientacionalmente, relacionado con  $N^*$ , disminuye con T, lo que parece razonable, si bien los valores de  $N^*$  no parecen indicar orden de corto alcance.

De las ec. 6.55 y 6.56 se puede concluir

$$\frac{\langle G - G_0 \rangle}{T \langle S - S_0 \rangle} \approx -1 + T^*/T \quad (6.58)$$

los datos de  $G_{ord}^E$  y  $TS_{ord}^E$  de los sistemas B+brCm no se ajustan en absoluto a una representación rectilínea como la de la ec. 6.58 (coeficiente de correlación = 0.4). Una forma alternativa para evaluar  $T^*$  es utilizar los resultados de B+224TMP a 25 y 50°C, de esta forma  $\langle G - G_0 \rangle / (T \langle S - S_0 \rangle)$  frente  $1/T$  debería ser una recta de pendiente  $T^*$ . Utilizando los datos a ambas temperaturas se tiene

$$\frac{\langle G - G_0 \rangle}{T \langle S - S_0 \rangle} \approx -0.97 + 667/T \quad (6.59)$$

en la que la ordenada en el origen no es -1, y la pendiente tiene un valor muy alto, de forma que  $T^*$  parece no ser concordante con el significado físico que tiene, pues hay que tener en cuenta que la temperatura crítica del benceno es de 562 K<sup>27</sup>. Cuando se utilizan las ecuaciones 6.53 y 6.54 del tratamiento de Patterson, y se aplican a los mismos datos se obtiene  $\tau=663$  K, prácticamente igual que  $T^*$ . Este resultado es totalmente diferente del obtenido por Bendler para los n-alcanos,  $T^*=270$  K.

Es posible pensar que este valor pueda ser originado por la existencia de algún tipo de orden en la disolución; usando las ec. 6.56 y 6.57 se tiene

$$\frac{\langle E - E_0 \rangle}{T \langle S - S_0 \rangle} \approx -T^*/T \quad (6.60)$$

y considerando  $H = E$  se obtiene

$$H_{ord}^E / TS_{ord}^E \approx -0.97 + 667/T \quad (6.61)$$

Aun en el caso de que existieran contribuciones de orden en la disolución, la fig. 6.11 muestra que en los sistemas B+brCm,  $H_{ord}^E$  y  $TS_{ord}^E$  guardan una relación lineal, por lo que esa contribución afectaría la ordenada en el origen de la ec. 6.61, pero no a su pendiente.

A la vista de esto se puede concluir que la variación de la contribución de orden con la temperatura no se explica en base al modelo de Bendler. Si bien utilizando los resultados de todos los sistemas B+brCm es posible obtener un valor de  $\tau$  semejante al de los n-alcanos, no es posible explicar la variación

de las contribuciones de orden en benceno + 224TMP con la temperatura utilizando el tratamiento de Patterson, por lo tanto parece que éste no es satisfactorio cuando el componente base de las disoluciones es el benceno.

Puede aducirse como causa que es posible que en la disolución B+224TMP existan efectos de impedimento estérico que hagan que a 75°C exista cierto orden, sin embargo este efecto suele manifestarse con contribuciones altas en  $G^E$  y  $H^E$ , mientras que  $G^E_{224TMP} > G^E_{nC8}$  e igualmente ocurre con  $H^E$ . Si bien en nC8 puede haber contribuciones negativas debidas a correlaciones B+nC8, las ref. 163 y 164, así como los resultados de los hexanos y heptanos de la fig. 6.7 indican que los efectos de SH tienen consecuencias cuantitativas más marcadas que los efectos de CSO, por lo que no parece probable que en el sistema B+224TMP los efectos de SH sean importantes.

La capacidad del modelo de Flory para dar cuenta de los términos de volumen libre en este tipo de disoluciones ha sido ampliamente comprobada, así Patterson y col.<sup>163</sup> han podido explicar los resultados de alcanos + nC6, +cC6, y +22DMB cuando no hay efectos de CSO ni SH, Ewing y Marsh<sup>167</sup> han estudiado sistemas de 23DMB + cicloalcanos encontrando que el modelo de Flory reproduce aceptablemente los resultados de  $G^E$ ,  $H^E$  y  $V^E$  excepto en cC5 en que hay un notable efecto de SH, y Benson y Shigh<sup>168</sup> han podido explicar aceptablemente resultados de  $H^E$  y  $y^E$  en benceno + cC6, +cC7 y +cC8.

Otro posible problema sería el que a 75°C los componentes de la disolución se encuentran próximos a la temperatura de ebullición, con lo que parece probable que existan numerosos "huecos" en la red de la disolución, caso en el que la función de partición de Flory no sería aplicable<sup>163,169</sup>, sin embargo el modelo ha sido ampliamente utilizado en condiciones semejantes<sup>116,163,168,188,190,191</sup> sin que se hayan reportado inconsistencias debidas a este factor. Parece pues que cuando el benceno se utiliza como componente base en disoluciones con n-alcanos el modelo de Flory, con el tratamiento desarrollado por Patterson no explica el comportamiento de las disoluciones.

### 6.12.-Modificación de las reglas de combinación para $c$ y $v^*$ .

Numerosos casos de disoluciones en que el modelo de Flory no explica los resultados experimentales se han encontrado entre las disoluciones de polímeros<sup>127,132-136</sup>, en concreto, Fujisawa y col.<sup>137</sup> han puesto de manifiesto, que ningún modelo de Van der Waals es capaz de explicar adecuadamente las disoluciones de Polidimetilsiloxano (PDMS) cuando se utilizan las reglas de combinación propuestas por Flory

- a.-Distribución al azar de segmentos.
- b.-Aditividad de los grados externos de libertad.
- c.-Aditividad de los volúmenes característicos ( $v^*$ ).

Kubota y col.<sup>138</sup> han medido la relación P-V-T para sistemas de PDMS y Poliisobutileno (PIB) en distintos disolventes, y han examinado las reglas de combinación haciendo uso sólo del principio de estados correspondientes, llegando a la conclusión de que las reglas b y c no se cumplen en estos sistemas obteniéndose valores de  $c$  y  $v^*$  inferiores a los que se tendrían por aplicación de las anteriores reglas.

Se dispone de medidas de coeficientes de compresibilidad isoterma, y expansividades para el sistema  $nC16(1)+nC6(2)$  en todo el rango de concentraciones<sup>139</sup>, con ellos se ha calculado  $\bar{v}$  y  $p^*$  utilizando la ecuación de estado de Flory. En la fig. 6.18 se representa  $v^*$  de un mol de segmentos frente a la fracción de segmentos, observándose que se apartan apreciablemente de la linealidad. Se ha calculado  $c$  según el modelo de Flory obteniéndose los resultados de la fig. 6.19, donde también se observa una ligera desviación de la linealidad, obteniéndose valores superiores a los dados por la regla de combinación b al contrario que en los resultados de Kubota y col.<sup>138</sup>

En estas condiciones ha parecido interesante estudiar el comportamiento del modelo de Flory cuando no se suponen válidas las reglas b y c. Hamada y col.<sup>200</sup> han desarrollado el correspondiente modelo utilizando la función de partición de Flory, y el potencial de Van der Waals.

$$Z = Z_{\text{comb}} [q_{\text{int}}(T)]^{\bar{r}N} [(2\pi mKT/h^2)^{3/2} (gv^*)^{1/3}]^{\bar{r}Nc} (\bar{v}^{1/3} - 1)^{\bar{r}Nc} \exp(\bar{r}Nc/KT) \quad (6.62)$$

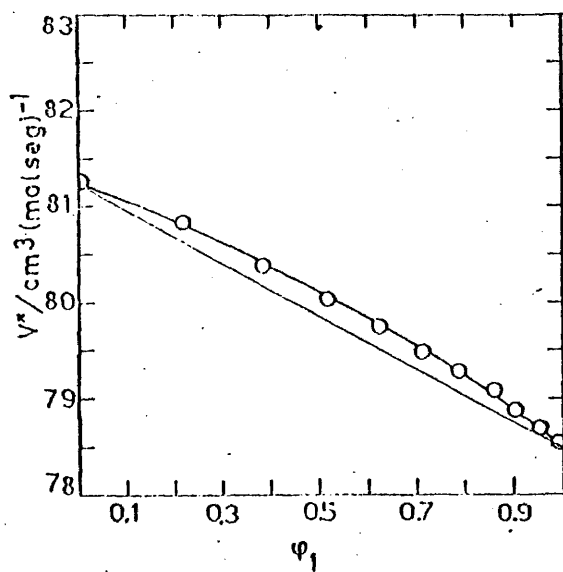


FIG. 6.18.- Volumen característico por mol de segmentos para el sistema nC16+nC6 a 25°C en función de la composición.

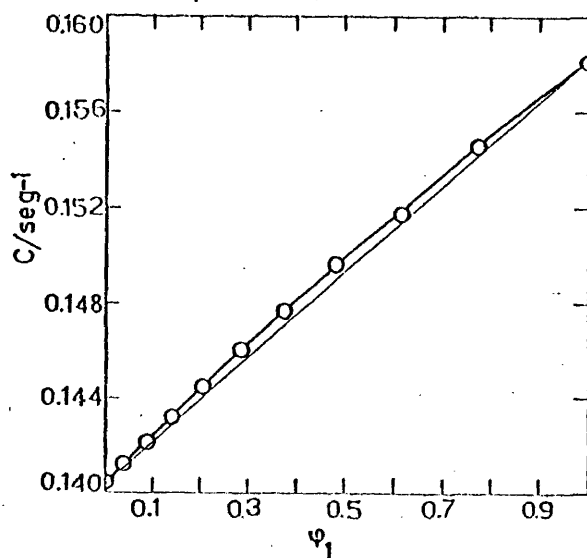


FIG. 6.19.- Grados de libertad externos por segmento para el sistema nC16+nC6 a 25°C en función de la composición.

La ecuación de estado es formalmente idéntica a la de Flory, pero al no suponerse la igualdad de los distintos segmentos se tiene

$$v^* = \sigma_1 v_1^* + \sigma_2 v_2^* + 2\sigma_1 \sigma_2 v_1^* v_2^* \quad (6.63)$$

siendo  $\sigma_1$  la fracción de segmentos, que en este modelo ya no coincide con la fracción en volumen  $\phi_1$  definida como en el modelo de Flory;  $v_1^*$  viene definido como

$$v_1^* = \xi [(v_1^*)^{1/3} + (v_2^*)^{1/3}] / 2 \quad (6.64)$$

donde  $\xi$  es la unidad para esferas rígidas. Puesto que en un sistema de PIB, llamada y col.<sup>206</sup> han encontrado que

$$v_1^* = (v_1 + v_2) / 2 \quad (6.65)$$

predice mejor  $V^E$ , probaremos ambas reglas en los sistemas benceno+n-alcano.

