

DESARROLLO DE UN MODELO SIMPLE PARA CORRELACIONAR CANTIDADES TERMODINÁMICAS DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES. APLICACIÓN A VOLÚMENES

José M. Pacheco, Juan Ortega

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Resumen

En este trabajo se presenta el desarrollo, con un planteamiento básicamente matemático, de una ecuación polinómica sencilla, útil para correlacionar las cantidades que surgen en los procesos de mezclado de sistemas multicomponentes en fase fluida. Se extiende su utilidad con una posible significación física de los parámetros, incluyendo la llamada *fracción volumétrica efectiva* y teniendo en cuenta el orden interaccional entre las moléculas presentes. El modelo propuesto adopta la siguiente forma general:

$$M_{n,N}^E = \sum_{i_1 i_2 \dots i_{n-1} \in C(n, n-1)} M_{n-1,N}^{E(i_1-i_2-i_3 \dots -i_{n-1})} + T_n \cdot P_N$$

Se muestran las correspondientes aplicaciones particulares del modelo para sistemas binarios y ternarios y se ofrece una generalización del mismo a sistemas de n -componentes. Por último se realiza una aplicación sobre una propiedad, como es el volumen de exceso, haciendo intervenir los volúmenes molares de las sustancias que constituyen el sistema en estudio, binario o ternario, empleando datos de la literatura y obteniéndose una excelente bondad de ajuste en los casos considerados.

Summary

In this paper a mathematical model is presented in order to describe and predict the quantities that emerge in the mixing process of multicomponent systems in fluid phase. The model is built from basic principles and has the form of a rather simple polynomial equation. The usefulness of the model extends to possible physical meanings of the intervening parameters, among them the so-called *effective volumetric fraction* by taking into account the orders of interaction between molecules in the global fluid. The model proposed adopts the following general form:

$$M_{n,N}^E = \sum_{i_1 i_2 \dots i_{n-1} \in C(n, n-1)} M_{n-1,N}^{E(i_1-i_2-i_3 \dots -i_{n-1})} + T_n \cdot P_N$$

An application of the model to binary and tertiary systems is shown, as well as a theoretical generalization to n -component systems. The model is tested for the excess volume computed after the molar volumes of the system constituents in binary or tertiary in some study cases taken from the literature, obtaining in all instances an excellent goodness of fit.

1. Introducción

En el campo de la ingeniería química y particularmente para los estudios que se realizan en el área de los procesos de separación de sistemas multicomponentes no-ideales, se necesitan datos de los equilibrios que constituyen las distintas fases que forman el proceso en estudio. Se destaca especialmente dicha necesidad en el campo de la destilación fraccionada de mezclas o sistemas multicomponentes, donde los datos de equilibrio son escasos. Como el número de sistemas binarios, ternarios y de un mayor número de componentes que pudieran estudiarse en laboratorio constituiría una labor casi imposible, es importante al menos reducir al mínimo el número de medidas que son necesarias para conocer con profundidad los sistemas en estudio y en todo el rango de concentraciones. Por ello resulta fundamental el empleo de ecuaciones de inter- o extrapolación de valores, las cuales aumentarían aún más en interés, si además de su empleo para correlacionar datos, tuviesen una base teórica.

En los últimos cincuenta años la Termodinámica ha dado un gran impulso al objetivo planteado para el caso de los sistemas fluidos, aportando un sinnúmero de artículos donde se muestran ciertas ecuaciones que permiten relacionar las cantidades interesadas. En muchos casos, el empirismo de las expresiones no ha permitido asignar un significado físico a los parámetros que intervienen, dificultando la generalización de las aplicaciones y sobre todo la interpretación del comportamiento de los sistemas materiales en el estado de líquido o de gas. Sin embargo, los investigadores en esta área piensan que este tema debe continuar a través de una vía correcta de estudio y que los progresos en esa dirección serán adecuados cuando se consigan modelos precisos, y a ser posible sencillos, que reproduzcan fielmente las cantidades que estudia la Termodinámica de fluidos y que luego son de aplicación en el diseño de sistemas ingenieriles. La participación en la construcción de un determinado modelo de otros campos de la Ciencia, como son la Física y las Matemáticas, junto a las potentes herramientas computacionales de que se dispone actualmente, es fundamental. En la interpretación del comportamiento de los sistemas multicomponentes utilizando valores de cantidades macroscópicas de la Termodinámica clásica, y donde se hace intervenir a la Termodinámica Molecular y a las materias *de ayuda* indicadas antes, parece una adecuada combinación para profundizar en el conocimiento sobre el comportamiento de la materia.

Concretamente, en el campo del equilibrio de fases sería muy conveniente conseguir una ecuación sencilla que relacione la función más característica del equilibrio, como es la función de energía de Gibbs, con la concentración y la temperatura. Un objetivo más amplio sería la generalización del modelo para la estimación de cantidades termodinámicas relacionadas para sistemas multicomponentes. En principio, este trabajo pretende ser sólo una sencilla aportación al objetivo que aquí se comenta y debe servir finalmente para proporcionar una expresión que correlacione de forma adecuada las cantidades medibles o estimadas de sistemas multicomponentes no-ideales, permitiendo su precisa extrapolación para cuando fuese necesario.

Con el fin de verificar o incluso modificar los modelos teóricos existentes, en nuestro laboratorio —y durante más de veinte años— se han llevado a cabo exhaustivas y sistemáticas investigaciones, centradas de manera especial en el trabajo experimental, que ha permitido conocer algunas de las cantidades que surgen en un proceso de mezclado. Debido a la enorme dificultad de conseguir una teoría general de aplicación a todas las clases de fluidos, el trabajo se concentró únicamente en conocer las propiedades termodinámicas para un conjunto restringido de mezclas líquidas y utilizando determinados compuestos que pertenecen a una misma clase de sustancias orgánicas. En un trabajo

anterior de Ortega (1998), se puso de manifiesto la necesidad de poseer una buena base de datos experimentales para conocer el comportamiento de los sistemas fluidos. Allí se relacionaron algunas de las bases existentes y el estado actual de las investigaciones en este campo, incluyendo algunos modelos empíricos utilizados, paso previo importante para abordar de forma organizada el objetivo que se pretende. La bibliografía recoge continuamente modelos teóricos de comportamiento basados en hipótesis lógicas, pero referidas sólo a unos pocos datos reales y por ello la experiencia viene demostrando en la mayoría de ellos, que los planteamientos de las teorías resultan inadecuados cuando se desea generalizar su aplicación a otros casos complejos. Una de las ecuaciones más utilizadas en la correlación de cantidades termodinámicas es la propuesta por Redlich-Kister (1948). Como un paso fundamental y decisivo para elaborar un modelo de solución y en eso, como se comentó antes, se ha centrado en los últimos veinte años el trabajo de nuestro grupo, sigue siendo necesaria la elaboración de un densa base de datos reales que permita verificar paso a paso la bondad del modelo que se considere.

2. Desarrollo de un modelo matemático para correlacionar cantidades de exceso

En los estudios termodinámicos de soluciones reales se introduce el concepto de solución ideal como un estado de referencia, ver Ortega (1998), pero esto no es un hecho específico de la Termodinámica: en cualquier campo científico resulta común utilizar la idealización de un fenómeno natural que sirva luego de base al estudio y análisis de su comportamiento real.

En el campo de la *Termodinámica* y de la *Fisicoquímica* de fluidos es bien conocida la definición de una cantidad de exceso, concepto propuesto por Scatchard (1937), como la diferencia entre la propiedad en estudio de un sistema real y la del sistema ideal a la misma presión, temperatura y concentración. Estas cantidades permiten conocer con mayor exactitud el comportamiento de los sistemas materiales y en particular de aquellos en estado fluido, asignando las cantidades de exceso a los efectos de las interacciones moleculares de las sustancias presentes en el sistema y por eso, sobre dichas cantidades que genéricamente se representan por M^E , se concentran los estudios de sistemas constituidos por dos, tres, o más sustancias, calificados, respectivamente, como binarios, ternarios y, en general, sistemas multicomponentes.

