

## COMUNICACIONES

## COMMUNICATIONS

ECUACION DE AJUSTE DE DATOS DE ALGUNAS PROPIEDADES  
TERMODINAMICAS DE MEZCLAS BINARIAS\*

SMOOTHING EQUATION OF DATA OF SOME THERMODYNAMICS  
PROPERTIES OF BINARY MIXTURES\*

J. OCON GARCIA, J. ORTEGA SAAVEDRA

*Departamento de Tecnología Química de la Escuela Técnica Superior de Ingenieros Industriales de  
Las Palmas de Gran Canaria. España.*

### Resumen

Se presenta en este trabajo el empleo de una ecuación de ajuste de datos experimentales de propiedades termodinámicas de mezclas binarias. La ecuación, empleada ya a los datos de equilibrio líquido-vapor, se aplica ahora a las propiedades de exceso de las mezclas binarias. En este artículo, los autores efectúan una aplicación a las propiedades de exceso de mezclas de benceno y ciclohexano con el n-hexano y sus isómeros; comparándose los resultados obtenidos, con los publicados en la literatura.

Por último, se da un programa en lenguaje Basic para calcular los parámetros de la ecuación propuesta.

### Introducción

La ecuación (1) ya fue empleada en el ajuste de los datos de equilibrio líquido-vapor de mezclas binarias por uno de nosotros en anteriores trabajos, Ocón (1953), Ocón y col. (1973);

$$y - x = C \cdot Z (1 - Z), \quad (1)$$

en la que C es un coeficiente que se determina para cada mezcla y el valor de Z o "fracción activa" está relacionado con un parámetro R mediante,

### Abstract

This paper introduces an equation to fit the experimental thermodynamics properties of binary mixtures. The equation, usually applied to liquid-vapor equilibrium data, is found to be useful when is applied to the excess properties of binary mixtures. In this work, the authors have done an application to the excess properties of mixtures of benzene and cyclohexane with n-hexane and its isomers. The results are comparable to those already published in the literature.

A Basic language program to calculate the parameters is also appended in the end.

### Introduction

Equation (1) below, was already used by one of the authors in previous papers; Ocón (1953), Ocón et al. (1973), to fit liquid-vapor equilibrium data of binary mixtures

where C is a coefficient that has to be determined for each mixture and Z is the "active fraction", related to an R parameter by,

\* Trabajo presentado en la 9th Experimental Thermodynamic Conference. University College, London. England.

\* Paper presented in the 9th Experimental Thermodynamic Conference. University College, London. England.

$$Z = \frac{x}{x + R(1 - x)} \quad (2)$$

Para realizar el ajuste de datos experimentales cuando éstos varían desde cero a cero con la fracción molar de la mezcla, pasando por un máximo o mínimo, se emplean ecuaciones como la de Redlich-Kister (1948) o la de Benson y col. (1976). La mayoría de las veces, en los resultados obtenidos con dichas ecuaciones se aprecia una gran exactitud conseguida a costa de emplear un mayor número de coeficientes, lográndose así una buena adaptación a las irregularidades que ofrece la curva experimental.

La ecuación propuesta en este artículo contiene sólo dos parámetros. Otra de las ventajas que ofrece, es la posibilidad de correlacionar dichos parámetros R y C para una determinada familia de compuestos. Esta interpretación sería, desde luego, muy difícil de hacer, cuando la ecuación tuviese demasiados parámetros.

Más tarde, se modificó la ecuación (1) introduciéndole un exponente  $b$  y consiguiendo un mejor ajuste de los datos experimentales. Esta mejoría se comprobó para cualquier función "Y" que satisfaga las exigencias anteriormente mencionadas. La ecuación (1) puede ponerse ahora:

$$Y = C \{Z(1 - Z)\}^b, \quad (3)$$

donde Z se define como la fracción activa basada en la efectividad molar de los compuestos puros.

In order to fit the experimental data when they vary from zero to zero with the molar fraction having a maximum or minimum value, equations like those proposed by Redlich-Kister (1948) and Benson et al. (1976) have been used. In most cases, the results of these equations are in close agreement with the experiments but this is at the cost of increasing the number of their coefficients to match the irregularities shown by the experimental curves.