Usando el modelo de un único fluido se tiene

$$p_1^* = s_1 n_{12} / 2v_1^* \quad (6.66)$$

donde  $s$  y  $n$  tienen el mismo significado que en el modelo de Flory, se tiene para la energía total de la disolución

$$-E_0 / \bar{r}N = p^* v^* / \bar{v} = cKT^* / \bar{v} \quad (6.67)$$

con

$$p^* = \sigma_1 \theta_1 p_1^* (v_1^* / v^*)^2 + \sigma_2 \theta_2 p_2^* (v_2^* / v^*)^2 + 2\sigma_1 \sigma_2 p_1^* p_2^* (v_1^* v_2^* / v^*)^2 \quad (6.68)$$

siendo  $\theta_1$  las fracciones de superficie definidas por Flory. Considerando

$$c = \sigma_1 c_1 + \sigma_2 c_2 - \sigma_1 \sigma_2 c_{12} \quad (6.69)$$

se llega a

$$p^* / T^* = \sigma_1 p_1^* (v_1^* / v^*) / T_1^* + \sigma_2 p_2^* (v_2^* / v^*) / T_2^* - \sigma_1 \sigma_2 K c_{12} / v^* \quad (6.70)$$

A presiones bajas  $\Delta H \approx \Delta E$  con lo que hemos obtenido para el calor de mezcla

$$\Delta H = \bar{r}N [- (3/2) \sigma_1 \theta_2 c_{12} RT + \sigma_1 p_1^* v_1^* / \bar{v}_1 + \sigma_2 p_2^* v_2^* / \bar{v}_2 - p^* v^* / \bar{v}] \quad (6.71)$$

y para la energía Gibbs residual

$$\begin{aligned} \Delta G^R = & 3\bar{r}N (\sigma_1 p_1^* v_1^* \bar{T}_1 \ln [(m_1/m)^{1/2} (v_1^* / v^*)^{1/3}] + \sigma_2 p_2^* v_2^* \bar{T}_2 \\ & \ln [(m_2/m)^{1/2} (v_2^* / v^*)^{1/3}] + \sigma_1 \theta_2 RT c_{12} \ln \kappa) + \\ & 3\bar{r}N (\sigma_1 p_1^* v_1^* \bar{T}_1 \ln [(\bar{v}_1^{1/3} - 1) / (\bar{v}^{1/3} - 1)] + \sigma_2 p_2^* v_2^* \bar{T}_2 \\ & \ln [(\bar{v}_2^{1/3} - 1) / (\bar{v}^{1/3} - 1)] + \sigma_1 \theta_2 RT c_{12} [\ln (\bar{v}^{1/3} - 1) + 1/2]) + \Delta H \end{aligned} \quad (6.72)$$

donde

$$\kappa = (2\pi mK/h^2) (g v^*)^{1/3} T^{1/2} \quad (6.73)$$

$$m = \sigma_1 m_1 + \sigma_2 m_2 \quad (6.74)$$

siendo  $m_i$  la masa de un segmento  $i$ ,  $h$  la constante de Plank y  $g$  se ha tomado como  $(4\pi/3)2^{1/2}$  que corresponde a un índice de coordinación de 12.

El cálculo de los parámetros característicos se realiza según el método de Flory; el cálculo de  $c_i$  y  $r_i$  se hace para los alcanos, suponiendo la aproximación de Prigogine<sup>105</sup> para un r-mero flexible

$$3rc = 2r + 1 \quad (6.75)$$

$$p^*v^*r = crT^* \quad (6.76)$$

donde  $rv^*$  es el volumen característico por mol.  $r$  y  $c$  pueden obtenerse de esta forma a partir de  $p^*$ ,  $V^*$  y  $T^*$ . Para el benceno, llamada y col<sup>200</sup> utilizan el procedimiento descrito con anterioridad; si bien, en principio, no es aplicable los valores obtenidos parecen bastante razonables. Este procedimiento no deja de ser bastante arbitrario, pues los n-alcanos distan bastante de ser completamente flexibles. Los valores de  $p^*$ ,  $v^*$  y  $T^*$  de cada componente vienen dados en la tabla 6.1.

Se ha aplicado el presente modelo a los sistemas B+nCm, utilizando las dos reglas de combinación anteriormente mencionadas para  $v^*$ . Se han ajustado los parámetros  $p_{12}^*$  y  $c_{12}$  de forma que reproduzcan los datos de  $G^E$ , al igual que se procedió con el modelo de Flory. Se ha utilizado también el modelo de máxima verosimilitud para realizar el tratamiento de los resultados, encontrándose que no es posible obtener una única pareja de parámetros, lo que está de acuerdo con observaciones precedentes<sup>83, 176, 201</sup> en modelos de dos parámetros; esto es consecuencia del alto valor del coeficiente de correlación (>0.95) de los parámetros obtenido en los ajustes; aunque en las referencias 83 y 201 a 204 esto era explicable pues los dos parámetros utilizados pueden resumirse en uno único semejante al del modelo de Flory, en el presente caso es menos claro puesto que ambos tienen un significado físico distinto, por lo tanto no es posible reducir el modelo a uno de un solo parámetro.

Como ejemplo de lo anterior se resumen dos parejas de parámetros encontradas para el sistema B+nC15 a 50°C, usando ambas reglas para  $v^*$

|                     | $(v_1^* + v_2^*)/2$ |           | $[(v_1^{*1/3} + v_2^{*1/3})/2]^3$ |           |
|---------------------|---------------------|-----------|-----------------------------------|-----------|
| $p_{12}^*/Jcc^{-1}$ | 541±2               | 525.3±0.2 | 543±2                             | 529.5±0.2 |
| $10^4 c_{12}$       | 25±6                | -31.3±0.8 | 21±7                              | -28 ±1    |

A fin de discernir entre las posibles soluciones se ha procurado que re produzcan lo mejor posible otros resultados experimentales como  $H^E$  y  $V^E$ . Este mismo criterio se ha seguido para elegir una de las reglas de combinación para  $v^*$ , en este sentido ha sido preferible la expresión  $v_{f_2}^* = (v_f^* + v_{f_1}^*)/2$ . En la tabla 6.17 se resumen los resultados obtenidos para los distintos sistemas. Se observa en la fig. 6.20 que  $pf_2$  aumenta a medida que lo hace la longitud del alcano, disminuyendo con la temperatura; en la fig. 6.21 se muestra la variación de  $c_{12}$  con  $n$ . Resulta claro que  $c_{12} < 0$  excepto para nC5 a 25°C lo que contrasta con los resultados de Hamada y col.<sup>240</sup> en disoluciones de polímeros en que se obtienen valores positivos.

Valores negativos de  $c_{12}$  indican que el número de grados de libertad de la mezcla es mayor que el obtenido con la regla de combinación de Flory<sup>240</sup>; las desviaciones obtenidas respecto a dicha regla de combinación en estos sistemas son concordantes con las observadas en la fig. 6.19 para el sistema nC6 + nCl6; la variación poco regular de  $c_{12}$  al estudiar una serie de sustancias es también común a los trabajos de Hamada y col.

Por su definición  $p^*$  es una energía de interacción por unidad de volumen molecular, Patterson y col.<sup>131</sup> han mostrado que es más significativo un parámetro que exprese una energía de interacción por unidad de superficie molecular:  $p^*/s'$ , siendo  $s'$  la relación superficie/volumen. Si fijamos, para comparar los parámetros  $pf_2$  obtenidos las condiciones  $\theta_1 = 0.5$ , vemos que a medida que crece  $n$  lo hace también la fracción en volumen correspondiente a  $\theta = 0.5$ ; como para la disolución

$$s' = \phi_1 s_1' + \phi_2 s_2' \quad (6.77)$$

$s_2'$  disminuye al aumentar  $n$ , y  $s_1' > s_2'$ , con lo que  $s'$  disminuye al aumentar  $n$  y por tanto  $pf_2/s'$  crece no  $n$  aún más rápidamente que  $pf_2$ . Como era de esperar no se obtiene un parámetro que caracterice la interacción benceno-alcano, probablemente debido a la existencia de fenómenos de orden.

En cuanto a la forma de las curvas calculadas con los parámetros de la tabla 6.17 se tiene que el modelo ajusta aceptablemente la zona del máximo de la curva de  $G^E$  en todos los sistemas estudiados, sin embargo, en los extremos del rango de concentraciones conduce a valores inferiores a los experimentales

TABLA 6.17

| Sustancia | T/°C | $p_{12}^{\dagger}/Jcc^{-1}$ | $10^4 c_{12}$ | $H^{E*}$ | $G^{E*}$ | $V^{E**}$ |
|-----------|------|-----------------------------|---------------|----------|----------|-----------|
| 224TMP    | 75   | 511.46±0.09                 | - 5.5±0.3     | 964      | 307      | 1.246     |
|           | 50   | 513.81±0.02                 | - 7.0±0.1     | 1024     | 347      | 1.172     |
|           | 25   | 506.7 ±0.2                  | -14 ±1        | 1116     | 405      | 1.042     |
| 22DMB     | 25   | 485.1 ±0.3                  | -24 ±1        | 1096     | 505      | 0.580     |
| 23DMB     | 25   | 513.4 ±0.5                  | -17 ±2        | 1247     | 442      | 1.618     |
| 3MH       | 25   | 468.0 ±0.7                  | -17 ±3        | 942      | 368      | 0.759     |
| 24DMP     | 25   | 460.1 ±0.6                  | -20 ±2        | 1121     | 497      | 0.711     |
| 223TMB    | 25   | 446.2 ±0.7                  | -32 ±3        | 1133     | 375      | 0.920     |
| nC5       | 25   | 468.7 ±0.5                  | 3 ±2          | 588      | 419      | 0.068     |
| nC6       | 25   | 481.0 ±0.1                  | - 9.5±0.5     | 746      | 382      | 0.377     |
| nC7       | 25   | 487.9 ±0.1                  | -15.0±0.6     | 853      | 350      | 0.588     |
| nC8       | 25   | 496.4 ±0.7                  | -18 ±3        | 968      | 356      | 0.699     |
| nC10      | 25   | 513.3 ±0.3                  | -19 ±1        | 1103     | 352      | 0.718     |
| nC12      | 25   | 527.2 ±0.4                  | -22 ±2        | 1173     | 288      | 0.654     |
| nC14      | 25   | 534.2 ±0.3                  | -29.1±0.9     | 1279     | 188      | 0.631     |
| nC15      | 25   | 538 ±1                      | -30 ±5        | 1311     | 119      | 0.657     |
| nC16      | 25   | 540.7 ±0.5                  | -25 ±2        | 1180     | 75       | 0.540     |
| nC6       | 50   | 466.1 ±0.5                  | -26 ±2        | 931      | 341      | 0.623     |
| nC7       | 50   | 474.6 ±0.4                  | -33 ±1        | 1038     | 299      | 0.780     |
| nC8       | 50   | 486.1 ±0.6                  | -21 ±3        | 1008     | 319      | 0.867     |
| nC10      | 50   | 503.5 ±0.4                  | -29 ±2        | 1153     | 242      | 0.598     |
| nC12      | 50   | 514.4 ±0.2                  | -28.6±0.9     | 1185     | 159      | 0.801     |
| nC14      | 50   | 524.2 ±0.4                  | -22 ±1        | 1125     | 108      | 0.679     |
| nC15      | 50   | 523.3 ±0.2                  | -31.3±0.8     | 1249     | 45       | 0.664     |
| nC16      | 50   | 528.2 ±0.6                  | -30 ±2        | 1275     | 13       | 0.667     |
| nC17      | 50   | 532.2 ±0.9                  | -31 ±3        | 1180     | -123     | 0.600     |

\* En J mol<sup>-1</sup>.\*\* En cc mol<sup>-1</sup>.

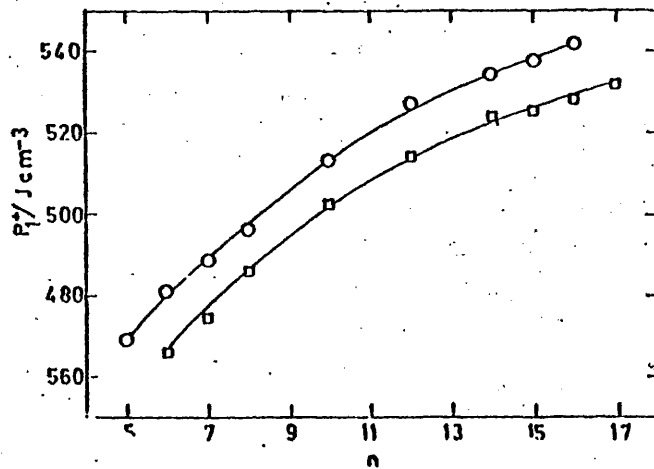


FIG. 6.20.- Parámetro  $p_{12}^*$  para los sistemas benceno+alcano a 25°C (o) y a 50°C (□) en función del número de átomos de carbono.