Supongamos en primer lugar un sistema homogéneo multicomponente constituido por n sustancias diferentes s_i ($i=1, 2, \dots, n$) y donde cada una de ellas dispone de volúmenes respectivos v_i , verificándose que la concentración en volumen referida a una determinada sustancia i viene dada por: $x_i = v_i / \sum v_j$, con $\sum x_i = 1$. En dicho sistema de referencia también se cumple que cada molécula estará rodeada de otras de una misma sustancia "i" y también de moléculas diferentes. La proporción de moléculas "i" presentes viene determinada por la fracción molar de dicha especie i . Para plantear un modelo referido a una función o cantidad termodinámica de exceso que es observable directa o indirectamente, parece necesario establecer un conjunto de hipótesis iniciales:

- 1.- La cantidad de exceso asignada a una magnitud termodinámica y recogida en una función M^E , estaría ocasionada por la interacción entre moléculas de distinta especie o naturaleza, o sea que, en el desarrollo se descartarán aquellos efectos ocasionados exclusivamente por las interacciones de una molécula i consigo misma.

2.- Para evaluar los efectos producidos por las interacciones entre moléculas se necesita concretar un detalle de las mismas y que será fundamental en la aplicación del modelo. Es conveniente y necesario establecer como primera medida las interacciones que puedan darse entre 2, 3, 4, ... moléculas de las i sustancias distintas que constituyen a un sistema multicomponente. Un ejemplo de las interacciones existentes entre varios tipos de moléculas y su calificación se representa en el siguiente esquema:

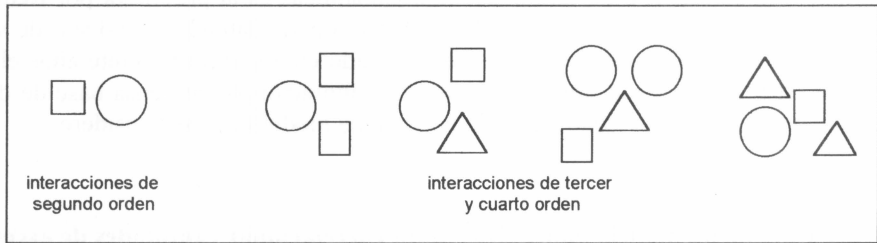


Figura 1. Presentación esquemática de diferentes casos de interacciones moleculares y su calificación de acuerdo con el número de moléculas presentes.

Una consecuencia de lo anterior, al no considerar las interacciones de cualquier orden entre moléculas de una misma sustancia, es que el número de posibles interacciones de orden p entre las n sustancias podría plantearse mediante la relación:

$$CR^*(n,p) = CR(n,p) - n \quad [1]$$

donde $CR(n,p)$ es el número de combinaciones con repetición de n elementos tomados de p en p y n el número posible de grupos de p elementos cuyos componentes son todos iguales. Denotaremos una combinación de esta naturaleza como $i_1, i_2, i_3, \dots, i_p$, donde cada i_j puede tomar cualquier valor entre 1 y n , excluyéndose como ya se estableció, que todos los i_j sean iguales.

3.- Para una determinada concentración x_i de una sustancia i en el sistema, se asignará un “coeficiente de interacción” v_i , que describe su contribución particular a la “cantidad de exceso” y que se origina en el proceso de mezclado. De esta forma puede realizarse una “normalización” respecto a las cantidades mencionadas definiendo la llamada “fracción volumétrica efectiva” z_i , como el cociente;

$$z_i = \frac{v_i x_i}{\sum_{j=1}^n v_j x_j} \quad [2]$$

de modo que $\sum z_i = 1$. Para todo $i = 1, 2, 3, \dots, n$, se puede escribir entonces.

$$z_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^n (v_j/v_i)x_j} = \frac{x_i}{x_i + \sum_{j \neq i} k_{ji}x_j} \quad [3]$$

A modo de ejemplo, en el caso más sencillo con $n=2$ se tienen dos coeficientes de interacción v_1 y v_2 , de forma que las *fracciones volumétricas efectivas*, referidas a las sustancias 1 y 2 se expresan, respectivamente, por:

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= \frac{v_1 x_1}{v_1 x_1 + v_2 x_2} = \frac{x_1}{x_1 + (v_2/v_1)x_2} = \frac{x_1}{x_1 + k_{21}(I-x_1)} \\ z_2 &= \frac{v_2 x_2}{v_1 x_1 + v_2 x_2} = \frac{x_2}{(v_1/v_2)x_1 + x_2} = \frac{I-x_1}{k_{12}x_1 + (I-x_1)} \end{aligned} \right\} \quad [4]$$

siendo $k_{12} = I/k_{21} = v_1/v_2$. Para evitar la presencia simultánea de un parámetro k_{ji} y su inverso, puede elegirse una determinada sustancia del conjunto como “*de referencia en los cálculos*”, lo que permitirá expresar siempre cualquier z_i de una manera más homogénea. Así, si la sustancia de referencia es la “ s_1 ”, el valor de z_i podría expresarse en forma genérica como:

$$z_i = \frac{k_{i1}x_i}{x_1 + \sum_{i=2}^n k_{i1}x_i} \quad (i=1, 2, \dots, n) \quad [5]$$

que es otra forma de presentar la relación [3], siendo $k_{i1} = v_i/v_1$.

Asumiendo las tres hipótesis mencionadas, puede plantearse un modelo matemático simple para significar las cantidades termodinámicas que surgen en el proceso de mezclado, las conocidas como cantidades de exceso, de la forma siguiente. La función de exceso vendrá definida como la suma de las contribuciones de los efectos de todas las posibles interacciones p -arias de las n *fracciones volumétricas efectivas*, donde $p=2, 3, 4, \text{ etc.}$ Matemáticamente, la función genérica de exceso M^E puede expresarse por:

$$M_{n,N}^E = \sum_{p=2}^N \left[\sum_{i_1 i_2 \dots i_p \in CR^*(n,p)} a_{i_1 i_2 \dots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad [6]$$

donde N representa el máximo orden de las interacciones moleculares que se consideran, mientras que el $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$ es el *coeficiente particular de influencia* de la combinación p -aria en la cantidad de exceso que se esté considerando; incluso en algún caso concreto, varios de esos coeficientes pueden ser nulos. Al escribir $i_1 i_2 \dots i_p \in CR^*(n,p)$ se indica que el orden no influye en la interacción de p fracciones volumétricas aunque también podría pensarse en la influencia de la ordenación; en ese caso se consideraría $VR^*(n,p)$ (*variaciones con repetición*) en lugar de $CR^*(n,p)$. La utilización de la expresión [6], particularizada a un número limitado de sustancias, podría identificarse con un modelo empírico planteado por Wohl (1946) para correlacionar valores de la función de Gibbs para sistemas multicomponentes. En las siguientes secciones se utiliza la aplicación de

[6] a casos más sencillos y para los que se dispone de resultados procedentes de la experimentación.

2.1. Caso de un sistema binario

Los sistemas binarios y ternarios son bastante frecuentes en la actual práctica experimental y por ello parece necesario presentar una aplicación particular del planteamiento anterior con el fin de validar el modelo que se ofrece. Así, la ecuación [6] con $n=2$, toma la forma:

$$M_{2,N}^E = \sum_{p=2}^N \left[\sum_{i_1 i_2 \dots i_p \in CR^*(2,p)} a_{i_1 i_2 \dots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad [7]$$

donde i_j únicamente puede tomar los valores 1 y 2. Para la mayor parte de los casos sería suficiente considerar interacciones como máximo de cuarto orden, esto es con $N=4$, por lo que la expresión [7] se plantea como una suma de los siguientes términos:

$$M_{2,4}^E = [\text{términos de } 2^\circ \text{ orden}] + [\text{términos de } 3^\circ \text{ orden}] + [\text{términos de } 4^\circ \text{ orden}] \\ = [a_{12} z_1 z_2] + [a_{112} z_1 z_1 z_2 + a_{122} z_1 z_2 z_2] + [a_{1112} z_1 z_1 z_1 z_2 + a_{1222} z_1 z_2 z_2 z_2 + a_{1122} z_1 z_1 z_2 z_2] \quad [8]$$

o bien, de forma más compacta:

$$M_{2,4}^E = a_{12} z_1 z_2 + a_{112} z_1^2 z_2 + a_{122} z_1 z_2^2 + a_{1112} z_1^3 z_2 + a_{1222} z_1 z_2^3 + a_{1122} z_1^2 z_2^2 \quad [9]$$

Esta expresión también puede escribirse de manera más simple en función de una única fracción volumétrica. En efecto, al extraer el producto $z_1 z_2$ como factor común en [9] y sustituyendo z_2 por su complementario $(1-z_1)$, dicha expresión quedará ahora como:

$$M_{2,4}^E = z_1 (1-z_1) [a_{12} + a_{112} z_1 + a_{122} (1-z_1) + a_{1112} z_1^2 + a_{1222} (1-z_1)^2 + a_{1122} z_1 (1-z_1)] = \\ = z_1 (1-z_1) [(a_{12} + a_{122} + a_{1222}) + z_1 (a_{112} - a_{122} - 2a_{1222} + a_{1122}) + z_1^2 (a_{1112} + a_{1222} - a_{1122})] \quad [10]$$

o bien, de forma más reducida,

$$M_{2,4}^E = z_1 (1-z_1) [A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2] \quad [11]$$

haciendo que los A_k sean combinaciones lineales de los coeficientes particulares de influencia de una específica interacción, establecidos como $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$, lo cual se deduce fácilmente de los paréntesis de [10]. Esa misma ecuación polinómica indica en una primera lectura, los siguientes aspectos que deben considerarse con detalle.

