

UN MODELO SIMPLE PARA CORRELACIONAR CANTIDADES TERMODINÁMICAS DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES III. LA FUNCIÓN DE ENERGÍA DE GIBBS EN SISTEMAS ISOBÁRICOS

Juan Ortega & Fernando Espiau

Laboratorio Termodinámica y Físicoquímica de Fluidos. Parque Científico-Tecnológico.
Campus Universitario de Tafira, Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, 35071 Las Palmas de GC. España

Resumen

En este trabajo se desarrolla una aplicación de un modelo matemático para correlacionar conjuntamente las entalpías de mezcla y los valores de la función de Gibbs procedentes de los equilibrios líquido-vapor isobáricos de sistemas fluidos. Dicho modelo se presenta como función de la llamada *fracción activa* z_i , que a su vez se relaciona con la *concentración* x_i de los componentes en solución y de un parámetro de interacción k_{ij} . Se analiza la eficacia del modelo en base a su extensión y se consideran distintos casos para el parámetro k_{ij} para conseguir la mejor correlación de valores experimentales. Por último, se lleva a cabo una aplicación concreta sobre un conjunto de dieciséis sistemas binarios formados por (ésteres de alquilo+*tert*-butanol), analizando las diferentes propuestas. El modelo establecido para la función de Gibbs en su forma extendida tiene la expresión genérica:

$$\frac{g^E}{RT} = z(1-z) \sum_{i=0}^2 A_i z^i \quad \text{siendo:} \quad A_i = A_{i0} T^{-1} + \sum_{j=1}^3 A_{ij} T^j$$

Se propone un método para calcular el parámetro $k_{ij} = \psi(T)$ que da buenos resultados. Ninguno de los casos que se analizan ofrecen una clara mejoría sobre los otros.

Palabras clave: Termodinámica, Correlación, Entalpía, Equilibrio Líquido-Vapor, Función de Energía de Gibbs.

Summary

In this paper the authors present an application of a mathematical model in order to correlate simultaneously the mixing enthalpies and the values of the Gibbs function obtained for fluid systems from isobaric vapour-liquid equilibria. That model is presented as a function of the so called *active fraction* z_i , which is in turn related to the *concentrations* x_i of the solution components and of an interaction parameter k_{ij} . The efficiency of the model is analysed according to its extension and different cases are considered for the k_{ij} parameter to improve the correlation of experimental values. Lastly, a concrete application is carried out on a set of sixteen binary systems formed by (alkyl esters+*tert*-butanol), analysing the different proposals. The model proposed for the Gibbs function in the extended form has the following generic expression:

$$\frac{g^E}{RT} = z(1-z) \sum_{i=0}^2 A_i z^i \quad \text{being:} \quad A_i = A_{i0} T^{-1} + \sum_{j=1}^3 A_{ij} T^j$$

A method to calculate the $k_{ij} = \psi(T)$ parameters is proposed which gives good results. Neither of procedures analysed to correlate the data can be taken like the best method.

Key words: Thermodynamics, Correlation, Enthalpy, Vapour-Liquid Equilibrium, Gibbs Energy Function.

1. Introducción

Los estudios sobre equilibrios entre fases, y particularmente los referidos al equilibrio líquido-vapor, han recibido una atención preferente por parte de los investigadores que desarrollan sus trabajos en el campo de la *Fisicoquímica de fluidos*, ¿cuál es el motivo? La utilización de expresiones o ecuaciones termodinámicas referidas al equilibrio entre fases aparece en el núcleo de los cálculos de diseño de procesos. Particularmente, entre el 70% y el 90% de los costes de equipamiento y de energía que aparecen en las plantas químicas actuales se refieren a los procesos de purificación y/o separación, los cuales se diseñan teniendo en cuenta los principios básicos del equilibrio entre fases. Por todo ello, el conocimiento de las expresiones, o los modelos que surgen en Termodinámica, juegan un papel importante en diversas parcelas tecnológicas, como la ingeniería del medio ambiente, los procesos de biotecnología, y además, como era obvio, en procesos de ingeniería química.

Por la importancia práctica de esta temática se han desarrollado bastantes modelos termodinámicos, algunos de ellos basados en principios teóricos y frecuentemente utilizando hipótesis empíricas. Este campo ha dado un importante salto cualitativo y cuantitativo en los últimos cincuenta años y aumenta día a día el conocimiento sobre el comportamiento de la materia en estado fluido. Así, año tras año, mes tras mes, las revistas especializadas recopilan nuevos datos, nuevos modelos, o variaciones de otros existentes, e incluso nuevas ecuaciones de estado para describir los fluidos puros y los sistemas multicomponentes. Si a esto se añade el desarrollo actual de los computadores y de los sofisticados programas de simulación, el avance de los modelos termodinámicos da lugar a planteamientos más completos, y en algunos casos también más complejos, de las expresiones que se utilizan, permitiendo a los ingenieros químicos emplear modelos más rigurosos y más eficaces para el diseño de sus equipos.

En trabajos anteriores [1,2] se ha presentado el desarrollo de un modelo matemático, con una forma polinómica sencilla, como parte del objetivo final que pretendemos como es la de ser utilizado en la estimación de las diferentes propiedades que surgen en los sistemas fluidos. La idea es que sus parámetros tengan una significación física que conlleve aspectos característicos de las sustancias que se están estudiando, si bien este aspecto sería a largo plazo, después de su analizar su aplicación a multitud de sistemas para los que se tengan valores experimentales de confianza. Por ello se está en una fase inicial de presentación del modelo, para conseguir una validación con las cantidades macroscópicas de la Termodinámica, y de su utilidad contrastada en casos prácticos. En este tercer trabajo que viene desarrollándose se presentan los resultados de la aplicación del modelo a la función de Gibbs y a otras cantidades relacionadas termodinámicamente, como entalpías y entropías, verificándose su aplicación sobre las correspondientes cantidades reales obtenidas sobre un conjunto de dieciséis sistemas binarios formados por alcanos de alquilo con el *tert*-butanol [3-6].

2. Modelo termodinámico para la energía de Gibbs

La energía de Gibbs de exceso depende de la temperatura, presión y composición. De esta forma, la ecuación fundamental que incluye la variación de dicha cantidad de exceso, que se manifiesta en los procesos de equilibrio entre fases y que establece las condiciones para el comportamiento de las fases fluidas resulta del planteamiento adoptado en la dependencia de la función de Gibbs con las variables mencionadas, pudiéndose escribir que $g^E = g^E(p, T, n_i)$. Su diferencial produce:

$$dg^E = \left(\frac{\partial g^E}{\partial T} \right)_{p,n_i} dT + \left(\frac{\partial g^E}{\partial p} \right)_{T,n_i} dp + \sum_i \left(\frac{\partial g^E}{\partial n_i} \right)_{p,T,n_{j \neq i}} dn_i \quad (1)$$

y de aquí surge una de las ecuaciones fundamentales de la Termodinámica del equilibrio, como puede verse con más detalle en cualquier texto especializado en Termodinámica Química [7], donde intervienen algunas de las cantidades medibles que representan un papel importante en los estudios de equilibrio entre fases:

$$- \frac{h^E}{RT^2} dT + \frac{v^E}{RT} dp - \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad (2)$$

Sin embargo, en la mayoría de los casos que se refieren a estudios sobre sistemas líquidos, la dependencia de g^E de la presión es bastante débil, despreciándose en esos estudios el término correspondiente a los volúmenes de exceso de las mezclas fluidas v^E , que se corresponde con el segundo sumando de la ecuación (2), o bien con el sumando $(\partial g^E / \partial p)_{T,n_i}$ en (1). De esta forma, la dependencia de la función de Gibbs queda reducida a $g^E = g^E(x_i, T)$. Por ello, sin descartar la búsqueda de una función que contenga a las tres variables, dirigiremos este estudio a un análisis más simple con el fin de conseguir el objetivo parcial planteado, es decir, la dependencia $g^E = g^E(x_i, T)$. Lo que sí es presumible es que la propiedad de exceso g^E sea la suma de productos de funciones, en la que cada una por separado dependan de la composición y de la temperatura; esto puede representarse mediante la relación general: $g^E(x, T) = \sum X(x) \cdot Y(T)$. Comenzaremos en la siguiente sección analizando la variación de la función de Gibbs con la concentración, generalizando el caso a sistemas multicomponentes, luego se irá extendiendo la utilidad del estudio hacia la dependencia con la temperatura y en futuros trabajos con la presión.

2.1. Representación empírica de la función de Gibbs-concentración

La manera más simple de llevar a cabo una representación de la función de Gibbs de un sistema fluido es a través de una expresión polinómica en concentración, normalmente la fracción molar. Así, comenzando por sistemas líquidos binarios, ternarios, y en general multicomponentes, pueden obtenerse una serie de expresiones con un número de coeficientes que varían según la exigencia de la correlación. Las expresiones existentes en la literatura para $g^E = g^E(x_i, T)$ tienen, en general, poco o nada que ver con la teoría molecular, no existiendo incluso una base racional para llevar a cabo una extensión del sistema más simple, la mezcla binaria, a otros más complejos, como los multicomponentes. En el caso de los sistemas binarios, son bien conocidas en el campo de la Termodinámica, ecuaciones como las de Redlich-Kister [8], Margüles [9], Van Laar [10], NRTL [11], etc., pudiéndose extender en algunos casos su aplicación a sistemas de un mayor número de componentes. Así, un modelo extendido y planteado directamente para sistemas multicomponentes es el de Chien y Null [12], que adopta la forma siguiente para la función adimensional de la función de Gibbs.

$$\frac{g^E}{RT} = (1/2) \sum_i \frac{(\sum_j D_{ji} x_j)(\sum_j R_{ji} x_j)}{(\sum_j V_{ji} x_j)(\sum_j S_{ji} x_j)} \quad (3)$$

donde las sumatorias se refieren a todos los componentes de la mezcla. Las cantidades D_{ji} , R_{ji} , V_{ji} y S_{ji} son parámetros para la mezcla binaria i-j. Esta expresión permite su

empleo en casos simples; así si $V_{ji}=S_{ji}=1$ y $R_{ji}=D_{ji}/D_{ij}$, siendo $D_{ii}=0$ y $D_{ii}/D_{ii}=1$, se obtiene la ecuación de Margüles de dos parámetros. De otra forma, si hacemos que $V_{ji}=S_{ji}=R_{ji}=D_{ji}/D_{ij}$, entonces se consigue la ecuación de Van Laar para dos parámetros. Por ello, la ventaja que presenta el uso de la ecuación general (3) es su flexibilidad, que permite conseguir ecuaciones más simples aplicadas a sistemas más sencillos, aunque desgraciadamente, cuando se utiliza la correlación para sistemas binarios por ejemplo, hay un deterioro en la calidad de las representaciones al pasar de un sistema binario a un sistema más complejo.