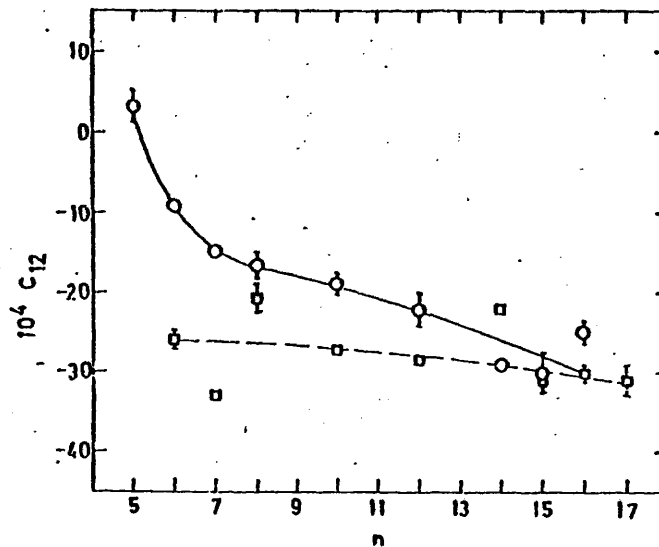


FIG. 6.21.- Parámetro  $c_{12}$  para los sistemas benceno+n-alcano a 25°C (o) y 50°C (□) en función del número de átomos de carbono.

ofreciendo una ajuste global a la curva de  $G^E$  algo peor que el obtenido con el modelo de Flory. En la tabla 6.17 se resumen también los valores equimoleculares de  $H^E$  y  $V^E$ , observándose que los valores de  $H^E$  son bastante superiores a los de las tablas 6.2 y 6.3, así por ejemplo, para nC8 se reproduce el valor experimental a 25°C, y para nC14 se predice un valor algo superior al experimental y doble del obtenido con el modelo de Flory (tabla 6.2). Predice valores de  $H^E$  superiores a 25°C que a 50°C para  $n > 12$  de acuerdo con la experiencia, sin embargo para menores valores de  $n$ , la variación es opuesta, y por lo tanto en desacuerdo con la experiencia.

Si bien hay una gran mejora respecto al modelo de Flory en cuanto a los valores de  $H^E$  predichos, hay un empeoramiento muy apreciable, excepto para nC5 y nC6, en los valores de  $V^E$  calculados, lo que contrasta con los resultados obtenidos para las disoluciones de polímeros<sup>200</sup>; hay que hacer notar que en los sistemas estudiados en la ref. 200 el modelo de Flory conduce a valores de  $V^E$  mayores, en valor absoluto, que los experimentales<sup>127,202</sup>, mejorando la predicción con el modelo de Hamada, sin embargo, en los sistemas B+nCm el modelo de Flory conduce a valores menores de  $V^E$ , y el de Hamada los disminuye aún más. Este problema no parece deberse a haber elegido  $\xi=1$  en la ec. 6.64, puesto que el modelo de Flory también lo usa, y los efectos en  $V^E$  son menores. Es posible que la modificación introducida en el número de grados de libertad externos tenga efectos demasiado pronunciados en los términos de volumen libre de la función de partición.

Aunque este modelo tampoco sea satisfactorio por completo es evidente que permite cuestionar los resultados de la escuela de Patterson con el modelo de Flory, pues la introducción de la no aditividad en  $c$  puede tener consecuencias grandes en la magnitud de las funciones de exceso, y por tanto en el tratamiento cuantitativo de las contribuciones de orden.

### 6.13. Influencia de la distribución no al azar de los segmentos.

Como ya se ha indicado una de las reglas de combinación fundamentales utilizadas por el modelo de Flory es la distribución al azar de los segmentos en la disolución. No hay forma rigurosa de introducir la distribución no al azar, aunque se han propuesto diversas expresiones para dar cuenta de la idea de composición local primeramente introducida por Wilson<sup>208</sup>, y que refleja el hecho de que la composición alrededor de un segmento de la especie *i* no tiene por qué ser la misma que alrededor de otro de la especie *j*. Recientemente Abrams y Prausnitz<sup>209</sup>, basándose en la hipótesis cuasiquímica de Guggenheim<sup>130</sup> propusieron una expresión para la composición local en términos de fracciones locales de área,  $\theta_{ij}$ , que son la fracción de área externa de un segmento *j* en contacto con segmentos de la especie *i*, Renuncio y Prausnitz<sup>126</sup> introdujeron esta expresión en la función de partición de Flory, sin embargo como han manifestado Flory<sup>205</sup>, McDermott<sup>206</sup> y Brandani<sup>207</sup> la anterior expresión no es compatible con un modelo de un único fluido; Brandani<sup>208</sup> ha extendido el desarrollo de Renuncio a un modelo de dos fluidos, sin embargo como han mostrado Rubio y Renuncio<sup>201</sup> esta extensión sólo es aceptable si los parámetros de interacción pierden su significado físico inicial.

Panayiotou y Vera<sup>209</sup> han propuesto otra expresión para las fracciones locales de área que es compatible con el modelo de un único fluido. Está también basado en la hipótesis cuasiquímica<sup>130</sup> y conduce a

$$\theta_{ji} = \theta_j \Gamma_{ji} \quad (6.78)$$

$$\Gamma_{ji} = \frac{2}{1 + [1 - 4\theta_1\theta_2(1 - G_{ji})]^{1/2}} \quad (6.79)$$

$$G_{ji} = \exp(\Delta\epsilon_{ji}/RT) \quad (6.80)$$

siendo  $\epsilon_{ji}$  la energía de interacción de un par *j-i*, y  $\theta_i$  la fracción de área definida por Flory. Vera<sup>209</sup> supone para la parte de volumen libre de la función de partición la expresión

$$Z_{F,v} = [g v^{1/3} (G^{1/3} - 1)]^3 \sum_i N_i c_i r_i (\bar{v}^{1/3} - 1)^{c_i} \quad (6.81)$$

siendo

$$c_i = 3 \left( \sum_{j=2}^i N_j r_j \right) \sum_{k=1}^{i-1} \phi_i^k \phi_j^k c_{ij} \quad (6.82)$$

siendo  $\phi_i$  las fracciones en volumen. Aunque se introduce la no linealidad en los grados de libertad, no se hace en forma idéntica al modelo de Hamada y col sino sólo como una corrección al término de volumen libre.

Suponiendo una interacción de tipo Van der Waals

$$c_{ij} = n_{ij}/v \quad (6.83)$$

los parámetros de reducción vienen dados para una mezcla binaria por

$$p^* = \phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_{21} X_{21} \quad (6.84)$$

con

$$X_{21} = \frac{2q_2 \Delta \eta}{2r_2 v^{*2}} \quad (6.85)$$

y

$$\Delta \eta = n_{11} + n_{22} - 2n_{12} \quad (6.86)$$

además

$$T^* = \frac{p^*}{\frac{\phi_1 p_1^*}{T_1^*} + \frac{\phi_2 p_2^*}{T_2^*} + \frac{R}{v^*} \phi_1 \phi_2 c_{12}} \quad (6.87)$$

Al igual que en el modelo de Flory  $c_i = (p_i^* v^*) / (c_i R)$ .

Panayiotou y Vera<sup>203</sup> afirman que la ecuación de estado que se obtiene es formalmente idéntica a la de Flory, esto es consecuencia de haber omitido las derivadas de las fracciones locales de área respecto de la densidad, cuando sí se consideran se obtiene

$$\frac{p}{T} \tilde{v} = \frac{v^{*1/3}}{\tilde{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{T \tilde{v}} + \phi_1 \frac{2r_2 \theta_{21}^2 \theta_{12}}{2q_2} + \frac{G_{21}}{2 - \Gamma_{21}} \frac{v^*}{RT \tilde{v}^2 T} \frac{X_{12}^2}{p^*} \quad (6.88)$$

A  $\tilde{p} = 0$  puede desprejarse la diferencia entre energía y entalpía, con lo que el calor de mezcla vendría dado por

$$\Delta H = r N v^* \left( \frac{\phi_1 p_1^*}{\tilde{v}_1} + \frac{\phi_2 p_2^*}{\tilde{v}_2} - \frac{p^*}{\tilde{v}} \right) \quad (6.89)$$

sin embargo, hay que hacer notar que debido a la dependencia de  $\theta_{ij}$  con la temperatura, a través de  $RT$  y de  $\tilde{v}$ , cuando se deduce la expresión de la energía directamente a partir de la función de partición, aparece un término adicional en  $\Delta H$ . Esto es común a todas las expresiones en que la composición local dependen de  $T$  (Uniquac, NRTL, Wilson, etc.) y ha sido puesto de manifiesto en la ref. 203; para ser consistentes con la expresión de la energía obtenida a partir del número de contactos de cada clase mantendremos la ecuación 6.89 para la entalpía de mezcla, lo que equivale a no considerar la dependencia de

las fracciones locales con  $T$ , cosa que parece correcta si se tiene en cuenta que el modelo de Flory, y los de él derivados son válidos para casos isotermos.

Considerando válida la ec. 6.89 la expresión obtenida para la energía Gibbs residual, es formalmente idéntica a la del modelo de Flory. Al igual que en la ecuación de estado, Panayiotou y Vera no han tenido en cuenta la dependencia de las fracciones locales de área con la composición al deducir la expresión del potencial químico residual de cada componente.

Puesto que en los extremos de concentración la ecuación de estado se reduce a la de Flory, los parámetros característicos de los componentes puros son los que aparecen en la tabla 6.1. El cálculo de  $zq_1$  se ha realizado a través de la relación  $zq_1 = rs_1$  como sugiere Vera. En la tabla 6.18 se resumen los resultados obtenidos considerando  $c_{12}$  como un parámetro ajustable, y también considerándolo nulo, lo que equivale a utilizar la regla de combinación de Flory para los grados de libertad externos.