Si el sistema se reduce a un único componente, esto es para los casos donde $z_1=0$ ó $z_1=1$, no hay cantidad o propiedad de exceso, lo cual está acorde con la realidad pero si el sistema considerado es binario, entonces y según se deduce de [11], la cantidad de

exceso viene “caracterizada” por la interacción $z_1 z_2 = z_1(1-z_1)$ modulada por un polinomio en z_1 . Si se hubiesen admitido interacciones N de orden superior a cuatro, la expresión [11] se escribiría de manera genérica como:

$$M_{2,N}^E = z_1(1-z_1) \left[A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2 + \dots + A_{N-2} z_1^{N-2} \right] \quad [12]$$

siendo N el mayor orden de interacción que se considere. Cada término $A_k z_1^k$ con $(k=0, 1, \dots, N-2)$ representa en qué medida las interacciones de orden $(k+2)$ modifican el patrón interactivo básico $z_1 z_2$.

Por otro lado, si en el tratamiento de algunos sistemas se considerase únicamente interacciones de tercer orden (lo cual también podría ser aplicado de forma razonable a un buen número de casos), entonces el polinomio modulante resultaría de primer grado, con coeficientes A_0 y A_1 . En las figuras 2(a) y 2(b) se observan, respectivamente, las formas de las curvas que ofrece el modelo más sencillo y la influencia que ejerce el polinomio sobre el producto de las *fracciones volumétricas*, creando formas asimétricas de la representación. Esta versión puramente analítica también ocurre en ciertos casos reales, donde la presencia de uno de los compuestos ofrece efectos distintos en diferentes zonas de concentración y que normalmente dependen del tipo de interacción y también de la mayor o menor presencia de uno de los componentes frente al otro. La representación de la cantidad de exceso M^E , que se ha llevado a cabo en la figura 2 también puede realizarse en función de la concentración directa x_i en lugar de z_i , si bien entonces, la forma de la curva depende también de los k_{ji} como se detalla en un apéndice de este artículo.

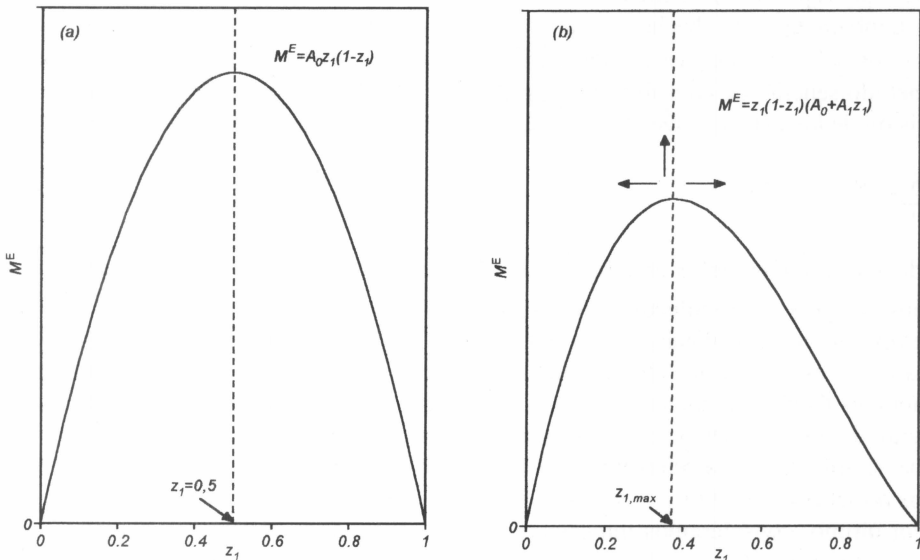


Figura 2. Función de exceso dada por la ecuación [11]. (a), representación de $A_0 z_1(1-z_1)$ con máximo en $z_1=1/2$, (b), representación de la función de exceso básica modificada por un polinomio, el máximo se desplaza y cambia de valor.

En principio, la ecuación obtenida en su forma [11] o [12] puede ser utilizada para correlacionar las diferentes cantidades termodinámicas de mezcla que surgen en los estudios de sistemas binarios, así como de otras cantidades que puedan establecerse y que cumplan con ciertas condiciones, algunas de las cuales ya se revelan en la figura 2 para la ecuación, y que serán analizadas con más detalle. Una de las condiciones de contorno más claras de la expresión [11] es que, por la propia definición, la curva debe atravesar los puntos (0,0) y (0,1) del plano de coordenadas (z_1, M^E), intervalo que coincide con el de existencia de la *fracción molar* x_i , como variable de medida de concentraciones. En trabajos anteriores de esta naturaleza llevados a cabo en nuestro laboratorio por Ortega (1991), Postigo y col. (1995), Ortega y Hernández (1996), se utilizó una ecuación similar a la [11], pero donde se sustituía el producto $z_1(1-z_1) \equiv z_1z_2$ simplemente por $x_1(1-x_1) \equiv x_1x_2$, hecho que, si bien da buenos resultados en la correlación de datos, hace perder el sentido físico que con este trabajo se trata de asignar a la ecuación propuesta. Un intento de diferenciar los resultados obtenidos con esas dos expresiones se llevó a cabo por Ortega y Alcalde (1992); no obstante, la justificación o no de dicha sustitución y su generalización a sistemas de mayor número de sustancias, se detalla con rigor en el apéndice 5.2.

En el trabajo experimental de sistemas binarios, una de las valoraciones más significativas sobre el comportamiento de las mezclas suelen ser los resultados que se consiguen para los volúmenes de exceso v^E , ver Ortega (1998), donde la relación entre el modelo conseguido y el hecho real parece, al menos en principio, más directa, ya que se parte de sistemas donde se considera que las interacciones entre compuestos de diferente naturaleza son no-reactivas. Dicho de otra forma, los efectos de cambio de volumen son asignados únicamente a interacciones de naturaleza física y/o de volumen. Por ello, basándonos en multitud de experiencias reales, con mediciones experimentales sobre sistemas binarios y ternarios, y siempre con la intención de conseguir un modelo teórico que reproduzca fielmente el comportamiento de sistemas fluidos, puede introducirse también aquí otro hecho aplicable a los volúmenes molares de los compuestos puros v_i , los cuales pueden ser reemplazados por unos parámetros de volumen r_i utilizando un método sencillo de contribución de grupos, todo ello sin una pérdida apreciable en la precisión de los cálculos. De esta forma, cualquier r_i vendría definido como:

$$r_i = \sum_k \xi_{ki} R_k \quad [13]$$

donde los ξ_{ki} son números enteros y cada uno de ellos se corresponde con el número de grupos de tipo k en la molécula i . A los parámetros de grupo R_k se les asigna el volumen de grupo de van der Waals, dados por Bondi (1968). Ello supone que una propiedad física como es el volumen de un compuesto puro, vendría dado por la suma de las contribuciones físicas, también de volumen, de los grupos funcionales de las moléculas que integran dicho compuesto, así el *n-hexano* estaría constituido por 2CH_3 y 4CH_2 . De esta forma, si volviéramos a referirnos a las ecuaciones [11] o [12], los valores de k_{ji} vendrán dados por el cociente de $k_{ji} = r_j/r_i$.

