Rev. Acad. Canar. Cienc., XXV, 49-64 (2013) (publicado en marzo de 2015)

REPRESENTACIÓN ANALÍTICA Y GRÁFICA DE PROPIEDADES DE SOLUCIONES LÍQUIDAS EMPLEANDO UN MODELO BASADO EN FRACCIONES ACTIVAS

L. Fernández, I. de la Nuez, J. Ortega & J. M. Pacheco
Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Resumen

En la caracterización termodinámica de las disoluciones reales se tienen en cuenta unas cantidades que surgen en procesos de mezclado, obtenidas directa o indirectamente. Es importante su valoración ya que presentan una doble influencia, de naturaleza microscópica y macroscópica. En trabajos anteriores [3-5] se presentó un nuevo modelo capaz de representar adecuadamente dichas cantidades en función de la denominada "fracción activa" que, a su vez, depende de la fracción molar o composición de la disolución en estudio. En este trabajo se establece una comparación de la representación espacial de dichas cantidades empleando una u otra variable. Las expresiones para dichas representaciones se plantean para sistemas binarios y ternarios, con una generalización del método. Se desarrollan varios ejemplos prácticos, utilizando datos reales de disoluciones binarias y ternarias, para ilustrar el tratamiento realizado. No se han encontrado ventajas sustanciales en el empleo de una u otra variable, salvo la posibilidad de simplificar el tratamiento de datos para valores concretos de k_{i1}.

Palabras clave: propiedades termodinámicas, disoluciones, fracción activa, fracción molar, modelización

Summary

In the thermodynamic characterization of real solutions the quantities which arise in mixing process, obtained directly or indirectly, are considered. Its assessment is important because they have a double influence, of microscopic and macroscopic nature. In previous studies [3-5] a new model able to adequately represent those quantities as a function of so-called "active-fraction" which, in turn, depends on the molar fraction or the solution composition under study was presented. In this work a comparison of the spatial representation of those quantities using the two variables is established. The expressions for those representations are considered for binary and ternary systems, including a generalization of the procedure. Several practical examples are developed, using real data of binary and ternary solutions, to illustrate the treatment performed. No substantial advantages found in the use of one or another variable, except the possibility to simply the data processing for specific values of the k_{i1} *parameter.*

Key words: thermodynamic properties, solutions, active fraction, molar fraction, modeling

1. Introducción

La implementación de formalismos empíricos en la elaboración de un modelo matemático de comportamiento, que refleje una situación real, se logra con un riguroso y sistemático trabajo de la dualidad matematica-experimentación. La información que suministra dicho modelo permite, a la vez que un análisis, la extracción de conclusiones de interés práctico. Ambos aspectos, empiricismo y medida, dan lugar a una metodología de trabajo para generar el conocimiento más cercano posible al hecho real. Si además, en dicho proceso se utiliza una disciplina científica, para reforzar el planteamiento empírico, el modelo resultante constituye una herramienta que, con cierto rigor, representa acertadamente el experimento real. En nuestras investigaciones sobre el comportamiento de sustancias fluidas se utiliza la Termodinámica como herramienta científica para avalar los estudios experimentales; de esta forma se analizan las propiedades de los compuestos puros y de las soluciones. Un modelo avanzado, que contenga una adecuada parametrización es capaz de suministrar información diversa sobre el comportamiento de las soluciones, pudiendo extenderse la misma a cuestiones de naturaleza macroscópica que permita la interpretación de las interacciones moleculares. Por ello, las matemáticas -y particularmente la geometría analítica- suponen, en el caso de nuestras investigaciones, dos herramientas adicionales a la Termodinámica, ya que las cantidades generadas con esa base científica presentan la ventaja de ser casi siempre representables (tanto analítica como geométricamente).

En cualquier obra elemental de Termodinámica de soluciones [1,2] y en trabajos anteriores del grupo [3], se establecen las llamadas "cantidades de exceso" como una de las formas de evaluar cuantitativamente el comportamiento de sistemas fluidos. Si genéricamente se representa dicha cantidad por Y^E, se sabe que esta corresponde a la diferencia entre el valor de la propiedad que presenta una mezcla real y el que esta tendría si fuese una disolución ideal a la misma composición, presión y temperatura. Dicho conocimiento es importante y útil, tanto para la investigación básica (efecto de mezclado e interacciones moleculares), como aplicada (diseño de procesos). Por ello, una adecuada modelización puede proporcionar una interesante información a los investigadores en la temática mencionada. El modelo matemático-termodinámico ideal es aquel que represente acertadamente el comportamiento de sistemas fluidos multicomponentes, si bien, como veremos, dichas representaciones, que no están limitadas analíticamente, si lo están en su representación espacial.

Concretamente, en sistemas binarios, la elaboración de diagramas utilizando datos de (composición, propiedad), como (x_1,Y^E), permite analizar los resultados de la experimentación de forma sencilla. En sistemas ternarios dicha representación resulta insuficiente, ya que no abarca el rango de existencia de las composiciones de los componentes de la disolución; en su lugar se utiliza el diagrama triangular, cuyos ejes en el plano son (x_1,x_2,x_3), pudiendo representarse la propiedad de exceso en un cuarto eje, perpendicular al plano anterior, ver Figura 1. Lógicamente, la dificultad de la representación gráfica aumenta con el número de dimensiones. El modelo que aquí se ha utilizado fue propuesto por nuestro grupo y convenientemente extendido en trabajos anteriores [3-6], dando lugar a buenos resultados en la significación de las cantidades termodinámicas resultantes de procesos de mezclado. El modelo, que surge de un planteamiento con base estadística, se establece con el fin de plantear la probabilidad de interacción de especies moleculares y tiene la siguiente expresión condensada, sobre la denominada propiedad de exceso:

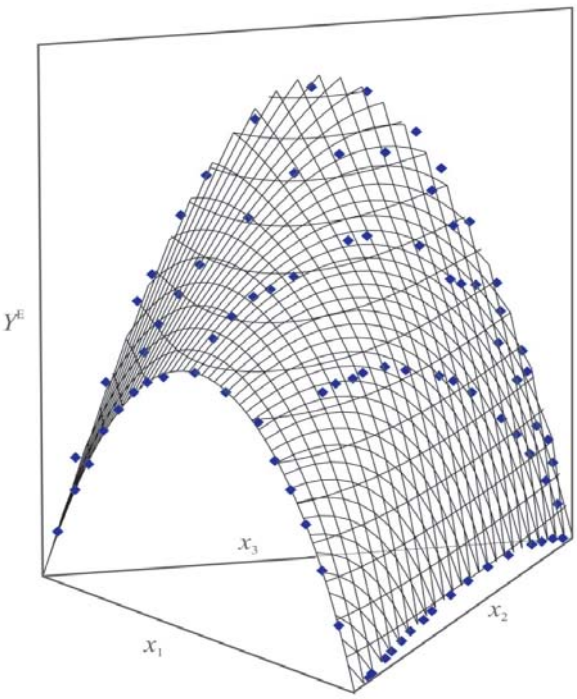

Figura 1. Representación de los v^E de una ternaria

$$M^{E}_{n,N} = \sum_{p=2}^{N} \left[\sum_{i_1 i_2 \ldots i_p \in CR^*(n,p)} a_{i_1 i_2 \ldots i_p} z_{i_1} z_{i_2} \ldots z_{i_p} \right] \quad (1)$$

Para establecer el modelo, se consideró que una propiedad de exceso viene definida como la suma de las contribuciones de los efectos particulares que producen las posibles interacciones *p-arias* de *n* fracciones activas. Estas fracciones *efectivas*, o *activas*, como aquí las denominaremos, se corresponden con la parte de la molécula de cierta naturaleza que interactúa con otra de naturaleza diferente. Por tanto, si la presencia de moléculas de una clase, o de naturaleza específica, en una disolución viene marcada por la concentración de la misma, la fracción que participa de manera activa en la interacción con otras moléculas puede establecerse, para una determinada propiedad, mediante una normalización adecuada referenciada a la molécula en juego. De esta forma, una tipificación respecto a la cantidad mencionada produce una expresión para la denominada *"fracción activa o efectiva de la propiedad ϑ"*, estableciéndose como:

$$z_i = \frac{\vartheta_i x_i}{\sum_{j=1}^{n} \vartheta_j x_j}, \text{ o bien } \qquad z_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^{n} (\vartheta_j / \vartheta_i) x_j} = \frac{x_i}{x_i + \sum_{j \neq i} k_{ji} x_j} \quad (2)$$