TABLA 6.18

| Sistema | T/°C | $\chi_{12}/J \text{ cc}^{-1}$ | $\chi_{12}/J \text{ cc}^{-1}$ | $10^2 c_{12}$ |
|---------|------|-------------------------------|-------------------------------|---------------|
| nC5     | 25   | 27.9 ± 0.3                    | 27.8 ± 0.3                    | 0.9 ± 0.1     |
| nC6     | 25   | 26.33 ± 0.04                  | 26.34 ± 0.04                  | 1.00 ± 0.01   |
| nC7     | 25   | 25.61 ± 0.05                  | 25.62 ± 0.05                  | 0.94 ± 0.01   |
| nC8     | 25   | 26.9 ± 0.3                    | 27.2 ± 0.3                    | 0.9 ± 0.1     |
| nC10    | 25   | 29.0 ± 0.3                    | 29.1 ± 0.3                    | 0.63 ± 0.09   |
| nC12    | 25   | 28.0 ± 0.2                    | 28.1 ± 0.3                    | 0.79 ± 0.09   |
| nC14    | 25   | 25.4 ± 0.1                    | 25.5 ± 0.2                    | 0.91 ± 0.03   |
| nC15    | 25   | 23.5 ± 0.1                    | 23.5 ± 0.1                    | 0.98 ± 0.03   |
| nC16    | 25   | 22.5 ± 0.1                    | 22.7 ± 0.2                    | 0.97 ± 0.03   |
| nC6     | 50   | 24.28 ± 0.05                  | 24.30 ± 0.05                  | 0.99 ± 0.02   |
| nC7     | 50   | 23.44 ± 0.06                  | 23.37 ± 0.07                  | 0.99 ± 0.02   |
| nC8     | 50   | 25.8 ± 0.3                    | 26.0 ± 0.2                    | 1.22 ± 0.07   |
| nC10    | 50   | 24.4 ± 0.1                    | 24.4 ± 0.1                    | 1.02 ± 0.03   |
| nC12    | 50   | 22.9 ± 0.1                    | 22.9 ± 0.1                    | 0.96 ± 0.03   |
| nC14    | 50   | 23.07 ± 0.09                  | 23.13 ± 0.09                  | 1.13 ± 0.02   |
| nC15    | 50   | 21.5 ± 0.1                    | 21.6 ± 0.1                    | 0.96 ± 0.04   |
| nC16    | 50   | 21.6 ± 0.1                    | 21.6 ± 0.1                    | 0.97 ± 0.04   |
| nC17    | 50   | 17.9 ± 0.2                    | 17.7 ± 0.2                    | 0.85 ± 0.04   |

Se puede observar que en los sistemas de *n*-alcanos la introducción de  $c_{12}$  no cambia el parámetro  $X_{12}$  dentro del error estimado del mismo, por otro lado al comparar los valores de  $X_{12}$  de la tabla 6.18 con los de las tablas 6.2 y 6.3 se ve que coinciden dentro del error, excepto para nC6 y nC7, si bien tienen valores muy próximos. Al observar la variación de  $X_{12}$  con *n* se ve que es como la obtenida con el modelo de Flory, sorprende más el hecho de que  $c_{12}$  presente, a 25°C, un mínimo centrado entre nC8 y nC10 (fig. 6.22), y por tanto muy próximo al que se obtiene en  $X_{12}$ ; a 50°C parece haber una tendencia a disminuir  $c_{12}$  según aumenta *n*, si bien los valores de nC8 y nC14 se desvían mucho de esa tendencia. La dependencia obtenida a 25°C es más significativa si se tiene en cuenta que, al contrario de lo que ocurría en el modelo de Hamada, los dos parámetros tienen coeficientes de correlación muy bajos, de forma que no se han encontrado otras parejas de parámetros que sean solución alternativa de las de la tabla 6.18.

En la tabla 6.19 se resumen los valores equimolares de algunas magnitudes de exceso, para el caso en que se utiliza sólo  $X_{12}$  y con  $X_{12}$  y  $c_{12}$ .

TABLA 6.19

| Sistema | T/°C | $X_{12}$ |          |           | $X_{12}$ y $c_{12}$ |          |           |
|---------|------|----------|----------|-----------|---------------------|----------|-----------|
|         |      | $H^{E*}$ | $G^{E*}$ | $V^{E**}$ | $H^{E*}$            | $G^{E*}$ | $V^{E**}$ |
| nC5     | 25   | 586      | 420      | 0.0815    | 612                 | 418      | 0.1792    |
| nC6     | 25   | 587      | 383      | 0.3019    | 621                 | 383      | 0.4172    |
| nC7     | 25   | 594      | 352      | 0.5064    | 627                 | 352      | 0.6175    |
| nC8     | 25   | 644      | 355      | 0.6745    | 685                 | 359      | 0.7943    |
| nC10    | 25   | 725      | 352      | 0.8660    | 752                 | 355      | 0.9465    |
| nC12    | 25   | 717      | 290      | 0.8900    | 753                 | 293      | 0.9917    |
| nC14    | 25   | 661      | 193      | 0.8788    | 702                 | 196      | 0.9953    |
| nC15    | 25   | 658      | 129      | 0.9883    | 697                 | 129      | 1.1108    |
| nC16    | 25   | 590      | 85       | 0.8844    | 632                 | 88       | 0.9689    |
| nC6     | 50   | 543      | 343      | 0.2268    | 581                 | 343      | 0.3692    |
| nC7     | 50   | 519      | 303      | 0.3534    | 557                 | 302      | 0.4951    |
| nC8     | 50   | 621      | 318      | 0.7329    | 677                 | 323      | 0.9189    |
| nC10    | 50   | 606      | 246      | 0.8726    | 650                 | 247      | 1.0238    |

\* En  $J \text{ mol}^{-1}$ .

\*\* En  $\text{cc mol}^{-1}$ .

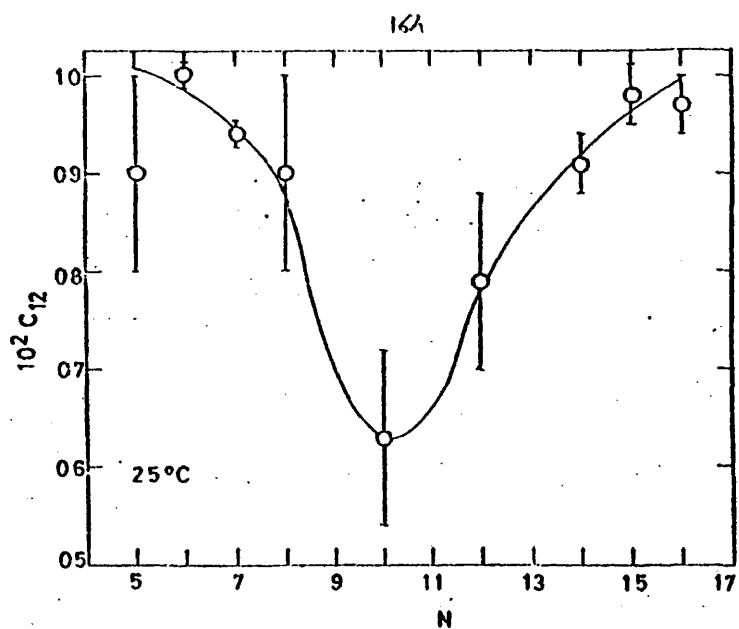


FIG. 6.22.- Parámetro  $c_{12}$  para los diferentes sistemas benceno+n-alcano a 25°C.

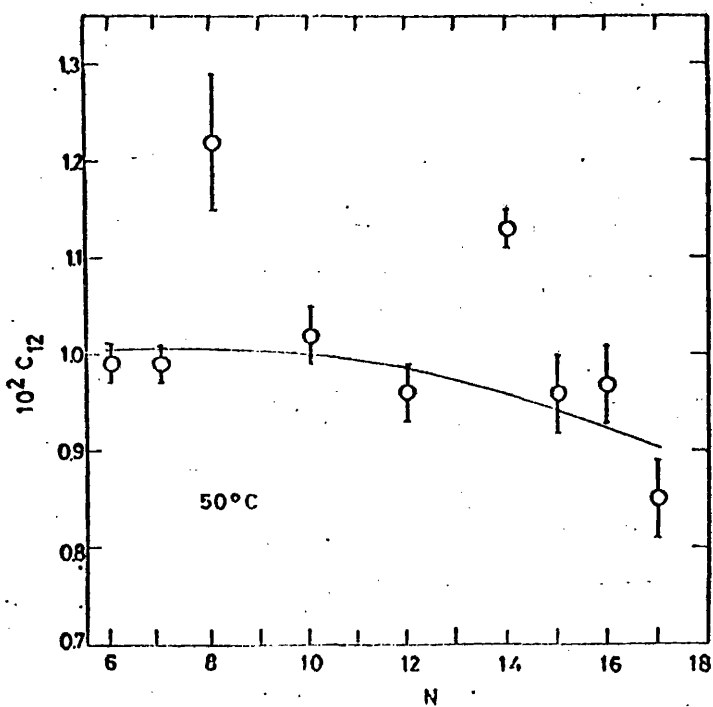


FIG. 6.23.- Parámetro  $c_{12}$  para los diferentes sistemas benceno+n-alcano a 50°C.

TABLA 6.19 (Cont.)

| Sistema | T/°C | X <sub>12</sub> |                 |                  | X <sub>12</sub> y c <sub>12</sub> |                 |                  |
|---------|------|-----------------|-----------------|------------------|-----------------------------------|-----------------|------------------|
|         |      | H <sup>E*</sup> | G <sup>E*</sup> | V <sup>E**</sup> | H <sup>E*</sup>                   | G <sup>E*</sup> | V <sup>E**</sup> |
| nC12    | 50   | 581             | 163             | 0.8839           | 623                               | 163             | 1.0258           |
| nC14    | 50   | 594             | 112             | 0.9199           | 646                               | 113             | 1.0904           |
| nC15    | 50   | 533             | 54              | 0.8181           | 577                               | 55              | 0.9619           |
| nC16    | 50   | 563             | 26              | 0.9158           | 605                               | 25              | 1.0605           |
| nC17    | 50   | 460             | -80             | 0.8319           | 493                               | -84             | 0.9554           |

\* En J mol<sup>-1</sup>.\*\* En cc mol<sup>-1</sup>.

Se observa que cuando se utiliza sólo X<sub>12</sub> los valores de H<sup>E</sup> predichos a 25°C son prácticamente iguales a los predichos por el modelo de Flory, si bien algo superiores, igual ocurre con los valores de V<sup>E</sup>; también aquí se predicen valores de H<sup>E</sup> crecientes con n hasta nC12 para disminuir después, en desacuerdo con los datos experimentales; a 50°C existe también una variación irregular de H<sup>E</sup> y V<sup>E</sup> con n. Cuando se introduce el parámetro c<sub>12</sub> se produce un aumento en H<sup>E</sup> y V<sup>E</sup>, lo que estaría más próximo a los valores experimentales; esta mejora es más importante en V<sup>E</sup> lo que nos hace pensar que es correcto el sentido de la modificación realizada en el término de volumen libre en la función de partición, permaneciendo diferencias en H<sup>E</sup> debidas a que el modelo no considera contribuciones de orden en los líquidos puros.

En la tabla 6.20 se resumen los valores de O<sub>21</sub>/O<sub>2</sub>, que puede ser considerado como un índice de no-azar, para distintos sistemas a 25°C cuando se usa c<sub>12</sub>; puede observarse que este índice es muy próximo a la unidad, es de-

TABLA 6.20

Índice de no-azar en sistemas B+nCm

| X <sub>1</sub> | nC5(25) | nC10(25) | nC16(25) | nC10(50) |
|----------------|---------|----------|----------|----------|
| 0.1            | 0.9993  | 0.9995   | 0.9997   | 0.9996   |
| 0.3            | 0.9983  | 0.9984   | 0.9990   | 0.9989   |
| 0.5            | 0.9977  | 0.9975   | 0.9982   | 0.9983   |
| 0.7            | 0.9978  | 0.9971   | 0.9977   | 0.9979   |
| 0.9            | 0.9989  | 0.9982   | 0.9982   | 0.9986   |

cir, la distribución de segmentos es prácticamente al azar, por otra parte no parece haber una correlación entre el índice de no azar y la longitud de cadena, lo que no es razonable, pues como ha puesto de manifiesto Rowlinson<sup>210</sup> la diferencia de tamaño es una fuente de distribución no al azar. Si se comparan los valores de  $\theta_{21}/\theta_2$  para el sistema B+nC10 a 25 y 50 °C, se observa que a medida que aumenta la temperatura la mezcla se hace más al azar, lo que está de acuerdo con la idea intuitiva de composición local.

A la vista de los resultados de la tabla 6.20 se puede deducir claramente que la mejora observada en el modelo de Vera respecto del de Flory en cuanto a los valores predichos de  $H^E$  y  $V^E$ , es debida fundamentalmente a la corrección introducida en el término de volumen libre, y no a la distribución no al azar de los segmentos.

