

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/260227723>

Un modelo simple para correlacionar cantidades termodinámicas de sistemas multicomponentes, II. Aplicación a entalpías

Article · January 2004

CITATIONS

0

READS

18

4 authors:



Juan Ortega

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

231 PUBLICATIONS 2,847 CITATIONS

SEE PROFILE



Fernando Espiau

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

18 PUBLICATIONS 297 CITATIONS

SEE PROFILE



José M. Pacheco

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

85 PUBLICATIONS 174 CITATIONS

SEE PROFILE



Francisco-Javier Toledo Marante

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

175 PUBLICATIONS 440 CITATIONS

SEE PROFILE

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Brahmagupta en el contexto de las matemáticas en la antigua India [View project](#)



DOCENCIA & EDUCACION [View project](#)

REVISTA DE LA ACADEMIA CANARIA DE CIENCIAS



Folia Canariensis Academiae Scientiarum

Volumen XVI, Núm. 3 (2004)

UN MODELO SIMPLE PARA CORRELACIONAR CANTIDADES TERMODINÁMICAS DE SISTEMAS MULTICOMPONENTES, II. APLICACIÓN A ENTALPIAS

J. Ortega, F. Espiau, J. M. Pacheco & F. Toledo

Universidad de Las Palmas de Gran Canaria

Resumen

En este trabajo se plantea un modelo matemático para correlacionar las entalpías de mezcla de sistemas multicomponentes en fase fluida, como función de la fracción superficial activa, que a su vez se relaciona con la concentración x_i de los componentes en solución y de un parámetro k_{ij} . Se presentan las expresiones del modelo para los casos de sistemas binarios y ternarios, con una extensión a sistemas multicomponentes. Se propone un modelo general que permite obtener la entalpía de mezcla como función de las contribuciones particulares correspondientes a los posibles subsistemas que pudieran crearse virtualmente a partir de n componentes de la solución, haciéndose depender del orden de interacción entre moléculas N . La expresión general resultó con la forma siguiente:

$$h_{n,N}^E = \sum_{\substack{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_N \\ i_j \in \{1, \dots, n\}}} h_{n-1,N}^{E(i_1, \dots, i_{N-1})} + T_n \cdot P_N$$

Tanto los términos correspondientes a las contribuciones particulares $h_{n-1,N}^{E(i_1, \dots, i_{N-1})}$ como los de T_n dependen de los parámetros k_{ij} , que son característicos del subsistema considerado y cuya determinación se analiza en este trabajo de forma exhaustiva, teniendo en cuenta la estructura molecular de las sustancias que intervienen. La aplicación del modelo propuesto a casos reales ocasionó resultados satisfactorios.

Palabras clave: Termodinámica, correlación, entalpía, modelo teórico

Summary

In this paper the authors present a mathematical model in order to correlate the mixing enthalpies of multicomponent fluid systems. Enthalpies are considered as functions of the active surface fractions, which are in turn related to the concentrations x_i of the mixed components and a set of parameters k_{ij} . The model is established for the cases of binary and tertiary systems, as well as an extension for the multicomponent systems. A general model is proposed in order to obtain the total mixing enthalpy as a function of the partial contributions computed after the consideration of all possible subsystems that could be virtually built up out of n components by allowing N of them to interact. The following general expression has been found:

$$h_{n,N}^E = \sum_{\substack{1 \leq i_1 < i_2 < \dots < i_N \\ i_j \in \{1, \dots, n\}}} h_{n-1,N}^{E(i_1, \dots, i_{N-1})} + T_n \cdot P_N$$

Both the partial contribution terms $h_{n-1,N}^{E(i_1, \dots, i_{N-1})}$ and T_n do depend on the parameters k_{ij} , which are characteristic features of the partial subsystem under consideration. Their determination is exhaustively detailed with in this paper by taking into account the molecular structure of the intervening molecules. Application of the model to actual cases yielded satisfactory results.

Key words: Thermodynamics, correlation, enthalpy, theoretical model

Introducción

En un artículo anterior¹ se presentó el desarrollo de una expresión polinómica para las cantidades de exceso de sistemas multicomponentes, haciéndola depender de la fracción activa de las sustancias que integran el sistema fluido. Allí, la fracción activa fue dirigida hacia el caso de volúmenes, con aplicaciones prácticas a sistemas binarios y ternarios. Una de las cantidades directamente medibles más importantes en el campo de la *Fisicoquímica de Fluidos* es la *entalpía de exceso* h^E , cantidad que genera en el proceso de mezcla de dos o más fluidos y que permite analizar termodinámicamente el fenómeno, a la vez que proporciona valoraciones cuantitativas y cualitativas de las interacciones moleculares que tienen lugar entre las sustancias que componen la mezcla. Además, los resultados complementan otros estudios que permiten incluso efectuar hipótesis sobre la estructura molecular de los compuestos y, en algunos casos, mejorar el conocimiento sobre las sustancias puras, extendiendo el conocimiento al comportamiento de soluciones.

En el terreno científico, se busca una modelización para casi todas las experiencias, representadas generalmente por conjuntos de datos. Por ello, cabe preguntarse ¿cuál es la necesidad de buscar un modelo de correlación y estimación de entalpías, pues bien, la necesidad puede ser doble.

a) En primer lugar por un sentido práctico del problema, existen procesos de separación donde resulta útil disponer de una buena correlación y/o posible estimación de datos, de los sistemas fluidos que vayan a utilizarse, tales son los casos de la destilación, la rectificación industrial, la extracción, la solidificación, etc., que constituyen importantes operaciones de la Ingeniería Química donde los estudios sobre equilibrio de fases desempeñan un papel importante en la optimización del proceso fisicoquímico y de su diseño experimental.

b) El segundo aspecto que justifica la necesidad de este estudio podría ser puramente teórico. En este sentido, es importante destacar que las propiedades termodinámicas de soluciones con mayor interés y uso por parte de los científicos/tecnólogos, tanto desde un punto de vista teórico/práctico, en el análisis/aplicación del comportamiento de los sistemas fluidos, son las llamadas *funciones de exceso*, como la *energía de Gibbs* g^E , la *entalpía* h^E , y en menor grado, el *volumen* v^E , la *entropía* s^E y otras cantidades derivadas que pueden calcularse a partir de las anteriores.

Así, una de las ecuaciones fundamentales de la Termodinámica del equilibrio, que intervienen algunas de esas cantidades y representa un papel importante en los equilibrios entre fases, es:

$$\frac{v^E}{T^2} dT + \frac{v^E}{RT} dp - \sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0 \quad [1]$$

le, además de la entalpía y el volumen de exceso, intervienen otras cantidades que dependen de la situación particular del equilibrio, como son, la *temperatura* T , la *presión* p , y los *coeficientes de actividad* γ_i .

Con lo comentado hasta ahora parece clara la idea, planteada en un principio, de utilizar una expresión matemática que pueda utilizarse en el tratamiento de las diferentes propiedades termodinámicas presentes en los estudios del equilibrio, como la [1]. Dicha forma, el modelo matemático que se plantea, ha de ser consistente con la ecuación termodinámica [1] para el equilibrio entre fases.

Un primer paso en esta dirección se dio en un trabajo anterior realizado por Pacheco y Ortega¹, cuyo planteamiento originó una expresión que, generalizada para una magnitud de exceso M^E , toma la forma:

$$M_{n,N}^E = \sum_{i_1, i_2, \dots, i_n \in C(n,n,p-1)} M_{n-1,N}^{E(i_1, i_2, \dots, i_{n-1})} + T_n \cdot P_N \quad [2]$$

donde $M_{n-1,N}^{E(i_1, i_2, \dots, i_{n-1})}$ representa la *fracción o contribución parcial* de la cantidad de exceso debida a la interacción de $(n-1)$ componentes hasta un máximo de N moléculas elegidas entre las especies i_1, i_2, \dots, i_{n-1} ; estos índices pueden variar de 1 a n , pudiendo repetirse algunos, exceptuándose el caso en todos los iguales, que correspondería a una sola sustancia. Desde luego, es posible y en muchos casos realista, que ocurra $N > n$. Por ejemplo, en un mezcla binaria será $n=2$ y pueden darse interacciones ternarias, esto es, $N=3$. 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 . Las z_i se corresponden con las llamadas *fracciones activas* del componente i en la solución particularizadas para la cantidad de exceso que se trate.