Por último, consideramos importante resaltar, aunque un tratamiento demasiado exhaustivo se saldría fuera de la mera presentación del modelo, cuál sería un objetivo más amplio de este estudio, donde si bien se trabaja con los coeficientes A_k de la ecuación [11] o la [12], no debe olvidarse que sus orígenes son los $\alpha_{i_1 i_2 \dots i_p}$, denominados en el §2 *coeficientes particulares de influencia para una determinada interacción*, tal como se

dedujo de la ecuación [10]. Si se desea calcular los $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$ a partir de los A_k , el sistema de ecuaciones que surgió allí y que planteamos explícitamente ahora:

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= a_{12} + a_{122} + a_{1222} \\ A_1 &= a_{112} - a_{122} - a_{1222} + a_{1122} \\ A_2 &= a_{1112} + a_{1222} - a_{1122} \end{aligned} \right\} \quad [14]$$

es claramente indeterminado, pues el número de incógnitas duplica al de ecuaciones. Su resolución sería factible si, por un lado, pudieran adoptarse criterios de simplificación, o bien por otro, considerando su aplicación a casos concretos en los que se conozca o se permita la evaluación de algunos de los coeficientes que intervienen en [14]. Podría por ejemplo, asociársele valores a los $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$ teniendo en cuenta alguna regla de combinación relacionada con el número y la clase de interacción, ver figura 1. Un estudio en profundidad resultaría tedioso pero necesario y a la vez algo complejo por la gran cantidad de datos que sería preciso utilizar para definir el sistema de ecuaciones [14], de aquí esa “necesidad de valores experimentales” que se planteaba al comienzo del artículo.

Para avanzar en la idea de lo que aquí se viene planteando y observar la utilidad del modelo construido, seleccionaremos dos familias muy amplias de sistemas binarios para los que existen datos de v^E (posiblemente la literatura actual no recoja ninguna otra tan experimentada). Dichas familias son las formadas por un hidrocarburo saturado, tal como el *n*-pentadecano, con los ésteres de metilo y etilo (desde el etanoato al pentadecanoato), cuyos valores fueron publicados por Ortega y Alcalde (1992) para el primero de los conjuntos y por Vidal y col. (1997) y Ortega y col. (1999) para el segundo. De igual forma podría haberse realizado el análisis de otros sistemas y también el de otra propiedad relacionada con los efectos de mezclado.

Los coeficientes particulares de influencia en una interacción $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$ podrán determinarse correlacionando en primer lugar los sistemas binarios con la ecuación [11] y considerando para cada uno de ellos, de forma sucesiva, interacciones de segundo, tercer y cuarto orden. De esta forma, la primera aplicación permite conseguir el coeficiente correspondiente a la interacción binaria a_{ij} , luego, con este valor y considerando interacciones de tercer orden, se calculan los a_{ijk} y, por último, con aquellos y utilizando interacciones de cuarto orden, los a_{ijkl} . Este procedimiento sistemático aplicado a las dos familias de sistemas binarios antes mencionados, da lugar a los coeficientes particulares de influencia en la interacción que corresponda, los cuales al ser representados en función de la cadena del éster como se ha elegido aquí, o bien de su peso molecular, o incluso de otra propiedad que sea característica de la sustancia utilizada como de referencia, ofrecen unas distribuciones como las mostradas en las figuras 3(a) y 3(b). Lo más destacado es la variación uniforme de cada uno de los coeficientes, que disminuyen en valor absoluto en este caso con la cadena del éster, es decir con el decrecimiento de la propiedad estudiada y de las interacciones moleculares existentes. Se obtienen importantes consecuencias de los resultados presentados en la figura 3 pero que, por ahora, su explicación sale fuera de las pretensiones de este artículo.

Para resumir puede destacarse, en base a la observación y a las lógicas deducciones que permite obtener la regular distribución de los valores representados, el interés que suscita el modelo que se propone, dejando para futuros trabajos otros análisis con diferentes aplicaciones y sobre todo, la significación física que podría asignarse a los coeficientes particulares de influencia de cada interacción.

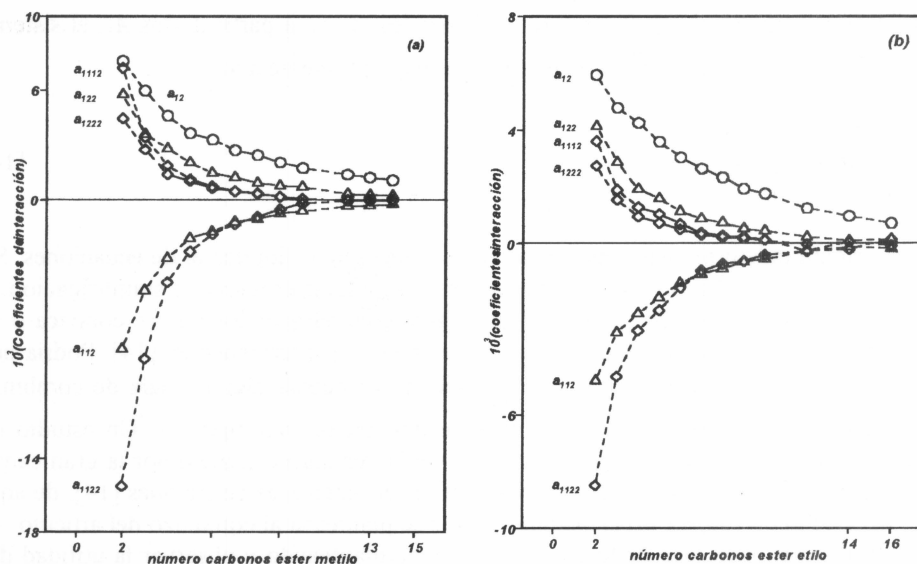


Figura 3. Representación de los valores obtenidos para los distintos *coeficientes particulares de influencia* en la interacción, en función de la cadena del éster para los sistemas binarios: (a), ésteres de metilo+pen-tadecano y (b), ésteres de etilo+pentadecano.

2.2. Caso de un sistema ternario

Cuando se trabaja con un sistema ternario, el modelo general definido por [6] se concreta como sigue:

$$M_{3,N}^E = \sum_{p=2}^N \left[\sum_{i_1, i_2, \dots, i_p \in CR^*(3,p)} a_{i_1 i_2 \dots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad [15]$$

si ahora, al igual que para el caso del sistema binario, se restringe el planteamiento a $N=4$, o sea considerando interacciones de cuarto orden como máximo, se puede escribir.

$$\begin{aligned} M_{3,4}^E &= [\text{términos de 2º orden}] + [\text{términos de 3º orden}] + [\text{términos de 4º orden}] = \\ &= [a_{12}z_1z_2 + a_{13}z_1z_3 + a_{23}z_2z_3] + \\ &+ [a_{112}z_1^2z_2 + a_{113}z_1^2z_3 + a_{221}z_2^2z_1 + a_{223}z_2^2z_3 + a_{331}z_3^2z_1 + a_{332}z_3^2z_2 + a_{123}z_1z_2z_3] + \\ &+ [a_{1112}z_1^3z_2 + a_{1122}z_1^2z_2^2 + a_{1222}z_1z_2^3 + a_{1113}z_1^3z_3 + a_{1133}z_1^2z_3^2 + a_{1333}z_1z_3^3 + a_{2223}z_2^3z_3 + \\ &+ a_{2233}z_2^2z_3^2 + a_{2333}z_2z_3^3 + a_{1123}z_1^2z_2z_3 + a_{1223}z_1z_2^2z_3 + a_{1233}z_1z_2z_3^2] \end{aligned} \quad [16]$$

reorganizando ahora esta expresión, después de simplificar y agrupar convenientemente aquellos términos que tendrían que ver con posibles interacciones binarias de las moléculas que constituyen el sistema, y que corresponden en este caso a las posibles parejas de las sustancias 1, 2 y 3, se obtiene finalmente lo siguiente:

$$M_{3,4}^E = M_{2,4}^{E(1-2)} + M_{2,4}^{E(1-3)} + M_{2,4}^{E(2-3)} + z_1 z_2 z_3 (C_0 + C_1 z_1 + C_2 z_2) \quad [17]$$

para llegar a esta expresión se ha utilizado la relación $z_1 + z_2 + z_3 = I$, que también se cumple para las x_i , o sea $x_1 + x_2 + x_3 = I$. Aquí, los $M_{2,4}^{E(i-j)}$ se refieren a la contribución parcial de la función de exceso del sistema binario $i-j$ con interacciones máximas de 4º orden. Cada par $i-j$ reúne a las $C^*(3,2)$, combinaciones de 3 elementos tomados de dos en dos. De acuerdo a las expresiones de z_i que surgen considerando la relación [2], ahora en los tres términos de la suma establecidos por la ecuación [17] se recogen los diferentes valores de $k_{ji} = v_j/v_i$ (o bien los $k_{ji} = r_j/r_i$), que son, respectivamente, k_{21} , k_{31} y k_{32} .