Cumpliéndose que: $\sum z_i = 1$, igual que $\sum x_i = 1$. En la ecuación (1) N representa el máximo orden de las interacciones moleculares que se consideren, mientras que $a_{i_1 i_2 \ldots i_p}$ 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, algunos de esos coeficientes pueden ser nulos. Como se ha comentado, en trabajos anteriores se realizaron diversas aplicaciones del modelo (1) a casos concretos de sistemas binarios [7] y ternarios [8], dejándose claro, al menos teóricamente, la extensión del mismo a sistemas de *n*-componentes. Normalmente, en el campo de la termodinámica de soluciones las propiedades de mezcla se presentan en función de la composición (fracción molar x_i) referida a uno de los componentes que participan; sin embargo, tal como se ha planteado con el modelo (1) también interesa conocer la contribución particular a la propiedad global cuando se utilizan *fracciones activas*.

Por ello, como un paso para el completo desarrollo del modelo de soluciones que desea establecerse, se analiza un método de representación *n*-dimensional, que particularizamos en este trabajo para sistemas binarios y ternarios, que ubique los puntos experimentales de las cantidades de exceso en función de las fracciones molares y las fracciones activas. Es un comienzo para disponer de un método gráfico sistemático que permita simultanear el efecto sobre la morfología de las cantidades de mezcla,

cuando se pasa de fracciones molares x_i a fracciones activas z_i, o viceversa, intentando conocer las ventajas de una u otra representación, si bien interesa clarificar el significado físico de las representaciones con las fracciones activas.

2. La representación de propiedades de disoluciones

2.1. La fracción activa y su relación con la fracción molar

Parece razonable en primer lugar presentar la relación directa entre la valuación de la composición a través de la fracción molar x_i, y de la denominada *fracción activa* z_i, relacionadas a través de la ecuación (2). Es primordial conocer analíticamente el campo de existencia de $z_i(x_i)$ y su significado. La presencia de una cantidad material de una determinada sustancia en la disolución viene dada por la composición expresada en fracción molar, mientras que z_i es la parte molecular activa de una sustancia respecto al total.

Cualquier propiedad de exceso Y^E, se representa analítica y gráficamente mediante la relación biunívoca $Y^E \leftrightarrow x_i$ [1,2], si bien también se verifica que $M^E \leftrightarrow z_i$, siempre y cuando z_i sea una función continua de x_i. La relación entre ambas cantidades, x_i y z_i se puso de manifiesto en un trabajo anterior por [3] para una solución binaria y claramente depende de los valores del parámetro k_{ji}. En la sección anterior se indicó que para ambas cantidades se verifica: $\sum z_i=1$, y $\sum x_i=1$, siendo x_1, $x_2 \in [0,1]$ y z_1, $z_2 \in [0,1]$. De la relación analítica (ecuación 2) y gráfica (Figura 1) se deduce lo siguiente:

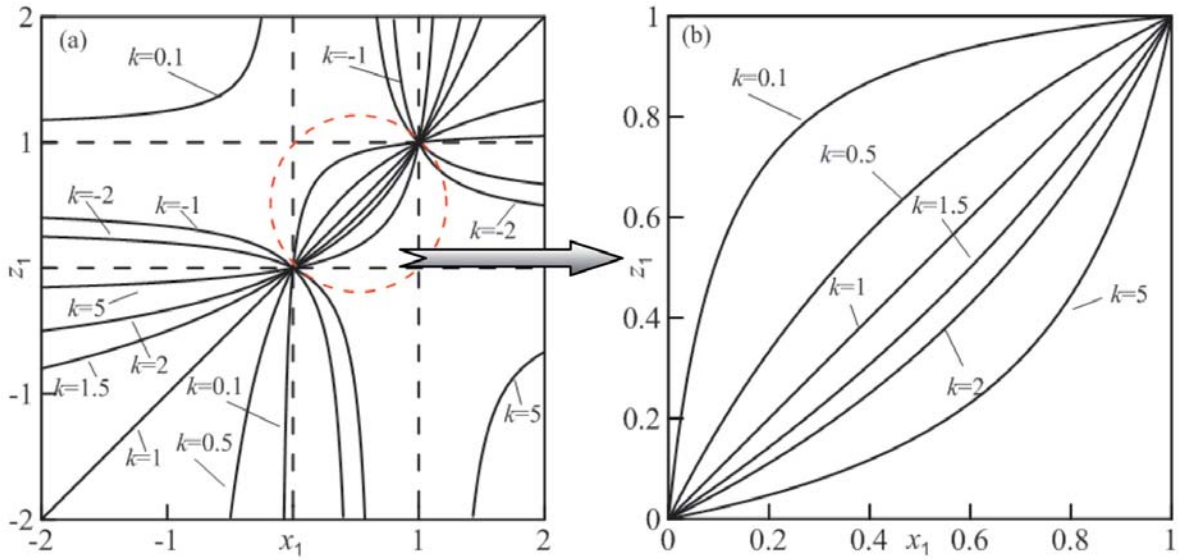

Figura 2. (a) Representación de la fracción activa $z=z(x)$ para distintos valores de k; definición del campo de existencia. (b) Función $z=z(x)$en el intervalo [0,1].

- La función (2) 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 composición para el cual la fracción activa 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, la discontinuidad aparece para valores de composición $x_i<0$, mientras que cuando $k_{ji}>1$, la coordenada del punto crítico aparece en $x_i>1$. En ambos casos, las asíntotas quedan fuera del

intervalo de existencia de $x_i[0,1]$, concluyéndose que la relación (2) está bien definida.

En la práctica, los valores más adecuados del parámetro k_{ji} están en el intervalo (0,2; 2) y rara vez resultan buenos ajustes de datos experimentales con valores exteriores a ese rango. Conocidas estas particularidades, puede establecerse que la *fracción activa* resulta ser una forma válida de medida para valorar cuantitativamente la presencia de un compuesto en una disolución y, por tanto, la ecuación (1) puede proporcionar cierta información en su empleo como ecuación de correlación a las propiedades de mezcla.

¿Supone entonces alguna ventaja emplear la *fracción activa* en lugar de la *fracción molar*, y qué representa ese cambio? La ecuación (2) es una transformación matemática que modifica el espacio en que se definen las propiedades. En comentarios anteriores se analizó la influencia de los valores de k_{ji} sobre z_i, siendo aquel un parámetro que modula el cambio de:

$$x_1/x_2 \rightarrow z_1/z_2 \quad \text{es decir,} \quad x_1/x_2 = k_{ji}\left(z_1/z_2\right) \tag{3}$$

Por lo que ese coeficiente debe depender de las sustancias participantes en la solución, ya que la transformación no es inmediata. En este punto resulta interesante abordar una solución particular de la ecuación (3), cuando k_{ji}=1, cuando ocurre que x_1=x_2=0,5, es decir, cuando es igual el número de moles presentes de dos sustancias, ¿que representa la igualdad de fracciones activas? z_1=z_2=0,5. Este punto, situado en la diagonal (en rojo) de la Figura 2, es cuando ambos componentes de una solución contribuyen con el mismo número de elementos activos, o en otras palabras, cuando, bajo un punto de vista termodinámico ocurre que: $\overline{M}^{E}_{1,z=0.5} = \overline{M}^{E}_{2,z=0.5}$, siendo $\overline{M}^{E}_{i}$ la propiedad molar parcial del componente i. La validez de esta hipótesis se comprueba mediante el análisis de datos de diferentes propiedades de mezcla, comprobándose que los k_{ji} obtenidos son realmente cocientes de la propiedad característica de las sustancias puras, como se indicó antes, ya que, de lo contrario, no sería válida su consideración. Lógicamente, una alternativa consiste en utilizar el parámetro k_{ji} como otra variable adicional del modelo y conseguir un valor aleatorio del mismo en base a un procedimiento de optimización estadística. Desgraciadamente, de esta forma se pierde el sentido físico que pretende dársele a la fracción activa.