El camino a seguir para este trabajo será el siguiente: si en el artículo anterior¹ se aplicó la expresión generalizada [2] para los volúmenes de exceso, recogiendo las peculiaridades de la correlación de dichas cantidades, aquí plantearémos una expresión similar adaptada a la correlación de entalpías, proponiendo un cálculo específico para sus parámetros.

En futuros trabajos se intentará extender la aplicación de este modelo sencillo a otras cantidades termodinámicas, en especial para conseguir una relación entre la función más característica del equilibrio -como es la función de energía de Gibbs- y la concentración y la temperatura para sistemas multicomponentes. Por eso intentamos que este trabajo represente una pequeña aportación hacia un objetivo más ambicioso que se ha planteado antes, proporcionando en principio una expresión y un procedimiento que se correlacione de forma adecuada las entalpías de sistemas multicomponentes no-ideales, permitiendo cuando fuese necesario llevar a cabo las extrapolaciones pertinentes.

1. Un modelo matemático para correlacionar entalpías de exceso

Es bien conocida la definición de una cantidad de exceso, concepto propuesto por Scatchard² como la diferencia entre la propiedad observada en el estudio de un sistema real y la correspondiente al sistema ideal a la misma presión, temperatura y concentración. Esta cantidad ayuda a conocer el comportamiento de los sistemas fluidos, ya que las cantidades de exceso que surgen se asignan a los posibles efectos de las interacciones moleculares de las sustancias que participan en el proceso de mezclado. En la práctica se llevan a cabo estudios sobre dichas cantidades, representadas genéricamente por M^E , para sistemas fluidos constituidos por dos, tres, o más sustancias, calificados, respectivamente, como binarios, ternarios y, en general, sistemas multicomponentes.

En particular para el caso que nos ocupa en este trabajo, la entalpía de exceso o entalpía de mezcla se expresa de la siguiente manera:

$$h^E = h - \sum x_i h_i = \sum x_i (\bar{h}_i - h_i) = \sum x_i \bar{h}_i^E \quad [3]$$

o \bar{h}_i la propiedad parcial correspondiente. Las entalpías de exceso únicamente se determinan con exactitud a través de la experimentación. Nos planteamos un objetivo: Uno, cercano, que lleve a establecer un modelo que al menos en un principio correlacione aceptablemente los datos experimentales (x_i, h^E), y otro, a más largo plazo, si se quiere, que es conseguir que el modelo explique el comportamiento del sistema en función de las concentraciones del sistema fluido. Por tanto, en este trabajo veremos de forma análoga a la utilizada para construir el modelo [2] para los volúmenes de exceso v^E , se llevó a cabo generando una función dependiente de las concentraciones x_i de los diferentes compuestos que constituyen el sistema fluido, estableciendo para ello algunos condicionantes sobre las interacciones moleculares de las sustancias participantes. Para el caso de las entalpías, las condiciones iniciales que podrían leerse para lograr un modelo que presente la misma raíz del caso anterior, serían las siguientes (véase el paralelismo con las planteadas por Pacheco y Ortega):

En una primera aproximación del modelo, la entalpía de un proceso de mezclado tiene su origen en la interacción de moléculas de distinta especie. De ello surge que los efectos ocasionados por la interacción de moléculas de una sustancia consigo misma (como los posibles efectos de autoasociación) se consideraran despreciables.

Las interacciones entre moléculas de las diferentes sustancias presentes en una mezcla pueden clasificarse atendiendo al número de moléculas que intervienen en las mismas. Así, las de segundo orden son aquellas en las que intervienen sólo dos moléculas distintas. De igual modo, las interacciones de tercer orden serán las generadas por tres moléculas, entre las que habrá al menos dos moléculas de sustancias distintas, y en general, las de orden p son resultado de la interacción de p moléculas pertenecientes a las sustancias i_1, i_2, \dots, i_p , donde cada i_j puede tomar un valor entre 1 y n , excluyéndose los casos que tomen todos el mismo valor, como se estableció en el principio anterior. Aplicando resultados propios del *Análisis Combinatorio*, el número de posibles interacciones de orden N entre moléculas viene dado por: $CR^*(n, N) = CR(n, N) - n$, donde $CR(n, N)$ señala el número de combinaciones con repetición de n elementos tomados de N en N .

El modelo que intentamos establecer reflejará las contribuciones totales o parciales de las diversas clases de grupos que interaccionan en el proceso de mezcla y generan una energía o entalpía de exceso. La forma particular de cómo estas interacciones contribuyen a la cantidad de exceso de un determinado sistema se describe en el siguiente principio.

Consideraremos que las interacciones entre moléculas de diferente naturaleza son la consecuencia de un "enfrentamiento" entre las superficies de las moléculas participantes, y por tanto, el valor de la interacción vendría determinado por las "cantidades de superficie enfrentadas". Así, a cada concentración x_i de una sustancia i en el sistema, debe asignarse un "parámetro de superficie" ζ_i (que sea función de la superficie de cada molécula), que describa su contribución particular a la "cantidad de exceso" que se origina en el proceso de mezclado. Puesto de realizarse una "normalización" considerando las cantidades mencionadas y definiendo una "fracción superficial activa", concepto análogo al de "fracción volumétrica activa" presentado por Pacheco y Ortega para los volúmenes, de la

siguiente forma:

$$z_i = \frac{\zeta_i x_i}{\sum_{j=1}^n \zeta_j x_j} \quad [3]$$

de modo que $\sum z_i = 1$. La expresión [3] también se puede escribir como:

$$z_i = \frac{x_i}{\sum_{j=1}^n (\zeta_j / \zeta_i) x_j} = \frac{x_i}{x_i + \sum_{j=1}^n k_{ji} x_j} \quad [4]$$

En el caso $n=2$ se tienen sólo dos coeficientes de interacción ζ_1 y ζ_2 , de forma que las fracciones superficiales activas, referidas a las sustancias 1 y 2 se expresan, respectivamente, por:

$$\left. \begin{aligned} z_1 &= \frac{\zeta_1 x_1}{\zeta_1 x_1 + \zeta_2 x_2} = \frac{x_1}{x_1 + k_{21}(1-x_1)} \\ z_2 &= \frac{\zeta_2 x_2}{\zeta_1 x_1 + \zeta_2 x_2} = \frac{x_2}{(\zeta_1 / \zeta_2) x_1 + (1-x_1)} \end{aligned} \right\} \quad [5]$$

verificándose que $z_1 + z_2 = 1$, siendo $k_{12} = 1 / k_{21} = \zeta_1 / \zeta_2$.

Volviendo al caso general de n componentes, la presencia simultánea de un parámetro k_{ij} y su inverso puede evitarse eligiendo una determinada sustancia del conjunto como "de referencia en los cálculos", lo que permitirá expresar siempre cualquier z_i de una manera más homogénea. Así, si la sustancia de referencia es la "1", el valor de la fracción activa z para la sustancia "1" y para la sustancia "i" genérica serían:

$$z_i = \frac{x_i}{x_i + \sum_{j=2}^n k_{ji} x_j}, \quad z_1 = \frac{k_{1i} x_i}{x_i + \sum_{j=2}^n k_{ji} x_j} \quad (i = 2, \dots, n) \quad [6]$$

que es otra forma de presentar la relación [3], siendo $k_{11} = \zeta_1 / \zeta_1$.

Habiendo establecido las tres condiciones anteriores y estos conceptos previos, estamos ya en condiciones de plantear un modelo simple para representar entalpías de exceso. Dicho modelo será una expresión que represente la suma de las contribuciones de los efectos de todas las posibles interacciones p -arias de las n fracciones superficiales activas, donde $p = 2, 3, 4, \dots$. Así, la ecuación matemática para la entalpía de exceso h^E que recoja todo lo planteado tiene la forma:

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

donde N representa el máximo orden de las interacciones moleculares que se considere, mientras que el $a_{i_1 i_2 \dots i_p}$ sería el coeficiente particular de influencia de la combinación p -aria en la entalpía de exceso; incluso, en algún caso concreto, varios de esos coeficientes podrían llegar a anularse. Ahora la pregunta natural es ¿qué significado podrían tener esos coeficientes? En principio pueden asignárseles principalmente las interacciones de tipo físico, como las atracciones o repulsiones de Van der Waals, etc.