The equation proposed in this paper needs only of two parameters. Another of its advantages is the possibility to correlate the mentioned R and C parameters to a specific family of compounds. This interpretation would, of course, be very difficult to make when the equation had a large number of parameters.

Later, equation (1) was modified by introducing an exponent  $b$ , so allowing a better matching of experimental data. This was checked with any function "Y" that satisfies the requisites mentioned above. The new form of equation (1) is:

where Z is now defined as the active fraction based on the molar effectivity of pure compounds.

$$Z = \frac{\nu_1 x_1}{\nu_1 x_1 + \nu_2 x_2}$$

Si la ecuación (4) se divide numerador y denominador por  $\nu_1$ , y se tiene en cuenta que  $x_2 = 1 - x_1$ , resulta:

Dividing through by  $\nu_1$  and substitution of  $x_2 = 1 - x_1$ , equation (4) results in:

$$Z = \frac{x_1}{x_1 + \frac{\nu_2}{\nu_1} (1 - x_1)}, \quad (5)$$

haciendo  $x_1 = x$  y  $\nu_2/\nu_1 = R$ , y sustituyendo la ecuación (5) en la ecuación (3) se obtiene finalmente,

letting  $x_1 = x$  and  $\nu_2/\nu_1 = R$  and substitution of equation (5) into equation (3) yields:

$$Y = C \left[ \frac{R \cdot x \cdot (1 - x)}{\{x + R(1 - x)\}^2} \right]^b \quad (6)$$



A partir de esta ecuación, y obteniendo la  $dY/dx = 0$ , resulta un valor de  $Y$  (máximo) para  $Y$  (maximum) results for

$$x = \frac{R}{1 + R} \quad (7)$$

siendo su valor:

being its value:

$$Y_{\text{máx.}} = \frac{C}{4^b} \quad (8)$$

Para extender el método de ajuste propuesto a cualquier propiedad termodinámica de mezcla, es posible, en principio, prescindir de la definición inicial de  $R$  ( $v_2/v_1$ ) y tomarlo como un segundo parámetro de la mezcla. Después de los excelentes resultados obtenidos en la aplicación de la ecuación (3) por Ocón y col. (1979, 1980); en este trabajo, se ha realizado el ajuste de entalpías y volúmenes de exceso de algunas mezclas binarias. Las mezclas elegidas, son las formadas por el ciclohexano o benceno con el n-hexano y sus isómeros. Los datos experimentales fueron extraídos de la literatura, produciendo nuestra ecuación, en la mayoría de los casos, una mejor correlación que los conseguidos en los referidos trabajos. Esto constituye una prueba evidente de la validez de la ecuación que proponemos.

To extend the proposed fitting method to any binary mixture thermodynamic property, it is possible, in principle, to abandon the given definition of  $R$  ( $v_2/v_1$ ) and take it as a mixture parameter. Besides the excellent results obtained from application of equation (3) by Ocón et al. (1979, 1980), in this paper the fitting of excess enthalpies and excess volumes, by such equation, is also made. The chosen mixtures are those composed of either cyclohexane or benzene with n-hexane and its isomers. The experimental data have been extracted from the published literature. Our equation yields in most cases a much better correlation than the obtained in the same papers where the data were taken. This constitutes a proof of the validity of the proposed equation.

### Aplicación

A partir de los datos publicados, elegimos dos series que corresponden a los sistemas formados por el ciclohexano o benceno con el n-hexano y sus isómeros. El ajuste de datos, mediante la ecuación (3), se realizó empleando un programa de lenguaje Basic para el computador HP-9830A, que aparece en un apéndice de este artículo.

Identificamos la función "Y" bien con las entalpías  $H^E$  o con los volúmenes  $V^E$  de exceso, según el caso. Con las parejas ( $x, H^E$ ) o ( $x, V^E$ ) se determinan los parámetros  $R$  y  $C$  por optimización de  $C$ . El cálculo comienza tomándose un valor de  $R$  (inferior al óptimo), dejando  $b$  constante y calculando  $C$  mediante la expresión (9) extraída de la

### Application

From the published data, we chose two sets corresponding to systems formed by cyclohexane or benzene and n-hexane and its isomers. A calculator HP-9830A fitted the data using equation (3) and the Basic language program, listed in an appendix of this article.