En resumen, desde el punto de vista físico resulta de interés el empleo de la ecuación (1) y conocer la contribución del parámetro característico k_{ij}, por la información que proporcionan sobre la interacción de compuestos en solución. La descripción de un modelo, como el definido en (1), no es estricta si se empleara alguna otra variable para significar la contribución de los compuestos a la propiedad que signifique un proceso de mezclado, como puede ser la fracción molar, ya que esta hace referencia a la cantidad bruta de moléculas en juego y no al aporte que cada una realiza sobre dicho proceso.

2.2. Representación de funciones $M^E(x)$ para soluciones binarias

La forma de trabajar cuantitativamente en el espacio, y también en el plano, consiste en utilizar algún sistema de coordenadas. Particularmente resulta útil el cartesiano para representar cualquier localización del plano mediante dos segmentos obtenidos por proyección de un punto sobre dos ejes no paralelos. La intersección de los dos ejes define el *"origen de coordenadas"*. Generalmente se emplea alguna métrica que

permite traducir los segmentos en datos numéricos. Así, a cada segmento se le adjudica un número, que en caso de emplear la métrica euclídea con ejes ortogonales, resulta la longitud del mismo. Evidentemente, según la naturaleza de la métrica elegida los valores numéricos son diferentes.

En el caso que nos ocupa si, por ejemplo, considerásemos disoluciones de dos compuestos, la representación de las composiciones de las sustancias en disolución se realiza sobre dos ejes donde se indican las correspondientes fracciones molares x_1 y x_2 (que es una forma de cuantificar los porcentajes respectivos de cada componente en el total de la solución). Así, los segmentos de las fracciones molares se proyectan sobre la recta definida por las coordenadas (0,1) y (1,0), esto es, la gráfica de la ligadura $x_1+x_2=1$, se construye de esta forma la Figura 3, al proyectar las fracciones molares sobre la recta anterior. Una representación bidimensional se reduce a otra, que es unidi-dimensional. Con la métrica habitual del plano, el segmento queda definido por el punto P (½, ½) y el vector $\vec{v}=(-1,1)$. Realizando el producto escalar entre el vector $\vec{v}$ y cualquier vector definido por (x_1^p, x_2^p) se obtiene el resultado en una sola coordenada, que se corresponde con la proyección del vector (x_1^p, x_2^p) o $(x_1^p, 1-x_2^p)$ sobre el vector $\vec{v}$ representado en la Figura 3. La proyección corresponde a la expresión:

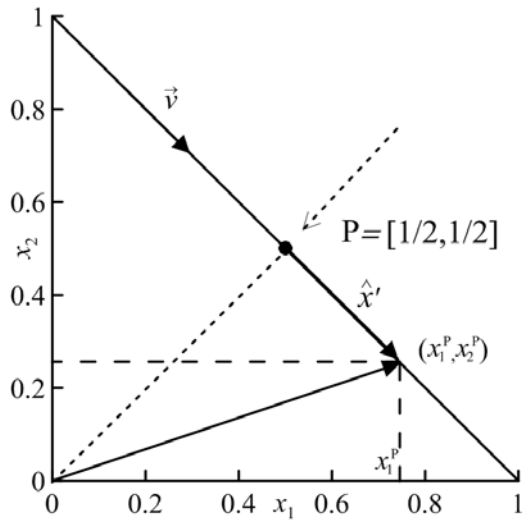

Figura 3. Representación de las fracciones molares, x_1 y x_2, y sus proyecciones sobre la recta definida en la ecuación (4).

$$\hat{x}' = -2x_1 + 1 \tag{4}$$

Se trata de introducir una coordenada sobre la recta definida por (0,1) y (1,0), de modo que en un extremo del segmento definido por (4), limitado por esos puntos tome el valor cero '0' en un extremo y de uno '1' en el otro. Esto no es sino otra manera de describir como x_1 varía entre 0 [punto (0,1)] y 1 [punto (1,0)]. Si además se re-escala todo tras ubicar el origen de coordenadas en (0,1) para que su dimensión sea la unidad,

$$x' = \frac{\hat{x}'}{2} + \frac{1}{2} = x_1 \tag{5}$$

La representación resultante sobre la nueva variable x' será:

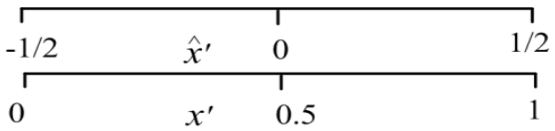

Figura 4. Recorrido del nuevo parámetro o coordenada x'.

La información que se tiene sobre una propiedad de exceso genérica Y^E, en 2D, puede graficarse con un segmento [0,1] en abscisas, mientras que la correspondiente a Y^E se sitúa en ordenadas con lectura directa. Esta normalización de abscisas permite, si se representan varias medidas de esa propiedad o en diversas condiciones, llevar a cabo comparaciones y extraer resultados o conclusiones. La transformación realizada es trivial ya que las dimensiones del problema coinciden con las el plano.

2.3. Representación de funciones $M^E(z)$ de soluciones binarias

El análisis anterior es también aplicable a las representaciones que se realicen en base a las fracciones activas z_i, referida a cada uno de los compuestos que constituyen la disolución. Es preciso tener en cuenta que la definición de esa cantidad, ecuación (2), para una binaria, establece que: $z_1+z_2=1$, como ocurre con las fracciones molares. Por tanto, para las z_i es aplicable la ecuación (5). El parámetro característico k_{ji} (k_{21} para la binaria de dos compuestos 1-2) representa un cambio de escala en el eje de abscisas. Al realizar una representación para el caso de un sistema binario en ejes cartesianos con las variables x_1 y x_2k_{21}, se logra una imagen análoga a la de la Figura 3. Esta nueva representación se realiza en la Figura 5. La recta por el origen generada por el vector $[x_1, (1-x_1)k_{21}]$ corta a la ecuación $z_1+z_2=1$ en el punto cuya abscisa coincide con z_1. Como se observa, se tiene una representación similar a la realizada para las fracciones molares, Figura 3, como se comentó. La situación de cualquier punto a lo largo de la recta $z_1+z_2=1$ coincide con la obtenida en el apartado anterior, si se cambian las variables x_i por z_i. Por tanto, situando el eje sobre dicha recta se tiene la coordenada sin normalizar.

$$\hat{x}' = 2z_1 - 1 \qquad (6)$$

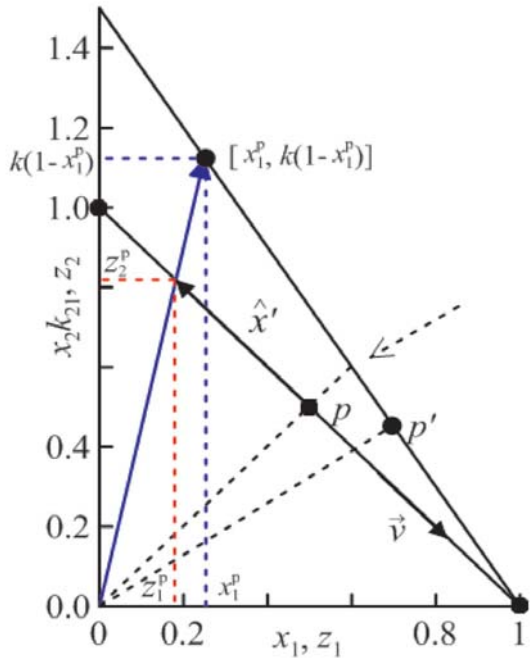

Figura 5. Representación de las fracciones molares x_1 y fracción molar escalada x_2k_{21} y fracciones activas. $k_{21} = 1.5$.