No se han realizado los ajustes en los sistemas B+brCm puesto que cuando se utiliza sólo  $X_{12}$  no hay cambios respecto al modelo de Flory, y no es posible obtener el valor de  $c_{12}$  de todos los sistemas a partir del de B+224TNP.

## APENDICE

A nivel práctico a menudo es necesario realizar interpolaciones y extrapolaciones de los datos termodinámicos de mezcla, así como su estimación en aquellos casos en que la obtención de los mismos es difícil o costosa; para ellos se han propuesto numerosas ecuaciones que relacionan los coeficientes de actividad con la composición y la temperatura, y que son compatibles con la ecuación de Gibbs-Duhem.

Estos modelos consideran dos fuentes principales de no idealidad en la disolución, por un lado la diferencia de tamaño, y por otra la diferencia de interacción entre los componentes, no teniendo en cuenta otros efectos como los de volumen libre, de gran importancia en numerosos casos.

Es posible diferenciar dos grandes grupos de expresiones para  $G^E$ , el primero utiliza, entre otras, la hipótesis de que las moléculas se encuentran distribuidas al azar, pudiendo derivarse de una expresión general propuesta por Wohl en la mayoría de los casos; el segundo grupo no realiza dicha hipótesis, y la distribución no al azar está basada en el concepto de composición local propuesto por Wilson.

### A.1.- Ecuación de Wohl.

Wohl propuso una expresión de la forma

$$\frac{G^E}{RT \sum q_i x_i} = \sum_{i,j} z_i z_j a_{ij} + \sum_{i,j,k} z_i z_j z_k a_{ijk} + \dots \quad (A.1)$$

donde  $q_i$  es el volumen efectivo del componente  $i$ ,  $x_i$  su fracción molar,  $z_i$  la fracción de volumen efectiva definida por

$$z_i = \frac{x_i q_i}{\sum x_j q_j} \quad (A.2)$$

y las constantes  $a$  son parámetros ajustables relacionados con la energía de las interacciones entre componentes de la disolución.

Generalmente la ec. A.1 se utiliza truncaada en los términos de tercer grado. A partir de la ec. A.1 es posible obtener una serie de ecuaciones fre-

cuentemente utilizadas en el tratamiento de resultados de equilibrio líquido-vapor. A continuación se resumen las expresiones para  $z$ ,  $G^E$  y  $\ln \gamma_1$  de algunos de los modelos utilizando 3 parámetros.

a.- Scatchard

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{V_2}{V_1} \quad (\text{A.3})$$

$$z = \frac{1}{1 + (V_2/V_1)x_1x_2} \quad (\text{A.4})$$

$$\frac{G^E}{2.303RT} = [x_1 + x_2(V_2/V_1)]z(1-z) [Bz(V_1/V_2) + A(1-z) - Dz(1-z)] \quad (\text{A.5})$$

$$\ln \gamma_1 = (1-z)^2 [A + 2z[B(V_1/V_2) - A - D] + 3z^2D] \quad (\text{A.6})$$

b.- van Laar

$$\frac{q_2}{q_1} = \frac{B}{A} \quad (\text{A.7})$$

$$z = \frac{1}{1 + (B/A)x_1x_2} \quad (\text{A.8})$$

$$\frac{G^E}{2.303RT} = [x_1 + x_2(B/A)]z(1-z) [A - Dz(1-z)] \quad (\text{A.9})$$

$$\ln \gamma_1 = (1-z)^2 [A + z(3z-2)D] \quad (\text{A.10})$$

c.- Margules

$$\frac{q_2}{q_1} = 1 \quad (\text{A.11})$$

$$z = x_1 \quad (\text{A.12})$$

$$\frac{G^E}{2.303RT} = x_1x_2 [Bx_1 + Ax_2 - Dx_1x_2] \quad (\text{A.13})$$

$$\ln \gamma_1 = (1-x_1)^2 [A + 2x_1(B-A-D) + 3x_1^2D] \quad (\text{A.14})$$

siendo

$$A = q_1(2a_{12} + 3a_{122} + 4a_{1222})$$

$$B = q_2(2a_{12} + 3a_{112} + 4a_{1112})$$

$$D = q_1(4a_{1112} + 4a_{1222} - 6a_{1122})$$

y utilizándose como parámetros ajustables en lugar de los  $a_i$ .

### A.2.- Ecuaciones que incluyen la contribución no al azar.

A continuación se resumen las expresiones para  $G^E$  y  $\ln \gamma_1$  para los modelos de Wilson, UNIQUAC.

#### d.-Wilson

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln(x_1 + \Lambda_{12}x_2) - x_2 \ln(\Lambda_{21}x_1 + x_2) \quad (\text{A.15})$$

siendo

$$\Lambda_{ij} = \frac{V_j}{V_i} \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (\text{A.16})$$

donde  $V_i$  es el volumen molar del componente  $i$ , y  $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$  está relacionado con la diferencia de interacción entre los pares  $ji$  y  $jj$ . Puesto que en general no se obtiene un parámetro  $\lambda_{ij} - \lambda_{ii}$  común a diferentes isoterms, es usual definir unos parámetros

$$\tau_{ij} = \exp\left(-\frac{\lambda_{ij} - \lambda_{ii}}{RT}\right) \quad (\text{A.17})$$

El coeficiente de actividad del componente 1 viene dado por

$$\ln \gamma_1 = -\ln(1 - x_2 \Lambda_{21}) + x_2 \left( \frac{x_2 \Lambda_{12}}{1 - x_2 \Lambda_{12}} + \frac{x_1 \Lambda_{21}}{1 - x_2 \Lambda_{21}} \right) \quad (\text{A.18})$$

con

$$\Lambda_{ji} = 1 - \frac{V_j}{V_i} \tau_{ji} \quad (\text{A.19})$$

#### f.-UNIQUAC

$$G^E = G_C^E + G_R^E \quad (\text{A.20})$$

$$\frac{G_C^E}{RT} = x_1 \ln(\phi_1/x_1) + x_2 \ln(\phi_2/x_2) + (z/2) [q_1 x_1 \ln(\theta_1/\phi_1) + q_2 x_2 \ln(\theta_2/\phi_2)] \quad (\text{A.21})$$

$$\frac{G_R^E}{RT} = -q_1 x_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{12}) - q_2 x_2 \ln(\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}) \quad (\text{A.22})$$

donde  $q_i$  son parámetros dependientes del área externa de la molécula  $i$ , calculables según el método de contribuciones de grupo de Bondi,  $\theta_i$  son las fracciones de área definidas como

$$\theta_i = \frac{N_i q_i}{\sum N_j q_j} \quad (\text{A.23})$$

y  $\phi_i$  son las fracciones de segmento definidas como

$$\phi_i = \frac{N_i r_i}{\sum N_j r_j} \quad (\text{A.24})$$

estando relacionada  $r_i$  con el volumen de la molécula  $i$ , calculado también por el método de contribuciones de grupo de Bondi.  $z$  es el índice de coordinación de la red, que se toma como 10.  $\tau_{ij}$  viene definido por

$$\tau_{ij} = \exp \left( - \frac{u_{ij} - u_{jj}}{RT} \right) \quad (\text{A.25})$$

donde  $u_{ij} - u_{jj}$  está relacionado con las diferencias de interacción entre pares  $ij$  y  $jj$ .

El coeficiente de actividad viene dado por

$$\ln \gamma_1 = \ln(\phi_1/x_1) + (z/2)q_1 \ln(\theta_1/\phi_1) + \phi_2 [1_1 - (r_1/r_2)1_2] - q_1 \ln(\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}) + \theta_2 q_1 \left( \frac{\tau_{21}}{\theta_1 + \theta_2 \tau_{21}} - \frac{\tau_{12}}{\theta_2 + \theta_1 \tau_{12}} \right) \quad (\text{A.26})$$

donde  $1_1 = (z/2) [(r_1 - q_1) - (r_1 - 1)] \quad (\text{A.27})$

Puesto que con distintas isothermas se obtienen diferentes valores para  $u_{ij} - u_{jj}$ , consideraremos los  $\tau_{ij}$  como parámetros ajustables.

TABLA 5.22  
Resultados del ajuste de los datos de los sistemas  
a 25°C a diferentes ecuaciones de interés práctico.

| Modelo           |                  | nC10           | nC12           | nC14           | nC15           | nC16           |
|------------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| VAN LAAR-2       | A                | 0.1484±0.0024  | 0.1130±0.0019  | 0.0852±0.0041  | 0.0510±0.0012  | 0.0106±0.0026  |
|                  | B                | 0.5206±0.1000  | 0.5571±0.0128  | 0.4558±0.0328  | 1.0780±0.1120  | 0.0496±0.0130  |
|                  | $\sigma(P)$      | 38             | 31             | 63             | 39             | 33             |
|                  | $10^5 \sigma(X)$ | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              |
| VAN LAAR-3       | A                | 0.1590±0.0016  | 0.1192±0.0018  | 0.0576±0.0045  | 0.0414±0.0040  | 0.0209±0.0049  |
|                  | B                | 0.7782±0.0711  | 0.7144±0.0754  | 0.2086±0.0206  | 0.2472±0.0474  | 0.1059±0.0286  |
|                  | D                | 0.1231±0.0228  | 0.0617±0.0216  | -0.1577±0.0190 | -0.0654±0.0204 | -0.1220±0.0202 |
|                  | $\sigma(P)$      | 19             | 21             | 30             | 30             | 28             |
| $10^5 \sigma(X)$ | 6                | 7              | 9              | 10             | 9              |                |
| MARGULES-2       | A                | 0.0694±0.0233  | 0.0043±0.0310  | 0.0532±0.0078  | -0.0543±0.0283 | -0.1155±0.0230 |
|                  | B                | 0.3737±0.0101  | 0.3381±0.0153  | 0.3104±0.0036  | 0.1922±0.0115  | 0.1665±0.0073  |
|                  | $\sigma(P)$      | 141            | 170            | 42             | 125            | 78             |
|                  | $10^5 \sigma(X)$ | 4              | 5              | 1              | 4              | 2              |
| MARGULES-3       | A                | 0.2357±0.0160  | 0.2706±0.0299  | 0.0912±0.0146  | 0.1258±0.0191  | 0.0470±0.0237  |
|                  | B                | 0.4658±0.0086  | 0.4635±0.0135  | 0.3291±0.0071  | 0.2711±0.0087  | 0.2221±0.0076  |
|                  | C                | 0.4233±0.0360  | 0.6065±0.0614  | 0.2930±0.0318  | 0.4113±0.0396  | 0.2867±0.0373  |
|                  | $\sigma(P)$      | 50             | 62             | 33             | 42             | 34             |
| $10^5 \sigma(X)$ | 1                | 2              | 1              | 1              | 1              |                |
| SCATCHARD-2      | A                | 0.1202±0.0077  | 0.0821±0.0087  | 0.0570±0.0023  | 0.0172±0.0051  | 0.0063±0.0026  |
|                  | B                | 0.4148±0.0135  | 0.4126±0.0197  | 0.3147±0.0059  | 0.2344±0.0130  | 0.2025±0.0066  |
|                  | $\sigma(P)$      | 86             | 93             | 25             | 54             | 27             |
|                  | $10^5 \sigma(X)$ | 3              | 3              | 1              | 2              | 1              |
| SCATCHARD-3      | A                | 0.1725±0.0027  | 0.1306±0.0030  | 0.0565±0.0044  | 0.0416±0.0056  | 0.0119±0.0052  |
|                  | B                | 0.5708±0.0072  | 0.5785±0.0098  | 0.3134±0.0220  | 0.3520±0.0249  | 0.2263±0.0211  |
|                  | C                | 0.1246±0.0099  | 0.1094±0.0113  | -0.1018±0.0202 | 0.0146±0.0224  | -0.0765±0.0193 |
|                  | $\sigma(P)$      | 16             | 18             | 25             | 32             | 25             |
| $10^5 \sigma(X)$ | 5                | 6              | 8              | 10             | 8              |                |
| WILSON           | A <sub>21</sub>  | -0.6615±0.0208 | -0.8876±0.0236 | -0.9929±0.0423 | -1.1996±0.0343 | -1.2364±0.0286 |
|                  | A <sub>12</sub>  | 0.8487±0.0066  | 0.8827±0.0065  | 0.8612±0.0116  | 0.8628±0.0086  | 0.8532±0.0071  |
|                  | $\sigma(P)$      | 38             | 40             | 52             | 35             | 31             |
|                  | $10^5 \sigma(X)$ | 1              | 1              | 1              | 1              | 1              |
| UNIQUAC          | $\tau_{21}$      | 0.9799±0.0265  | 0.9444±0.0289  | 0.7983±0.0179  | 0.7960±0.0202  | 0.7474±0.0142  |
|                  | $\tau_{12}$      | 0.8062±0.0243  | 0.8365±0.0275  | 0.9932±0.0196  | 1.0143±0.0224  | 1.0704±0.0166  |
|                  | $\sigma(P)$      | 49             | 55             | 36             | 38             | 27             |
|                  | $10^5 \sigma(X)$ | 2              | 2              | 1              | 1              | 1              |

$\sigma(P)$  en Pa.