Una alternativa que también puede recoger a diferentes ecuaciones de correlación es considerar que

$$g^E = \sum \sum g_{ij}^E \quad (4)$$

con ello se establece que la función de Gibbs para un sistema multicomponente es la suma de los correspondientes valores de dicha función para los sistemas binarios que la constituyen. Por supuesto que la ecuación (4), planteada de esta forma, tiene bastante poco fundamento aunque sea la que proporcione valores aceptables a partir de resultados de mezclas binarias. Sin embargo, la adición de términos extras a la (4) proporciona un método de correlación más eficaz de sistemas multicomponentes. Así, al considerar por ejemplo una mezcla ternaria, la ecuación (4) podría escribirse como:

$$g^E = g_{12}^E + g_{13}^E + g_{23}^E + C(x) \cdot x_1 x_2 x_3 \quad (5)$$

donde ahora, únicamente $C(x)$ asumiría una información particular del sistema ternario. En la práctica, normalmente se especifica una forma paramétrica para $C(x)$ y luego se determinan, por regresión de los valores de la mezcla ternaria, los parámetros que aparecen en $C(x)$; claramente este procedimiento no es predictivo sino correlativo.

Una incógnita que se plantea relacionada con las correlaciones empíricas es, ¿cuántos parámetros se requieren en principio para representar a las g^E de un sistema multicomponente? Si bien no puede contestarse unívocamente a esa cuestión, es posible proporcionar alguna estimación. Así, si tomamos como ejemplo a las ecuaciones (3) o (4) que nos permiten encontrar una buena correlación a partir solamente de parámetros de sistemas binarios, y si π es el número de parámetros por sistema binario, entonces, en un sistema de N componente hay $N(N-1)/2$ posibles parejas de compuestos o mezclas binarias, necesitándose $N(N-1)\pi/2$ parámetros para el sistema multicomponente. Lo primero es fijar un valor para π , o sea, el número de parámetros por mezcla. Normalmente se fija a 2, sin embargo, a menudo no es suficiente para representar el comportamiento experimental de un sistema binario; la experiencia sugiere que π oscile entre 3 y 4. De esta forma, para conseguir una representación de datos de alta calidad, resumimos todo esto en lo siguiente, se necesitan un total de $2N(N-1)$ parámetros para representar la función $g^E(x)$ de un sistema de N componentes, de los cuales se toman 4 para la correspondiente mezcla binaria, 12 para la ternaria, 24 para la cuaternaria y así sucesivamente. Y esto es solo para llevar a cabo una correlación a una sola temperatura, por lo que, cuando se incluya la variación con T el número de parámetros será aún mayor. Todo ello nos lleva a concluir que el empiricismo puede ser aplicable cuando el objetivo sea llegar a una buena correlación de datos de mezclas, pero si el objetivo va más allá, como es el de proporcionar unas buenas estimaciones de datos de propiedades para una variedad de mezclas, que a su vez contienen a un número arbitrario de especies y sobre un amplio rango de temperatura, entonces los procedimientos empíricos son de

poca ayuda. En los cálculos ingenieriles una pequeña pérdida de precisión puede ser sobrellevada, por lo que lo más adecuado sería lograr una situación de compromiso y plantear una correlación empírica con al menos una mínima base de la teoría molecular.

2.2. Representación empírica de la función de Gibbs-concentración-temperatura

Para llegar a establecer una relación empírica entre la función de Gibbs g^E y la temperatura T , puede encaminarse el problema planteándolo por dos caminos al considerar, bien aspectos de la *Termodinámica Clásica*, o bien consideraciones experimentales que nos lleven a establecer lo más conveniente para las cantidades de mezcla. El primero de ellos nos conduce a recordar las relaciones existentes entre las diferentes cantidades termodinámicas y la temperatura, mientras que el segundo camino nos lleva a la observación de las bases de datos que pueden emplearse como entradas numéricas y después obtener las conclusiones del proceso de chequeo o de verificación. Las ecuaciones más útiles para analizar lo que se pretende, pueden concretarse en las siguientes.

$$c_p^E = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_{p,x} = T \left(\frac{\partial s^E}{\partial T} \right)_{p,x} = -T \left(\frac{\partial^2 g^E}{\partial T^2} \right)_{p,x} \quad (6)$$

Estas ecuaciones proporcionan una importante información acerca del objetivo que se pretende ya que son la base fundamental de la *Termodinámica Clásica* aplicada a soluciones. No puede olvidarse la definición básica de la función de Gibbs, como $g^E = h^E - Ts^E$. Esta ecuación tiene un significado especial estableciendo la cantidad g^E como suma algebraica de las contribuciones entálpicas y entrópicas. Si bien los efectos entálpicos y entrópicos no pueden, estrictamente hablando, ser tomados como cantidades termodinámicamente independientes, la separación en dos sumandos como se indica antes permite una explicación de tendencias, signos u órdenes de magnitud, de cada una de las cantidades que intervienen, que suelen proporcionar una interesante información.

La relación (6) establece que la capacidad térmica de exceso c_p^E , está relacionada con la segunda derivada de g^E proporcionando también un importante nexo de unión entre la entalpía y la entropía de exceso; de dicha relación se deduce que s^E y h^E no son cantidades independientes termodinámicamente. Dicho de otra forma, dicha ecuación es una relación de consistencia termodinámica que debe ser cumplida a través de la combinación lineal que define la ecuación $g^E = h^E - Ts^E$. Esta necesidad puede ser establecida automáticamente a través de una relación directa entre g^E y c_p^E , bien integrando dos veces la última expresión en (6), o bien integrando por separado las relaciones que contienen a h^E y s^E , combinando luego los resultados en la definición de g^E . Como ejemplo a continuación se presenta el desarrollo del modelo con este último procedimiento, mientras que el primero de ellos será utilizado en el siguiente apartado.

En primer lugar es preciso suponer que c_p^E es una función conocida de la temperatura y composición. De esta forma, la integración de las dos primeras relaciones de (6) dan lugar, respectivamente a:

$$h^E = \int c_p^E dT + \phi(x) \quad \text{y} \quad s^E = \int \frac{c_p^E}{T} dT + \varphi(x) \quad (7)$$

$$\text{quedando la función de Gibbs como: } g^E = \int c_p^E dT + \phi(x) - T \int \frac{c_p^E}{T} dT - T\phi(x) \quad (8)$$

Ahora, el único problema es conocer la expresión analítica que liga a la capacidad térmica con la temperatura. Las expresiones empíricas para $c_p^E = c_p^E(T)$ adoptan un forma polinómica en potencias de T o de T^{-1} . Para generalizar el método supongamos una expresión que contenga a ambas clases de términos,

$$c_p^E = a + \sum_{k=1}^N b_k T^k + \sum_{l=1}^L c_l T^{-l} \quad (9)$$

donde los coeficientes a , b_k , y c_l son únicamente funciones de la composición. Una expresión final para g^E , o bien para la función adimensional de la función de Gibbs, es la siguiente:

$$\frac{g^E}{RT} = \frac{\phi(x)}{RT} - \frac{\phi(x)}{R} + \frac{a}{R}(1 - \ln T) + \frac{c_1}{RT}(1 + \ln T) - \sum_{k=1}^N \frac{1}{k(1+k)} \frac{b_k}{R} T^k - \sum_{l=2}^L \frac{1}{l(l-1)} \frac{c_l}{R} T^{-l} \quad (10)$$

Estas ecuaciones son consistentes termodinámicamente con la dependencia de las propiedades de mezcla con la temperatura y permiten conseguir razonables correlaciones de los valores de la función de Gibbs. Incluso, en ciertas aplicaciones a veces interesa proceder al revés, es decir, si al seleccionar un número pequeño de términos utilizando la (10) y al verificar luego los resultados correspondientes a las funciones h^E , g^E y c_p^E , el resultado no es adecuado, será preciso considerar otra expresión para la g^E/RT .

3. Propuesta de una nueva expresión para la función de Gibbs

Teniendo en cuenta los aspectos comentados anteriormente, este apartado va encaminado a establecer un procedimiento en el que se ofrece una nueva relación para $g^E = g^E(x_i, T)$, que, como se ha visto al final de la sección anterior, es una necesidad si se desea tratar con éxito las diferentes cantidades termodinámicas presentes en los estudios de equilibrio entre fases. Por ello, en esa dirección, Pacheco y Ortega [1] dieron un primer paso proponiendo una expresión que, generalizada para una cantidad de exceso M^E , toma la forma:

$$M_{n,N}^E = \sum_{p=2}^N \left[\sum_{i_1 i_2 \dots i_p \in CR^p(n,p)} a_{i_1 i_2 \dots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad (11)$$

de esta manera, la función de exceso viene definida como la suma de las contribuciones de los efectos de todas las posibles interacciones p -arias de las n fracciones efectivas, donde $p=2, 3, 4$, etc. N representa el máximo orden de las interacciones moleculares que se consideren, mientras que los $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$ son los coeficientes particulares de influencia de la combinación p -aria en la cantidad de exceso que se considere; incluso, en algún caso, uno o varios de esos coeficientes pueden ser nulos. La relación para la fracción efectiva z_i podría expresarse de manera genérica como:

$$z_i = \frac{k_{i1}x_i}{x_1 + \sum_{i=2}^n k_{i1}x_i} \quad (i = 2, \dots, n) \quad (12)$$

siendo k_{i1} un coeficiente a determinar y al que dedicaremos un tratamiento diferenciado en este artículo, distinguiendo entre k_v para correlacionar volúmenes y k_h para entalpías. Cuando se desarrolla la ecuación (11), se observa que puede llegarse a una expresión recurrente para el caso de n sustancias, y entonces puede quedar escrita de la siguiente forma general:

$$M_{n,N}^E = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1} \in C(n, n-1)} M_{n-1, N}^{E(i_1, -i_2, -i_3, \dots, -i_{n-1})} + T_n \cdot P_N \quad (13)$$

donde $M_{n-1, N}^{E(i_1, -i_2, -i_3, \dots, -i_{n-1})}$ representa a cada *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} . Cada una de las contribuciones parciales a la función 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 entre $z_1 z_2 \dots z_n$ y un polinomio cuyo grado depende de N . Así, para el caso de un sistema ternario donde se consideran interacciones hasta de cuarto orden, la correspondiente ecuación (13) se concreta en:

$$M_{3,4}^E = M_{2,4}^{E(1-2)} + M_{2,4}^{E(1-3)} + M_{2,4}^{E(2-3)} + z_1 z_2 z_3 (C_0 + C_1 z_1 + C_2 z_2) \quad (14)$$

aquí, los términos $M_{2,4}^{E(i-j)}$ se refieren a la contribución parcial de la cantidad de exceso del sistema binario $i-j$ al cómputo global de la misma para un sistema ternario con interacciones de cuarto orden como máximo. Esta ecuación resulta bastante análoga a la presentada en (5).