Al igual que se comentó en la sección anterior para las mezclas binarias y este aspecto se concreta en el apéndice 5.2, no resulta adecuada la simple sustitución del producto de las *fracciones volumétricas efectivas* por el de las respectivas fracciones molares, si no se desea perder el sentido físico del modelo aquí desarrollado, aunque pueda obtenerse una mejora en la correlación de datos.

2.3. Caso generalizado para sistemas multicomponentes

El planteamiento llevado a cabo en las secciones anteriores para los sistemas binarios y ternarios sugiere una formulación global y genérica del modelo para el caso de n componentes y considerando interacciones entre ellos hasta de orden N . Incluso, podría obtenerse una generalización suponiendo que $N > n$, y obviamente $n > 2$. Partiendo de la observación hecha para el último caso de los sistemas ternarios, la expresión [17], generalizada a interacciones de orden N , se escribe como

$$M_{3,N}^E = \sum_{i,j \in C(3,2)} M_{2,N}^{E(i-j)} + [\text{término de interacción ternaria modulado por un polinomio}] \quad [18]$$

por tanto, una generalización natural para el caso de n sustancias vendrá dada por una expresión recurrente que se resume en la siguiente fórmula:

$$M_{n,N}^E = \sum_{i_1 i_2 \dots i_{n-1} \in C(n, n-1)} M_{n-1,N}^{E(i_1-i_2-\dots-i_{n-1})} + T_n \cdot P_N \quad [19]$$

donde $M_{n-1,N}^{E(i_1-i_2-\dots-i_{n-1})}$ representa la fracción o contribución parcial de la cantidad de exceso debida a la interacción de $(n-1)$ componentes hasta un máximo de N moléculas elegidas entre las especies i_1, i_2, \dots, i_{n-1} ; estos índices pueden variar de 1 a n sin repetición. Cada una de esas funciones de exceso puede a su vez reducirse a las $M_{n-1,N}^E$ correspondientes y así hasta llegar únicamente a las interacciones binarias. El término $T_n \cdot P_N$ representa esencialmente al producto múltiple de $z_1 z_2 \dots z_n$ y un polinomio cuyo grado depende de N . Recuérdese que, en el caso de sistemas binarios con interacciones de cuarto orden ($n=2, N=4$), la expresión [11] análoga a [18] se reduce al término $T_n \cdot P_N$,

donde el polinomio P_N tiene grado $N-n=4-2=2$; sin embargo, para un sistema ternario con interacciones de cuarto orden ($n=3, N=4$), el grado de P_N resulta ser la unidad. En general P_N será de grado $N-n$ si se supone, como se ha hecho aquí, que $N > n$. En caso contrario, si $N < n$, la expresión general se simplifica pues los términos complementarios desaparecerán hasta que el orden de las interacciones consideradas sea menor que N , en cuyo caso volverán a tenerse en cuenta. La forma general de T_n , expresada en términos de las *fracciones volumétricas efectivas* resulta ser, aplicando la expresión [5]:

$$T_n = \frac{\prod_{i=2}^n k_{i1} \prod_{i=1}^n x_i}{\left[x_1 + \sum_{i=2}^n k_{i1} x_i \right]^n} \quad [20]$$

recordando que $k_{i1} = v_i/v_1$. Resumiendo, con la expresión [19] complementada con la [20] se representa un modelo matemático para correlacionar las cantidades de exceso de sistemas *n-arios* con resultado de interacciones *N-arias*.

3. Aplicación práctica. Correlación de volúmenes

Supongamos que inicialmente se dispone de un conjunto de datos que corresponden a una cantidad de exceso genérica M^E que surge de un sistema con varios componentes 1, 2, Para llevar a cabo el ajuste de datos experimentales a la ecuación propuesta en este artículo en su forma polinómica, puede emplearse un método de regresión haciendo mínima una función objetivo que se establece previamente. Dicha función puede ser la desviación cuadrática media o la desviación estándar de los datos, s , definida de la forma siguiente.

$$s(M^E) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^D (M_{i,exp}^E - M_{i,cal}^E)^2}{D}} \quad [21]$$

donde D es el número de datos experimentales utilizados en la correlación. Pueden establecerse dos casos diferentes, dependiendo del método utilizado para asignar los valores de k_{ji} . En el primero (a), y siempre de acuerdo con lo planteado en las secciones precedentes, se fijarán valores del parámetro k_{ji} como el cociente entre los volúmenes molares de las sustancias puras que intervienen en el sistema, determinándose posteriormente en el procedimiento de regresión los coeficientes adecuados para el mejor ajuste de los datos. La utilización de un *F-test* permitirá incluso optimizar el grado del polinomio que, como ya se ha visto, está relacionado con el orden de las interacciones que se consideren en cada caso. Dentro de este apartado también podría tenerse en cuenta la aplicación del método de contribución grupal dado por [13] para fijar los k_{ji} .

En el segundo caso, (b), se comienza el procedimiento de regresión con unos valores arbitrarios de k_{ji} , obteniéndose así un primer conjunto de coeficientes y un valor de s . Se elige otro valor del parámetro cercano al primero y la regresión da lugar a un nuevo conjunto de coeficientes y una nueva desviación estándar s , que comparada con la anterior, permitirá escoger el camino a seguir para llegar a unos valores de k_{ji} que oca-

sionen un mínimo absoluto de s . Este segundo caso, si bien produce el mejor ajuste de los datos experimentales, puede dar lugar a valores de k_{ji} diferentes al obtenido en el caso (a); la finalidad u objetivo del trabajo permitirá una elección más adecuada por parte del autor; en cualquier caso hay que resaltar que el tanteo propuesto es poco elegante. En la sección siguiente se desarrolla algún ejemplo. Si se desea utilizar como algoritmo el método de mínimos cuadrados, la determinación de los coeficientes de la ecuación [11] o de la forma genérica [12], se lleva a cabo minimizando el momento cuadrático definido por la diferencia entre los valores experimentales de la cantidad de exceso y los correspondientes a la función de ajuste para cada x_i o su correspondiente z_i . La expresión se plantea como:

$$Y = \sum_{i=0}^D \left[M_{i,exp}^E - z_i (1 - z_i) \sum_{j=0}^{N-2} A_j z_i^j \right]^2 \quad [22]$$

para el conjunto de puntos (z_i, M_i^E) . Los N parámetros, $(N-1)$ de A_k y el k_{ji} , pueden calcularse resolviendo el sistema definido de N ecuaciones que surgen de anular las derivadas siguientes:

$$\left(\frac{\partial Y}{\partial A_0} \right)_{A_1, A_2, \dots} = 0 \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial A_1} \right)_{A_0, A_2, \dots} = 0 \quad \dots \quad [(N-1) \text{ ecuaciones}] \quad \text{y} \quad \left(\frac{\partial Y}{\partial k_{ji}} \right)_{A_k} = 0 \quad [23]$$

para todo k_{ji} . En la práctica habitual todos estos cálculos se resuelven casi de manera automática y rápida con los paquetes estadísticos comerciales.

3.1. Volúmenes de exceso de un sistema binario

Para mostrar la utilidad del modelo planteado con las indicaciones de procedimiento de la sección anterior, se emplea la ecuación [11] para correlacionar los datos experimentales de una propiedad importante como son los volúmenes de exceso, propiedad que complementa la información sobre el comportamiento fisicoquímico de un sistema binario o multicomponente y que son obtenidos habitualmente por la experimentación sobre un sistema real. Como aplicación de todo lo anterior se han elegido aquí los datos determinados en nuestro propio laboratorio para la mezcla *nonanoato de metilo(1)+pentadecano(2)*, cuyos resultados experimentales de v^E fueron publicados por Ortega y Alcalde (1992). Con la metodología recogida en los dos casos que se plantearon en la sección anterior se llega a lo siguiente.

Caso (a). Las medidas experimentales de los volúmenes molares v_i , de las sustancias que intervienen en el sistema binario permiten fijar un valor para $k_{21} = v_2/v_1$ que aquí, para la mezcla elegida, resultó ser de $k_{21} = 1.402$, el ajuste con la ecuación [11] y un método de mínimos cuadrados dio los siguientes coeficientes, $A_0 = 3043.2$, $A_1 = -2438.2$, y $A_2 = 889.5$ con una $s(v^E) = 2.9 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. En la figura 4 se representan los residuos o diferencias individuales entre cada punto experimental y los estimados por dicha curva; la distribución de residuos muestra la adecuación del ajuste obtenido y la correlación global presenta una bondad media del error del 1%.