Al escribir $i_1 i_2 \dots i_p \in CR^*(n, p)$ se indica que el orden no influye en la interacción de p fracciones de superficie, aunque también podría pensarse en la influencia de la interacción, en ese caso se consideraría $VR^*(n, p)$, *variaciones con repetición*, en lugar de $R^*(n, p)$. Como se ha mencionado, también podrían haberse tenido en cuenta las interacciones de una molécula consigo misma, caso de sustancias que presentan auto-acciones por puentes de hidrógeno o por pares iónicos, o bien algún otro tipo de interacción específica entre moléculas de una misma especie. La expresión [7] será conocida con casos para los que se dispone de resultados experimentales.

Índice de los parámetros k_{ij}

Para el caso de los volúmenes, el coeficiente k_{11} de [6] se obtiene por el cociente de volúmenes molares de las sustancias puras y en las mismas condiciones de trabajo, es $k_{11} = V_i^0(T, p) / V_i^0(T, p)$, según se propuso en un trabajo anterior, identificando el cociente con k_v . Sin embargo, también se ha comprobado^{1,3} que se obtienen valores diferentes cuando se calcula mediante el cociente de parámetros de volumen r_i , utilizando un método sencillo de contribución de grupos, siendo $r_i = \sum \xi_{ik} R_k$ donde los ξ_{ik} son números enteros que se corresponden con el número de grupos de tipo k en la molécula i . En vez, los parámetros de grupo R_k son valores que resultan de la normalización⁴ de volúmenes de grupo de Van der Waals, dados por Bondi.⁵ O sea que, para facilitar la comparación de la relación anterior al caso que aquí nos ocupa de entalpías, el cociente de volúmenes molares también puede escribirse como cociente de parámetros de volumen, tales como Bondi determina a través de una normalización de los volúmenes molares. Sin embargo, para correlacionar las parejas de datos (x_i, v_i^0) interesa más el cociente de volúmenes molares por ser una propiedad característica de las sustancias que se puede seguir con relativa facilidad por experimentación. Por ello, en un trabajo anterior se adoptó una notación equivalente, $k_{11} = v_i^0 / v_i^0$, donde los v_i^0 representarían a parámetros de volumen obtenidos a partir de una normalización de los $V_i^0(T, p)$.

Para aplicar la ecuación [7] a las entalpías de exceso debe tenerse en cuenta la entalpía de la sección anterior, según la cual la contribución a la entalpía de exceso vendría determinada por las superficies de contacto que cada molécula pone en contacto con las moléculas de la mezcla. Por tanto, para el cálculo de los parámetros k_{11} , definidos en [6] para la correlación de entalpías, se necesitan los valores de las superficies molares de las sustancias, o alternativamente parámetros de superficie para establecer un paralelismo con los volúmenes. Por ello, el problema, objetivo principal de esta sección, es determinar este cociente conociendo los valores de las superficies de las moléculas que intervienen en la solución.

En la sección anterior se utilizó para k_{11} la notación $k_{11} = \xi_i / \xi_i$, como cociente de volúmenes de superficie en lugar del cociente entre los valores absolutos de las superficies de las moléculas, ante la dificultad de su cálculo preciso. Este inconveniente nos lleva a recurrir a métodos que permitan su estimación, por lo que procedemos a detallar algunos ya conocidos incluyendo finalmente alguna propuesta particular.

Connolly^{6,7} propone un cálculo suponiendo una forma extendida de la de Van der Waals, considerando habitáculos esféricos para las moléculas.

Otro procedimiento ya comentado sería utilizar el método de contribución de volúmenes (considerados como esféricos los grupos funcionales de las moléculas, en lugar

de éstas) propuesto por Bondi,⁴ con unos parámetros de superficie q_i calculados por un procedimiento de contribución de grupos $q_i = \sum \xi_{ik} Q_k$, similar al cálculo de los r_i , pero donde ahora los Q_k son valores normalizados⁴ de áreas o superficies de grupo de Van der Waals. Esta última idea apunta a la posibilidad de plantear un cociente aproximado de superficies con parámetros de área q_i , igual que se hizo con los volúmenes, y que resolvimos acertadamente con el cociente de volúmenes molares, dependientes de las condiciones de trabajo.

Una tercera forma de obtener los valores de k_{11} es aproximar la forma de la molécula mediante una figura geométrica, considerando que una molécula no es un elemento material estático, sino que en su movimiento browniano puede generar un espacio virtual alrededor de ella, que consideraremos "su espacio o habitáculo geométrico" y por tanto reservado a la misma molécula, cuya superficie o volumen se enfrentará a otra vecina de la misma o de diferente naturaleza. Este hecho también puede interpretarse considerando que la continua vibración térmica a que se ven sometidas las moléculas de cualquier sustancia, genera un espacio adicional al que ocupan teóricamente. Por tanto, el espacio total asociado a una molécula viene limitado por la superficie envolvente de las posibles formas de vibrar, superficie cuya área servirá para establecer cuantitativamente el tipo de contacto que ofrecen la moléculas a la hora de interactuar con otras del mismo o de diferente compuesto. De esta forma, podríamos considerar que una molécula como el 2,2-dimetilpropano se aproxima a una esfera. Otro caso sería suponer que un cilindro sería la figura geométrica generada por un hidrocarburo saturado como el heptano, y una tercera aproximación sería la de un elipsoide de revolución, obtenido a partir de una molécula asimétrica, como el butan-2-ol, o un hidrocarburo ramificado.

En este momento es conveniente presentar algunos datos numéricos. Así, si elegimos trabajar con una mezcla binaria de dos sustancias como el metil-*tert*-butil-éter (mibe) y el heptano, cuyas formas moleculares se presentan en el apéndice, los datos del parámetro k_{ij} , ya sea para la correlación de volúmenes k_v , como de entalpías k_h , calculados por distintos métodos, se presentan, respectivamente, en las Tablas 1 y 2.

	$V_i^0(T)$ (experimental) [cm ³ mol ⁻¹]	V_i^0 (Connolly) ^{6,7} [Å ³]	r_i (Bondi) ⁴ [-]	V_i^0 (geométrico) [Å ³]
heptano	147.47	187.38	5.1742	173.673 (cilindro)
mibe	119.04	149.76	4.0678	162.692 (esfera)
k_{11}	$k_v = 0.8072$	0.7992	$k_h = 0.7862$	0.9368

Tabla 1. Volúmenes moleculares, parámetros de volumen [adimensional] y valores de k_{ij} para la mezcla heptano (1) + metil-*tert*-butil-éter (2) obtenidos con varios procedimientos

De la observación de la Tabla 1 se puede comentar lo siguiente. La similitud clara entre los valores de k_{11} obtenidos en las tres primeras columnas, que confirman la afirmación realizada anteriormente sobre la equivalencia entre los valores obtenidos mediante el cociente de volúmenes molares y el cociente de parámetros de volumen propuesto por Bondi,⁴ Destacar particularmente la similitud entre los valores obtenidos a través de Connolly^{6,7} que supone habitáculos moleculares esféricos, y los de Bondi,⁴ usando parámetros calculados a partir de volúmenes de Van der Waals con grupos fun-

ales esféricos. La mayor discrepancia surge con los valores obtenidos al considerar ferente forma geométrica de las moléculas, cuarta columna.

Como resumen de la Tabla 1, indicar la preferencia por los cálculos realizados i primera columna, con volúmenes experimentales dependientes de las condiciones abajo, presión y temperatura, que parecen más convenientes.

Pero, ¿qué ocurre con el cálculo de k_h como cociente de superficies? En principio hagamos un planteamiento idéntico al anterior, con las mismas sustancias. En la a 2 se muestran varios valores, siendo los de las tres primeras columnas los obtenidos con los mismos procedimientos de la Tabla 1, pero para superficies.

	S_i (Connolly ^{6,7}) [Å ²]	q_i (Bondi ⁴) [-]	S (geométrico) [Å ²]	Eq. [12]	Eq. [12]
heptano	216.22	4.3960	185.148 (cilindro)		
mibc	169.98	3.6320	144.120 (esfera)		
k_{11}	0.7862	$k_q = 0.8262$	0.7784	0.8408	0.7237

a 2. Superficies moleculares, parámetros de superficie [adimensionales] y valores de k_{11} para la mezcla ptano (1) + metil-*tert*-butil-éter (2) obtenidos con varios procedimientos.

En la Tabla 2 se aprecia una mayor similitud entre los valores de $k_{11} = k_h$ obtenidos a través de procedimientos geométricos, por un lado, y entre los calculados por di y los de la ecuación [11], que veremos seguidamente, por otro.