La correspondiente normalización se realiza del mismo modo que en el apartado anterior, esto es, desplazando el origen a 'cero' y dividiendo entre la longitud total del eje. La nueva variable adquiere valores entre cero y la unidad.

$$x' = \frac{\hat{x}'}{2} + \frac{1}{2} = z_1 = \frac{x_1}{x_1 + k_{21}(1 - x_1)} \qquad (7)$$

Esta ecuación también se consigue a partir de una sencilla interpretación de las variables en la Figura 5. Para la situación con una igualdad de fracciones activas de las sustancias se recuperan las ecuaciones definidas en (4). Utilizando los rangos de las fracciones molares activas se obtienen los nuevos valores que adquiere la variable x'. La representación de la variable de exceso se realiza ahora sobre un plano, de manera análoga al caso anterior, empleando la coordenada normaliza para definir el eje de abscisas y representando la propiedad de la mezcla en el eje de ordenadas.

3. Representación de propiedades de soluciones ternarias

En la práctica es corriente trabajar con soluciones constituidas por más de dos componentes. Por ejemplo, en la operación de extracción líquido-líquido más simple se encuentran presentes un soluto, un disolvente y un agente extractor. El diseño de este tipo de proceso requiere el manejo de datos de solubilidad y propiedades físicas del

sistema (ternario) en estudio. Una de las formas usuales de recoger los datos de equilibrio, o de propiedades de mezcla ternarias, es emplear diagramas en forma de triángulos equiláteros, Figura 6. Los vértices del triángulo representan a los compuestos puros, los lados recogen las mezclas binarias y a la zona interior pertenecen las diferentes composiciones de la disolución ternaria. Esta figura tiene la ventaja de ser regular, simétrica y con una geometría sencilla. Las propiedades que caracterizan este tipo de diagramas son:

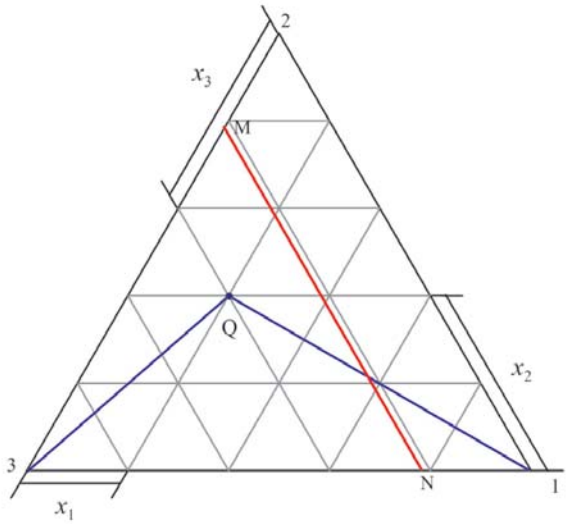

Figura 6. Diagrama triangular

- Si los lados del triángulo expresan las composiciones de los compuestos 1, 2 y 3, en fracciones molares, entonces, la composición de un punto Q cualquiera en el interior del triángulo viene dada por (x_1,x_2, x_3), cumpliéndose que $x_1+x_2+x_3=1$.

- Una transversal cualquiera que surge de uno de los vértices, por ejemplo, 3Q en la Figura 6, es el lugar geométrico de los puntos que cumplen con la condición de x_1/x_2=constante.

- Una paralela a cualquier lado del triángulo, por ejemplo MN$\|$12 en la Figura 6, debe satisfacer la relación siguiente: la suma de las composiciones de los componentes ubicados en el lado paralelo sea constante. Así, para MN se tiene que x_1+x_2=constante, o bien que x_3 es constante.

En las siguientes secciones se expone el procedimiento matemático para obtener las representaciones triangulares, partiendo de un sistema de dos coordenadas, empleando las fracciones molares y las fracciones activas.

3.1. Diagramas de ternarias en función de fracciones molares

La composición de un sistema ternario se representa en coordenadas cartesianas utilizando tres ejes, cada uno de los cuales se corresponde con la composición de uno de los compuestos. El espacio de existencia de las mezclas es un fragmento del plano de ecuación

$$x_1+x_2+x_3=1 \tag{8}$$

que representa al triángulo definido por los vértices que corresponden a los productos puros (con x_i=1), Figura 7a. Dicho plano puede ser trasladado a un sistema cartesiano de dos dimensiones, para lo cual se posiciona a un observador en la recta perpendicular al plano definido antes y que pasa por el origen de coordenadas, punto P. Ahora se plantea una nueva representación, Figura 7b, donde se muestran las tres variables de composición x_1, x_2 y x_3, cuya terna establece claramente la situación de un punto en el triángulo. El procedimiento es análogo al de las mezclas binarias pero con una dimensión adicional.

Igual que en el caso binario, el punto de referencia para mezclas ternarias se hace coincidir con la composición equimolar del sistema, que en este caso es (⅓, ⅓, ⅓). Los vectores cartesianos unitarios que parten del punto de referencia establecido se

calculan como sigue; partiendo de los dos vértices inferiores de la Figura 7b, que se corresponden a los productos puros 1 y 2, sus coordenadas son: x_1=1→(1,0,0), x_2=1→(0,1,0) y los vectores que las unen con el origen seleccionado en el plano,

$$\vec{v}_1 = (2/3, -1/3, -1/3); \quad \vec{v}_2 = (-1/3, 2/3, -1/3) \tag{9}$$

Mediante operaciones aritméticas simples se obtienen ahora los vectores definidos de los ejes cartesianos mediante:

$$\vec{u}_1 = \vec{v}_1 - \vec{v}_2 = (1, -1, 0); \quad \vec{u}_2 = -\vec{v}_1 - \vec{v}_2 = (-1/3, -1/3, 2/3) \tag{10}$$

Se define ahora otro vector $\vec{Q}$, que une un punto genérico de composición (x_1,x_2, x_3) con la referencia. Las coordenadas cartesianas de este vector se obtienen mediante su proyección sobre los ejes unitarios,

$$\hat{x}' = (x_1 - 1/3, x_2 - 1/3, x_3 - 1/3) \odot (1, -1, 0) \tag{11}$$

$$\hat{y}' = (x_1 - 1/3, x_2 - 1/3, x_3 - 1/3) \odot (-1/3, 2/3, -1/3) \tag{12}$$

realizando el producto y simplificando se obtiene,

$$\hat{x}' = (x_1 - x_2) \tag{13}$$

$$\hat{y}' = (-x_1 - x_2 + 2/3) \tag{14}$$

estas transformaciones se pueden representar matricialmente mediante:

$$\begin{pmatrix} \hat{x}' \\ \hat{y}' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -1 \\ -1 & -1 \end{pmatrix} \cdot \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{2}{3} \end{pmatrix} \tag{15}$$