The function "Y" is identified either with excess enthalpies  $H^E$  or excess volumes  $V^E$ . With the pair of values ( $x, H^E$ ) or ( $x, V^E$ ) the parameters  $R$  and  $C$  are determined by optimization of  $C$ . The process begins by taking an  $R$  value (smaller than its optimum) letting  $b$  constant and calculating  $C$ , according to

$$C = Y \left| 2 + \frac{R(1-x)}{x} + \frac{x}{R(1-x)} \right|^b \quad (9)$$

ecuación (6) para cada uno de los puntos a tratar. Luego, a partir de los valores de  $C_i$  obtenidos con cada punto, se evalúa un valor promedio de  $C(\bar{C})$  para los  $N$  puntos experimentales a través de la ecuación siguiente:

$$\bar{C} = \frac{\sum C_i}{N}, \quad (10)$$

acabando el proceso de cálculo, con la obtención de un mínimo de la desviación estándar entre los valores experimentales y los evaluados por la ecuación (3). Para obtener la desviación estándar, se empleó la expresión:

$$\bar{s} = \sqrt{\frac{\sum (Y_{\text{exp}} - Y_{\text{cal}})^2}{N}} \quad (11)$$

Por último, el cálculo se repite para un nuevo valor del exponente  $b$ , hasta encontrar el mínimo absoluto de  $\bar{s}$ .

En las tablas 1 y 2 se dan los valores obtenidos para las mezclas elegidas a la temperatura de 25°C. Dichas tablas muestran los valores de la desviación estándar, evaluados a partir de la ecuación (11) y los que aparecen en la correspondiente bibliografía, también allí reseñada así como los parámetros de ajuste en la ecuación (3).

### Conclusiones

La ecuación de ajuste propuesta aquí:

mejora casi todas las desviaciones estándar de los datos extraídos de las referencias. Esto demuestra la validez de dicha ecuación, para ajustar aquellas funciones que cumplan con las características citadas con anterioridad.

En el ajuste de las entalpías,  $b$  oscila dentro de un intervalo próximo a la unidad. Esto sugiere que, en muchos casos, pueda eliminarse reduciendo así el número de parámetros empleados. El valor promedio encontrado para  $b$  fue de  $b = 1 \pm 0,05$ , excepto para la mezcla ciclohexano + 2,2-dimetilbutano en que la variación de  $b$  es mayor. Sin embargo, al ajustar los volúmenes de exceso,  $b$  variaba en un intervalo más

for each experimental point. Recall that equation (9) is derived from equation (6). Then, from values of  $C_i$  obtained for each point, an average value of  $C(\bar{C})$  is evaluated for the  $N$  experimental data through the following equation:

the process is completed when a minimum is obtained for the standard deviation between the experimental data and those calculated by equation (3). The expression (11) was used for obtaining the standard deviation.

Then, the process is repeated for a new value of the  $b$  exponent until an absolute minimum is found for  $\bar{s}$ .

Tables 1 and 2 show the figures obtained for the mentioned mixtures at the temperature of 25°C. These tables show the standard deviation evaluated from the proposed equation and those appear in the suitable literature also indicated there, as well as the fitting parameters of equation (3).

### Conclusions

The proposed equation function:

$$Y = C [Z (1 - Z)]^b$$

improves almost all the standard deviations as compared with those previously published. This proves the validity of that equation to fit functions having the characteristics cited beforehand.