El conjunto de ecuaciones (11-14) puede aplicarse a cualquiera de las cantidades de exceso y aquí realizaremos un estudio particular para la función de Gibbs en su forma adimensional g^E/RT . Para seguir los mismos pasos anteriores y entender claramente la nueva propuesta, en lugar de utilizar una de las ecuaciones generalizadas, será más sencillo comenzar con una forma particular para un sistema binario simple, donde se cumple que $x_1 + x_2 = 1$ y también $z_1 + z_2 = 1$. Comenzaremos estableciendo la dependencia de la función de Gibbs con la concentración. Después de organizar términos y simplificar la expresión (11), o bien la (13), se queda reducida a:

$$\frac{g^E}{RT} = z_1(1 - z_1) [A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2] \quad (15)$$

donde los coeficientes A_i son una combinación lineal de los *coeficientes particulares de influencia*, $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$, y, al menos por ahora, independientes de la temperatura; la dependencia de la concentración x_i está clara a través de las z_i , ecuación (12).

Si ahora se desea introducir la dependencia con la temperatura lo mejor es utilizar las ecuaciones generalizadas (9) y (10). Planteando la ecuación (9) como una cuadrática simple, una expresión para la (10) sería,

$$\frac{g^E(x, T)}{RT} = g_1 T + g_2 T^2 + g_3 \ln T + \frac{\phi(x)}{T} + \varphi(x) \quad (16)$$

con lo escrito en la § 2, la ecuación (16) da una idea de cómo plantear en (15) la dependencia conjunta de la función de Gibbs con la temperatura y concentración, sería considerar a los coeficientes A_i de (15) como funciones de T con una relación análoga a la indicada en (16), o sea que, de manera ordenada los A_i tendrían la forma general:

$$A_i = \frac{A_{i0}}{T} + A_{i1} + A_{i2}T + A_{i3}T^2 + A_{i4} \ln T \quad (17)$$

donde los A_{ij} son ahora constantes. De esta forma, la ecuación extendida de (15), considerando ahora la dependencia simultánea de la concentración y temperatura, y haciendo que $z_1 \equiv z$, sería la siguiente:

$$\frac{g^E(x, T)}{RT} = z(1-z) \sum_{i=0}^{\infty} \left(\frac{A_{i0}}{T} + A_{i1} + A_{i2}T + A_{i3}T^2 + A_{i4} \ln T \right) z^i \quad \langle \rangle \quad z(1-z) \sum_{i=0}^{\infty} A_i z^i \quad (18)$$

incluso puede admitirse una simplificación sustituyendo el logaritmo neperiano por una función más conveniente. Con los intervalos de temperatura que se manejan puede llevarse a cabo la siguiente aproximación, $\ln T = a + bT + c/T$. De esta forma el logaritmo neperiano quedaría absorbido por los demás términos de cada uno de los coeficientes A_i en (17) y (18). Una reconstrucción de (17) daría la siguiente expresión generalizada:

$$A_i = A_{i0}T^{-1} + \sum_{j=1}^3 A_{ij}T^j \quad \text{y donde:} \quad \frac{dA_i}{dT} = -\frac{A_{i0}}{T^2} + \sum_{j=1}^3 jA_{ij}T^{j-1} \quad (19)$$

La expresión (18) proporciona una buena aproximación de la función de Gibbs, si bien, por las consideraciones realizadas en esta propuesta, tendrá unas limitaciones en cuanto al intervalo de temperaturas, pudiendo establecerse las restricciones correspondientes únicamente cuando se disponga de resultados procedentes de la aplicación a datos experimentales reales. Con la ecuación (18) y a partir de las relaciones de (6), pueden obtenerse las expresiones para otras funciones termodinámicas, como h^E y s^E .

Así, de la primera derivada de (18) respecto a la temperatura, y teniendo en cuenta la correspondiente identidad en (6), considerando únicamente un polinomio en "z" de segundo orden para simplificación, resulta

$$-\frac{h^E}{RT^2} = z(1-z) \sum_{i=0}^2 \left(\frac{dA_i}{dT} \right) z^i + \left(\frac{dz}{dk} \right) \left(\frac{dk}{dT} \right) \left[(1-2z) \sum_{i=0}^2 A_i z^i + z(1-z)(A_1 + 2A_2 z) \right] \quad (20)$$

ahora no existe ningún inconveniente para determinar la función de entropía a partir de una de las siguientes relaciones:

$$\left(\frac{s^E}{R} \right) = \left(\frac{h^E}{RT} \right) - \left(\frac{g^E}{RT} \right), \quad \text{o bien a partir de:} \quad \frac{s^E}{R} = - \left[\frac{\partial (g^E / R)}{\partial T} \right]_{p,x}$$

$$-\frac{s^E}{R} = z(1-z) \sum_{i=0}^2 \left[A_i + T \left(\frac{dA_i}{dT} \right) \right] z^i + T \left(\frac{dz}{dk} \right) \left(\frac{dk}{dT} \right) \left[(1-2z) \sum_{i=0}^2 A_i z^i + z(1-z)(A_1 + 2zA_2) \right] \quad (21)$$

en el modelo que se plantea, el parámetro k influye más bien en la forma de la curva que en su tamaño; por ello, en un intento de simplificar las ecuaciones (20) y (21), dicho parámetro podría ser considerado (al menos en una primera aproximación) como independiente de la temperatura, eliminándose los sumandos correspondientes en ambas

ecuaciones. Sin embargo, si aceptamos el planteamiento inicial de la ecuación general propuesta para una cantidad de exceso, como la (11), o bien la aplicación particular llevada a cabo por los autores en anteriores artículos para volúmenes, Pacheco y Ortega [1], y para entalpías, Ortega y col. [2], queda clara esa dependencia que trataremos de concretar en los siguientes apartados. Indicar que el conjunto de ecuaciones planteadas para las cantidades de exceso, s^E , h^E y g^E son consistentes con las relaciones formales de la Termodinámica que se han escrito en (6).

4. Aplicación del modelo propuesto

Nos proponemos ahora realizar una aplicación concreta sobre un conjunto de datos reales utilizando el modelo (18) para la función de Gibbs, como ecuación de trabajo fundamental y escrito ahora de la forma condensada siguiente,

$$\frac{g^E(x_i, T)}{RT} = z(x_i, T)[1 - z(x_i, T)] \sum_{i=0}^n A_i(T)[z(x_i, T)]^i \quad (22)$$

mientras, las funciones derivadas, como la de entalpía y entropía de mezcla, vendrán dadas por las correspondientes ecuaciones planteadas en (20) y (21). En cualquier caso, los coeficientes $A_i(T)$ y sus derivadas matemáticas, están expresadas en (19).

Ahora se está en condiciones de aplicar el modelo propuesto sobre aquellos sistemas reales para los que existan suficientes datos experimentales de equilibrio líquido-vapor y de entalpías, las entropías serán calculadas a partir de una de las relaciones (6), o bien de la relación $g^E = h^E - Ts^E$, ecuación (21). De manera lógica el lector especializado puede deducir que con el material presentado en este trabajo, en la/s aplicación/es que se hagan pueden presentarse varios casos que trataremos de implementar con el fin de encontrar la mejor solución.

La aplicación concreta en este trabajo de este nuevo modelo y el procedimiento o método a seguir, se realizará sobre un conjunto homogéneo de sistemas binarios, de los que se posee una extensa información experimental y cuyo estudio fisicoquímico se ha venido desarrollando en nuestro laboratorio por varios años. Concretamente, se utilizarán los datos experimentales de equilibrio líquido vapor (ELV) isobáricos, los de densidad (ρ) y los de entalpías de mezcla (h^E) de un conjunto de 16 sistemas binarios formados por ésteres de alquilo (desde metilo a butilo) con el 2-metilpropan-2-ol (*tert*-butanol) [3-6]. No debe olvidarse que los primeros valores obtenidos en la experimentación directa corresponden al conjunto (T, p, x, y) para cada estado de equilibrio. A partir de ellos se consiguen los coeficientes de actividad γ_i de cada uno de los compuestos del sistema en cada situación de equilibrio, los cuales permiten determinar la función adimensional de Gibbs a través de la conocida expresión: $g^E / RT = \sum x_i \ln \gamma_i$, donde el subíndice "i" se refiere a la sustancia i del sistema.

Para las mezclas binarias indicadas se llevó a cabo un ajuste simultáneo de las parejas de datos $[x_i, h_i^E(T)]$ y $[x_i, \gamma_i(T)]$ utilizando un procedimiento de mínimos cuadrados, minimizando una función objetivo definida de la siguiente forma:

$$FO = \sum_{i=1}^h \left[\frac{h_{i,cal}^E(x_i, T) - h_{i,exp}^E}{h_{i,exp}^E} \right]^2 + \sum_{i=1}^2 \sum_{j=1}^n \left[\frac{\ln \gamma_{i,cal}(T_j, x_{ij}) - \ln \gamma_{ij,exp}}{\ln \gamma_{ij,exp}} \right]^2 \quad (23)$$

que representa la suma de los cuadrados de las diferencias entre las correspondientes

cantidades calculadas por el modelo y las obtenidas experimentalmente. Se observa que la ecuación (23) no contiene a los valores de la función de Gibbs, ya que estos se calculan a partir de los coeficientes de actividad y por tanto, estadísticamente, no proporcionan una información independiente. Debido al número de parámetros que están en juego en las ecuaciones que se muestran en este artículo y con el objeto de evitar un problema frecuente de multiplicidad de raíces, se ha utilizado un algoritmo genético (AG) que proporciona convergencia única para las soluciones.

Con este procedimiento común de trabajo se han ideado diferentes propuestas o casos, cuyo análisis se pretende realizar a continuación con el fin de concluir en la consecución de un método más óptimo así como en la elección de las adecuadas ecuaciones de trabajo. Los diferentes casos que pueden presentarse así como las correspondientes aplicaciones, se detallan en las siguientes secciones. Para facilitar la comprensión de las propuestas seguidamente se plantea un diagrama de flujo con los diferentes casos y vías de procedimiento.