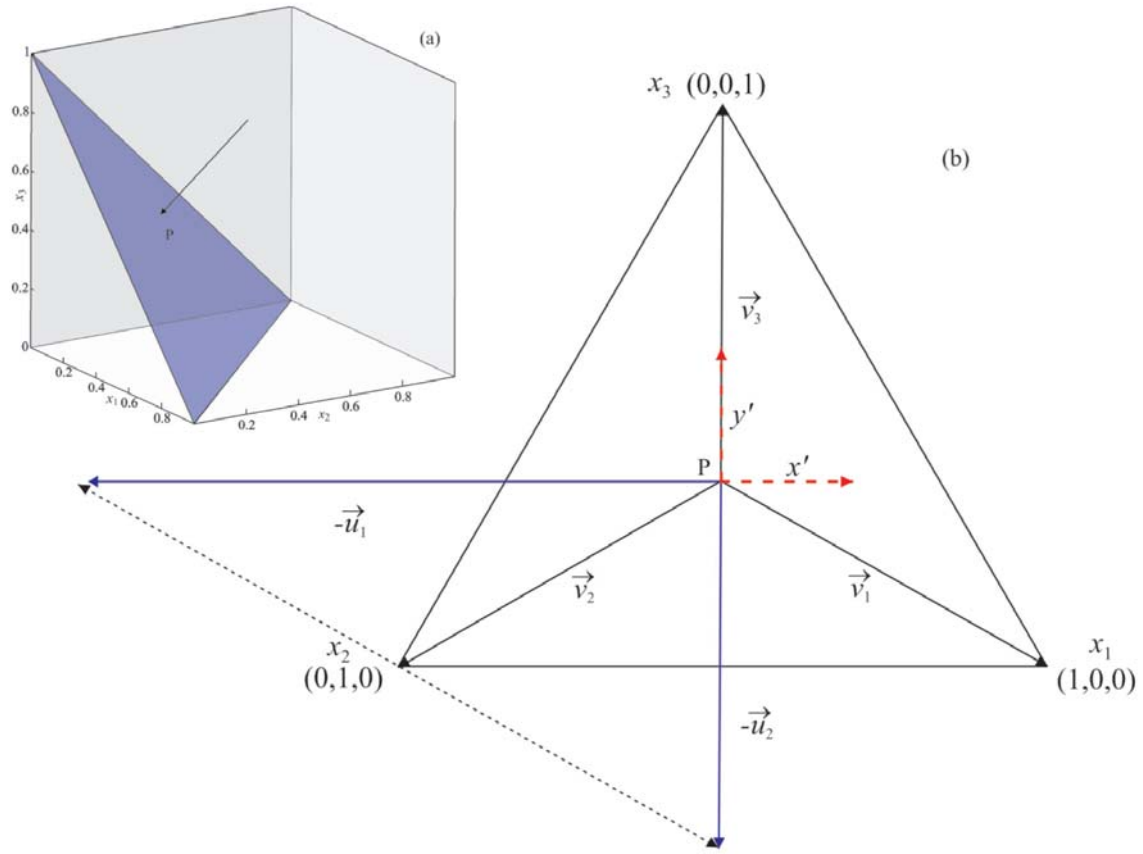

Figura 7. (a) Representación en un espacio 3D de composiciones de un sistema ternario. (b) Proyección sobre el plano de valores posibles en 3D.

Estas coordenadas definen la posición de la mezcla ternaria, usando sólo dos coordenadas en un sistema cartesiano $\hat{x}', \hat{y}'$. Resulta conveniente que los lados del triángulo equilátero sobre el cual se hacen las representaciones tengan longitud unidad, por lo que es necesaria una normalización del sistema (15). Se debe calcular entonces la distancia entre dos vértices, como por ejemplo los definidos por (1,0,0) y (0,1,0). Aplicando (15) se tiene.

$$\begin{pmatrix} \hat{x}' \\ \hat{y}' \end{pmatrix}_{\substack{x_1=1 \\ x_2=0}} = \begin{bmatrix} 1 \\ -\frac{1}{3} \end{bmatrix}; \quad \begin{pmatrix} \hat{x}' \\ \hat{y}' \end{pmatrix}_{\substack{x_1=0 \\ x_2=1}} = \begin{bmatrix} -1 \\ -\frac{1}{3} \end{bmatrix}; \quad L = 2 \tag{16}$$

Aquí, las coordenadas $\hat{y}'$ son idénticas y la distancia entre ambos puntos, L=2. La normalización requiere la división de todos los miembros de (15) entre la longitud, con lo que se obtiene:

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \\ -\frac{1}{2} & -\frac{1}{2} \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} x_1 \\ x_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ \frac{1}{3} \end{pmatrix} \tag{17}$$

3.2. Diagramas de ternarias en función de las fracciones activas

Una descripción análoga a la anterior puede establecerse para el espacio de las fracciones activas. La variable z_i, aplicada a cada uno de los compuestos de un sistema ternario se plantea de la forma:

$$z_1 = \frac{x_1}{x_1 + k_{12}x_2 + k_{13}x_3}; \qquad z_2 = \frac{k_{21}x_2}{x_1 + k_{21}x_2 + k_{31}x_3}; \qquad z_3 = \frac{k_{31}x_3}{x_1 + k_{21}x_2 + k_{31}x_3} \tag{18}$$

comprobándose que se cumple la condición de dependencia indicada en el §2, o sea: $z_1 + z_2 + z_3 = 1$.

La fracción activa de un componente en una disolución ternaria es función de la fracción molar de dos de ellos, así como de dos parámetros k_{ji}, que están sujetos al intervalo de existencia deducido antes, ver §2.1. Se opta por utilizar las k_{ji} que corresponden a las binarias formadas por los componentes 1-2 y 1-3, si bien el tercer parámetro, k_{23}, está relacionado con éstos dos mediante la expresión,

$$k_{32} = \frac{k_{31}}{k_{21}} \tag{19}$$

La superficie $z_i = z_i(x_i, x_j, k_{21}, k_{31})$ se representa convenientemente sobre un diagrama ternario como el de la Figura 8. La definición completa de un sistema requiere valores para las fracciones activas de dos de los componentes. Pueden conseguirse valores de las fracciones activas para las ternarias a partir de las gráficas de fracciones molares en la representación triangular. Así, la recta que pasa por el origen, definida por el vector ($x_1, k_{12}x_2\ k_{13}x_3$), debe intersectar en un punto con el plano definido por los tres puntos [z_1, z_2, z_3]=(1,0,0); (0,1,0) y (0,0,1), que se definen para las tres sustancias puras, de cuyo punto se obtiene la posición del punto en el diagrama, en coordenadas x', y'.

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1/2 & -1/2 \\ -1/2 & -1/2 \end{pmatrix} . \begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 0 \\ 1/3 \end{pmatrix} \tag{20}$$

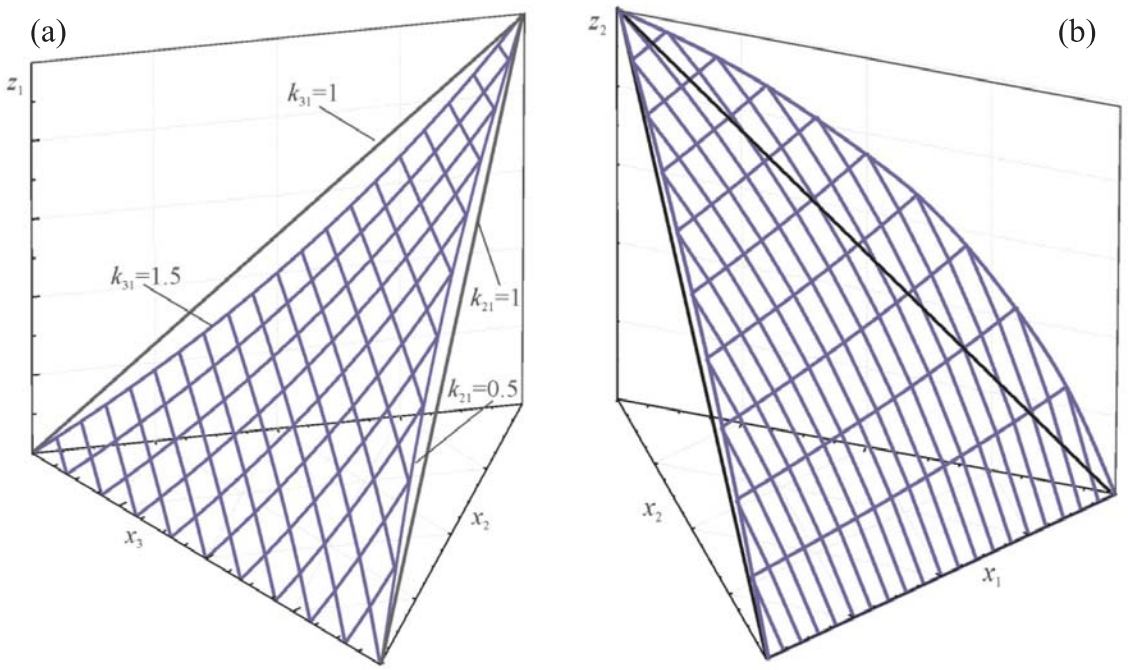

Figura 8. Fracciones activas de una disolución ternaria con k_{21}=0.5 y k_{31}=1.5. Se señala con lineas negras el triángulo que corresponde a k_{21}=k_{31}=1. (a) Componente 1, (b) Componente 2.