As far as enthalpies are concerned,  $b$  ranges within an interval very close to unity. This suggests, in many cases, that  $b$  parameter may be cancelled, therefore reducing the number of parameters used. The average value found for  $b$  was within  $b = 1 \pm 0.05$ , except for the mixture cyclohexane + 2,2-dimethylbutane which showed a larger figure. However, when fitting excess volumes  $b$  varies in a broader interval



TABLA 1.— *Parámetros de la ecuación (6) para el ajuste de las entalpías de exceso a 298,15 K.*  
 TABLE 1.— *Parameters of equation (6) for excess enthalpy fitting at 298,15 K.*

	C, J · mol <sup>-1</sup>	R	b	$\bar{s}$ (cal)	$\bar{s}$ (ref)	Referencias (References)
Hexano + ciclohexano (Hexane + cyclohexane)	847.0	1.35	0.97	0.5	0.2	Marsh et al. (1973)
2-metilpentano + ciclohexano (2-methylpentane + cyclohexane)	770.1	1.36	0.96	2.9	3.2	Romaní et al. (1973)
3-metilpentano + ciclohexano (3-methylpentane + cyclohexane)	707.6	1.21	0.97	2.7	3.0	Romaní et al. (1973)
2,2-dimetilbutano + ciclohexano (2,2-dimethylbutane + cyclohexane)	770.4	0.88	1.17	2.1	2.3	Romaní et al. (1973)
2,3-dimetilbutano + ciclohexano (2,3-dimethylbutane + cyclohexane)	645.7	1.04	0.99	2.5	2.7	Romaní et al. (1973)
Hexano + benceno (Hexane + benzene)	3656.0	1.16	1.01	7.2	8.9	Romaní et al. (1973)
2-metilpentano + benceno (2-methylpentane + benzene)	3455.0	1.13	0.96	6.6	7.2	Romaní et al. (1973)
3-metilpentano + benceno (3-methylpentane + benzene)	3396.0	1.11	0.95	9.8	10.3	Romaní et al. (1973)
2,2-dimetilbutano + benceno (2,2-dimethylbutane + benzene)	3398.0	1.12	0.95	4.3	4.8	Romaní et al. (1973)
2,3-dimetilbutano ± benceno (2,3-dimethylbutane ± benzene)	3517.0	1.10	0.97	7.4	8.8	Romaní et al. (1973)

TABLA 2.— *Parámetros de la ecuación (6) para el ajuste de los volúmenes de exceso a 298,15 K.*  
 TABLE 2.— *Parameters of equation (6) for excess volume fitting at 298,15 K.*

	C, cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup>	R	b	$\bar{s}$ (cal)	$\bar{s}$ (ref)	Referencias (References)
Hexano + ciclohexano (Hexane + cyclohexane)	0.462	0.92	0.80	0.005	0.006	Romaní et al. (1975)
2-metilpentano + ciclohexano (2-methylpentane + cyclohexane)	0.087	1.03	0.93	0.001	0.001	Romaní et al. (1975)
3-metilpentano + ciclohexano (3-methylpentane + cyclohexane)	0.172	0.92	1.00	0.001	0.001	Romaní et al. (1975)
2,2-dimetilbutano + ciclohexano (2,2-dimethylbutane + cyclohexane)	2.062	0.75	1.30	0.008	0.011	Romaní et al. (1975)
2,3-dimetilbutano + ciclohexano (2,3-dimethylbutane + cyclohexane)	0.431	0.60	1.00	0.002	0.001	Romaní et al. (1975)
Hexano + benceno (Hexane + benzene)	1.593	1.11	1.00	0.006	0.008	Letcher (1972)
2-metilpentano + benceno (2-methylpentane + benzene)	1.161	1.02	0.92	0.005	0.006	Romaní et al. (1974)
3-metilpentano + benceno (3-methylpentane + benzene)	1.545	0.95	0.93	0.008	0.005	Romaní et al. (1974)
2,2-dimetilbutano + benceno (2,2-dimethylbutane + benzene)	0.751	0.89	1.01	0.003	0.005	Romaní et al. (1974)
2,3-dimetilbutano + benceno (2,3-dimethylbutane + benzene)	1.333	0.93	0.98	0.002	0.003	Romaní et al. (1974)

*Nota:* Los valores mostrados en las tablas 1 y 2 están referidos a las fracciones molares del componente indicado en primer lugar. (*Note:* The values showed on tables 1 and 2 are related to molar fraction the first component indicated there).

amplio de  $b = 1 \pm 0,08$  exceptuando a los sistemas ciclohexano + 2,2-dimetilbutano y ciclohexano + n-hexano.