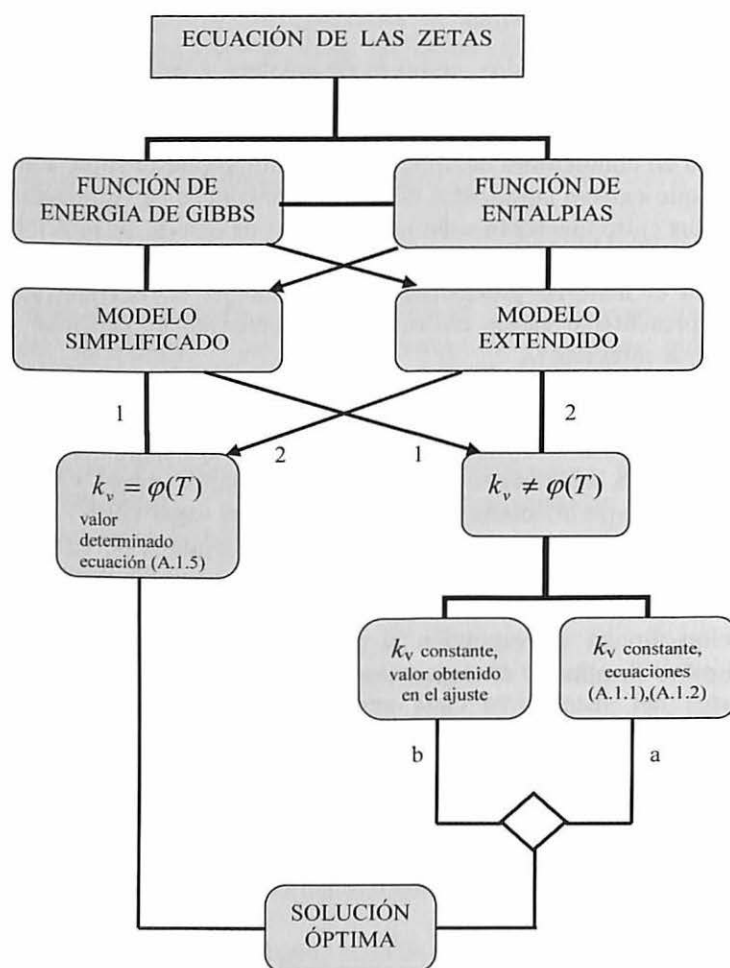


Figura (5-1). Diagrama de flujo correspondiente a las distintas vías o posibilidades que pueden plantearse en el procedimiento de cálculo de los coeficientes de la función de Gibbs

4.1. Empleo de un modelo simplificado

Este caso se refiere a la aplicación del modelo teniendo en cuenta únicamente un número reducido de coeficientes que surge de truncar la primera de las expresiones (19) en solo dos términos. Aquí pueden plantearse dos casos ((a) y b) dependiendo de si el parámetro k_{ij} es dependiente o no de la temperatura, tal como se destaca en el esquema de la figura (5-1), concretando, el valor de k_v , y por consiguiente el de k_h , se considerarán independientes de la temperatura y por tanto constantes en la correlación planteada. Es decir, los valores de dicho parámetro se calcularán de acuerdo con las ecuaciones (A.1.1) y (A.1.2) del apéndice, quedando clara la trayectoria seguida en el diagrama de flujo indicado en la figura (5-1), modelo simplificado $\rightarrow k_{ij} \neq \varphi(T) \rightarrow$ ecuaciones (A.1.1) y (A.1.2). Otra vía que aparece en el esquema es la de conseguir los valores del parámetro k_{ij} en el mismo procedimiento de regresión, como un parámetro más. En todos estos casos se cumplirá que $(dk_{ij}/dT) = 0$, por lo que las ecuaciones (18), (19), (20) y (21) pueden ser reescritas para el caso planteado como sigue:

$$A_i = \frac{A_{i0}}{T} + A_{i1} \quad \text{y} \quad \frac{dA_i}{dT} = -\frac{A_{i0}}{T^2} \quad \text{entonces,} \quad (24)$$

$$\frac{g^E}{RT} = z(1-z) \left[\left(\frac{A_{00}}{T} + A_{01} \right) + \left(\frac{A_{10}}{T} + A_{11} \right) z + \left(\frac{A_{20}}{T} + A_{21} \right) z^2 \right] = z(1-z) \sum_{i=0}^2 \left(\frac{A_{i0}}{T} + A_{i1} \right) z^i \quad (25)$$

$$\frac{h^E}{RT^2} = z(1-z) \left[\left(\frac{A_{00}}{T^2} \right) + \left(\frac{A_{10}}{T^2} \right) z + \left(\frac{A_{20}}{T^2} \right) z^2 \right] = z(1-z) \sum_{i=0}^2 \left(\frac{A_{i0}}{T^2} \right) z^i \quad (26)$$

$$-\frac{s^E}{R} = z(1-z)(A_{01} + A_{11}z + A_{21}z^2) = z(1-z) \sum_{i=0}^2 A_{i1} z^i \quad (27)$$

Los resultados de esta aplicación sobre el conjunto ya indicado, de dieciséis sistemas binarios de (ésteres de alquilo+*tert*-butanol), se recogen en las tablas 1(a) y 1(b). Como se ha comentado, en el primer caso, tabla 1(a), se consideró un valor fijo para el parámetro k_{ij} , calculado según la ecuación (A.1.2), determinándose luego con el AG los coeficientes A_{ij} minimizando la función objetivo de (23). En la tabla se presentan también las desviaciones estándar s de las distintas cantidades ajustadas.

Los resultados del segundo caso se recogen en la tabla 1(b). Aquí, el parámetro k_{ij} se somete al procedimiento de regresión del AG, siendo uno más a determinar en el proceso de correlación indicado en la § 4, obteniéndose finalmente un conjunto único de parámetros para las ecuaciones (25) y (26), que permiten su adecuada representación.

Como resumen comparativo puede comentarse que las diferencias entre ambos casos, al menos en el ajuste de los coeficientes de actividad, γ_i , y de la función de Gibbs, $Q = g^E/RT$, no son relevantes, apreciándose cierta mejoría en la correlación de las cantidades para algunos de los sistemas utilizando el primero de los casos, pero también esto ocurre con el segundo, sin inclinar la balanza claramente sobre ninguno de ellos.

4.2. Empleo de un modelo simplificado con k_{ij} dependiente de T

Se trata en este caso de utilizar el modelo planteado en (25), pero donde el valor de k_{ij} será variable con la temperatura de acuerdo con las ecuaciones (A.1.2) y (A.1.5) del apéndice, para cada uno de los estados de equilibrio líquido-vapor isobárico correspondientes a cada uno de los sistemas considerados. Después de su aplicación, utilizando un AG para correlacionar los datos de los dieciséis sistemas binarios elegidos, se consiguen los resultados que aparecen en la tabla 1(c). Los resultados que aparecen en dicha tabla tampoco demuestran una mejoría significativa en la utilización del modelo simplificado con el parámetro k_{ij} dependiente de T , notándose, eso sí, que la correlación final resulta en muchos casos intermedia entre las dos anteriores, conclusión que hasta cierto punto era de esperar. No obstante, este caso necesita de una mejora de la ecuación propuesta aquí, la (A.1.5), que será objeto de trabajos futuros.

Tabla 1 (a). Coeficientes para la ecuación (25) obtenidos en la correlación de valores experimentales de los sistemas binarios $\{x_1\text{alcanoatos de alquilo}+x_2\text{tert-butanol}\}$, empleando la ecuación (23) como función objetivo, siendo $s(y)$ la desviación estándar de la cantidad termodinámica y . En este caso, el valor de k_h es fijo y se determina con la ecuación (A.1.2). Q es la función adimensional de Gibbs, g^E/RT y $\bar{s}(\gamma_i)$ corresponde al valor medio de la desviación estándar de los coeficientes de actividad de los compuestos

Mezcla	k_h	A_{00}	A_{01}	A_{10}	A_{11}	A_{20}	A_{21}	$s(Q)$	$\bar{s}(\gamma_i)$	$s(h^E)$
<i>tert-Butanol +</i>										
Metanoato de Metilo	1.438	1326.43	-3.180	-220.54	-0.288	-242.44	1.106	0.024	0.065	50.6
Etanoato de Metilo	1.155	1172.83	-2.889	-488.44	1.186	329.53	-0.861	0.009	0.017	75.9
Propanoato de Metilo	0.969	705.48	-1.737	710.88	-1.779	-507.35	1.368	0.007	0.012	43.4
Butanoato de Metilo	0.832	740.03	-1.825	53.19	0.157	389.07	-1.103	0.006	0.019	27.2
Metanoato de Etilo	1.145	915.55	-2.036	590.01	-1.932	-642.63	1.783	0.007	0.037	99.7
Etanoato de Etilo	0.958	742.11	-1.816	469.32	-1.286	-223.67	0.676	0.002	0.007	32.2
Propanoato de Etilo	0.827	566.95	-1.321	570.96	-1.463	-18.191	0.082	0.004	0.008	43.7
Butanoato de Etilo	0.725	710.43	-1.665	-351.74	1.015	997.28	-2.294	0.006	0.016	39.7
Metanoato de Propilo	0.962	996.94	-2.309	-238.31	0.601	315.41	-0.715	0.011	0.028	54.1
Etanoato de Propilo	0.826	635.18	-1.435	430.25	-1.169	59.79	-0.226	0.012	0.024	32.7
Propanoato de Propilo	0.727	588.88	-1.337	121.96	-0.446	553.57	-1.111	0.010	0.012	26.9
Butanoato de Propilo	0.647	676.23	-1.620	-499.21	1.218	1255.61	-2.716	0.008	0.031	52.6
Metanoato de Butilo	0.829	773.75	-1.785	305.94	-0.733	50.15	-0.089	0.011	0.013	46.0
Etanoato de Butilo	0.672	523.54	-1.222	408.45	-1.192	390.88	-0.616	0.012	0.037	20.4
Propanoato de Butilo	0.649	534.56	-1.293	171.61	-0.569	597.61	-1.007	0.009	0.039	21.5
Butanoato de Butilo	0.585	528.73	-1.194	-118.65	-0.209	1018.32	-1.537	0.013	0.068	27.6

Tabla 1 (b). Coeficientes para la ecuación (25) obtenidos en la correlación de valores experimentales de los sistemas binarios $\{x_1\text{alcanoatos de alquilo}+x_2\text{tert-butanol}\}$, empleando la ecuación (23) como función objetivo, siendo $s(y)$ la desviación estándar de la cantidad termodinámica y . En este caso, el valor de k_h se determina con el AG conjuntamente con los A_{ij} en el proceso de correlación. Q es la función adimensional de Gibbs, g^E/RT y $\bar{s}(\gamma_i)$ corresponde al valor medio de la desviación estándar de los coeficientes de actividad de los compuestos.