4. Representación de sistemas multicomponentes

Hasta aquí se han analizado las representaciones para las fracciones molares y las fracciones activas en espacios cuya dimensión coincide con el número de componentes en la disolución. Concretamente, para sistemas binarios las fracciones molares, o las fracciones activas, se han representado en un segmento con relaciones existentes, ecuaciones (5) y (7), entre las variables. Para las ternarias se representan las fracciones molares, o las fracciones activas, en un plano, ya que existe una relación definida en (17) o (20). Cuando se extiende el planteamiento a sistemas multicomponentes, el método se desarrolla exclusivamente para las fracciones activas, ya que su deducción para las fracciones molares se considera como una particularización en la que se cumple que todas las k_{ij} son iguales a la unidad, ver ecuación (2). Las ecuaciones que pueden establecerse para z_i dan lugar a una expresión matemática para la fracción activa de un componente i de la solución, siendo (n-1) variables z_i ya que se cumple $\sum z_i$=1. Es posible una representación del conjunto de variables independientes (n-1) en un nuevo sistema de representación cartesiano definido por x', quedando:

$$\begin{pmatrix} x'_1 \\ x'_2 \\ \dots \\ x'_{n-1} \end{pmatrix} = P.\begin{pmatrix} z_1 \\ z_2 \\ \dots \\ z_{n-1} \end{pmatrix} + Q \qquad (21)$$

P es una matriz (n-1)·(n-1) y Q un vector de dimensión de (n-1) elementos. Este nuevo sistema se calcula de igual forma que los que se han desarrollado anteriormente (binarias o ternarias), con la particularidad que, cuando se refiere a sistemas con mayor número de componentes su representación gráfica debe realizarse parcialmente.

5. Caso práctico. Representación de propiedades de soluciones reales

En el análisis realizado se establece que la representación de la información experimental de las propiedades de mezclado (escenificadas por la denominadas cantidades de exceso) de un sistema multicomponente, formado por n sustancias diferentes, se lleva a cabo en un diagrama n-dimensional que se constituye por un dominio (n-1)-dimensional normalizado y un dimensión adicional donde se ubican los valores de la propiedad en estudio. Sin embargo, es conocido que solo son directamente visualizables los casos binarios y ternarios. Para ilustrar el trabajo recurrimos a los datos reales obtenidos en un trabajo anterior [8], en el que se presentan datos de volúmenes de exceso de soluciones binarias y ternarias de los compuestos dodecano, pentanoato de etilo y etanoato de etilo. En las secciones siguientes se aborda el análisis a través de representaciones de las fracciones molares y las fracciones activas.

5.1. Soluciones binarias

Se emplean los datos de los sistemas binarios (dodecano+pentanoato de etilo) y (dodecano+etanoato de etilo) para realizar la representación 3D siguiendo el mismo procedimiento que se indicó en §2.2 y §2.3.

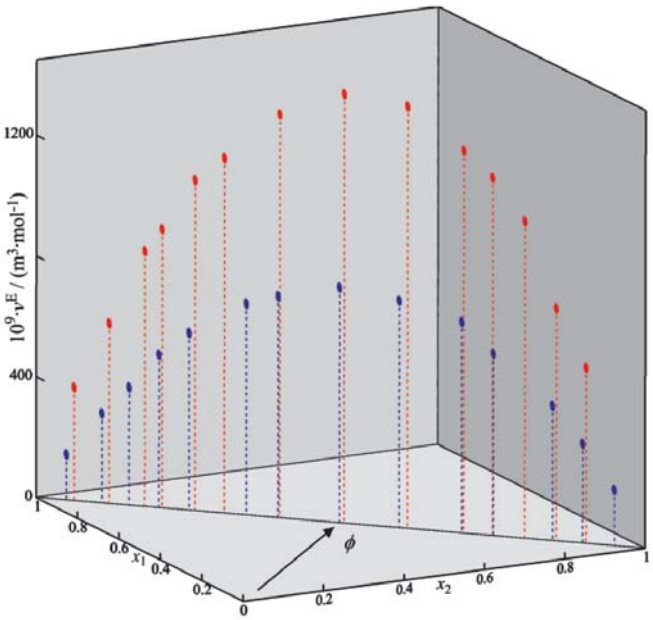

Figura 9. Representación de los v^E de las binarias (●) dodecano+pentanoato de etilo. (●) dodecano+etanoato de etilo, utilizando las fracciones molares

En la Figura 9 se representan los datos experimentales de las binarias indicadas, situándose los valores en la ecuación de restricción $x_1+x_2=1$, contenida en el plano x_1 *vs* x_2.

La proyección de esta representación sobre un plano, observada desde la posición indicada por ϕ, se recoge en dicha figura, si bien es usual utilizar un sistema de representación 2D para situar cada uno de los puntos experimentales, cuya posición está definida por la ecuación (5).

Ahora, la representación de las cantidades de exceso utiliza como eje de abscisas a la variable de composición, es decir, la fracción molar x_1, dando lugar a la gráfica de la Figura 10. Es obvio que la composición del segúndo compuesto x_2 de la solución, también se recoge indirectamente por la complementariedad con x_1, a través de la relación indicada antes.

De manera análoga, los valores experimentales pueden representarse en coordenadas de fracción activa, z_i, utilizándose como base de la representación la indicada en la Figura 3. Para lograr esto, en primer lugar, debe calcularse el valor de k_{i1}. Para el caso de los volúmenes de exceso, dicho parámetro se calcula como el cociente de los volúmenes molares de los componentes puros, v_i^o como se detalla en un trabajo anterior [7]. Es decir,

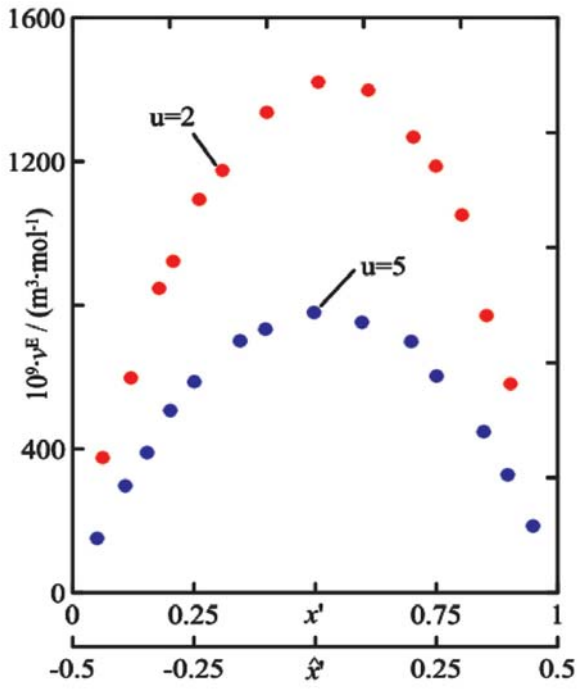

Figura 10. Representación de los v^E para las binarias $C_{12}H_{26}$+$C_{u-1}H_{2u-1}COOC_2H_5$ utilizando las fracciones molares.

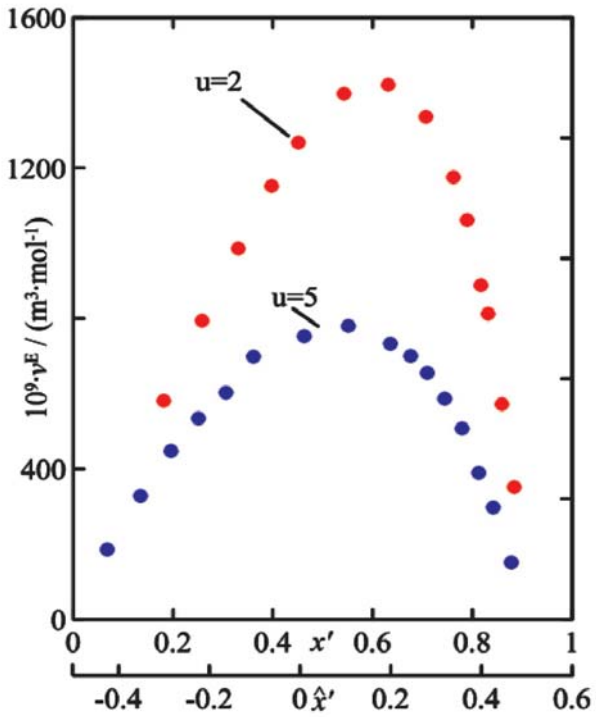

Figura 11. Representación de los v^E para las binarias $C_{12}H_{26}$+$C_{u-1}H_{2u-1}COOC_2H_5$ utilizando las fracciones activas.

$$k_{i1} = \frac{v_i^o}{v_1^o} = \frac{M_i\,\rho_1}{M_1\,\rho_i} \qquad (22)$$

Donde M_j y ρ_j (j=1,2,3) son los pesos moleculares y las densidades de los compuestos puros, respectivamente. Los valores de k_{i1} son extraídos de la bibliografía mencionada [8] y toman valores de k=0,431 para las disoluciones de dodecano+etanoato de etilo y de k=0,655 para dodecano+pentanoato de etilo.