Tal como se indicó al final de la sección 2.1 también pudo haberse utilizado el procedimiento de contribución de grupos para determinar el parámetro k_{ji} , establecido como el cociente entre los volúmenes molares de las sustancias puras que intervienen en la mezcla. Los valores de los volúmenes de grupo propuestos por Bondi (1968), fueron: $R_{CH_3}=0.9011$, $R_{CH_2}=0.6744$, $R_{COO}=1.002$, el número de grupos participantes en la molécula de *nonanoato de metilo(1)* son $2CH_3$, $7CH_2$, $1COO$, y en la de *pentadecano(2)*, $2CH_3$, $13CH_2$. Llevando a cabo la operación indicada en [13] se obtienen, respectivamente, unos valores de $r_1=7.525$ y $r_2=10.569$, y un cociente de $k_{21}=1.404$, valor casi idéntico al determinado antes utilizando valores experimentales de los v_i .

Caso (b). La otra forma de proceder, ver § 3, es conseguir un valor de k_{21} por tanteo dentro del mismo método de regresión, siempre de acuerdo con la sistemática del procedimiento indicado en la sección anterior, intentando minimizar la desviación entre los valores experimentales y los calculados utilizando la función objetivo de [21]. Aquí los resultados finales fueron $k_{21}=1.372$, $A_0=2992.3$, $A_1=-2298.4$, $A_2=842.2$ con una $s(v^E)=2.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$. Las diferencias con el caso anterior no son relevantes y de llevar a cabo ambas representaciones en una misma figura, las curvas quedarían casi superpuestas. Con ello se conviene que, si bien los valores de k_{ji} son ligeramente diferentes, la bondad de ajuste es excelente en ambos casos, prefiriéndose el procedimiento seguido en el caso (a) frente al (b) por el propio planteamiento del modelo descrito en la sección 2 y la validación que pretende dársele al mismo.

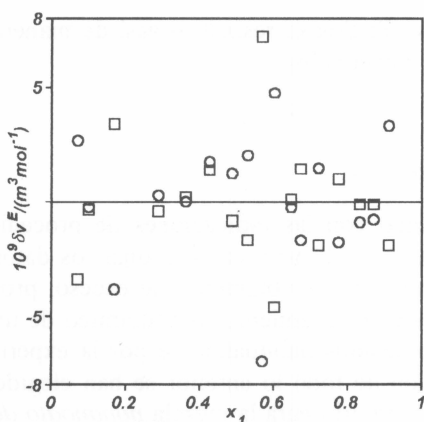


Figura 4. Representación de las diferencias o residuos obtenidos para cada punto de v^E , entre el valor experimental y el estimado por la curva de ajuste del sistema binario (x_1 nonanoato de metilo + x_2 n-pentadecano). $\delta v^E = v_{i,exp}^E - v_{i,cal}^E$. O, valores obtenidos en caso (a); □, valores obtenidos en el caso (b).

3.2. Volúmenes de exceso de un sistema ternario

De forma análoga al caso anterior, hemos querido observar la utilidad del modelo sobre un conjunto de datos reales de un sistema algo más complejo, como es el ternario, y para los que también se poseen los valores correspondientes a las mezclas binarias posibles de los compuestos que intervienen. En la literatura consultada, Rastogi y col. (1977) presenta valores de la magnitud $v^E = \phi(x_1, x_2, x_3)$ a la temperatura de $303,15 \text{ K}$ del sistema *ciclohexano(1)+tetraclorometano(2)+tolueno(3)*, así como de los correspondientes binarios *ciclohexano(1)+tetraclorometano(2)*, *ciclohexano(1)+tolueno(3)* y *tetraclorometano(2)+tolueno(3)*, todos a la misma temperatura indicada.

En la aplicación de la ecuación [17] se recogen tres sumandos del tipo $M_{2,4}^{E(i,j)}$ que representan las tres contribuciones posibles de interacciones binarias $i-j$ como si las correspondientes parejas de sustancias estuviesen solas en el sistema global y que pueden obtenerse aplicando la expresión [11] a cada uno de los casos. Ello nos lleva a *normalizar* las variables de las fracciones molares x_i y las correspondientes *fracciones volumétricas efectivas* z_i , para que en las contribuciones parciales continúe verificándose que $\sum x_i=1$ y $\sum z_i=1$. En la bibliografía consultada, Tsao y Smith (1953), Kohler (1960) y Rastogi y col. (1977), se plantean varios procedimientos de normalización de las variables en el caso de sistemas multicomponentes, incluyéndose también el caso de la no-normalización. Para esta aplicación, las variables se redefinen de acuerdo a la indicación de los autores de la última de las referencias indicadas como sigue, $x_i^*=x_i/(x_i+x_j)$, las cuales lógicamente darían lugar a otras fracciones volumétricas z_i^* ; no obstante, estas también podrían determinarse de forma directa como $z_i^*=z_i/(z_i+z_j)$, verificándose ahora que $z_i^*+z_j^*=1$. Estas cantidades serán utilizadas en los cálculos de las interacciones en los subsistemas binarios que se “crean” por un “pseudoaislamiento” del tercero de los componentes. El término de la contribución ternaria de [17] representa a la interacción básica modulada por un polinomio de primer grado en las *fracciones volumétricas efectivas* z_1, z_2 y z_3 de cada una de las sustancias que intervienen en la mezcla.

Con todo esto, la correlación de valores se llevó a cabo minimizando la función [21], tanto para los casos binarios particulares como para el ternario de los compuestos que intervienen. Para el cálculo de los k_{i1} se ha tenido en cuenta lo comentado en § 3.1, considerando los volúmenes molares de los compuestos puros de cada mezcla binaria, que fueron extraídos de diferentes bases de datos. Los coeficientes del polinomio modulante resultaron ser $C_0=23.135$, $C_1=-80.375$, $C_2=-4.519$. El coeficiente de ajuste $r^2=0.98$ indica que el modelo explica aceptablemente el comportamiento del sistema ternario. La figura 5 recoge la representación de los residuales para cada uno de los datos experimentales, calculados por la diferencia entre el valor obtenido directamente y su correspondiente estimado por el modelo. Dichas discrepancias corresponden a un error porcentual medio inferior al 10%.

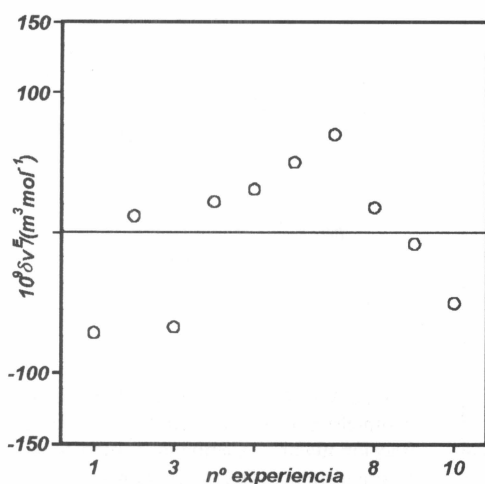


Figura 5. Representación de las diferencias o residuos (O), obtenidos para cada punto de v_i^E , entre el valor experimental y el estimado por la curva de ajuste del sistema ternario (x_1 ciclohexano + x_2 tetraclorometano + x_3 tolueno).

$$\delta v_i^E = v_{i,exp}^E - v_{i,cal}^E$$

4. Bibliografía citada

- Bondi, A. "Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses" Wiley, New York (1968).
- Kohler, F. *Monatsh. Chem.* 91, 738 (1960).
- Ortega, J. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 95, 128 (1991).
- Ortega, J. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, X(2,3), 25 (1998).
- Ortega, J.; Alcalde, R. *Fluid Phase Equilibria* 71, 49 (1992).
- Ortega, J.; Hernandez, P. *Fluid Phase Equilibria* 118, 249 (1996).
- Ortega, J.; Plácido, J.; Vidal, M. *J. Chem. Thermodynamics* 31, 151 (1999).
- Postigo, M.A.; Garcia, P.H.; Ortega, J.; Tardajos, G. *J. Chem. Eng. Data* 40, 283 (1995).
- Rastogi, R.P.; Nath, J.; Das, S.S. *J. Chem. Eng. Data* 22, 249 (1977).
- Redlich, O.; Kister, A.T. *Ind. Eng. Chem.*, 40, 345 (1948).
- Scatchard, O. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 160 (1937).
- Tsao, C.C.; Smith, J.M. *Chem. Eng. Prog. Symp. No. 7*, 107 (1953).
- Vidal, M.; Ortega, J.; Plácido, J. *J. Chem. Thermodynamics* 29, 47 (1997).
- Wohl, K. *Trans. Am. Inst. Chem. Eng.*, 42, 215 (1946).