Mezcla	k_h	A_{00}	A_{01}	A_{10}	A_{11}	A_{20}	A_{21}	$s(Q)$	$\bar{s}(\gamma_i)$	$s(h^E)$
<i>Pert-Butanol +</i>										
Metanoato de Metilo	0.573	328.51	-0.692	1039.72	-2.794	730.25	-2.231	0.023	0.063	60.7
Etanoato de Metilo	1.463	1298.14	-3.127	-549.95	0.983	-57.67	0.460	0.008	0.016	73.7
Propanoato de Metilo	1.043	917.06	-2.318	-64.05	0.419	125.94	-0.485	0.007	0.012	32.0
Butanoato de Metilo	0.971	764.51	-1.846	257.57	-0.442	-40.23	-0.004	0.006	0.019	26.5
Metanoato de Etilo	1.186	1169.77	-2.749	-353.72	0.757	143.75	-0.498	0.007	0.037	57.1

Etanoato de Etilo	1.197	1062.26	-2.656	-439.17	1.165	259.31	-0.711	0.002	0.007	33.4
Propanoato de Etilo	0.735	409.00	-0.906	-948.61	-2.512	-178.03	0.595	0.004	0.010	38.5
Butanoato de Etilo	1.501	1140.12	-2.571	-855.62	2.051	404.82	-0.969	0.005	0.009	21.0
Metanoato de Propilo	1.087	1036.09	-2.353	-113.87	0.095	-44.22	0.332	0.010	0.027	52.6
Etanoato de Propilo	1.531	1145.32	-2.581	-466.26	0.479	-176.66	0.882	0.012	0.023	41.8
Propanoato de Propilo	0.805	562.25	-1.236	474.15	-1.413	51.02	0.187	0.010	0.012	17.6
Butanoato de Propilo	0.855	608.17	-1.371	323.44	-0.974	117.48	0.114	0.009	0.025	16.3
Metanoato de Butilo	0.579	698.87	-1.660	-240.33	0.715	1164.67	-2.823	0.011	0.014	39.6
Etanoato de Butilo	1.243	1015.17	-2.461	-342.14	0.930	70.14	-0.167	0.012	0.038	16.9
Propanoato de Butilo	0.531	462.85	-1.100	-93.08	-0.019	1196.03	-2.360	0.010	0.042	24.7
Butanoato de Butilo	1.190	931.96	-2.247	-404.11	1.177	246.58	-0.507	0.011	0.067	29.4

Tabla 1 (c). Coeficientes para la ecuación (25) obtenidos en la correlación de valores experimentales de los sistemas binarios $\{x_1\text{alcanoatos de alquilo} + x_2\text{tert-butanol}\}$, empleando la ecuación (23) como función objetivo, siendo $s(y)$ la desviación estándar de la cantidad termodinámica y . En este caso, el valor de k_h es un valor dependiente de la temperatura de acuerdo a la ecuación (A.1.5) que se introduce en el proceso de correlación. Q es la función adimensional de Gibbs, g^E/RT y $\bar{s}(\chi_i)$ corresponde al valor medio de la desviación estándar de los coeficientes de actividad de los compuestos.

Mezcla	A_{00}	A_{01}	A_{10}	A_{11}	A_{20}	A_{21}	$s(Q)$	$\bar{s}(\chi_i)$	$s(H^E)$
<i>tert</i> -Butanol +									
Metanoato de Metilo	1366.30	-3.309	-497.69	0.607	88.94	0.035	0.025	0.065	74.3
Etanoato de Metilo	1039.70	-2.505	29.48	-0.322	-131.52	0.493	0.008	0.016	72.4
Propanoato de Metilo	778.52	-1.945	325.70	-0.678	-89.54	0.172	0.007	0.012	33.3
Butanoato de Metilo	624.96	-1.496	423.55	-0.889	118.83	-0.350	0.006	0.019	28.1
Metanoato de Etilo	710.03	-1.627	717.47	-1.833	-167.96	0.264	0.007	0.037	79.3
Etanoato de Etilo	701.85	-1.703	654.10	-1.813	-409.04	1.208	0.002	0.007	38.8
Propanoato de Etilo	540.32	-1.248	731.75	-1.911	-206.13	0.603	0.004	0.010	28.5
Butanoato de Etilo	610.63	-1.384	32.95	-0.047	654.87	-1.368	0.006	0.015	24.5
Metanoato de Propilo	862.87	-1.927	322.47	-1.004	-207.22	0.780	0.011	0.028	54.5
Etanoato de Propilo	702.19	-1.625	134.63	-0.334	351.02	-1.046	0.012	0.024	36.2
Propanoato de Propilo	410.72	-0.834	814.04	-2.368	-66.42	0.585	0.010	0.012	28.1
Butanoato de Propilo	379.73	-0.788	632.66	-1.914	262.04	-0.013	0.008	0.028	32.6
Metanoato de Butilo	1091.81	-2.640	-848.77	2.437	996.66	-2.744	0.011	0.013	55.0
Etanoato de Butilo	722.97	-1.774	-183.21	0.501	778.23	-1.775	0.012	0.038	32.2
Propanoato de Butilo	461.06	-1.081	303.25	-0.952	589.57	-0.966	0.009	0.039	27.6
Butanoato de Butilo	504.23	-1.138	381.13	-1.327	287.31	0.089	0.011	0.066	41.1

4.3. Empleo de un modelo extendido con k_{ij} independiente de T

Calificamos como modelo extendido a aquel que se plantea teniendo en cuenta un número mayor de términos para los coeficientes $A_i(T)$, ver ecuaciones (17), (18) y (19). De esta forma, dichos coeficientes, sus derivadas y el modelo para cada una de las cantidades de mezcla, adoptan las expresiones que se escriben a continuación. Para esta aplicación también se han considerado independientes de la temperatura los parámetros k_{ij} siendo nulas las correspondientes derivadas. Aquí es aplicable todo lo relacionado en la sección 4.1, incluyendo lo referente a las dos vías de cálculo que se proponen en el diagrama de flujo de la figura (5-1). Las ecuaciones (18), (19), (20) y (21) se plantean ahora como:

$$A_i = \frac{A_{i0}}{T} + A_{i1} + A_{i2}T + A_{i3}T^2 \quad \frac{dA_i}{dT} = -\frac{A_{i0}}{T^2} + A_{i2} + 2A_{i3}T \quad (28)$$

$$\frac{g^E}{RT} = z(1-z) \sum_{i=0}^2 \left(\frac{A_{i0}}{T} + A_{i1} + A_{i2}T + A_{i3}T^2 \right) z^i \quad (29)$$

$$\frac{h^E}{RT^2} = z(1-z) \sum_{i=0}^2 \left(\frac{A_{i0}}{T^2} - A_{i2} - 2A_{i3}T \right) z^i \quad (30)$$

$$-\frac{s^E}{R} = z(1-z) \sum_{i=0}^2 (A_{i1} + 2A_{i2}T + 3A_{i3}T^2) z^i \quad (31)$$

Los resultados de esta aplicación sobre el mismo conjunto de dieciséis sistemas tomados de la literatura [3-6], se muestran en las tablas 2(a) y 2(b). El primer caso sería el correspondiente a la trayectoria del diagrama de la figura (5-1) siguiente: modelo extendido $\rightarrow k_{ij} \neq \varphi(T) \rightarrow$ ecuaciones (A.1.1) y (A.1.2), recogiendo los resultados de esta aplicación en la tabla 2(a); los valores de k_{ij} serán idénticos a los de la tabla 1(a). El segundo caso corresponde a la trayectoria del diagrama: modelo extendido $\rightarrow k_{ij} \neq \varphi(T) \rightarrow$ valor constante pero obtenido en el ajuste simultáneo con todos los datos empleando el AG; los resultados finales aparecen en la tabla 2(b).

4.4. Empleo de un modelo extendido con k_{ij} dependiente de T

En este caso se utiliza el modelo (29) correlacionando con el AG los valores experimentales de los dieciséis sistemas ésteres+*tert*-butanol y el valor de k_{ij} según (A.1.5). Los resultados obtenidos con este procedimiento aparecen en la tabla 2(c). Según el diagrama de flujo (5-1), este sería el caso que corresponde a la trayectoria: modelo extendido $\rightarrow k_{ij} = \varphi(T) \rightarrow$ ecuaciones (A.1.5), valor variable con el estado de equilibrio.

5. Conclusiones

En este trabajo se propone la utilización de una expresión flexible para representar la función de Gibbs y otras cantidades derivadas, teniendo en cuenta los conceptos básicos de la Termodinámica. El modelo termodinámico-matemático elaborado ha ocasionado la representación aceptable de cantidades termodinámicas utilizadas en los estudios de soluciones, como entalpías y entropías de mezcla. Para analizar el procedimiento de cálculo más idóneo se presentan varias posibilidades de acuerdo con el número de términos que se consideren y su determinación, y que en este trabajo ha dado lugar a dos casos que se han denominado modelo simplificado y modelo extendido. Básicamente, el modelo es una expresión polinómica sencilla dada en función de la llamada *fracción activa*, que se relaciona con la concentración de la solución y con un parámetro k_{ij} que también puede determinarse para el modelo a través de tres métodos indicados aquí. De esta forma, la aplicación del modelo propuesto ofrece seis posibilidades que se aplican a los resultados experimentales de un conjunto de dieciséis mezclas binarias, valorándose cuantitativamente y cualitativamente los diferentes casos. De los resultados no parece deducirse una preferencia clara por una de las versiones del modelo, simplificado o extendido, por lo que suponemos debe quedar a elección del investigador dependiendo de la exigencia de la correlación que se pretende.

Otra valoración de los resultados obtenidos se lleva a cabo con las representaciones de las figuras 1 y 2, que corresponden a la correlación de los datos para la mezcla binaria (etanoato de etilo+*tert*-butanol). Debido a la similitud de los resultados obtenidos, ver los recuadros sombreados en las distintas tablas, se ha elegido uno de ellos, en este

caso el modelo simplificado y con el valor del parámetro k_{ij} fijo obtenido en el proceso de correlación. Así, en la figura 1(a) se representan los valores experimentales del equilibrio líquido-vapor y la correspondiente curva de correlación de datos, ecuación (25), con una correlación muy aceptable. La figura 1(b) recoge la correlación de entalpías y los datos experimentales, también con una correlación buena, comparándose aquí las distintas cantidades termodinámicas, g^E , h^E y s^E , para la mezcla en cuestión, .

Las figuras 2(a) y 2(b) representan las diferencias entre valores experimentales y calculados de las entalpías a dos temperaturas, obtenidas de la ref. [3], para los seis casos posibles, observándose que, en conjunto, las correlaciones son aceptables y muy similar entre ellas, con errores medios inferiores al 5%.

Tabla 2 (a). Coeficientes para la ecuación (29) obtenidos en la correlación de valores experimentales de los sistemas binarios $\{x_1\text{alcanoatos de alquilo}+x_2\text{tert-butanol}\}$, empleando la ecuación (23) como función objetivo, siendo $s(y)$ la desviación estándar de la cantidad termodinámica y . En este caso, el valor de k_h es fijo y se determina con la ecuación (A.1.2). Q es la función adimensional de Gibbs, g^E/RT y $\bar{s}(\gamma_i)$ corresponde al valor medio de la desviación estándar de los coeficientes de actividad de los compuestos.