En la Figura 10 se han representado dos ejes de abscisas, uno para la variable sin normalizar, según (4), $\hat{x}'$, y otra para la normalizada x', que coincide con la fracción molar, x_1.

Las ecuaciones (6) y (7) permiten calcular las coordenadas $\hat{x}'$ y x', como se ha planteado anteriormente. La Figura 11 muestra las curvas obtenidas, cuya disposición en el plano muestran una desviación respecto a las de la Figura 10, a causa del cambio de variable. Para diferentes valores de k_{i1}, dentro del rango de validez expuesto en §2, se tienen diferentes representaciones. Los estudios que continúan sobre este modelo tienden a proponer valores de k_{i1} mediante algún procedimiento teórico. No obstante, las propiedades de la relación entre z_1 y k_{i1} hacen posible llevar a cabo una búsqueda de valores de k_{i1} que mejoren el proceso de tratamiento de datos. Por ejemplo, para series de datos que tengan distribuciones pseudo-parabolicas, como las tratadas aquí, interesa localizar el valor de k_{i1} que hace que el máximo de la función $v^E = v^E(z)$ se sitúe en z_1=0.5.

En la Figura 12 se ilustra este concepto, empleando una serie de datos de v^E para la disolución tetrafluoroborato de butilpiridinio y metanol [9], cuyo valor máximo de v^E se sitúa cerca de las composiciones $x_1 \approx 0.3$. La curva (x, v^E) se sitúa en la parte superior de la Figura 12. La proyección de cada punto sobre la función $z_1 = z_1(x_1, k_{i1})$, situada inmediata-

mente debajo, proporciona su posición en el dominio de z, reflejado en el gráfico (z,v^E) emplazado a la izquierda. La transformación obtenida con el valor de k_{i1} extraído de la bibliografía empleada [9] (k_{i1}=0.22) (representada en azul), desplaza el máximo de la propiedad de exceso hasta z_1≈0.7. En esta posición, el tratamiento de la serie de datos tiene la misma dificultad que en el plano de abscisas x. No obstante, si se utiliza un valor seleccionado adecuadamente, k_{i1} = 0.47 se logra una curva centrada respecto al eje de abscisas, más fácilmente de correlacionar con un modelo como el (1).

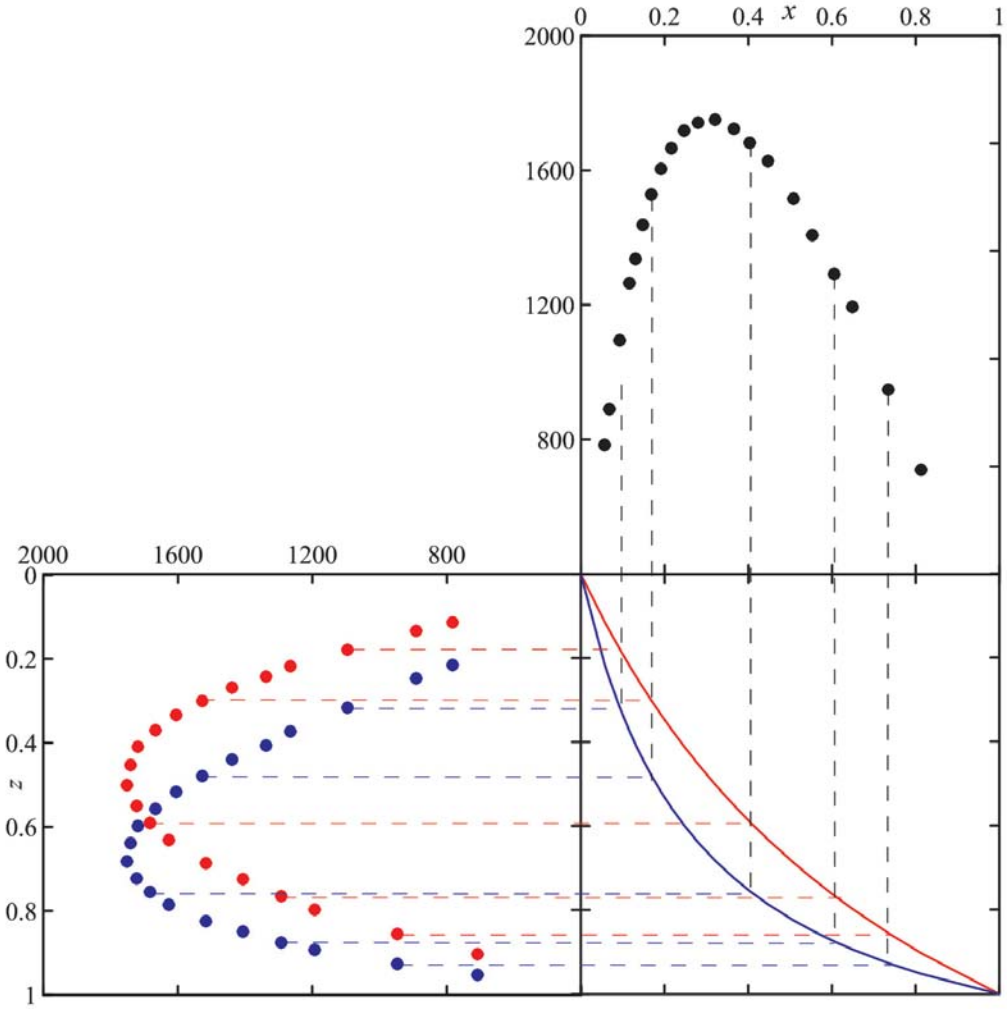

Figura 12. Transformación de la representación de la cantidad de exceso de volumen, como función de la fracción molar, a una función de la fracción activa. Hecho para el v^E de la binaria [bpy][BF_4]+metanol a temperatura constante. La transformación se realiza con los valores de k_{ij}=0.47 (●); k_v=0.22 (●).

5.2. Soluciones ternarias

En las secciones 3.1 y 3.2 se plantearon las ecuaciones para la representación de datos de sistemas ternarios (con fracciones molares o fracciones activas) en un diagrama triangular. Evidentemente, la representación de las composiciones de tres compuestos y la medida de cantidad de mezcla (x_1,x_2,x_3,Y^E) requiere un espacio en 4D y, por tanto, no puede llevarse a cabo de forma simple, por lo que, en la Figura 13(a) se representan los datos de volúmenes de exceso de la disolución dodecano+pentanoato de etilo+etanoato de etilo [9], sobre el diagrama ternario. El procedimiento experimental utilizado para determinar los datos proporciona valores con una relación x_1/x_2=Cte, lo que justifica que

la representación de cada serie de datos genere una línea recta. Dichas líneas parten de una determinada composición de la binaria x_1+x_2 y tienden al vértice que representa a x_3. Para establecer el valor de v^E de cada punto se recurre a un diagrama 3D, Figura 13(b), en cuyo plano x'-y' se sitúa el triangulo equilátero. El tercer eje se emplea para plasmar los valores de v^E.