TABLA 5.23

Resultados del ajuste de los datos de los sistemas a 50°C a diferentes ecuaciones de interés práctico.

|             |                  | nC10           | nC12           | nC14           | nC15           | nC16           |
|-------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| VAN LAAR-2  | A                | 0.1022±0.0025  | 0.0653±0.0014  | 0.0455±0.0023  | 0.0180±0.0010  | 0.0207±0.0010  |
|             | B                | 0.2839±0.0068  | 0.2866±0.0080  | 0.3247±0.0316  | 4.2683±0.0000  | 1.4029±0.8090  |
|             | $\sigma(P)$      | 86             | 61             | 102            | 161            | 140            |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 8              | 6              | 9              | 15             | 13             |
|             |                  |                |                |                |                |                |
| VAN LAAR-3  | A                | 0.1149±0.0012  | 0.0562±0.0010  | 0.0265±0.0013  | 0.0055±0.0017  | -0.0039±0.0025 |
|             | B                | 0.4279±0.0316  | 0.2219±0.0054  | 0.1054±0.0067  | 0.0311±0.0106  | -0.0226±0.0136 |
|             | D                | 0.0998±0.0128  | -0.0493±0.0045 | -0.1123±0.0058 | -0.1079±0.0071 | -0.1169±0.0097 |
|             | $\sigma(P)$      | 26             | 20             | 21             | 29             | 42             |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 2              | 2              | 2              | 3              | 4              |
| MARGULES-2  | A                | 0.0690±0.0128  | -0.0163±0.0138 | -0.0375±0.0119 | -0.0732±0.0176 | -0.1031±0.0178 |
|             | B                | 0.2265±0.0057  | 0.1925±0.0063  | 0.1610±0.0052  | 0.1155±0.0062  | 0.0857±0.0058  |
|             | $\sigma(P)$      | 202            | 176            | 155            | 182            | 162            |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 2              | 1              | 1              | 2              | 1              |
|             |                  |                |                |                |                |                |
| MARGULES-3  | A                | 0.1612±0.0093  | 0.0925±0.0071  | 0.0479±0.0048  | 0.0466±0.0114  | 0.0276±0.0156  |
|             | B                | 0.2764±0.0049  | 0.2407±0.0032  | 0.2010±0.0021  | 0.1599±0.0041  | 0.1303±0.0052  |
|             | D                | 0.2338±0.0210  | 0.2356±0.0139  | 0.2029±0.0097  | 0.2669±0.0203  | 0.2324±0.0246  |
|             | $\sigma(P)$      | 70             | 38             | 30             | 56             | 62             |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 6              | 3              | 3              | 5              | 6              |
| SCATCHARD-2 | A                | 0.0780±0.0066  | 0.0328±0.0031  | 0.0271±0.0011  | -0.0051±0.0011 | 0.0002±0.0021  |
|             | B                | 0.2095±0.0113  | 0.2011±0.0071  | 0.2116±0.0028  | 0.1711±0.0024  | 0.1927±0.0052  |
|             | $\sigma(P)$      | 186            | 91             | 32             | 30             | 59             |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 16             | 8              | 3              | 3              | 5              |
|             |                  |                |                |                |                |                |
| SCATCHARD-3 | A                | 0.1240±0.0010  | 0.0522±0.0013  | 0.0231±0.0018  | -0.0006±0.0019 | -0.0122±0.0027 |
|             | B                | 0.3407±0.0026  | 0.2520±0.0034  | 0.1899±0.0084  | 0.1890±0.0072  | 0.1395±0.0105  |
|             | D                | 0.0936±0.0036  | -0.0254±0.0045 | -0.0710±0.0080 | -0.0314±0.0070 | -0.0519±0.0010 |
|             | $\sigma(P)$      | 15             | 18             | 26             | 24             | 34             |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 1              | 2              | 2              | 2              | 3              |
| WILSON      | A <sub>21</sub>  | -0.6277±0.0282 | -0.9327±0.0098 | -1.0971±0.0197 | -1.3088±0.0102 | -1.3344±0.0147 |
|             | A <sub>12</sub>  | 0.7198±0.0115  | 0.7886±0.0033  | 0.8140±0.0057  | 0.8336±0.0026  | 0.8238±0.0039  |
|             | $\sigma(P)$      | 92             | 31             | 54             | 27             | 37             |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 8              | 3              | 5              | 2              | 3              |
|             |                  |                |                |                |                |                |
| UNIQUAC     | $\tau_{21}$      | 0.7930±0.0214  | 0.8279±0.0052  | 0.7688±0.0102  | 0.7938±0.0057  | 0.7406±0.0074  |
|             | $\tau_{12}$      | 1.0579±0.0241  | 1.0132±0.0057  | 1.0688±0.0120  | 1.0482±0.0064  | 1.1080±0.0090  |
|             | $\sigma(P)$      | 100            | 22             | 46             | 25             | 33             |
|             | $10^5 \sigma(X)$ | 8              | 2              | 4              | 2              | 3              |
|             |                  |                |                |                |                |                |

$\sigma(P)$  en Pa.

## RESUMEN Y CONCLUSIONES

- 1.- Se ha puesto a punto una técnica experimental para medida de presiones de vapor de líquidos puros y mezclas líquidas por el método estático. El aparato se comprobó midiendo benceno, sustancia recomendada por la I.U.P.A.C., así como otros hidrocarburos, a diversas temperaturas.
- 2.- Se ha medido la presión de vapor de los siguientes sistemas formados por benceno+n-alcano a 25 y 50°C:
  - Benceno + n-hexadecano.
  - Benceno + n-pentadecano.
  - Benceno + n-tetradecano.
  - Benceno + n-dodecano.
  - Benceno + n-decano.
- 3.- Se ha estudiado la consistencia termodinámica de los resultados suponiendo que  $G^E$  se expresa mediante un aproximante de Padé, y utilizando el método de máxima verosimilitud.
- 4.- Se han obtenido los parámetros de diversas ecuaciones semiempíricas para  $G^E$ : Margules, Van Laar, Scatchard, Wilson y UNIQUAC.
- 5.- Se ha aplicado el modelo de Flory a las disoluciones Benceno+Alcano, encontrándose que, con el parámetro que reproduce  $G^E$ , se obtienen estimaciones muy aceptables para  $V^E$ , pero valores de  $H^E$  muy inferiores a los experimentales.
- 6.- Se ha obtenido el parámetro  $Q_{12}$  de Flory, utilizando los valores de  $X_{12}$  procedentes de datos de  $H^E$  y de  $V^E$ , pudiéndose reproducir dos magnitudes de exceso con cada pareja ( $X_{12}, Q_{12}$ ), pero no la tercera.
- 7.- Se han estudiado disoluciones de benceno+alcano ramificado, poniéndose de manifiesto la existencia de efectos de impedimento estérico. Se ha estimado el parámetro  $X_{12}$  de interacción benceno-alcano a partir de datos para el sistema benceno+2,2,4-TMP a 75°C.

- 8.- Se han estimado las contribuciones de orden del benceno, de los n-alcanos y de la disolución a  $G^E$ ,  $H^E$  y  $V^E$ .
- 9.- Se ha estudiado la compensación entrópico-entálpica de las contribuciones de orden, poniendose de manifiesto un comportamiento para la disolución diferente del observado por Patterson y col. para disoluciones de ciclohexano, 22DMB y n-hexano +n-alcanos.
- 10.- Se han calculado las contribuciones de orden debidas a los n-alcanos utilizando datos de ciclohexano+n-alcanos.
- 11.- Se han aplicado a las contribuciones de orden los modelos de Patterson-Barbe y Bendler, no siendo satisfactorio ninguno de ellos.
- 12.- A la luz del modelo de Flory, pueden resumirse las contribuciones existentes en las disoluciones benceno+alcano en:
- Combinatorial.
  - De volumen libre.
  - De interacción.
  - De orden en el benceno.
  - De orden en los n-alcanos.
  - De orden benceno+n-alcano.
  - De impedimento estérico en las disoluciones benceno+alcano ramificado.
- 13.- Se han aplicado las modificaciones en  $v^*$  y  $c$  sugeridas por Hamada y col. para disoluciones de polímeros, llegandose a que de las dos reglas de combinación propuestas para  $v^*$ ; la de Flory es la mejor, mientras que los valores de  $c$  obtenidos son superiores a los dados por la regla de Flory. Los ajustes reproducen los valores del máximo de  $G^E$  y  $H^E$ , pero hay un claro empeoramiento en la capacidad de predicción de  $V^E$  respecto al modelo de Flory.
- 14.- Se ha introducido la distribución no al azar en la disolución en la forma sugerida por Panayiotou y Vera, encontrandose que las notables mejoras respecto al modelo de Flory se deben más a la modificación hecha en el término de volumen libre, que a la introducción de no azar.

15.- Los dos puntos anteriores permiten concluir que las conclusiones obtenidas por Patterson y col. acerca del orden en la disolución pueden ser cualitativamente cambiadas por la elección de mejores reglas de combinación que las habitualmente utilizadas.