	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}
	Metanoato de Metilo			Etanoato de Metilo			Propanoato de Metilo			Butanoato de Metilo		
$j=0$	1328.903	295.069	-44.711	953.361	673.766	-449.374	998.864	-86.962	307.438	777.584	297.675	52.667
$j=1$	-3.186	-2.574	-0.0120	-2.028	-2.904	1.849	-2.312	0.112	-0.613	-1.782	-0.736	-0.081
$j=2$	-4.75×10^{-4}	-5.00×10^{-4}	-6.04×10^{-4}	-1.67×10^{-4}	-9.20×10^{-4}	-2.19×10^{-3}	-1.22×10^{-5}	-1.60×10^{-3}	-7.73×10^{-4}	-3.79×10^{-5}	-6.03×10^{-6}	9.00×10^{-6}
$j=3$	1.33×10^{-6}	7.93×10^{-6}	7.33×10^{-6}	-6.61×10^{-7}	9.69×10^{-6}	3.14×10^{-7}	2.42×10^{-8}	4.94×10^{-6}	1.64×10^{-6}	-6.92×10^{-8}	4.98×10^{-7}	-3.88×10^{-7}
$s(Q)$			0.022			0.007			0.011			0.011
$\bar{s}(\gamma_i)$			0.063			0.037			0.028			0.013
$s(h^E)$			47.8			75.9			49.1			44.6
	Metanoato de Etilo			Etanoato de Etilo			Propanoato de Etilo			Butanoato de Etilo		
$j=0$	953.361	673.766	-449.374	746.043	633.111	-213.630	636.017	429.825	54.516	553.404	507.468	726.990
$j=1$	-2.028	-2.904	1.849	-1.811	-2.422	0.662	-1.431	-1.170	-0.222	-1.219	-1.192	-2.934
$j=2$	-1.67×10^{-4}	-9.20×10^{-4}	-2.19×10^{-3}	-3.85×10^{-5}	1.83×10^{-3}	-1.20×10^{-4}	-6.18×10^{-6}	4.64×10^{-6}	9.44×10^{-6}	-1.25×10^{-4}	-3.13×10^{-3}	1.02×10^{-3}
$j=3$	-6.61×10^{-7}	9.69×10^{-6}	3.14×10^{-7}	-4.97×10^{-8}	2.89×10^{-7}	1.54×10^{-7}	-4.54×10^{-8}	5.82×10^{-8}	9.00×10^{-10}	-3.47×10^{-7}	7.48×10^{-6}	5.85×10^{-6}
$s(Q)$			0.007			0.002			0.012			0.010
$\bar{s}(\gamma_i)$			0.037			0.007			0.024			0.031
$s(h^E)$			75.9			23.9			32.6			35.9
	Metanoato de Propilo			Etanoato de Propilo			Propanoato de Propilo			Butanoato de Propilo		
$j=0$	998.864	-86.962	307.438	636.017	429.825	54.516	518.244	689.075	55.618	654.204	-90.937	1282.223
$j=1$	-2.312	0.112	-0.613	-1.431	-1.170	-0.222	-1.248	-1.897	0.030	-1.634	-0.687	-2.745
$j=2$	-1.22×10^{-5}	-1.60×10^{-3}	-7.73×10^{-4}	-6.18×10^{-6}	4.64×10^{-6}	9.44×10^{-6}	-3.47×10^{-4}	-8.52×10^{-5}	-9.25×10^{-6}	-6.28×10^{-5}	2.62×10^{-3}	-4.32×10^{-3}
$j=3$	2.42×10^{-8}	4.94×10^{-6}	1.64×10^{-6}	-4.54×10^{-8}	5.82×10^{-8}	8.00×10^{-10}	1.79×10^{-6}	-4.89×10^{-7}	1.35×10^{-6}	6.88×10^{-7}	-6.33×10^{-7}	1.00×10^{-5}
$s(Q)$			0.011			0.012			0.010			0.009
$\bar{s}(\gamma_i)$			0.028			0.024			0.011			0.022
$s(h^E)$			49.1			32.6			21.7			47.3
	Metanoato de Butilo			Etanoato de Butilo			Propanoato de Butilo			Butanoato de Butilo		
$j=0$	777.584	297.675	52.667	553.404	507.468	726.990	535.057	334.528	680.934	531.245	9.554	1938.580
$j=1$	-1.782	-0.736	-0.081	-1.219	-1.192	-2.934	-1.302	-0.742	-0.613	-0.838	-0.212	-7.204
$j=2$	-3.79×10^{-5}	-6.03×10^{-6}	9.00×10^{-6}	-1.25×10^{-4}	-3.13×10^{-3}	1.02×10^{-3}	-1.28×10^{-4}	-3.98×10^{-3}	-6.13×10^{-3}	-3.01×10^{-3}	-1.60×10^{-3}	3.36×10^{-3}
$j=3$	-6.92×10^{-8}	4.98×10^{-7}	-3.88×10^{-7}	-3.47×10^{-7}	7.48×10^{-6}	5.85×10^{-6}	2.99×10^{-7}	9.93×10^{-6}	1.00×10^{-5}	5.06×10^{-6}	5.19×10^{-6}	8.65×10^{-6}
$s(Q)$			0.011			0.010			0.005			0.004
$\bar{s}(\gamma_i)$			0.013			0.031			0.030			0.049
$s(h^E)$			44.6			35.9			33.8			68.7

Tabla 2 (b). Coeficientes para la ecuación (29) obtenidos en la correlación de valores experimentales de los sistemas binarios $\{x_1, \text{alcanoatos de alquilo} + x_2, \text{tert-butanol}\}$, empleando la ecuación (23) como función objetivo, siendo $s(y)$ la desviación estándar de la cantidad termodinámica y . En este caso, el valor de k_h se determina con el AG conjuntamente con los A_{ij} en el proceso de correlación. Q es la función adimensional de Gibbs, g^E/RT y $\bar{s}(\gamma_i)$ corresponde al valor medio de la desviación estándar de los coeficientes de actividad de los compuestos

	A_{0j}	A_{1j}	A_{2j}	A_{0j}	A_{1j}	A_{2j}	A_{0j}	A_{1j}	A_{2j}	A_{0j}	A_{1j}	A_{2j}
	Metanoato de Metilo			Etanoato de Metilo			Propanoato de Metilo			Butanoato de Metilo		
$j=0$	220.301	40.08	8762.66	1401.698	-10.376	2356.734	231.748	737.776	1981.981	891.451	1301.292	998.518
$j=1$	9.312	-0.257	-14.97	-6.867	-3.201	-11.038	0.662	-5.501	-8.249	-2.695	-9.393	-7.508
$j=2$	-6.24×10^{-2}	4.15×10^{-4}	-0.16	9.0×10^{-3}	2.65×10^{-3}	1.70×10^{-2}	-3.0×10^{-3}	1.18×10^{-2}	9.0×10^{-3}	5.00×10^{-3}	1.79×10^{-2}	1.50×10^{-2}
$j=3$	9.91×10^{-5}	-2.80×10^{-7}	4.04×10^{-4}	-3.80×10^{-7}	-4.41×10^{-5}	-1.01×10^{-5}	-6.30×10^{-7}	-6.07×10^{-6}	-2.0×10^{-7}	-9.50×10^{-6}	-3.82×10^{-6}	-7.11×10^{-6}
$s(Q)$	$k_h = 0.501$			$k_h = 0.554$			$k_h = 0.565$			$k_h = 1.228$		
$\bar{s}(\gamma_i)$	0.009			0.008			0.006			0.012		
$s(h^E)$	32.0			37.2			37.6			57.0		
	Metanoato de Etilo			Etanoato de Etilo			Propanoato de Etilo			Butanoato de Etilo		
$j=0$	977.642	-2.079	728.865	654.658	9.913	818.889	793.308	7.594	224.889	656.831	10.164	1117.947
$j=1$	-2.331	-3.08×10^{-3}	-3.169	-1.647	5.54×10^{-3}	-2.041	-1.888	1.00×10^{-7}	-0.632	-1.469	3.43×10^{-3}	-4.034
$j=2$	-1.36×10^{-5}	4.37×10^{-6}	-6.46×10^{-5}	9.20×10^{-7}	1.75×10^{-6}	-5.99×10^{-5}	-1.24×10^{-6}	4.79×10^{-6}	-3.71×10^{-6}	-1.15×10^{-6}	1.34×10^{-5}	-9.39×10^{-6}
$j=3$	6.30×10^{-7}	-1.21×10^{-6}	7.02×10^{-6}	-1.00×10^{-8}	3.20×10^{-7}	-1.80×10^{-7}	-6.00×10^{-8}	8.00×10^{-8}	1.20×10^{-8}	-1.10×10^{-7}	1.90×10^{-7}	9.34×10^{-6}
$s(Q)$	$k_h = 0.945$			$k_h = 0.669$			$k_h = 0.992$			$k_h = 0.800$		
$\bar{s}(\gamma_i)$	0.007			0.002			0.004			0.011		
$s(h^E)$	42.3			33.5			31.7			29.9		
	Metanoato de Propilo			Etanoato de Propilo			Propanoato de Propilo			Butanoato de Propilo		
$j=0$	1238.950	-111.055	-27.199	74.809	849.551	1603.264	174.413	-362.475	2622.528	613.696	361.172	288.970
$j=1$	-3.399	0.091	0.303	2.584	-8.644	-8.505	1.406	2.239	-13.171	-1.350	-1.013	-0.851
$j=2$	1.93×10^{-4}	-6.92×10^{-5}	-1.10×10^{-4}	-7.01×10^{-3}	3.00×10^{-2}	9.97×10^{-3}	-6.31×10^{-3}	-2.68×10^{-3}	1.75×10^{-2}	-6.63×10^{-5}	3.27×10^{-5}	-2.16×10^{-3}
$j=3$	3.17×10^{-6}	3.64×10^{-7}	5.14×10^{-8}	1.00×10^{-6}	-3.50×10^{-5}	3.00×10^{-6}	4.87×10^{-6}	2.65×10^{-6}	2.34×10^{-7}	-1.15×10^{-7}	1.99×10^{-7}	8.01×10^{-6}
$s(Q)$	$k_h = 1.077$			$k_h = 0.809$			$k_h = 0.591$			$k_h = 0.894$		
$\bar{s}(\gamma_i)$	0.011			0.011			0.010			0.009		
$s(h^E)$	0.027			0.022			0.010			0.022		
	Metanoato de Butilo			Etanoato de Butilo			Propanoato de Butilo			Butanoato de Butilo		
$j=0$	692.210	-232.587	1163.462	-559.773	2204.775	2739.239	1817.753	-849.753	2984.188	2703.985	-3022.056	1078.151
$j=1$	-1.608	0.709	-2.808	5.922	-12.481	-18.765	-10.871	3.924	-15.004	-9.055	15.689	-9.866
$j=2$	-1.86×10^{-4}	-9.50×10^{-5}	-1.05×10^{-4}	-1.36×10^{-2}	1.69×10^{-2}	4.55×10^{-2}	2.11×10^{-2}	-6.98×10^{-4}	2.04×10^{-2}	-1.01×10^{-2}	-1.67×10^{-2}	-3.19×10^{-2}
$j=3$	2.39×10^{-7}	2.00×10^{-7}	1.61×10^{-7}	5.55×10^{-6}	2.43×10^{-6}	-3.76×10^{-5}	-1.25×10^{-5}	-1.03×10^{-5}	-1.49×10^{-6}	4.37×10^{-5}	-1.50×10^{-5}	-3.20×10^{-5}
$s(Q)$	$k_h = 0.578$			$k_h = 0.566$			$k_h = 0.588$			$k_h = 1.661$		
$s(\gamma)$	0.011			0.009			0.005			0.003		
$s(h^E)$	39.1			72.7			92.8			164.4		

Tabla 2 (c). Coeficientes para la ecuación (29) obtenidos en la correlación de valores experimentales de los sistemas binarios $\{x_1\text{alcanoatos de alquilo}+ x_2\text{tert-butanol}\}$, empleando la ecuación (23) como función objetivo, siendo $s(y)$ la desviación estándar de la cantidad termodinámica y . En este caso, el valor de k_i se determina con la ecuación (A.1.5) dependiente de la temperatura de equilibrio. Q es la función adimensional de Gibbs, g^E/RT , $\bar{s}(y_i)$ corresponde al valor medio de la desviación estándar de los coeficientes de actividad de los compuestos.