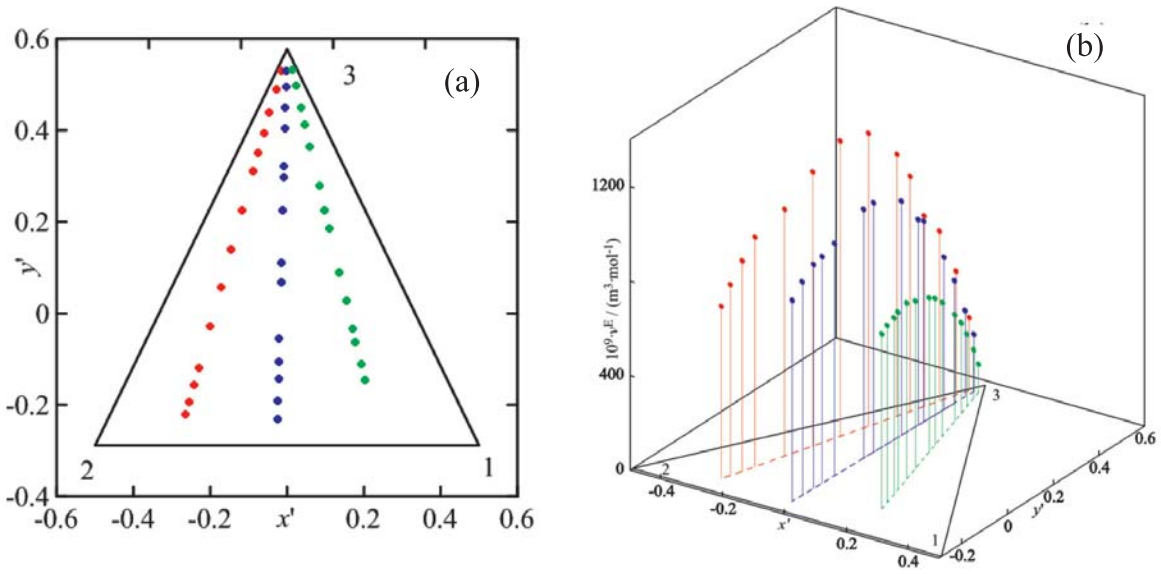

Figura 13. Representación de las fracciones molares y el volumen de exceso del sistema ternario dodecano+pentanoato de etilo+etanoato de etilo. (a) Proyección sobre la base de todos los puntos experimentales. (b) Situación espacial de los datos ternarios. Para x_1/x_2=0.347 (●), x_1/x_2=1.113 (●), x_1/x_2=3.662 (●).

La representación de los datos en función de la fracción activa conduce a una forma gráfica similar, pero donde los datos se encuentran desplazados de acuerdo a los valores del parámetro k_{i1}.

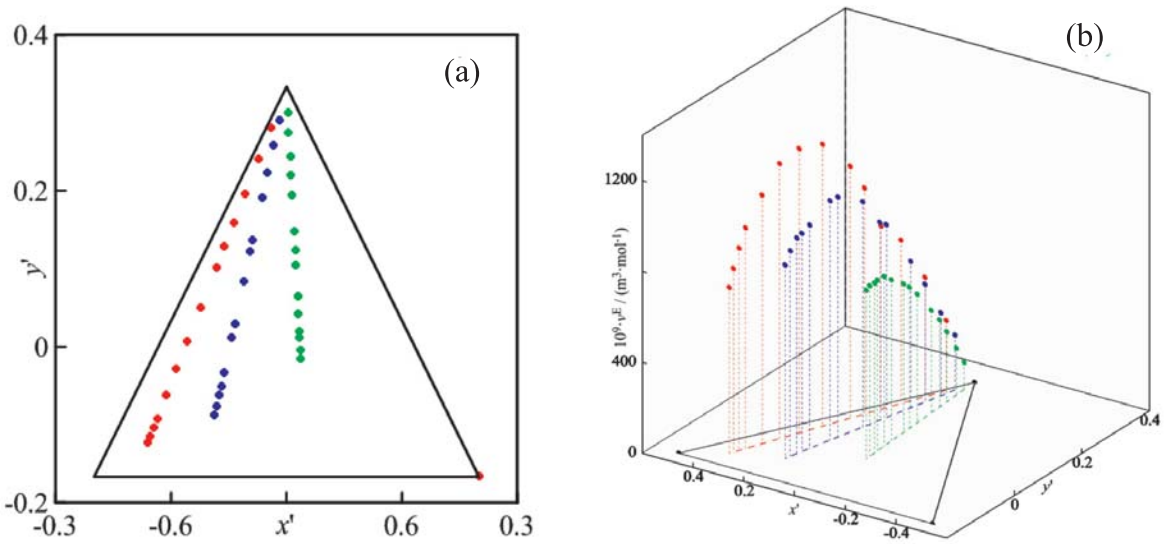

Figura 14. Representación de las fracciones activas y el volumen de exceso de un sistema ternario. (a) Proyección sobre la base de todos los puntos experimentales. (b) Situación espacial de los datos ternarios. Para x_1/x_2=0.347 (●), x_1/x_2=1.113 (●), x_1/x_2=3.662 (●).

5. Conclusiones

En este trabajo se ha detallado el procedimiento para representar analítica y geométricamente las funciones de exceso de sistemas binarios y ternarios, y una generalización a sistemas multicomponentes. El modelo establecido permite la representación en función de dos tipos de variables relacionadas con la composición de los componentes de la disolución, la fracción molar y la denominada fracción activa. Ambas cantidades se relacionan mediante un parámetro k_{ji} (que caracteriza la naturaleza de las sustancias i-j que intervienen) y cuya definición precisa es aún objeto de estudio. Se realizó una aplicación a un conjunto de valores reales publicados anteriormente por nuestro grupo, no encontrándose diferencias sustanciales en el empleo de una u otra variable. Sin embargo es de interés para futuros trabajos centrarse en la evaluación y significación física de las representaciones con la fracción activa.

Bibliografía

[1] Smith, J.M.; Van Ness, H.C.; Abbott, M.M. *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*. 7th edition, McGraw-Hill, NY, 2005.

[2] Prausnitz, J.M.; Kichtenthaler, R.N.; Gomes de Azevedo, E. *Molecular Thermodynamic of Fluid-Phase Equilibria*, 3th edition. Prentice Hall

[3] Pacheco, J.M.; Ortega, J. Desarrollo de un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas en sistemas multicomponentes. *Rev. Acad. Canar. Cienc*. 2001, XIII, 115-135.

[4] Ortega, J.; Espiau, F.; Pacheco, J.M.; Toledo, F. Un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas de sistemas multicomponentes II. Aplicación a entalpías. *Rev. Acad. Canar. Cienc*. 2004, XVI, 91-110.

[5] Ortega, J.; Espiau, F. A New Correlation Method for VLE and Excess Enthalpies for Nonideal Solution Using a Genetic Algorithm. Application to Ethanol+Alkane Mixture. *Ind. Eng. Chem. Res*. (2003), 42, 4978-4992.

[6] Ortega, J.; Espiau, F.; Wisniak, J. New Parametric Model To Correlate the Gibbs Excess Function and Other Thermodynamic Properties of Multicomponent Systems. Application to Binary Systems, *Ind. Eng. Chem. Res*. (2010), 49, 406-421.

[7] Ortega, J.; Espiau, F.; Toledo, J. Thermodynamic properties of (an ester+an alkane). XVI. Experimental H_m^E y V_m^E values and new correlation method for (an alkyl ethanoate+an *n*-alkane) at 318.15 K. *J. Chem. Thermodynamics* (2004), 36, 193-209.

[8] Perez, N., Fernández, L., Ortega, J. Toledo, F. J.; Wisniak, J. Correlation and prediction of thermodynamic properties of ester-containing system: ester+alkane and ester+ester binary system and the ternary dodecane+ethyl pentanoate+ethyl ethanoate at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* (2012), 54, 41-48.

[9] Vreekamp, R.; Castellano, D.; Palomar, J.; Ortega, J.; Espiau, F.; Fernández, L.; Penco, E. Thermodynamic behavior of the binaries 1-butylpyridinium tetrafluoroborate with water and alkanols. Their interpretation using H-RMN spectroscopy and quantum-chemistry calculation. *J. Phys. Chem. B* (2011), 115, 8763-8774.