## BIBLIOGRAFIA

- 1.- J.A. Barker *Austral. J. Chem.* 1953, 6, 207.
- 2.- E.E. Tucker, S.D. Christian *J. Amer. Chem. Soc.* 1976, 94, 6109.
- 3.- E.E. Tucker, S.D. Christian *J. Chem. Thermodynamics* 1979, 11, 1137
- 4.- H.T. Peterson, D.E. Martire *Molec. Cryst. & Liq. Cryst.* 1974, 25, 89
- 5.- M. Barbe, D. Patterson *J. Phys. Chem.* 1978, 82, 40.
- 6.- M. Diaz-Peña, C.P. Sotomayor *Anales de Química* 1971, 67, 233.
- 7.- J.L. Gustin, H. Renon *Bull. Soc. Chim. France* 1974, n°12, 2719.
- 8.- P.J. Maher, B.D. Smith *J. Chem. Eng. Data* 1979, 24, 16.
- 9.- A.H.N. Housa *J. Chem. Thermodynamics* 1981, 13, 201.
- 10.- L.M. Besley, G.A. Bottomley *J. Chem. Thermodynamics* 1974, 6, 577.
- 11.- P. Nasir, S.C.H. Hwang, R. Kobayashi *J. Chem. Eng. Data* 1980, 25, 298
- 12.- M.L. McGlashan, A.G. Williamson *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1961, 57, 588.
- 13.- T.N. Bell, E.L. Cussler, K.R. Harris, C.N. Pepela, P.J. Dunlop *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 4693.
- 14.- K.N. Marsh *J. C. S. Trans. Faraday Soc.* 1968, 64, 883.
- 15.- R.E. Gibbs, H.C. Van Ness *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1972, 11, 410.
- 16.- M. Ronc, G.R. Ratcliff *Can. J. Chem. Eng.* 1976, 54, 326.
- 17.- K. Aih *Fluid Phase Equilibria* 1978, 2, 119.
- 18.- R.W. Hermsen, J.M. Prausnitz *Chem. Eng. Sci.* 1963, 18, 485.
- 19.- R. Battino, M. Banzhof, M. Bogan, E. Wilhelm *Analytical Chem.* 1971, 43, 806.
- 20.- D. Ambrose *Pure & Appl. Chem.* 1977, 49, 1437.
- 21.- Kohlraush "Praktische Physik" Ed. B.G. Teuber. Leipzig. 1935.
- 22.- W.G. Brombacher, D.P. Johnson, J.L. Cross "Mercury Barometers and Manometers". Natl. Bur. Stand. Monograph 8. 20/5/1960.
- 23.- J.A. Beattie et al. *Proc. Amer. Acad. Arts* 1938, 77, 327.
- 24.- A. Maczynski "Verified Vapor-Liquid Equilibrium Data". Polish Acad. Sci. Warszawa. 1976.
- 25.- International Critical Tables Vol. II. 1927.

- 26.- D. Rossini et al. "Selected Values of Physical and Thermodynamic Properties of Hydrocarbons and Related Compounds". American Petroleum Institut. Research Project 44. 1954.
- 27.- R.R. Dreisbach "Physical Properties of Chemical Compounds". Vol. II. - American Chemical Society. Washington. 1959.
- 28.- D. Ambrose, J.F. Counsell, A.J. Davenport *J. Chem. Thermodynamics* 1970, 2, 283.
- 29.- D. Ambrose "Vapor Pressure Equations". N.P.L. Report Chem. 19, National Physical Laboratory. Teddington. 1972.
- 30.- G. Körtum, W. Vogel *Z. Elektrochem.* 1958, 62, 40.
- 31.- W.J. Gaw, F.L. Swinton *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1963, 59, 2476.
- 32.- U. Messow, D. Schütze, W. Hantel *Z. Phys. Chem. Leipzig.* 1976, 257, 218.
- 33.- D.V.S. Jain, B.S. Lark *J. Chem. Thermodynamics* 1973, 5, 455.
- 34.- J.P.C. Li et al. *J. Chem. Eng. Data* 1972, 17, 492.
- 35.- W.C. Smith, R.L. Robinson *J. Chem. Eng. Data* 1970, 15, 391.
- 36.- D.V.S. Jain, V.K. Gupta, B.S. Lark *J. Chem. Thermodynamics* 1973, 5, 451.
- 37.- K.R. Harris, P.J. Dunlop *J. Chem. Thermodynamics* 1970, 2, 805.
- 38.- J.B. Ott, K.N. Marsh, R.H. Stokes *J. Chem. Thermodynamics* 1980, 12, 493.
- 39.- G.S. Scatchard, S.E. Wood, J.M. Nochel *J. Amer. Chem. Soc.* 1939, 61, 2306
- 40.- E.R. Smith *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1941, 26, 129.
- 41.- D.H. Everett, M.F. Penney *Proc. Roy. Soc. London.* 1952, 212A, 16.
- 42.- G.S. Scatchard, S.E. Wood, J.M. Nochel *J. Amer. Chem. Soc.* 1940, 62, 712.
- 43.- A. Crespo Colín, Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1975.
- 44.- A.F. Fortziati, W.R. Norris, F.D. Rossini *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 1949, 43, 555.
- 45.- M. Díaz-Peña, A. Crespo Colín, A. Compostizo *J. Chem. Thermodynamics* 1978, 10, 1101.
- 46.- M. Díaz-Peña, C.P. Sotomayor, J.A.R. Renuncio *Anal. Real Soc. Esp. Fis. Quím.* 1973, 69, 273.
- 47.- M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado *Anales de Química* 1974, 70, 678.
- 48.- M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado *J. Chem. Thermodynamics* 1975, 7, 201.
- 49.- K.S. Pitzer, R.F. Curl *J. Amer. Chem. Soc.* 1957, 79, 2369.

- 50.- M.L. McGlashan, D.J.B. Potter *Proc. Roy. Soc. London* 1962, A267, 478.
- 51.- M. Schrager *J. Phys. Chem.* 1971, 75, 166.
- 52.- D.W. Scott, A.G. Osborn *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 2714.
- 53.- J.M. Prausnitz "*Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*".  
Prentice Hall. Englewood Cliffs. N.J. 1969.
- 54.- D. Rossini et al. *J. Amer. Chem. Soc.* 1952, 74, 2699.
- 55.- D. Ambrose, R.H. Davies *J. Chem. Thermodynamics* 1980, 12, 871.
- 56.- A. Pompc, T.H. Spurling. Division of Applied Organic Chemistry. Technical Paper n°1. Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization. Australia. 1974.
- 57.- R.A. Orwoll, P.J. Flory *J. Amer. Chem. Soc.* 1967, 89, 6814.
- 58.- V. Rodica, S. Florica *Rev. Roum. Chim.* 1966, 11, 175.
- 59.- E.A. Guggenheim "*Termodinámica*". Ed. Tecnos. Madrid. 1970.
- 60.- O. Redlich, A.T. Kister *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 345.
- 61.- E.F. Herrington *Nature* 1947, 160, 610.
- 62.- H.C. Van Ness, S.M. Byer, R.E. Gibbs *A. I. Ch. E. J.* 1973, 19, 238.
- 63.- M.M. Abbott, H.C. Van Ness *J. Amer. Inst. Chem. Eng.* 1975, 21, 1962.
- 64.- K.N. Marsh *J. Chem. Thermodynamics* 1977, 9, 719.
- 65.- R.L. Klaus, H.C. Van Ness *A. I. Ch. E. J.* 1967, 13, 1132.
- 66.- M. Benedict, G.B. Webb, L.C. Rubin *J. Chem. Phys.* 1940, 8, 334.
- 67.- A.J. Vennix, R. Kobayashi *A. I. Ch. E. J.* 1969, 15, 926.
- 68.- K.E. Starling, J.E. Powers *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 1970, 9, 531.
- 69.- K.C. Chao, J.D. Scader *A. I. Ch. E. J.* 1961, 7, 598.
- 70.- S.E.M. Haman, W.K. Chung, I.M. Elshayal, B.C-Y. Lu *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. & Develop.* 1977, 16, 51.
- 71.- O. Redlich, A.T. Kister *Ind. Eng. Chem.* 1948, 40, 345.
- 72.- L.J. Christiansen, A. Fredenslund *A. I. Ch. E. J.* 1975, 21, 49.
- 73.- K. Wohl *Trans. Amer. Inst. Chem. Eng.* 1946, 42, 215.
- 74.- M. Rogalski, S. Malanowski *Fluid Phase Equilibria* 1977, 1, 137.
- 75.- G.A. Baker Jr. "*Essentials of Padé Approximants*". Academic Press. New York. 1975.
- 76.- W.E. Demming "*Statistical Adjustment of Data*". Wiley. N. Y. 1943.

- 77.- P. York *Can. J. Phys.* 1966, 44, 1709.
- 78.- J.H. Williamson *Can. J. Phys.* 1968, 46, 1968.
- 79.- W.H. Suthwell *J. Computational Physics* 1969, 4, 465.
- 80.- M. O'Neil, I.G. Sinclair, F.J. Smith *Computer J.* 1969, 12, 52.
- 81.- P.R. Powell, J.R. McDonall *Computer J.* 1972, 15, 148.
- 82.- H.I. Britt, R.H. Luecke *Technometrics* 1973, 5, 233.
- 83.- J. Fabrics, H. Renon *A. I. Ch. E. J.* 1975, 21, 735.
- 84.- A. Péncloux, R. Deyrieux, E. Neau *J. Chim. Phys.* 1975, 72, 1101; *ibid*  
1975, 72, 1107.
- 85.- A. Péncloux, R. Deyrieux, E. Canals, E. Neau *J. Chim. Phys.* 1976, 73, 706
- 86.- T.F. Anderson, D.S. Abrams, E.A. Grens II *A. I. Ch. E. J.* 1978, 24, 20.
- 87.- E. Neau, A. Péncloux *Fluid Phase Equilibria* 1981, 6, 1.
- 88.- D.F. Morrison "*Multivariate Statistical Methods*". Mc. Graw-Hill. New  
York. 1967.
- 89.- D.S. Abrams. Tesis Doctoral. Universidad California. Berkeley. 1974.
- 90.- K.A. Brownlee "*Statistical Theory and Methodology in Science and En-  
gineering*". 2nd Ed. Wiley. N. Y. 1965.
- 91.- A.E. Bryson, Y.B. Ho "*Applied Optimal Control. Optimization, Estimation  
and Control*". Blaisdell Pub. Co. Waltham. Mass. 1969.
- 92.- A. Lentin, J. Rivaud "*Algebra Moderna*". Ed. Aguilar. Madrid. 1971.
- 93.- V.J. Law, R.V. Bailey *Chem. Eng. Sci.* 1963, 18, 189.
- 94.- T.F. Anderson, J.M. Prausnitz *Ind. Eng. Chem. Proc. Des. Develop.* 1978,  
17, 552.
- 95.- M.M. Abbott, H.C. Van Ness *Fluid Phase Equilibria* 1977, 1, 3.
- 96.- B.W. Gainey, C.L. Young *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1968, 64, 349.
- 97.- M. Díaz Peña, C. Menduñía *J. Chem. Thermodynamics* 1974, 6, 389.
- 98.- D.A. McQuarrie "*Statistical Mechanics*" Harper & Row. N.Y. 1976.
- 99.- A. Münster "*Les Liquides Simples*". Gauthier Villars. Paris. 1964.
- 100.- L.J. Lowden, D. Chandler *J. Chem. Phys.* 1974, 61, 5228.
- 101.- G.A. Mansoori, F.B. Canfield *Ind. Eng. Chem.* 1970, 62, 12.
- 102.- H.N.V. Temperley, J.S. Rowlinson, G.S. Rushbrooke "*Physics of Simple -  
Liquids*". Interscience. N.Y. 1968.
- 103.- J.H. Vera, J.M. Prausnitz *Chem. Eng. J.* 1972, 3, 1.