El coeficiente C de la ecuación (3) debe expresarse en las mismas unidades que la función "Y", tal y como se aprecia en las tablas 1 y 2 para las entalpías y volúmenes de exceso. En la tabla 1 puede verse igualmente, el alto valor alcanzado por este parámetro en los sistemas benceno + n-hexano y sus isómeros con relación a los del ciclohexano; debido posiblemente a la presencia de los dobles enlaces en la molécula de benceno. Deduciéndose de esto, que C estará relacionado con las interacciones moleculares de los componentes de la mezcla.

Recordemos que C es un valor promedio obtenido a partir de los valores experimentales para cada fracción molar mediante la ecuación (10). Sin embargo, el valor más interesante de C se consigue en el valor máximo de la función estudiada (Y) pudiendo establecerse expresiones matemáticas elementales para relacionar C con algunos de los grupos sencillos de interacción que componen la mezcla. Este razonamiento no pudo aplicarse a los volúmenes de exceso al no hallarse una uniformidad entre los valores de C y la naturaleza de los compuestos que integran la mezcla.

En resumen, los resultados obtenidos en este trabajo muestran que la ecuación de ajuste propuesta por los autores, correlaciona mejor que otros métodos citados en la literatura, los datos experimentales termodinámicos y, más concretamente, las propiedades de exceso y los equilibrios líquido-vapor. Tal y como se señaló, la ecuación posee, además, la ventaja de tener tres parámetros y la posibilidad de darles una interpretación física, dependiendo de los constituyentes de la mezcla y de sus interacciones. Este significado físico asignado a los parámetros, sería muy complejo de considerar en otras ecuaciones que tuviesen un mayor número de parámetros de ajuste.

$b = 1 \pm 0.08$ , except for the systems cyclohexane + 2,2-dimethylbutane and cyclohexane + n-hexane.

The C coefficient in equation (3) should be expressed in the same units as the function "Y", as shown in tables 1 and 2 for excess enthalpies and volumes. On table 1, it can be seen the high values arised for this parameter to fit the system benzene + n-hexane and its isomers with regard to cyclohexane mixtures. This is possibly due to the presence of double bonds in the benzene molecule, where from we may draw that C will be related to molecular interactions of the mixture components.

Let us recall that C is an average obtained from experimental values corresponding to each molar fraction according to equation (10). However, the most interesting figure for C, is reached from maximum value of studied function (Y). This allows the establishment of elementary mathematical expressions to relate C with some simple interactions groups composing the mixture. This reasoning could not be applied to excess volume because of the lack of uniformity between the C values and the nature of the compounds integrating the mixture.

In summary, the results obtained in this paper show that the fitting equation proposed by the authors correlates experimental thermodynamics data better than other methods suggested in the literature, specially excess properties and liquid-vapor equilibrium. As it was pointed out, the equation has also the advantages of having three parameters and the possibility to give them a physical interpretation, its values depending on the constituents of the mixture and their interactions. Considering of the physical meaning attached to the parameters with other equations having a larger number of fitting variables would have some more complexity.

#### Nomenclatura

parámetro adimensional de ajuste  
parámetro de ajuste, expresado en las mismas unidades que la magnitud correspondiente  
número de puntos experimentales

*b* dimensionless fitting parameter  
*C* fitting parameter expressed at the same units that the suitable magnitude  
*N* number of experimental points

#### Nomenclature



parámetro adimensional de la ecuación de ajuste	R	dimensionless parameter of fitting equation
desviación estándar	$\bar{s}$	standard deviation
fracción molar de la fase líquida	x	liquid phase mole fraction
fracción molar de la fase vapor	y	vapor phase mole fraction
función genérica a ajustar	Y	generic function to fit
fracción activa	Z	active fraction
<i>Superíndices</i>		<i>Superscripts</i>
función de exceso	E	excess function