A. Apéndices

A.1. Análisis de la función que define la fracción volumétrica

En la figura A.1 se ha llevado a cabo una representación de la función que define la fracción volumétrica expresada en [4] para el caso de una mezcla binaria y para diferentes valores de k_{ji} . De su análisis se destaca lo siguiente:

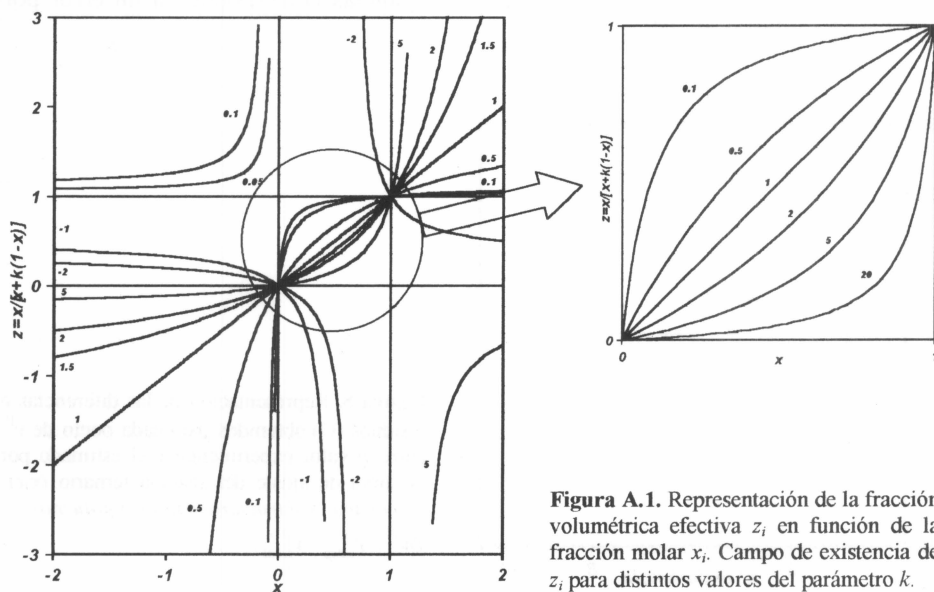


Figura A.1. Representación de la fracción volumétrica efectiva z_i en función de la fracción molar x_i . Campo de existencia de z_i para distintos valores del parámetro k .

- La variable x_i , que representa la concentración de uno de los compuestos i en el sistema binario, sólo varía entre 0 y 1.
- La función [4] representa una función continua excepto cuando $x_i = k_{ji}/(k_{ji}-1)$.
- Si k_{ji} es negativo, el punto crítico $x_i = k_{ji}/(k_{ji}-1)$ siempre pertenece al intervalo $[0,1]$, esto es, existirá un valor x_i de la concentración para el cual la fracción volumétrica se hace infinita, lo que carece de sentido físico, luego $k_{ji} > 0$.
- Hay que distinguir entre $k_{ji} < 1$ y $k_{ji} > 1$. En el primer caso, el punto singular es negativo y dado que no existen concentraciones negativas, se deduce que la expresión [4] está bien definida en este caso. Cuando $k_{ji} > 1$, la coordenada del punto crítico es $x_i > 1$, y como no existen concentraciones superiores a la unidad, se concluye que también en este caso está bien definida la expresión [4].

Por tanto, solo resultarán admisibles los valores de $k_{ji} > 0$ y establecido esto, las fórmulas [4] y [5] indican que el rango de variación de las z_i es el intervalo $[0,1]$ como el de las concentraciones x_i .

A.2. La equivalencia entre los productos $\prod z_i$ y $\prod x_i$

En la correlación de datos de propiedades de sistemas multicomponentes utilizando la ecuación general [19] (para sistemas binarios [11] y para ternarios [17]) es conveniente conocer cómo influye la sustitución del producto de fracciones volumétricas z_i por el producto de fracciones molares x_i .

En el texto principal de este artículo se ha establecido un modelo general para representar una cantidad de exceso en un sistema n -ario en la forma [19], la cual puede reescribirse ahora como:

$$M^E = \sum [\text{contribuciones debidas a las interacciones entre } 2, 3, \dots, n-1 \text{ sustancias}] + [\text{contribución debida a la interacción } n\text{-aria}] \quad [\text{A.1}]$$

El segundo sumando del segundo miembro, escrito genéricamente es:

$$\left(\prod_{i=1}^n z_i \right) P_N(z_1, z_2, \dots, z_{n-1}) = \left(\prod_{i=1}^{n-1} z_i \right) (1 - z_1 - z_2 - \dots - z_{n-1}) P_N(z_1, z_2, \dots, z_{n-1}) \quad [\text{A.2}]$$

donde el grado del polinomio P_N depende del número máximo de moléculas que intervienen en las interacciones.

El producto $\prod_{i=1}^n z_i$ de las *fracciones volumétricas efectivas* se puede sustituir por su expresión correspondiente en función de las fracciones molares x_i , teniendo en cuenta la relación [2], obteniéndose una expresión como la [20]. Se tienen por tanto dos relaciones para ser utilizadas por el producto de $T_n \cdot P_N$ en el modelo final [19].

$$\text{Una con fracciones volumétricas: } \left(\prod_{i=1}^n z_i \right) P_N(z_1, z_2, \dots, z_{n-1}) \quad [\text{A.3}]$$

y otra con fracciones molares:
$$\frac{\prod_{i=1}^n k_{i1}}{\left(x_1 + \sum_{i=2}^n k_{i1} x_i\right)^n} P_N(z_1, z_2, \dots, z_{n-1}) \quad [A.4]$$

En la práctica de trabajos anteriores, (Ortega, 1991; Ortega y Alcalde, 1992) en los casos de $n=2$ y $n=3$, se ha utilizado la expresión [A.4] considerando que el coeficiente

$$\frac{\prod_{i=2}^n k_{i1}}{\left(x_1 + \sum_{i=2}^n k_{i1} x_i\right)^n} = g(x_1, x_2, \dots, x_n) \quad [A.5]$$

se hace igual a la unidad.

Para [tratar de] justificar esta elección se ha procedido a calcular el valor medio de este cociente. Teniendo en cuenta que $x_n = I - x_1 - x_2 - \dots - x_{n-1}$, puede escribirse,

$$g(x_1, x_2, \dots, x_n) = G(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \quad [A.6]$$

luego el valor medio \bar{G} de G será:

$$\bar{G} = \frac{I}{Vol(\Omega)} \int_{\Omega} G(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) dx_1 dx_2 \dots dx_{n-1} \quad [A.7]$$

donde el $Vol(\Omega)$ es el volumen $(n-1)$ -dimensional de la región Ω en el espacio \mathfrak{R}^{n-1} limitada por los hiperplanos coordenados $x_i=0$ ($i=1, 2, \dots, n-1$) y el de la ecuación $x_1 + x_2 + \dots + x_{n-1} = I$. Si como ejemplo se concreta este mismo planteamiento para el caso de un sistema binario se tiene que $\Omega = [0, I]$, cuya longitud (o volumen 1 -dimensional) es I , y la función G viene dada por:

$$G = G(x_1) = \frac{k_{21}}{[x_1 + k_{21}(I - x_1)]^2} \quad [A.8]$$

siendo su valor medio, considerando [A.7], $\bar{G}(x_1) = I$, con independencia de k_{21} ver figura A.2.