	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}	A_{0i}	A_{1i}	A_{2i}
	Metanoato de Metilo			Etanoato de Metilo			Propanoato de Metilo			Butanoato de Metilo		
$j=0$	2077.454	-441.356	737.612	1624.295	31.051	-128.694	781.785	326.397	18.662	627.735	421.539	584.465
$j=1$	-7.686	0.618	-4.834	-6.241	-0.373	0.530	-1.939	-0.701	-0.390	-1.502	-0.810	-3.535
$j=2$	5.14×10^{-3}	-8.96×10^{-6}	7.86×10^{-3}	5.75×10^{-3}	-3.62×10^{-5}	-7.12×10^{-5}	-6.35×10^{-6}	-1.43×10^{-6}	3.52×10^{-5}	-5.83×10^{-6}	-1.81×10^{-4}	5.03×10^{-3}
$j=3$	4.55×10^{-6}	-8.98×10^{-7}	3.08×10^{-6}	3.80×10^{-7}	8.55×10^{-7}	-3.18×10^{-7}	-1.10×10^{-7}	1.87×10^{-7}	2.17×10^{-6}	-3.42×10^{-8}	1.12×10^{-7}	3.31×10^{-7}
$s(Q)$			0.023			0.008			0.007			0.006
$s(y)$			0.059			0.014			0.012			0.018
$s(h^E)$			44.5			29.1			30.0			25.9
	Metanoato de Etilo			Etanoato de Etilo			Propanoato de Etilo			Butanoato de Etilo		
$j=0$	833.437	533.235	-231.553	708.760	644.590	-384.991	573.253	726.337	-187.437	604.271	36.551	658.840
$j=1$	-0.807	-2.096	0.233	-1.702	-1.843	1.383	-1.245	-1.913	0.604	-1.385	0.514	-1.387
$j=2$	-4.55×10^{-3}	-6.49×10^{-4}	3.73×10^{-4}	-3.35×10^{-5}	-1.68×10^{-4}	-1.43×10^{-3}	-6.03×10^{-6}	5.40×10^{-6}	-2.50×10^{-5}	-1.09×10^{-5}	-3.54×10^{-3}	-3.82×10^{-5}
$j=3$	4.74×10^{-6}	5.38×10^{-6}	1.32×10^{-6}	1.03×10^{-7}	1.10×10^{-6}	1.97×10^{-6}	4.95×10^{-8}	2.00×10^{-7}	4.09×10^{-7}	1.99×10^{-7}	5.35×10^{-6}	-3.29×10^{-8}
$s(Q)$			0.007			0.002			0.004			0.005
$s(y)$			0.037			0.007			0.010			0.014
$s(h^E)$			81.4			33.7			26.8			17.6
	Metanoato de Propilo			Etanoato de Propilo			Propanoato de Propilo			Butanoato de Propilo		
$j=0$	867.085	318.787	-82.588	702.427	137.719	341.758	415.174	809.523	-68.254	382.206	667.062	704.972
$j=1$	-1.922	-1.007	0.174	-1.620	-0.331	-1.041	-0.830	-2.368	0.574	-0.787	-1.908	-2.589
$j=2$	-2.57×10^{-5}	-1.46×10^{-4}	-7.28×10^{-5}	-2.08×10^{-6}	-1.19×10^{-5}	-5.50×10^{-5}	-2.00×10^{-5}	-7.56×10^{-7}	-1.17×10^{-4}	-6.00×10^{-5}	-7.93×10^{-4}	1.30×10^{-3}
$j=3$	-9.71×10^{-8}	6.78×10^{-7}	2.10×10^{-6}	8.10×10^{-9}	-2.45×10^{-7}	4.74×10^{-7}	-1.16×10^{-7}	3.04×10^{-7}	2.36×10^{-7}	-3.51×10^{-8}	2.40×10^{-6}	5.00×10^{-6}
$s(Q)$			0.011			0.012			0.010			0.009
$s(y)$			0.028			0.024			0.012			0.021
$s(h^E)$			52.6			35.0			26.5			38.0
	Metanoato de Butilo			Etanoato de Butilo			Propanoato de Butilo			Butanoato de Butilo		
$j=0$	1051.947	-811.607	1035.253	720.842	60.321	806.535	476.914	373.375	989.784	456.011	528.643	625.139
$j=1$	-2.612	2.415	-2.673	-1.760	-0.287	-1.745	-1.080	-0.948	-3.094	-1.155	-1.359	-0.597
$j=2$	3.89×10^{-6}	-2.53×10^{-5}	1.57×10^{-4}	-3.18×10^{-4}	-2.00×10^{-3}	-2.00×10^{-3}	-1.99×10^{-4}	-2.00×10^{-3}	-1.44×10^{-3}	-3.65×10^{-4}	-2.87×10^{-3}	-4.67×10^{-3}
$j=3$	4.81×10^{-7}	-6.37×10^{-7}	-1.15×10^{-6}	8.32×10^{-7}	6.55×10^{-6}	4.05×10^{-6}	2.50×10^{-8}	5.41×10^{-6}	9.16×10^{-6}	1.97×10^{-6}	5.33×10^{-6}	1.00×10^{-5}
$s(Q)$			0.011			0.011			0.005			0.007
$s(y)$			0.013			0.032			0.030			0.055
$s(h^E)$			54.6			38.2			33.4			54.5

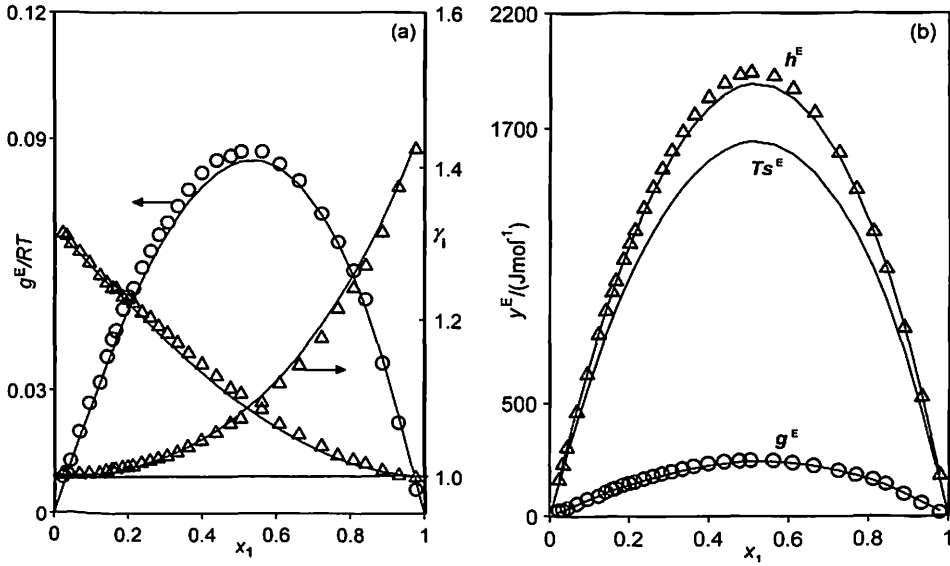


Figura 1 (a,b). Representación de valores experimentales y curvas de ajuste obtenidas con el modelo simplificado para la mezcla binaria (x_1 etanoato de etilo+ x_2 tert-butanol) obtenidos de la ref. [3]. (a): O, g^E/RT vs x_1 , ecuación (25), Δ , γ_1 vs x_1 , ecuación (25); (b): O, g^E vs x_1 , ecuación (25), Δ , h^E vs x_1 , ecuación (26), Ts^E , ecuación (27).

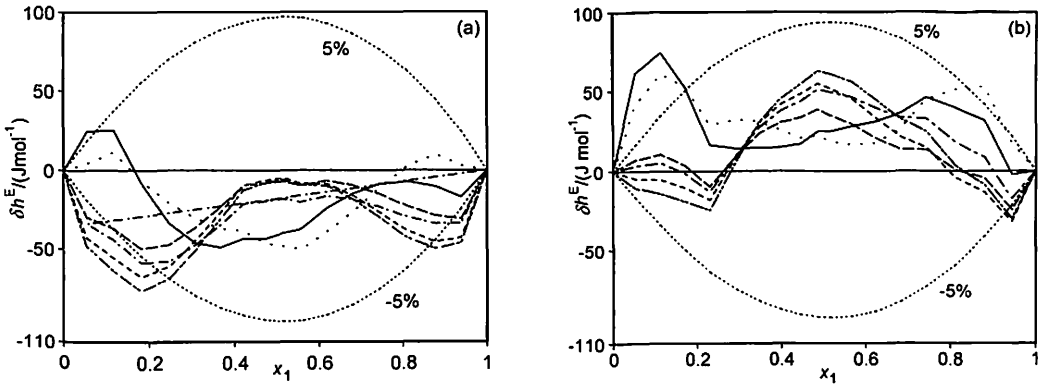


Figura 2(a,b). Representación de las diferencias $\delta h^E = h_{i,cal}^E - h_{i,exp}^E$, para la mezcla binaria (x_1 etanoato de etilo+ x_2 tert-butanol), obtenidos con diferentes casos de las dos versiones del modelo propuesto, a dos temperaturas. (a): $T=299.15$ K, (b): $T=318.15$ K. Modelo simplificado: (\cdots), con k_{ij} obtenido por ajuste; ($-\cdots-$), con k_{ij} obtenido de ecuación (A.1.2); ($-\cdots-$), con k_{ij} obtenido de ecuación (A.1.5). Modelo extendido: ($---$), con k_{ij} obtenido por ajuste; ($---$), con k_{ij} obtenido de ecuación (A.1.2); ($---$), con k_{ij} obtenido de ecuación (A.1.5).