Como resumen de los cálculos realizados, pueden destacarse los siguientes aspectos.

Insistir una vez más en que, ni en el cálculo de volúmenes ni en el de superficies los procedimientos utilizados, se han tenido en cuenta las condiciones de trabajo, la excepción de los de la primera columna de la Tabla 1 y los de la cuarta de la Tabla 2, que utilizan valores experimentales.

El procedimiento de contribución de grupos funcionales de Bondi⁴, que es de fácil aplicación, produce valores que pueden considerarse aceptables. Algunos de inconvenientes del método, que también se han comentado anteriormente son que, u aplicación a sustancias empíricamente idénticas, no distingue la posición de los os funcionales en la molécula ni tampoco tiene en cuenta la variación de las variación y temperatura.

Por todo ello, nos proponemos establecer para el cálculo de los parámetros k_{11} un odo, que podría ser intermedio o de compromiso entre los anteriores, y que tenga en ita los aspectos fundamentales de todo lo indicado anteriormente, principalmente la tilizar valores reales de propiedades características de las sustancias.

Como primera aproximación al problema, se nos ocurre establecer una relación emática entre los diferentes aspectos geométricos de la molécula, cantidades que ten ser calculadas utilizando alguno o varios de los procedimientos reseñados anteriormente. Así, una relación sencilla que podría plantearse para las moléculas de las ancias que intervienen en un sistema homogéneo, sería una entre los valores de *surface* y de *su volumen*. Por ejemplo, si se nos ocurriera plantear que una molécula ara una envolvente esférica en su movimiento, la relación que se pretende, (*superfi-*

cie/volumen) obtenida geoméricamente, podría identificarse con el cociente de parámetros de superficie y de volumen calculados según Bondi⁴ que, a la sazón, son valores normalizados de superficie y de volumen de Van der Waals, con grupos funcionales esféricos; de la misma forma, podrían identificarse con el cociente obtenido via Connolly^{6,7} que supone la esféricidad de espacios ocupados por moléculas. Se prefiere el primero al segundo de los casos.

Resumiendo, el formalismo matemático de lo comentado en el último párrafo, teniendo en cuenta la [A.2], puede plantearse de la siguiente forma:

$$\left[\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}} \right]_{\text{geométrica}} = \left[\frac{\text{superficie}}{\text{volumen}} \right]_{\text{teórica}} \quad \text{o bien} \quad \left[\frac{S_i}{(V_i)^{2/3}} \right]_{\text{geométrica}} = \left[\frac{q_i}{(r_i)^{2/3}} \right]_{\text{teórico}} \quad [8]$$

utilizando también la notación establecida aquí y en un trabajo anterior,¹ la expresión [8] con parámetros de superficie y de volumen, queda de la siguiente forma:

$$s_i^o = q_i \left(\frac{v_i^o}{r_i} \right)^{2/3} \quad [9]$$

de modo que, el cociente que se pretende k_h , como cociente de superficies, o de parámetros de superficie, de dos sustancias genéricas i, j será:

$$k_h = \frac{s_i^o}{s_j^o} = \left(\frac{q_i}{q_j} \right) \left(\frac{r_i}{r_j} \right)^{2/3} \left(\frac{v_i^o}{v_j^o} \right)^{2/3} \quad [11]$$

Una forma práctica de determinar el cociente de parámetros de volumen sería identificarlo con $v_i^o = 10^{24} V_i^o / N_A$, donde N_A es el número de Avogadro, y V_i^o es el volumen molar de la sustancia i pura en unas determinadas condiciones,

$$k_h = \left(\frac{q_i}{q_j} \right) \left(\frac{r_i}{r_j} \right)^{2/3} k_v^{2/3} = k_a \left(\frac{k_v}{k_r} \right)^{2/3} \quad [12]$$

o sea que el valor de k_h para un sistema de sustancias dependerá directamente del cociente de volúmenes molares reales (determinados experimentalmente a una temperatura y presión) ponderados por los cocientes de los valores teóricos de parámetros de volumen y de superficie, calculados para cada molécula por el método de Bondi.

Procediendo de forma análoga, si suponemos que cada una de las moléculas i, j, en juego, generan un espacio geométrico cilíndrico, entonces las relaciones [8]-[12] tendrían otra forma (ver apéndice ecuación [A.1.6]):

$$k_h = \frac{s_i^o}{s_j^o} = \left(\frac{a_i + b_i}{a_j + b_j} \right) \left(\frac{a_i b_i}{a_j b_j} \right) k_v \quad [13]$$

donde a_i y a_j son las longitudes de los cilindros virtuales que delimitan a las moléculas de las sustancias i y j, y b_i y b_j los respectivos radios.

También podrían calcularse las relaciones anteriores si se consideraran otras posibles combinaciones de los casos geométricos anteriores, o incluso otras diferentes no consideradas aquí. La conclusión es que el coeficiente k_{ij} puede calcularse con las ecuaciones [8]-[13] como cociente de "superficies enfrentadas" para su empleo en la corrección de entalpías, k_h , con la simple consideración de "las superficies que ponen en

las moléculas i, j , en forma de fracción activa, al enfrentarse unas con otras. En caso de las entalpías de mezcla, la energía resultante será debida a unas determinadas de interacción que serán estudiadas de manera particular.

Sin embargo, sigue estando en el aire la forma de calcular, y sobre todo de conocer, cual de los casos planteados anteriormente nos proporcionaría los valores más adecuados de k_v y k_h , ya que, al menos en un principio, sólo se pretende obtener una correlación de datos experimentales (x_i, v_i^L) y (x_i, h_i^L). Los distintos procedimientos utilizados aquí han proporcionado diferentes valores, así, para el caso de k_h (que antes en la correspondiente fracción activa z_i . En la Figura 1 se ha llevado a cabo

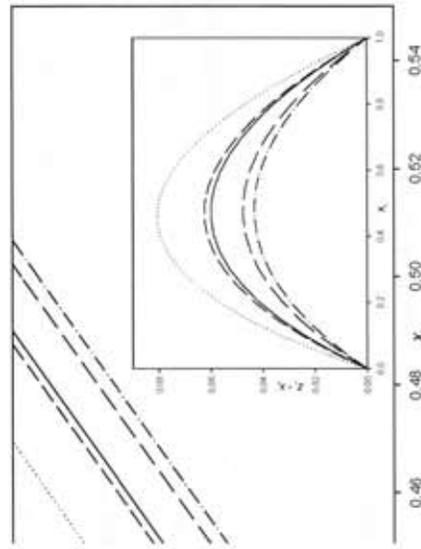


Figura 1. Representación de la variación de las fracciones super-ficticias activas z_i , eq [4], como función de los distintos valores de k_h de la Tabla 2. La figura insertada representa las diferencias ($z_i - x_i$) vs x_i : (—) columna 1, Conolly; (---) columna 2, Bondi; (- · - ·) columna 3, geométrico; (· · · ·) columna 4, Eq. [12]; (.....) columna 5, Eq. [13].

representación con escalas muy reducidas en cada uno de sus ejes para apreciar las ligeras diferencias que se producen. Incluso, para mejorar la apreciación de dichas diferencias se consideró conveniente recurrir a una representación ($z_i - x_i$) vs x_i , en todo lo de concentraciones [0, 1], observándose que el máximo de las diferencias oscila entre 0,04 y 0,08 aproximadamente. Esta circunstancia nos sugiere utilizar para el cálculo de k_v el cociente de volúmenes molares a la temperatura y presión de trabajo, como ya se ha insistido en repetidas ocasiones, mientras que para el cálculo de k_h se utiliza la expresión [12], función de los parámetros de superficie y volumen obtenidos por el procedimiento indicado por Bondi³ ponderado con una potencia de k_v .

Correlación de entalpías de exceso

Aplicación del modelo a sistemas binarios

Los estudios de soluciones comenzaron a realizarse de forma sistemática hace de cincuenta años. Por ello, la experimentación ha avanzado de forma espectacular y se dispone de gran cantidad de datos acerca de muchos sistemas reales. Lógicamente el número es mayor para los sistemas binarios, si bien cada día abundan más los datos sobre sistemas ternarios o cuaternarios. El avance de la práctica experimental cada vez más necesario el uso de expresiones matemáticas que validen los resultados para su empleo en el diseño de procesos industriales.