- 104.- T.L. Hill "Introducción a la Termodinámica Estadística". Ed. Paraninfo Madrid. 1970.
- 105.- I. Prigogine et al. "The Molecular Theory of Solutions". North Holland. Amsterdam. 1957.
- 106.- J.S. Rowlinson "Liquids and Liquid Mixtures". Butterworth. London. 1969.
- 107.- P.J. Flory *J. Amer. Chem. Soc.* 1965, 87, 1833.
- 108.- H. Eyring, J.C. Hirsfelder *J. Phys. Chem.* 1937, 41, 249.
- 109.- J. Winnik, J.M. Prausnitz *Can. Eng. J.* 1971, 2, 233.
- 110.- P.J. Flory *J.C.S. Disc. Faraday Soc.* 1970, 49, 7.
- 111.- D. Patterson *Macromolecules* 1970, 2, 672.
- 112.- P.J. Flory "Principles of Polymer Chemistry". 7th. Ed. Cornell Univ. Press. Ithaca. 1969.
- 113.- J.H. Hildebrand *J. Chem. Phys.* 1947, 15, 225.
- 114.- R.N. Lichtenthaler, D.S. Abrams, J.M. Prausnitz *Can. J. Chem.* 1973, 51, 3071.
- 115.- M.C. Donohue, J.M. Prausnitz *Can. J. Chem.* 1975, 53, 1586.
- 116.- A. Bondi "Molecular Crystals, Liquids and Glasses". Wiley. London. 1968.
- 117.- P.J. Flory, R.A. Orwoll, A. Vrij *J. Amer. Chem. Soc.* 1964, 86, 3515.
- 118.- M. Díaz Peña, C. Menduina, J. Nuñez *Anales de Química* 1976, 72, 8.
- 119.- B. Ewen, G.R. Strobl, D. Richter *J.C.S. Disc. Faraday Soc.* 1980, 69, 19.
- 120.- I.V. Champion, A. Dandridge, G.H. Heeten *J.C.S. Disc. Faraday Soc.* 1978, 66, 266.
- 121.- R.L. Arenosa Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1976.
- 122.- H. Yamakawa, M. Fujii *Macromolecules* 1973, 6, 407.
- 123.- J.J. Freire, A. Horta *J. Chem. Phys.* 1976, 65, 4049.
- 124.- R.N. Lichtenthaler, D.D. Liu, J.M. Prausnitz *Ber. Bunsen. Gesellschaft Phys. Chem.* 1974, 78, 470.
- 125.- B.E. Eichinger, P.J. Flory *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1968, 64, 2061.
- 126.- J.A.R. Renuncio, J.M. Prausnitz *Macromolecules* 1976, 9, 898.
- 127.- R.S. Chahal, W.P. Kao, D. Patterson *J.C.S. Trans. Faraday Soc. I* 1973, 69, 1834.
- 128.- I.C. Sánchez, R.H. Lacombe *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 2352.
- 129.- E. de Vos, A. Bellemans *Macromolecules* 1974, 7, 812.

- 130.- H. Okamoto, A. Bellemans *J. Phys. Soc. Japan* 1979, 47, 955.
- 131.- H. Okamoto *J. Chem. Phys.* 1979, 70, 1690.
- 132.- R.L. Arenosa Comunicación personal.
- 133.- C. Menduifia Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1971.
- 134.- E. Aicart Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1979.
- 135.- E.W. Funk, J.M. Prausnitz *Ind. Eng. Chem.* 1970, 62, 8.
- 136.- M. Rätzsch, G. Krahn *J. Polym. Sci. Symposia* 1973, 42, 1001.
- 137.- B.E. Eichinger, P.J. Flory *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1968, 64, 2035.
- 138.- E.A. Guggenheim "Mixtures" Oxford Univ. Press. London. 1952.
- 139.- J. Nuñez Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1973.
- 140.- S. Kielich, S. Wozniak *Acta Physica Polonica* 1974, 45, 163.
- 141.- V.T. Lam, P. Picker, D. Patterson, P. Tancrede *J.C.S. Trans. Faraday Soc. II* 1974, 70, 1465.
- 142.- S.N. Bhattacharyya, D. Patterson *J. Solution Chem.* 1980, 9, 247.
- 143.- G.W. Lundberg *J. Chem. Eng. Data* 1964, 9, 193.
- 144.- C. Clément, P. Bothorel *J. Chim. Phys.* 1964, 61, 878.
- 145.- G. Delmas, N.T. Thanh *J.C.S. Trans. Faraday Soc. I* 1975, 71, 1172.
- 146.- P. Tancrede, D. Patterson, V.T. Lam *J.C.S. Trans. Faraday Soc. I* 1975, 71, 985.
- 147.- E. Licherhan *Ber. Bunsen. Gesellschaft. Phys. Chem.* 1979, 83, 712.  
K.D. Lunks, H.T. Davies, J.P. Kohn *J. Chem. Thermodynamics* 1975, 7, 311.
- 148.- A. Abe, P.J. Flory *J. Amer. Chem. Soc.* 1965, 87, 1836.
- 149.- M.B. Ewing, K.N. Marsh *J. Chem. Thermodynamics* 1973, 5, 659.
- 150.- M. Couchon, P.N. Hong, G. Delmas *Can. J. Chem.* 1978, 56, 2472.
- 151.- E.L. Washington, R. Battino *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 4496.  
R. Battino *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 4503.
- 152.- D.J. Coumou, J. Hijmans, E.L. Mackor *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1964, 60, 2244.
- 153.- M.S. Malmberg, E.R. Lippincott *J. Coll. & Interf. Sci.* 1968, 27, 591.
- 154.- H.C. Lucas, D.A. Jackson *Mol. Phys.* 1971, 20, 801.
- 155.- A.H. Narten *J. Chem. Phys.* 1968, 48, 1630.
- 156.- C. Clément *J. Chim. Phys.* 1978, 75, 747.
- 157.- D.R. Bauer, J.I. Brauman, R. Pecora *J. Chem. Phys.* 1975, 63, 53.

- 158.- U.W. Suter, P.J. Flory *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1977, 73, 1521.
- 159.- G.D. Patterson, P.J. Flory *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1972, 68, 1098.
- 160.- N.M.D. Brown, J.F. Maguire, F.L. Swinton *J.C.S. Disc. Faraday Soc.* 1978, 66, 244.
- 161.- E.W. Fisher, G.R. Strobl, M. Dettenmaier, M. Stamm, N. Steidle *J.C.S. Disc. Faraday Soc.* 1979, 67, 27.
- 162.- D.J. Ewans, R.O. Watts *Mol. Phys.* 1976, 32, 93.
- 163.- S.N. Bhattacharyya, D. Patterson *J. Phys. Chem.* 1979, 83, 2979.
- 164.- H. Phuong-Nguyen, G. Delmas *Macromolecules* 1979, 12, 740.
- 165.- R. Philippe, G. Delmas, P.N. Hong *Can. J. Chem.* 1978, 56, 2856; *ibid* 1979, 57, 517.
- 166.- H. Phuong-Nguyen, G. Delmas *Macromolecules* 1979, 12, 746.
- 167.- P.S. Romain, H.T. Van, D. Patterson *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1979, 75 1700; *ibid.* 1979, 75, 1708.
- 168.- C.L. de Ligny, W.E. Hammers *J. Solution Chem.* 1978, 7, 155.
- 169.- G.C. Benson, S. Murakami, V.T. Lam, J. Single *Can. J. Chem.* 1970, 48, 211.
- 170.- D.E.G. Jones, I.A. Weeks, G.C. Benson *Can. J. Chem.* 1971, 49, 2481.
- 171.- P. Tancrède, P. Bothorel, P.S. Romain, D. Patterson *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1977, 73, 15.
- 172.- G. Mann *Tetrahedron* 1967, 23, 3375.
- 173.- M. Lamotte, J. Jousot-Dubien *Chem. Phys.* 1973, 2, 245.
- 174.- M. Lamotte, J. Jousot-Dubien, N.J. Mantine, P. Claverie *Chem. Phys. Letters* 1974, 27, 515.
- 175.- M. Barbe, D. Patterson *J. Solution Chem.* 1980, 9, 753.
- 176.- H. Klunder, W.E. Hammers, C.L. de Ligny *J. Solution Chem.* 1978, 7, 485.
- 177.- D. Patterson, M. Barbe *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 2435.
- 178.- J.T. Bendler *Macromolecules* 1977, 10, 162.
- 179.- Landolt-Börnstein II Band. I Teil. Springer Verlag. Berlin 1971.
- 180.- M.D. Croucher, D. Patterson *J. Solution Chem.* 1979, 8, 573.
- 181.- P. Bothorel, G. Fourche *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1972, 69, 441.
- 182.- I.P.C. Li, B.C.-Y. Lu, F.C. Chen *J. Chem. Eng. Data* 1973, 18, 305.
- 183.- T. Katayama, E.K. Sung, E.N. Lighfoot *A. I. Ch. E. J.* 1965, 11, 924.

- 184.- J.D. Gómez-Ibañez, J. Shieh, E.H. Thortinson *J. Phys. Chem.* 1966,70,1998.
- 185.- J.D. Gómez-Ibañez, J. Shieh *J. Phys. Chem.* 1965, 69, 1660.
- 186.- P.G. de Gennes "*The Physics of Liquid Crystals*". Clarendon Press. Oxford 1975.
- 187.- M.B. Ewing, K.N. Marsh *J. Chem. Thermodynamics* 1977, 9, 357.
- 188.- G.C. Benson, J. Singh *J. Phys. Chem.* 1968, 72, 1345.
- 189.- S. Beret, J.M. Prausnitz *Macromolecules* 1975, 8, 878.
- 190.- T.M. Letcher, P.J. Jerman *J. South African Chem. Inst.* 1976, 20, 55.
- 191.- G. Tardajos Tesis Doctoral. Universidad Complutense. Madrid. 1975.
- 192.- K. Sugayima, N. Kubahara, M. Kaneko *Macromolecules* 1974, 7, 66.
- 193.- P.J. Flory, H. Shih *Macromolecules* 1972, 5, 761.
- 194.- T. Shiomi, Z. Izumi, F. Hamada, A. Nakajima *Macromolecules* 1980,13,1149.
- 195.- T. Shiomi, Y. Kohra, F. Hamada, A. Nakajima *Macromolecules* 1980,13,1154.
- 196.- P.J. Flory, H. Höcker *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1971, 67, 2258; *ibid* 1971, 67, 2270.
- 197.- H. Höcker, H. Shih, P.J. Flory *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1971,67,2275.
- 197.- K. Fujisawa, T. Shiomi, F. Hamada, A. Nakajima *Polymer Bull.* 1980, 3, 261.
- 198.- K. Kubota, Y. Kim, K. Kubo, K. Ogino *Rep. Prog. Polym. Phys. Japan* 1977, 20, 43.
- 199.- M. Díaz Peña, M. Rutez de Soto *An. Real Soc. Esp. Fis. Quim.*1965, 61B, 1163.
- 200.- F. Hamada, T. Shiomi, K. Fujisawa, A. Nakajima *Macromolecules*1980,13,729.  
T. Shiomi, K. Fujisawa, F. Hamada, A. Nakajima *J.C.S. Trans. Faraday Soc* 1980, 76, 895.
- 201.- R.G. Rubio, J.A.R. Renuncio *Macromolecules* 1980, 13, 1508.
- 202.- P.J. Flory, J.L. Ellenson, B.E. Eichinger *Macromolecules* 1968, 1, 279.  
B.E. Eichinger, P.J. Flory *J.C.S. Trans. Faraday Soc.* 1968, 64, 2066.
- 203.- G.M. Wilson *J. Amer. Chem. Soc.* 1964, 86, 127.
- 204.- D.S. Abrams, J. M. Prausnitz *A. J. Ch. E. J.* 1975, 21, 116.
- 205.- V. Flemr *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1976, 41, 3347.
- 206.- C. McDermott, N. Ashton *Fluid Phase Equilibria* 1977, 1, 33.
- 207.- V. Brandani *Macromolecules* 1978, 11, 1293.
- 208.- V. Brandani *Macromolecules* 1979, 12, 883.

209.- C. Panayiotou, J.H. Vera *Fluid Phase Equilibria* 1980, 5, 55.

210.- J.S. Rowlinson *J.C.S. Disc. Faraday Soc.* 1970, 49, 30.