6. Literatura mencionada

- [1] Pacheco, J. M.; Ortega, J. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, XIII, 115 (2001).
- [2] Ortega, J.; Espiau, F.; Pacheco, J.M.; Toledo, F. *Acad. Canar. Cienc.*, XVI, 91(3), (2004).
- [3] Ortega, J.; Espiau, F.; Postigo, M. A. *J. Chem. Eng. Data*, 48, 916 (2003).
- [4] Ortega, J.; Espiau, F.; Postigo, M. A. *J. Chem. Eng. Data*, 49, 1602 (2004).
- [5] Ortega, J.; Espiau, F.; Postigo, M. A. *J. Chem. Eng. Data*, 50, 444 (2005).
- [6] Ortega, J.; Espiau, F.; Postigo, M. A. *J. Chem. Eng. Data*, enviado.
- [7] Smith, J.M.; Van Ness, H.C. "Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics", 7th Ed., McGraw-Hill Book Co., New York (2003).
- [8] Redlich, O.; Kister, A.T. *Ind. Eng. Chem.* 40, 345 (1948).
- [9] Margules, M. S.-B. *Akad. Wiss. Wien, math.-naturwiss. Kl. II*, 104, 1234 (1895).
- [10] Van Laar, J.J. *Z. Phys. Chem.* 72, 723 (1910).
- [11] Renon, H.; Prausnitz, J.M. *AIChE J.* 14, 135 (1968).
- [12] Chien, H.H.Y.; Null, H. *AIChE J.*, 18, 1177 (1972).
- [13] Rackett, H.G. *J. Chem. Eng. Data*, 15, 514 (1970).
- [14] Bhirud, V.L. *AIChE J.* 24, 1127 (1978).
- [15] Bondi, A. *A Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses*, Wiley, New York, 1968.
- [16] *TRC Tables Non-Hydrocarbons*, Thermodynamic Research Center, Texas A&M University, Collage Station, TX, 1991.

6. Apéndices

A. 1. Cálculo de los parámetros k_{ij}

Para la correlación de volúmenes de exceso se propuso el cálculo de los coeficientes k_{ij} de (12) a través del cociente de volúmenes molares de las sustancias puras y en las mismas condiciones de trabajo, esto es:

$$k_{ij} = V_i^o(T, p) / V_j^o(T, p) \quad (\text{A.1.1})$$

este cociente se identificó en anteriores artículos como k_v y para ellos se estableció la constancia con la presión, observándose ligeras variaciones con la temperatura. Resumiendo, si bien para los líquidos la dependencia de los volúmenes con la presión puede considerarse despreciable, y lo mismo puede decirse del cociente, no puede establecerse rigurosamente esa consideración de constancia en relación a la temperatura, ya que los volúmenes, o bien las densidades, son dependientes de las condiciones térmicas, y de forma acusada en algunos casos. La literatura recoge un sinfín de ecuaciones, la mayoría empíricas, donde se plantea dicha variación [13,14].

Cuando se trabaja con entalpías, los coeficientes k_{ij} , identificados por los autores como k_h para distinguirlos cuando se utilizan en la correlación de volúmenes, se calculan mediante la ecuación siguiente, ver Ortega y col. [2]:

$$k_h = \left(\frac{q_i}{q_j} \right) \left(\frac{r_j}{r_i} \right)^{2/3} k_v^{2/3}(T) = k_q \left(\frac{k_v(T)}{k_r} \right)^{2/3} \quad (\text{A.1.2})$$

Por tanto, estos parámetros k_h son dependientes también de la temperatura a través de la correspondiente función para k_v , ya que los parámetros de volumen r_i y de área q_i , ver ref [15], adquieren valores constantes para cada compuesto, sin distinguirse siquiera entre los distintos regioisómeros, lo cual supone una dificultad añadida.

Sin embargo, la trascendencia del parámetro k_{ij} en las funciones de exceso, tal como se observa en las ecuaciones (18), (20) y (21), nos induce a un breve análisis de este parámetro y a considerar su variación con la temperatura con el fin de proponer una función de dependencia adecuada. Ello supondría la utilización de su derivada matemática en las ecuaciones (20) y (21), y su implicación directa en la correlación de las energías de Gibbs y en las otras cantidades termodinámicas.

En la figura (A-1) y (A-2) se han representado, respectivamente, la variación de los volúmenes molares con la temperatura de un conjunto de sustancias puras, alcoholes y ésteres, pertenecientes a las mismas familias de los compuestos utilizados como ejemplo en este trabajo. En ambas gráficas se aprecia claramente una pendiente positiva del volumen molar V_m^o con la temperatura aumentando con esta. Ello obliga a que el parámetro, definido por (A.1.1) para un determinado sistema binario, como cociente entre el volumen del segundo compuesto y el del primero, de lugar a unas variaciones de k_v como se recoge en la figura (A-3), ligeramente decrecientes con la temperatura en algunos casos y casi constantes en otros. Es decir, existe una variación de k_v con T que dependerá de las sustancias de trabajo. Normalmente, los volúmenes molares se determinan experimentalmente vía densidad, por lo que una expresión sencilla para relacionar estas cantidades sería $\rho = Ae^{-BT}$. El parámetro B coincide con el valor promedio del coeficiente de expansión térmica isobárico, en un determinado intervalo de temperaturas, y definido en función de la densidad como:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left(\frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p = -\left(\frac{\partial \ln \rho}{\partial T} \right)_p \quad (\text{A.1.3})$$

$$\text{cuya integración da lugar a: } \rho = \rho_0 e^{-\alpha(T-T_0)} \quad (\text{A.1.4})$$

y la aplicación de esta relación en la (A.1.1) para dos sustancias i y j daría lugar a, la siguiente expresión para k_v . El valor de k_h se obtiene de (A.1.2).

$$k_v(T) = k_{ij}(T) = \frac{V_i^o}{V_j^o} = \frac{M_i}{M_j} \frac{\rho_j}{\rho_i} = \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \frac{\rho_{0,j} \cdot e^{-\alpha_i(T-T_0)}}{\rho_{0,i} \cdot e^{-\alpha_j(T-T_0)}} = \left(\frac{M_i}{M_j} \right) \left(\frac{\rho_{0,j}}{\rho_{0,i}} \right) e^{(\alpha_i - \alpha_j)(T-T_0)} \quad (\text{A.1.5})$$

siendo M_i , M_j , $\rho_{0,i}$, $\rho_{0,j}$, respectivamente, las masas moleculares para las sustancias i y j , y las correspondientes densidades a una temperatura de referencia, T_0 . Los coeficientes de expansión térmica isobáricos α , dependen también de la temperatura, por lo que la expresión (A.1.5) podría ser aún más compleja; sin embargo, la consideración de un valor promedio de α para un intervalo de temperaturas puede ser aceptado. De esta forma, la dependencia de la fracción activa z con la temperatura, que conlleva la derivada matemática del parámetro k_v con relación T , puede obtenerse de manera sencilla y puede introducirse en las ecuaciones (18), (20) y (21) para completar el modelo.

No obstante a lo aquí planteado, para conseguir la variación de los volúmenes con la temperatura pueden también desarrollarse otras expresiones empíricas propias de las sustancias que intervienen. Por ello, en trabajos futuros estableceremos otra relación, como se ha hecho aquí con la (A.1.5), con el fin de acercarnos más a la realidad de los equilibrios entre fases, concretamente para el caso con los que tratamos normalmente, de equilibrios líquido-vapor, en el que deberán utilizarse expresiones que permitan el cálculo de los volúmenes en el estado de saturación.

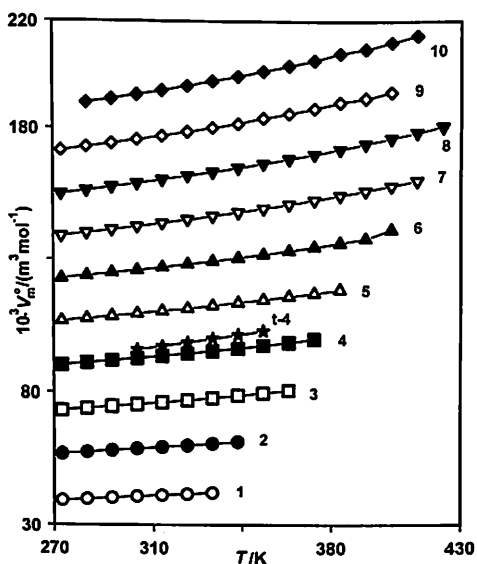


Figura (A-1). Variación de los volúmenes molares V_m^0 , ref [16], con la temperatura, de alcoholes normales $C_n H_{2n-1} O$. Los números indican el valor de u y $t-4$ el *tert*-butanol.

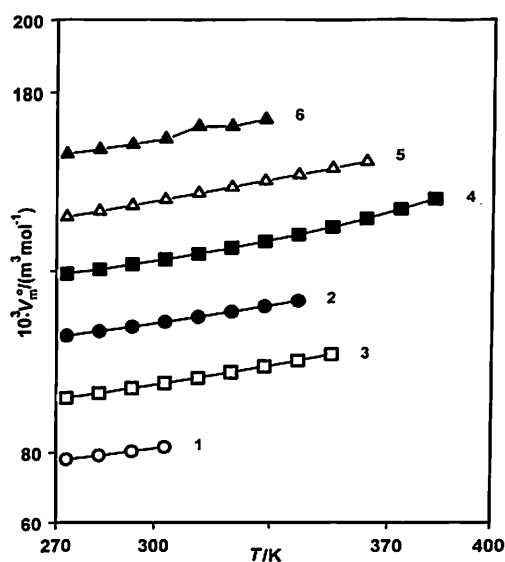


Figura (A-2). Variación de los volúmenes molares V_m^0 , ref [16], con la temperatura, de ésteres. Metanoato etilo, 1, y butilo, 2; etanoato etilo, 3, y butilo, 4; propanoato butilo, 5; butanoato butilo, 6.

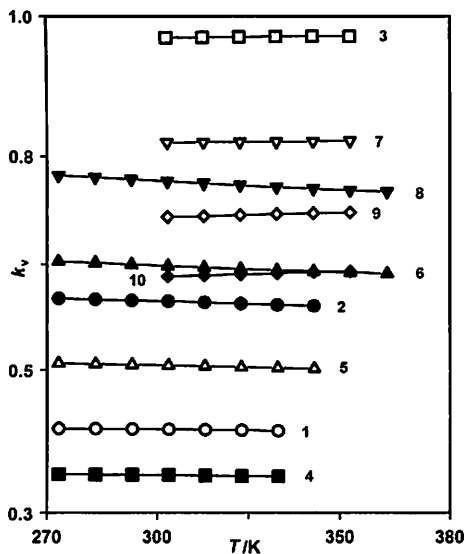


Figura (A-3). Variación del cociente $k_v = V_2^0 / V_1^0$ con la temperatura T . Los números indican la mezcla indicada abajo:

- 1: metanoato de propilo + metanol
- 2: metanoato de propilo + etanol
- 3: metanoato de propilo + *tert*-butanol
- 4: etanoato de propilo + metanol
- 5: etanoato de propilo + etanol
- 6: etanoato de propilo + propan-1-ol
- 7: etanoato de propilo + *tert*-butanol
- 8: metanoato de propilo + propan-1-ol
- 9: propanoato de propilo + *tert*-butanol
- 10: butanoato de propilo + *tert*-butanol