Para validar el modelo genérico planteado en [7] se requiere, entre otras cosas, establecer de antemano el orden máximo de las interacciones. Así, en la mayor parte de los casos parece suficiente considerar interacciones de hasta cuarto orden, por lo que la expresión [7] para el caso de $n=2$ y $N=4$ se reduce a,

$$h_{2,4}^E = \sum_{p=2}^4 \left[\sum_{i_1, i_2, \dots, i_p \in CR^*(n,p)} a_{i_1, i_2, \dots, i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad [14]$$

donde los subíndices i_j sólo pueden tomar valores en el conjunto $\{1, 2\}$, por referirse a una mezcla binaria. Para determinar la cantidad de exceso de dos tipos de moléculas distintas con interacciones de hasta cuarto orden, la ecuación [7] queda así:

$$h_{2,4}^E = [a_{12} z_1 z_2] + [a_{112} z_1^2 z_2 + a_{122} z_1 z_2^2 + a_{1122} z_1^3 z_2 + a_{1222} z_1 z_2^3] \quad [15]$$

Teniendo en cuenta que $z_2 = (1 - z_1)$, la ecuación [15] sería,

$$h_{2,4}^E = z_1(1-z_1) \{ (a_{12} + a_{122} + a_{1222}) + (a_{112} - a_{122} - 2a_{1222} + a_{1122}) z_1 + (a_{112} + a_{1222} - a_{1122}) z_1^2 \} \quad [16]$$

y si se consideran las agrupaciones siguientes:

$$\left. \begin{aligned} A_0 &= a_{12} + a_{122} + a_{1222} \\ A_1 &= a_{112} - a_{122} - a_{1222} + a_{1122} \\ A_2 &= a_{1112} + a_{1222} - a_{1122} \end{aligned} \right\} \quad [17]$$

queda la [16] en forma compacta:

$$h_{2,4}^E = z_1(1-z_1) \{ A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2 \} \quad [18]$$

Esta expresión polinómica sencilla resulta, como ya se ha comprobado en anteriores trabajos,^{3,10} muy útil para correlacionar los datos experimentales de distintas cantidades como es habitual para una cantidad de exceso $M_{2,4}^E$, ver Pacheco y Ortega.¹ Las relaciones [17] establecen que los A_k son combinaciones lineales de los coeficientes particulares de influencia de ciertas interacciones específicas, definidos como a_{i_1, i_2, \dots, i_p} , y que pueden determinarse fácilmente aplicando un procedimiento por fases o etapas propuesto anteriormente¹ para el caso de los volúmenes. Esa misma ecuación polinómica indica, en una primera lectura, algunos aspectos que deben considerarse con detalle y que se tratan a continuación.

Si el sistema se reduce a un único componente, esto es, para los casos donde $z_1=0$ ó $z_1=1$, no hay cantidad o propiedad de exceso, lo cual es acorde con la realidad; pero si el sistema considerado es binario, entonces, y según se deduce de [18], la cantidad de exceso viene "caracterizada" por la interacción $z_1 z_2 = z_1(1 - z_1)$ modulada por un polinomio en z_1 . Si se hubiesen admitido interacciones de orden $N > 4$, la expresión [18] se escribiría de manera genérica como:

$$h_{2,N}^E = z_1(1-z_1) \{ A_0 + A_1 z_1 + A_2 z_1^2 + \dots + A_{N-2} z_1^{N-2} \} \quad [19]$$

siendo N el mayor orden de interacción que se considere. Cada término $A_k z_1^k$ (con $k = 0, \dots, N-2$) representa en qué medida las interacciones de orden $k+2$ modifican el patrón interactivo básico $z_1 z_2$. Si para algunos sistemas se considerasen interacciones de tercer orden (lo cual también podría ser aplicado de forma razonable a un buen número de casos), entonces el polinomio modulante resultaría de primer grado, con coeficientes A_0

Por último, no debe olvidarse que los orígenes de los coeficientes A_k de las ecuaciones [18] o la [19] son los a_{i_1, i_2, \dots, i_n} , denominados en la sección §2 *coeficientes particulares de influencia* para una interacción determinada. Se comprenderá que los A_k podrán obtenerse fácilmente ajustando los datos experimentales por un procedimiento de mínimos cuadrados, por ejemplo. Sin embargo, el cálculo de los a_{i_1, i_2, \dots, i_n} , a partir de los A_k puede llevarse a cabo de forma unívoca ya que el sistema de ecuaciones [17] es claramente indeterminado. Este inconveniente se resuelve para las entalpías con un procedimiento análogo al utilizado para los volúmenes, como se describió en el artículo de Ibecho y Ortega,¹ pero que por su interés volvemos a detallar aquí.

A modo de ejemplo, para determinar los *coeficientes particulares de influencia* [17] que corresponden a la ecuación [18] para entalpías, se ajustará en primer lugar el modelo correspondiente a interacciones únicamente de segundo orden para el sistema en cuestión. De esta forma se obtiene un valor para el coeficiente A_0 , que coincidirá con el *coeficiente particular de influencia* a_{12} . A continuación se ajusta el modelo interacciones hasta de tercer orden a los mismos datos experimentales, resultando los valores para los coeficientes A_0 y A_1 , a partir de los que se pueden determinar los valores de a_{112} y a_{122} considerando el valor ya calculado para a_{12} . Por último, se ajusta el modelo con interacciones de hasta cuarto orden, que ya se ha explicitado en [18], y los nuevos valores de los coeficientes A_0 , A_1 y A_2 y los ya calculados para a_{12} , a_{112} y a_{122} se determinan los valores de a_{1112} , a_{1122} y a_{1222} .

Para verificar la utilidad y extensión del modelo planteado para el caso de entalpías es importante poseer una base de datos reales muy amplia de familias de sistemas binarios, de la que disponemos, pues nuestro grupo ha trabajado durante años,⁹⁻¹³ y de forma muy sistemática, en la obtención de datos de ésteres de alquilo, $H_{2n-1}C_nCO_2$ ($2n-1$), con alcanos, C_mH_{2m+2} (posiblemente, la literatura actual no recoja ninguna otra experimentada). El procedimiento detallado antes, aplicado a un conjunto de sistemas binarios, da lugar a valores para los *coeficientes particulares de influencia* que corresponden a una determinada interacción. En el artículo anterior¹ se comprobó una variación regular de los valores encontrados para los diferentes conjuntos $a_{ijk\dots}$ con una mínima característica de la mezcla en estudio, allí con la cadena o el número de carbonos de la parte ácida de un alcanato de metilo y de etilo. En este trabajo, intentamos avanzar un poco más, representaremos la variación de dos de ellos, el a_{12} en la Figura 2 y el a_{112} en la Figura 3, simultáneamente con dos de las cantidades que caracterizan a las mezclas estudiadas por nuestro grupo, como es el número de carbonos u , del metilo ($v=1$) y el de carbonos del hidrocarburo m , C_mH_{2m+2} .

Las Figuras 2(a) y 3(a) representan en ambos casos una superficie como lugar métrico que ocuparían los valores de los *coeficientes particulares de influencia* para el conjunto de mezclas (ésteres de metilo + alcanos). En las Figuras 2(b) y 3(b) se ven las evoluciones de los coeficientes con la cadena del alcano y del éster. Es interesante la variación uniforme de cada uno de los coeficientes que, por un lado, aumentan regularmente de manera casi-proporcional a la cadena del alcano y, por otro, disminuyen también muy regularmente en valor absoluto con la cadena del éster, o sea, al ser de grupos metileno en la parte ácida del éster de metilo, ver Figura 3(b). Para como puede decirse que su variación, está regida por el valor de la propiedad entálpica las interacciones moleculares existentes.

Los comentarios anteriores nos llevan al menos a plantear el interés del modelo en estudio. Somos conscientes de la necesidad de análisis y estudios más exhaustivos en

futuros trabajos, al menos en lo referente a la validación experimental del modelo y otras cuestiones más concretas, como puede ser el verdadero significado físico de los *coeficientes particulares de influencia* de cada interacción, pero no es menos cierto que, teniendo en cuenta las observaciones gráficas y las lógicas deducciones realizadas, se dispone de un modelo que, al menos, no distorsiona los resultados reales obtenidos.