### Referencias

### References

- Fortier, J. L.; Benson, G. C.; Picker, P. J. *J. Chem. Thermodynamics*, 8: 289 (1976).  
 Letcher, T. M. *J. Chem. Thermodynamics*, 4: 159 (1972).  
 Marsh, K. N.; Stokes, R. H. *Int. Data Series (A)*: 1 (1973).  
 Ocón, J. *Anales de Química Esp.* 49(B): 295 (1953).  
 Ocón, J.; Tojo, G.; Bao, M.; Arce, A. *Anales de Quím. Esp.* 69: 673 (1973).  
 Ocón, J.; Ortega, J. *Anales de Quím. Esp.* 75(B): 94 (1979).  
 Ocón, J.; Ortega, J. *Anales de Quím. Esp.* 76(B): 147 (1980).  
 Redlich, O.; Kister, A. T. *Ind. Eng. Chem.* 40: 345 (1948).  
 Romaní, L.; Paz-Andrade, M. I. *Int. Data Series (A)*: 96-104 (1973).  
 Romaní, L.; Paz-Andrade, M. I. *Anales de Quím. Esp.* 70: 422 (1974).  
 Romaní, L.; Paz-Andrade, M. I. *Anales de Quím. Esp.* 71: 3 (1975).

Recibido: Julio 14, 1980  
 Aceptado: Marzo 10, 1981

Received: July 14, 1980  
 Accepted: March 10, 1981

### Apéndice

### Appendix

10 DIM X(60), Y(60), Z(60), C(60)	170 GOSUB 780
20 FIXED 4	180 S3 = S2
30 DISP "NUMBER OF POINTS"	190 R = R + R1
40 INPUT N	200 GOSUB 780
50 FOR I = 1 TO N	210 IF S2 < S3 THEN 180
60 DISP "X,Y"	220 S3 = S2
70 INPUT X(I), Y(I)	230 R = R - 0.4*R1
80 NEXT I	240 GOSUB 780
90 WAIT 500	250 IF S2 < S3 THEN 220
100 DISP "B,R"	260 S3 = S2
110 INPUT B, R	270 R = R + R1/10
120 IF R > 1.5 THEN 160	280 GOSUB 780
130 IF R > 0.7 THEN 140	290 IF S2 < S3 THEN 260
140 R1 = 0.05	300 S3 = S2
150 GOTO 170	310 R = R1/10
160 R1 = 0.2	320 GOSUB 780

```

330 PRINT B, R, S2
340 GOTO 740
350 J = 0
360 DISP "DIFF. OF B?"
370 INPUT D
380 B = B - D
390 GOSUB 780
400 IF S2 > S3 THEN 550
410 J = 1
420 R = R - R1/10
430 S3 = S2
440 GOSUB 780
450 IF S2 > S3 THEN 470
460 GOTO 420
470 R = R + R1/10
480 S3 = S2
490 GOSUB 780
500 IF S2 > S3 THEN 520
510 GOTO 470
520 R = R - R1/10
530 GOSUB 780
540 GOTO J OF 380, 640
550 IF J = 0 THEN 590
560 B = B + D
570 GOSUB 780
580 GOTO 690
590 B = B + 2*D
600 J = 2
610 GOSUB 780
620 IF S2 > S3 THEN 670
630 GOTO 420
640 B = B + D
650 GOSUB 780
660 IF S2 < S3 THEN 420

```

```

670 B = B - D
680 GOSUB 780
690 WRITE (15,700) B, R, C1, S2
700 FORMAT "B=", F6.3, "R=", F6.3,
"C=", F7.0, "S=", F4.0
710 PRINT "X Y-EXP Y-CAL DIF%"
720 FOR I = 1 TO N
730 W = (C1/C(I)) - 1
740 WRITE (15,750) X(I), Y(I), Y(I)*C1/
C(I), 100*W
750 FORMAT F9.4, 2F8.3, F8.1
760 NEXT I
770 GOTO 350
780 S1 = 0
790 FOR I = 1 TO N
800 X = X(I)
810 Z = X/(X + R*(1 - X))
820 Z1 = Z*(1 - Z)
830 C(I) = Y(I)/Z1↑B
840 S1 = C(I) + S1
850 NEXT I
860 C1 = S1/N
870 S2 = 0
880 FOR I = 1 TO N
890 Y = C1*(Y(I)/C(I))
900 D2 = (Y(I) - Y)↑2
910 S2 = S2 + D2
920 NEXT I
930 S2 = SQR(S2/N)
940 DISP B; R; S2
950 WAIT 500
960 RETURN
980 END

```