Para el caso ternario, el recinto Ω es el espacio indicado en la figura A.3, cuya área (volumen 2 -dimensional) es $\frac{1}{2}I^2$. El cálculo directo es análogo al anterior. En primer lugar la función G es ahora:

$$G(x_1, x_2) = \frac{k_{21} k_{31}}{[x_1 + k_{21} x_2 + k_{31}(I - x_1 - x_2)]^3} \quad [A.9]$$

y el valor medio es,

$$\bar{G}(x_1, x_2) = \frac{1}{(1/2)} \iint_{\Omega} G(x_1, x_2) dx_1 dx_2 = 1 \quad [\text{A.10}]$$

y que, como en el caso anterior, resulta independiente de los k_{ij} . En general para n sustancias, hay que calcular el volumen $(n-1)$ -dimensional Ω , que es:

$$\text{Vol}(\Omega) = \frac{1}{(n-1)!} = \frac{1}{\Gamma(n)} \quad [\text{A.11}]$$

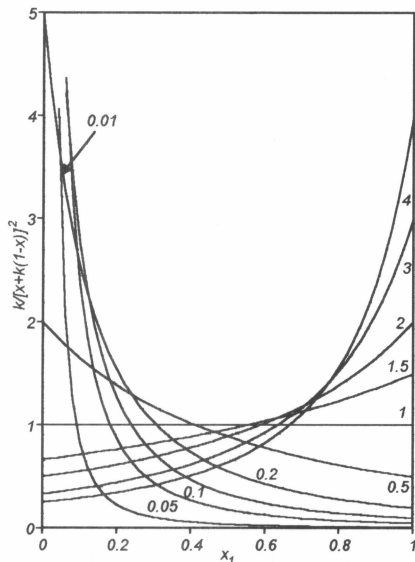


Figura A.2. Variación cualitativa de la función $G(x_1)$ en función del parámetro k_{21} para el caso de una mezcla binaria. Los números en la gráfica indican valores de k_{21} .

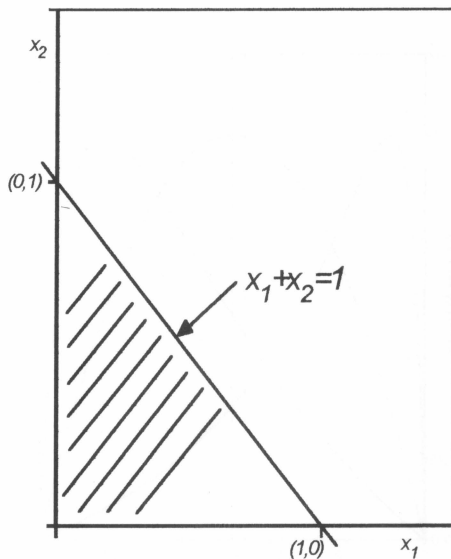


Figura A.3. Dominio de integración del recinto Ω de acuerdo a las concentraciones de las dos primeras sustancias para el caso de un sistema ternario.

como por otra parte se tiene

$$\bar{G} = \frac{1}{\Gamma(n)} = \iiint_{\Omega} G(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) dx_1 dx_2 \dots dx_{n-1} = 1 \quad [\text{A.12}]$$

el valor medio del coeficiente G es siempre igual a la unidad con independencia de los k_{ij} . Esto justificaría su eliminación en los cálculos aunque sin una base física para ello. Sin embargo, un análisis de las funciones

$$H(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) = G(x_1, x_2, \dots, x_{n-1}) \cdot x_1 x_2 \dots x_{n-1} (1 - x_1 - x_2 - \dots - x_{n-1}) \quad [\text{A.13}]$$

en sus respectivos dominios de definición indica en qué sentido sería posible despreciar el coeficiente. Para un sistema binario por ejemplo se tiene que, ver figura A.4.

$$H(x_1) = \frac{k_{21}x_1(1-x_1)}{[x_1 + k_{21}(1-x_1)]^2} \quad [A.14]$$

aquí, cuando $k_{21} = 1$ ocurre que $H(x_1) \equiv x_1(1-x_1) \equiv z_1z_2$. Para cualquier valor de k_{21} la función tiene el aspecto de una parábola (es una verdadera parábola cuando la constante k_{21} es la unidad) con el vértice hacia arriba, que pasa por los puntos (0,0) y (1,0) y que alcanza su valor máximo en las coordenadas $(k_{21}/(1+k_{21}), 1/4)$. Además, según sea $k_{21} > 1$ o $k_{21} < 1$ el vértice se desplaza hacia la derecha o izquierda, dando lugar a curvas simétricas para valores inversos de ese parámetro, ver figura A.4.

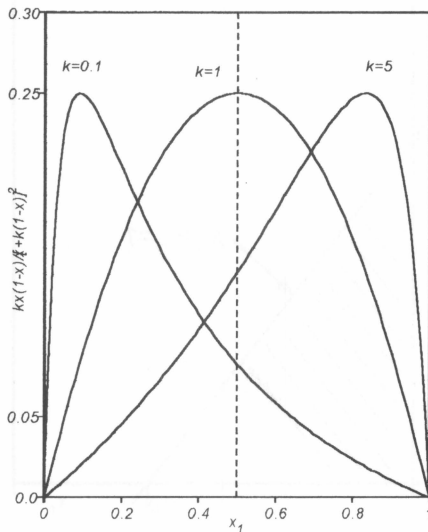


Figura A.4. Variación cualitativa de la función $H(x_1)$ para diferentes valores del parámetro k_{21} para el caso de un sistema binario.

Como la expresión de $H(x_1)$ es continua en k_{21} , podemos concluir que para valores de k_{21} próximos a la unidad, no se comete un error grave al eliminar el coeficiente. Por el contrario, para valores de k_{21} alejados de la unidad no debe obviarse el coeficiente, que en esta sección se ha caracterizado por G , ver figura A.4.

En el caso ternario la función H viene dada por

$$H(x_1, x_2) = \frac{k_{21}k_{31}x_1x_2(1-x_1-x_2)}{[x_1 + k_{21}x_2 + k_{31}(1-x_1-x_2)]^3} \quad [A.15]$$

cuya gráfica es una superficie que pasa por los tres lados del recinto triangular Ω (figura A.5).

En el interior de dicho recinto es positiva y cuando $k_{21} = k_{31} = 1$ se reduce a:

$$H(x_1, x_2) = x_1x_2x_3 = z_1z_2z_3 \quad [A.16]$$

y para valores distintos de la unidad en la pareja de parámetros k_{21} y k_{31} se obtiene, al

igual que en el caso binario, un desplazamiento del máximo en el interior del recinto Ω . Sin embargo, el valor máximo en este caso es siempre $1/27$, ver figura A.5.

Al igual que antes, la continuidad de H respecto de los parámetros k_{i1} indica que el coeficiente puede obviarse para valores próximos a la unidad y no en los otros casos.

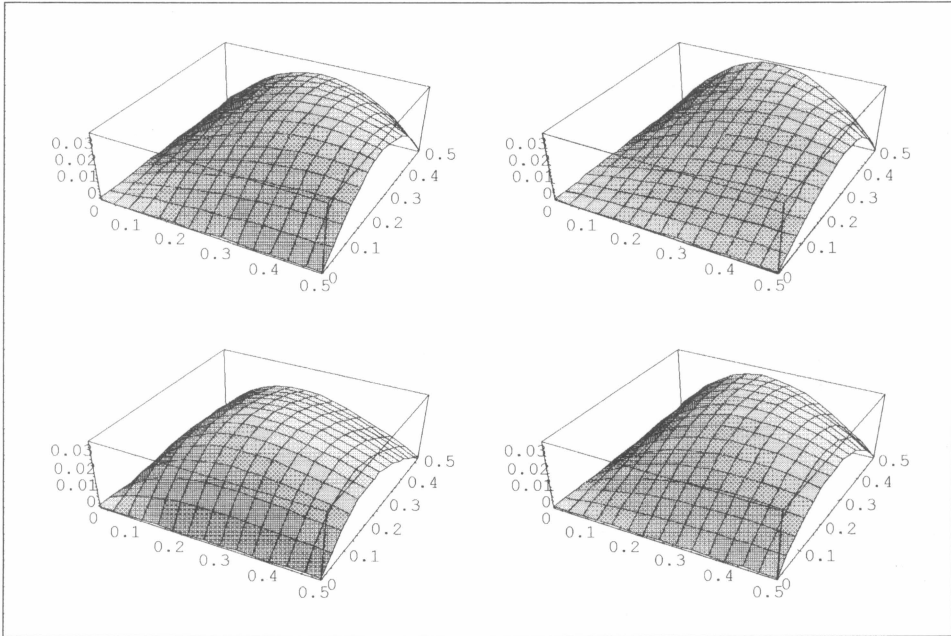


Figura A.5. Variación cualitativa de $H(x_1, x_2)$ en función de distintos valores de los parámetros k_{21} y k_{31} para el caso de un sistema ternario.