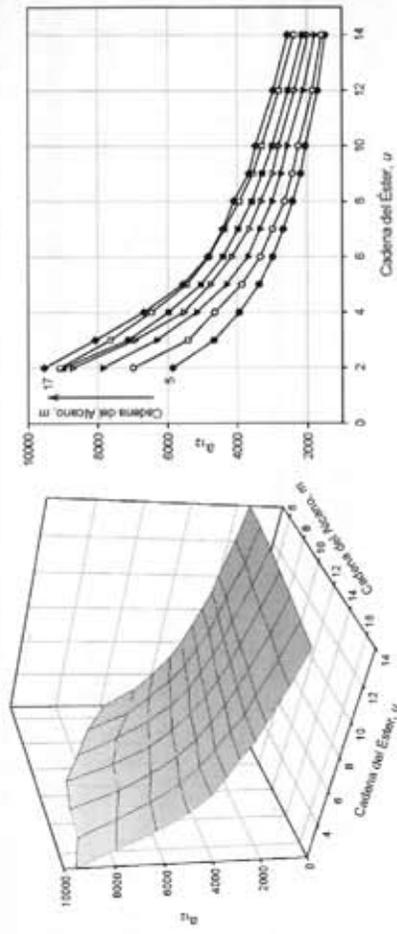


Figura 2. (a). Representación de los valores obtenidos para los *coeficientes particulares de influencia* a_{12} en la interacción, como función de la cadena del éster y la cadena del alcano, para los sistemas binarios (ésteres de metilo+alcanos). (b). Proyección en plano horizontal de isolíneas que representan la variación de a_{12} con la cadena del éster de metilo u .

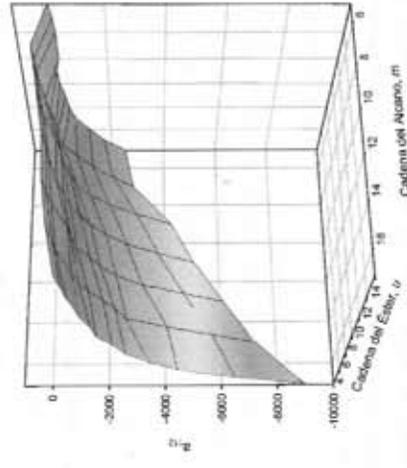


Figura 3. (a). Representación de los valores obtenidos para los *coeficientes particulares de influencia* a_{112} en la interacción, como función de la cadena del éster y la cadena del alcano, para los sistemas binarios (ésteres de metilo+alcanos). (b). Proyección en plano horizontal de isolíneas que representan la variación de a_{112} con la cadena de éster u , y la cadena del hidrocarburo m .

4.2. Aplicación del modelo a sistemas ternarios

Para un sistema ternario, el modelo general definido por [7] se presenta como:

$$= \sum_{p=0}^N \left[\sum_{i_1, \dots, i_p \in C^*(N, p)} a_{i_1, \dots, i_p} z_{i_1} z_{i_2} \dots z_{i_p} \right] \quad [20]$$

como se hizo en la §4.1 para un sistema binario, se plantea que $N=4$, o sea, considerando interacciones sólo de hasta cuarto orden, se puede escribir:

$$= [\text{términos de 2º orden}] + [\text{términos de 3º orden}] + [\text{términos de 4º orden}] = \\ = [a_{12} z_1 z_2 + a_{13} z_1 z_3 + a_{23} z_2 z_3] + \\ + [a_{112} z_1^2 z_2 + a_{113} z_1^2 z_3 + a_{221} z_2^2 z_1 + a_{223} z_2^2 z_3 + a_{331} z_3^2 z_1 + a_{332} z_3^2 z_2 + a_{123} z_1 z_2 z_3] + \\ + [a_{1112} z_1^3 z_2 + a_{1122} z_1^2 z_2^2 + a_{1113} z_1^3 z_3 + a_{1133} z_1^2 z_3^2 + a_{2223} z_2^2 z_3^2 + \\ + a_{2233} z_2^2 z_3^2 + a_{3333} z_3^2 z_3^2 + a_{1123} z_1^2 z_2 z_3 + a_{1223} z_1 z_2^2 z_3 + a_{1233} z_1 z_2 z_3^2] \quad [21]$$

esión que puede reorganizarse, simplificando y agrupando convenientemente los términos correspondientes a las posibles interacciones binarias de las moléculas que constituyen el sistema, y que en este caso, son las posibles parejas de las sustancias 1, 2 obteniéndose finalmente que:

$$= h_{2,4}^{E(1-2)} + h_{2,4}^{E(1-3)} + h_{2,4}^{E(2-3)} + z_1 z_2 z_3 (C_0 + C_1 z_1 + C_2 z_2) \quad [22]$$

le:

$$\left. \begin{aligned} a_{123} + a_{1233} \\ a_{1123} - a_{1233} \\ a_{1223} - a_{1233} \end{aligned} \right\} \quad [23]$$

Estas expresiones se obtienen teniendo en cuenta que $z_1 + z_2 + z_3 = 1$, igual que ocurre para las x_i , $\sum_{i=1}^3 x_i = 1$. Aquí, los términos $h_{2,4}^{E(i-j)}$, cuya forma completa viene dada por se refieren a la contribución parcial de la entalpía de exceso del sistema binario $i-j$ al momento global de la energía de mezcla del sistema ternario con interacciones de orden como máximo. Cada par $i-j$ reúne a las $C^*(3, 2)$, combinaciones de 3 elementos tomados de dos en dos. De acuerdo con las expresiones para z_i que surgen al derivar la relación [4], en los tres términos de la suma establecidos por la ecuación se incluyen ahora los diferentes valores de $k_{ij} = \zeta_j / \zeta_i$, que son, respectivamente, k_{21} , k_{32} , y que se calculan considerando lo indicado en §3.

Un comentario ya elaborado detenidamente en un trabajo anterior¹ y que merece ser mencionado, es la no adecuada sustitución del producto de las *fracciones activas* por el de las respectivas fracciones molares, sin más, si no se desea el sentido físico del modelo propuesto, aunque se presenta el inconveniente de ignorar la correlación de datos.

Una de grandes ventajas del modelo propuesto es su flexibilidad, en el sentido de extensión a situaciones nuevas. Así, para aquellas mezclas ternarias donde se encuentran insuficientes las interacciones de hasta cuarto orden para reproducir la tendencia de entalpías experimentales, se utilizan interacciones de quinto orden. El modelo citado hasta abarcar ese número de interacciones tiene la forma:

$$h_{2,5}^{E(1-2)} + h_{2,5}^{E(1-3)} + h_{2,5}^{E(2-3)} + z_1 z_2 z_3 (C_0 + C_1 z_1 + C_2 z_2 + C_3 z_1 z_2 + C_4 z_1^2 + C_5 z_2^2) \quad [24]$$

donde:

$$\left. \begin{aligned} C_0 &= a_{123} + a_{1233} + a_{12333} \\ C_1 &= a_{1123} - a_{1233} - 2a_{12333} + a_{11233} \\ C_2 &= a_{1223} - a_{1233} - 2a_{12333} + a_{12233} \\ C_3 &= a_{11223} - a_{11233} - a_{12233} + 2a_{12333} \\ C_4 &= a_{11123} - a_{111233} + a_{12333} \\ C_5 &= a_{12223} - a_{12233} + a_{12333} \end{aligned} \right\} \quad [25]$$

y cada uno de los términos que corresponde a las entalpías del subsistema binario del tipo $i-j$ pueden generalizarse como:

$$h_{2,5}^{E(i-j)} = [a_{i0} z_i z_j + a_{i00} z_i^2 z_j + a_{i000} z_i^3 z_j + a_{i0000} z_i^4 z_j + a_{i00000} z_i^5 z_j] + \\ + [a_{i000} z_i^4 z_j + a_{i0000} z_i^3 z_j^2 + a_{i00000} z_i^2 z_j^3 + a_{i000000} z_i z_j^4] \quad [26]$$

La determinación de los *coeficientes particulares de influencia* de cada interacción en los modelos [22] y/o [24] está sujeta a las mismas consideraciones que se hicieron para el caso de mezclas binarias, dada la indeterminación de los sistemas de ecuaciones [23] y [25]. Así, los coeficientes de cada uno de los términos $h_{2,4}^{E(i-j)}$ se calculan como se propuso en la §3, de forma progresiva ajustando por etapas las interacciones de segundo, tercer y cuarto orden, esto es, primero se correlacionan las mezclas ternarias con interacciones de tercer orden y luego las de cuarto orden.

En la aplicación de la ecuación [22] (o la [24]) aparecen los tres sumandos correspondientes a las contribuciones binarias $i-j$, en los cuales se considera que la respectiva pareja está aislada en el sistema ternario; de esta forma, las correspondientes fracciones molares de un determinado punto experimental necesitan ser corregidas o "normalizadas" adaptándolas a un subsistema binario imaginario para que, en cualquiera de los casos, se verifique la condición $\sum x_i = 1$. Este aspecto ha sido sucesivamente tratado por multitud de investigadores con diferentes propuestas¹⁴⁺¹⁶ para correlacionar y/o modelizar sistemas multicomponentes. Por ello, en el artículo anterior¹ se planteó para los volúmenes una normalización de las concentraciones x_i , (ver apéndice A.2), y de las *fracciones volumétricas efectivas* z_i , comprobándose que la no normalización proporcionaba mejores resultados. Ello se debe a que, en este caso, con el empleo del modelo aquí propuesto y la definición adoptada para las z_i , ver ecuaciones [3] o [4], la sustitución de las concentraciones normalizadas x_i da lugar a idénticas expresiones para las z_i , o sea, se verifica que $z_i = x_i$. Dicho de otro modo, si bien parece lógica y además necesaria una normalización de las concentraciones, no resulta, al menos matemáticamente hablando, diferencia alguna en la normalización de las *fracciones efectivas (de volumen y/o de superficie)*. Esta es una importante ventaja del empleo del modelo propuesto para el tratamiento de cantidades de mezcla de sistemas multicomponentes que, por el contrario, ha suscitado controversias por diferentes autores al emplear expresiones que son funciones directas de la concentración.¹⁷⁻¹⁸

Para analizar la utilidad del modelo propuesto en este trabajo en la correlación de las entalpías de exceso de mezclas ternarias, se aplicó la forma [24] del mismo a un sistema ternario formado por etanol+propan-2-ol+metil-tert-butil-eter, cuyos datos, tanto para las mezclas binarias posibles como para la ternaria, fueron extraídos de la literatura.²⁰⁻²³ Así, en la Figura 4 se muestran los resultados de las estimaciones utilizando dicho modelo junto a los datos experimentales. La desviación típica media fue de σ

9 Jmol⁻¹, lo cual supone una correlación aceptable de los datos; la desviación típica dada en la literatura²⁰ para la misma mezcla, utilizando una ecuación polinómica le como función de x_1 , sin ningún contenido físico, fue algo inferior, 4,8 Jmol⁻¹, si en ambos casos, dichas diferencias son poco significativas, ya que los valores relativos del error son inferiores al 2%.

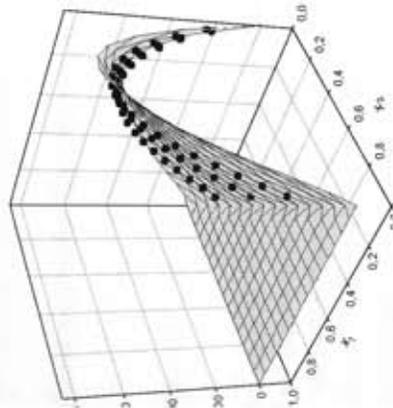


Figura 4. Estimación de la superficie obtenida con el modelo [24] para la mezcla ternaria formada por el etanol + propan-2-ol + *tert*-butil-eter junto con los datos experimentales.

Aplicación a sistemas multicomponentes

Todo lo comentado en las secciones anteriores para los sistemas binarios y ternaria da pie a una formulación generalizada del modelo cuando se considera un número n de componentes y para un número de interacciones entre ellos con un orden $\nu > n$. Incluso, podría también obtenerse una generalización suponiendo el caso $\nu > n$, y obviamente $n > 2$. Partiendo de la observación hecha para el último caso de sistemas ternarios, la expresión [24], generalizada a interacciones de orden N , se da como

$$= \sum_{i_1, i_2 \in C(n, n-1)} h_{n-1, N}^{E(i_1, i_2, \dots, i_{n-1})} + [\text{término de } n\text{-ésimo orden modulado por un polinomio}] \quad [27]$$

ento, una generalización natural para el caso de un sistema multicomponente, cono por n sustancias, vendrá dada por una expresión recurrente que se resume en la ente fórmula:

$$= \sum_{i_1, i_2, \dots, i_{n-1} \in C(n, n-1)} h_{n-1, N}^{E(i_1, i_2, \dots, i_{n-1})} + T_n \cdot P_N \quad [28]$$

e $h_{n-1, N}^{E(i_1, i_2, \dots, i_{n-1})}$ representa la fracción o contribución parcial de la entalpia de exceso la a la interacción de $(n-1)$ componentes hasta un máximo de N moléculas elegi- ntre las especies i_1, i_2, \dots, i_{n-1} ; estos índices pueden variar de 1 a n sin repetición. ntido contrario, cada una de esas funciones de exceso puede a su vez reducirse a $h_{n-1, N}^{E(i_1, i_2, \dots, i_{n-1})}$ correspondientes y así hasta llegar a las interacciones binarias. El término es el producto de $z_1 z_2 \dots z_n$ y un polinomio cuyo grado depende de N . Recuérdese en el caso de sistemas binarios con interacciones de cuarto orden ($n=2, N=4$), la sión [18], análoga a la [24] para las ternarias, se reduce al término $T_n \cdot P_N$, donde el omio P_N tiene grado $N-n-2=2$, sin embargo, para un sistema ternario con inter-

acciones de cuarto orden ($n=3, N=4$), el grado de P_N resulta ser la unidad. En general, P_N será de grado $N-n$ si se supone, como se ha hecho aquí, que $N > n$. En caso contrario, si $N < n$, la expresión general se simplifica pues los términos complementarios desapare- cerán hasta que el orden de las interacciones consideradas sea menor que N , en cuyo caso volverán a tenerse en cuenta. La forma general de T_n , expresada en términos de las fracciones superficiales efectivas resulta ser, aplicando la expresión [6]:

$$T_n = \frac{\prod_{i=1}^n k_{i1} \prod_{i=2}^n x_i}{\left[x_1 + \sum_{i=2}^n k_{i1} x_i \right]^n} \quad [29]$$

recordando que, para el caso de las entalpias, $k_{i1} = \zeta_i / \zeta_1$. Resumiendo, las expresiones [28] y [29] son la formulación de un modelo matemático para correlacionar las entalpias de exceso de sistemas n -arios como resultado de interacciones N -arias, teniendo en cuenta siempre la consideración hecha a lo largo de este trabajo, de eliminar los efectos ocasionados entre moléculas de la misma especie.

5. Bibliografía citada

- (1) Pacheco, J. M.; Ortega, J. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, XIII, 115 (2001).
- (2) Scatchard, O. *Trans. Faraday Soc.*, 33, 160 (1937).
- (3) Ortega, J.; Espiau, F.; Toledo, F. *J. Chem. Thermodynamics* 36, 193 (2004).
- (4) Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M. *AIChE J.* 21, 116 (1975).
- (5) Bondi, A. "Physical Properties of Molecular Liquids, Crystals and Glasses" Wiley, New York (1968).
- (6) Connolly, M.L. *J. Appl. Cryst.*, 16, 548 (1983).
- (7) Connolly, M.L. *J. Am. Chem. Soc.*, 107, 1118 (1985).
- (8) Ortega, J. *Rev. Acad. Canar. Cienc.*, X (2,3), 25 (1998).
- (9) Ortega, J.; Alcalde, R. *Fluid Phase Equilibria* 71, 49 (1992).
- (10) Ortega, J.; Hernandez, P. *Fluid Phase Equilibria* 118, 249 (1996).
- (11) Ortega, J.; Plácido, J.; Vidal, M. *J. Chem. Thermodynamics* 31, 151 (1999).
- (12) Toledo, F. J.; Ortega, J.; Chaar, M.; Vidal, M. *J. Chem. Thermodynamics* 32, 1013 (2000).
- (13) Chaar, M.; Ortega, J., Toledo, F. *J. Chem. Thermodynamics* 33, 689 (2001).
- (14) Ortega, J.; Toledo, F. *J. Chem. Thermodynamics* 34, 1439 (2002).
- (15) Postigo, M.A.; Garcia, P.H.; Ortega, J.; Tardajos, G. *J. Chem. Eng. Data* 40, 283 (1995).
- (16) Tsao, C.C.; Smith, J.M. *Chem. Eng. Prog. Symp. No. 7*, 107 (1953).
- (17) Kohler, F. *Monatsh. Chem.* 91, 738 (1960).
- (18) Colinet, C. *Fac. des Sci. Univ. Grenoble, France* (1967).
- (19) Cibulka, I. *Coll. Czechol. Chem. Commun.*, 47, 1414 (1982).
- (20) Wang, Z.; Benson, G.C.; Lu, B.C.-Y. *J. Chem. Eng. Data* 48, 190 (2003).
- (21) Haman, S.E.M.; Benson, G.C. *J. Chem. Eng. Data* 31, 45 (1986).
- (22) Bhuiyan, M.M.H.; Tamura, K.; Yamada, T. *J. Chem. Eng. Data* 46, 1499 (2001).
- (23) Nagata, I.; Tamura, K. *J. Chem. Thermodynamics* 26, 1137 (1994).
- (24) Nagata, I.; Tamura, K.; Miyai, K. *Fluid Phase Equilibria* 149, 147 (1998).

Sobre la relación superficie/volumen para figuras geométricas conocidas

En la aplicación práctica del modelo a las entalpías se plantea el problema del cálculo o determinación de los parámetros k_{ji} . Para el caso de volúmenes estos parámetros vienen definidos (para mezclas binarias sólo hay que determinar uno) como cocientes entre los volúmenes molares, obtenidos experimentalmente, de las sustancias que forman el sistema. Sin embargo, al considerar que la entalpía de mezcla se debe a la acción entre moléculas, ya sean diferentes o iguales entre sí, se puede plantear de una manera general que dicha energía viene determinada por las superficies enfrentadas o contactan de las distintas moléculas. Esta hipótesis es el fundamento del presente trabajo. En este caso k_{ji} sería un cociente de fracciones de superficie moleculares. Desde luego, la noción de superficie molecular es una abstracción basada en la idea de que las moléculas no son entes estáticos sino que vibran y rotan, y en su movimiento browniano se piensan que generan un hábitáculo o figura tridimensional envolvente, que en todos los casos puede aproximarse de manera conveniente a una de revolución.

Las figuras más simples a considerar son la esfera y el cilindro.
Caso: esfera. Este caso sería de aplicación, en un principio, para ciertas sustancias de estructura molecular muy estrecha, como el metano, metanol, etc., que en su revolución axial podría generar una superficie asimilable a una esfera. Como el volumen y el área, respectivamente, de un cuerpo tridimensional K se pueden expresar de manera funcional a potencias de la dimensión lineal máxima o diámetro del cuerpo:

$$V_K = d_K^3 \quad \text{y} \quad A_K \propto d_K^2 \quad [A.1.1]$$

de manera que $A_K \propto (V_K)^{2/3}$ en todos los casos. Para el caso de la esfera, recordando fórmulas del área y el volumen, un cálculo inmediato nos da la relación:

$$A_K = (36\pi)^{1/3} (V_{esf})^{2/3} \quad [A.1.2]$$

lo que, si se supone que el hábitáculo de las moléculas de una sustancia i son esferas, y cuyo volumen molar es V_i^0 [$\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$], puede identificarse la superficie molecular con un parámetro de superficie ζ_i , estableciendo para el mismo una expresión análoga a la [A.1.2]:

$$\zeta_i = (36\pi)^{1/3} (V_i^0)^{2/3} \quad [A.1.3]$$

sería el caso también de una molécula, como la del metano, cuya envolvente generaría un hábitáculo aproximadamente esférico.



Figura A.1. Modelo de representación espacial de la molécula de metil-terc-butil-éter, asimilada a un hazo esférico, teniendo en cuenta su movimiento browniano.

Para el caso en que dos moléculas interactúan i y j sean esféricas, los valores de los parámetros, k_v y k_h , como cociente de volúmenes o áreas geométricas serían, respectivamente:

$$k_v = v_j^0 / v_i^0 \quad \text{y} \quad k_h = k_v^{2/3} \quad [A.1.4]$$

2do. Caso: cilindro. Algunas sustancias, como los hidrocarburos saturados no ramificados, presentan una estructura molecular en zig-zag cuasilínea, de longitud proporcional al número de carbonos, cuyo movimiento browniano originará una superficie imaginaria de tipo cilíndrico. Para determinar la relación análoga al caso anterior, consideraremos cilindros circulares rectos de altura a y radio b . Recordando que $V_{cilindro} = \pi ab^2$ y que $A_{cilindro} = 2\pi ab + 2\pi b^2$, al eliminar el número π entre las expresiones de volumen y de superficie del cilindro, resulta la relación entre dichas cantidades:

$$S_{cilindro} = 2V_{cilindro} \left(\frac{a+b}{ab} \right) \quad [A.1.5]$$

Igual que en el caso anterior, introduciendo el volumen molar de la sustancia y los conceptos de parámetros de volumen y superficie, la aplicación de la [A.1.4] a dos sustancias consideradas espacialmente como dos cilindros determinará los valores de k_v y k_h , el primero como cociente de volúmenes molares, y el segundo de la forma:

$$k_h = \frac{S_{v,real}^0}{S_{j,real}^0} = \left(\frac{a_i + b_i}{a_j + b_j} \right) \left(\frac{v_i^0}{v_j^0} \right) = \left(\frac{a_i + b_i}{a_j + b_j} \right) \left(\frac{a_j b_j}{a_i b_i} \right) k_v \quad [A.1.6]$$



Figura A.2. Modelo de representación espacial de la molécula de heptano, asimilada a un hábitáculo cilíndrico, teniendo en cuenta su movimiento browniano.

Las relaciones [A.1.4] y [A.1.6] ligan los cocientes de volúmenes y superficies "virtuales" de las moléculas de las sustancias presentes en una mezcla binaria para dos casos distintos.

A.2. Normalización de las fracciones molares

En una mezcla binaria, la cantidad de cada compuesto i presente en la mezcla se caracteriza de forma relativa utilizando el concepto de fracción molar x_i , verificándose que $\sum x_i = 1$. De esta forma, la representación gráfica de una determinada propiedad, en un sistema cartesiano de dos ejes, en función de la concentración de uno o de ambos componentes es relativamente simple. Sin embargo, cuando la mezcla presenta más de dos componentes, la representación se complica con el aumento del número de ejes, así

para el caso de una mezcla ternaria, es más conveniente utilizar una representación plana situando un punto $P(x_1, x_2, x_3)$ representativo de los valores de concentración de cada uno de los componentes de la mezcla, con la condición de $x_1 + x_2 + x_3 = 1$, tal como muestra la Figura A.2.1.

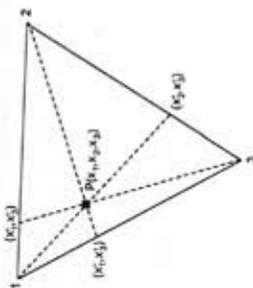


Figura A.2.1. Proyecciones de las coordenadas del punto P de una mezcla ternaria sobre cada uno de los ejes para formar las distintas mezclas binarias.

Para considerar una mezcla binaria en la ternaria, con objeto de utilizar solo la contribución parcial de dos de las sustancias participantes en el cómputo global, es preciso eliminar, aunque sea de forma imaginaria, uno de los componentes, lo que implica que $\sum x_i \neq 1$. En los tres posibles subsistemas binarios que se crean en una mezcla ternaria, es preciso llevar a cabo un nuevo balance de materia que da lugar a unas concentraciones x'_i , para las que se verifica $x'_i + x'_j = 1$, las cuales pueden ponerse en función de las concentraciones iniciales del sistema ternario correspondiente, mediante la normalización que se indica.

Gráficamente, en el diagrama triangular de la Figura A.2.1, la proyección de un punto P sobre cada uno de los lados del triángulo puede realizarse de diferentes formas, lo que supone una normalización diferente para cada caso considerado. Hemos creído conveniente aplicar una normalización simétrica, que gráficamente supone proyectar el punto P desde cada uno de los vértices del triángulo al lado opuesto. Las expresiones analíticas resultantes de las concentraciones nuevas o "normalizadas" en función de las antiguas son :

$$x'_i = \frac{x_j}{x_i + x_j} \quad x'_j = 1 - x'_i \quad [A.2.1]$$