

Instituto Tecnológico y de Estudios
Superiores de Monterrey

ESCUELA DE INGENIERIA

DETERMINACION DEL EQUILIBRIO LIQUIDO
VAPOR DE MEZCLAS BINARIAS POR EL
METODO ESTATICO
(SISTEMA METIL-ETIL CETONA-n-OCTANO)

TESIS PROFESIONAL QUE PRESENTA
ROBERTO RODRIGUEZ PUENTE
EN OPCION AL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO

1960

TL
QC311
.R647
1960
c.1

3



1080110828

160

autor: Roberto Rdgz. Puente

té-sis: "Determinación del equili-
-brio líquido vapor de mez-
-clas binarias por el méto-
-do estático (sistema metil
-etil cetona-n-octano)"

974291

160

23127

INSTITUTO TECNOLÓGICO Y DE ESTUDIOS SUPERIORES DE MONTERREY

ESCUELA DE INGENIERÍA

DETERMINACIÓN DEL EQUILIBRIO LÍQUIDO-VAPOR DE

MEZCLAS BINARIAS POR EL MÉTODO

ESTÁTICO

(SISTEMA METIL-ETIL-CETONA n- OCTANO)

TESIS PROFESIONAL QUE PRESENTA

ROBERTO RODRIGUEZ PUENTE

EN OPCIÓN AL TÍTULO DE INGENIERO QUÍMICO

Monterrey, N. L.

Junio de 1960.

Este trabajo experimental se llevó a cabo en el laboratorio de Físico-Química del Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, bajo la dirección del rer. nat. Dr. J. F. C. Wirth L.

I N D I C E .		Pag.
I.-	RESUMEN	1
II.-	NOMENCLATURA	2
III.-	INTRODUCCION	4
IV.-	TEORIA	6
	1).- Bases Termodinámicas	6
	2).- Funciones Termodinámicas en exceso	11
	3).- Comprobación de la consistencia Termodinámica de los datos	13
V.-	PARTE EXPERIMENTAL	16
	1).- Método	16
	2).- Equipo utilizado	16
	a) Cámara de equilibrio	16
	b) Sistema de alto vacío	17
	c) Manómetro McLeod	18
	d) Manómetro indicador de aumento de presión y válvula magnética	20
	e) Bulbo para condensar vapor	22
	f) Baño de temperatura constante	22
	3).- Procedimiento experimental	23
	4).- Substancias empleadas	25
	5).- Análisis de las mezclas	26
VI.-	RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS	27
VII.-	EVALUACION DE LOS RESULTADOS	29
	1).- Cálculo de los coeficientes de actividad	29
	2).- Cálculo de la energía libre en exceso	30
	3).- Ejemplo de los cálculos	30
VIII.-	DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES	33
IX.-	BIBLIOGRAFIA	34

INDICE DE FIGURAS .

- 1.- Cámara de equilibrio
- 2.- Manómetro indicador de aumento de presión
- 3.- Válvula magnética
- 4.- Bulbo para condensar vapor
- 5.- Sistema de alto vacío
- 6.- Circuito eléctrico
- 7.- Curva de Índice de refracción vs. Composición
- 8.- Gráfica de composición de metil-etil-cetona en el líquido vs. composición de metil-etil-cetona en el vapor.
- 9.- Gráfica de presión vs. composición
- 10.- Gráfica de logaritmo del coeficiente de actividad vs. composición
- 11.- Gráfica de energía libre molar en exceso vs. composición.

INDICE DE TABLAS.

Pág.

I.-	Indice de refracción de mezclas y fracción mol de metil-etil-cetona.	26
II.-	Datos de equilibrio del Sistema metil-etil-cetona n-octano a 30°C.	27
III.-	Coefficientes de Actividad para mezclas de metil-etil cetona n-octano a 30°C.	29
IV.-	Energía libre molar en exceso para el sistema metil-etil-cetona n-octano a 30°C.	30

I.- R E S U M E N .

En el presente trabajo se obtuvieron datos originales para el equilibrio líquido-vapor del sistema metil-etil-cetona n-octano a la temperatura de 30°C.

Se utilizó el aparato construido por Cantú (3) y Argandoña (1) Se comprobó el funcionamiento del aparato midiendo la presión de vapor de la metil-etil-cetona y comparándola con el valor obtenido de la ecuación de Antoine (5).

Los coeficientes de actividad se calcularon según el método de Benedict (2), que incluye la corrección para el gas real hasta el segundo coeficiente virial.

El método de Redlich, Kister y Turnquist (15) se usó para comprobar la consistencia termodinámica de los datos.

Se reportan gráficas de Índice de Refracción vs. Composición, fracción mol de metil-etil-cetona en el líquido vs. fracción mol de metil-etil-cetona en el vapor, Presión de vapor vs. Composición, Logaritmo del coeficiente de actividad vs. Composición y Energía libre en exceso vs. Composición.

El sistema estudiado muestra una desviación positiva de la ley de Raoult. No se encontró un azeótropo.

II.- N O M E N C L A T U R A .

- B_1 .- Segundo coeficiente virial
 B .- Coeficiente en la ecuación de Redlich y Kister
 C .- Coeficiente en la ecuación de Redlich y Kister
 C_v .- Calor molar a volúmen constante
 D .- Coeficiente en la ecuación de Redlich y Kister
 F .- Energía molar: \bar{F}_i energía libre molar parcial del componente i en la mezcla F_i energía libre molar del componente i puro.
 f .- Fugacidad: f_i fugacidad del componente i puro.
 H .- Entalpía
 n_D^{30} .- Índice de refracción a 30°C para la luz monocromática de vapor de sodio.
 N_i .- Número de moles.
 P .- Presión: p - presión estándar
 p° presión del componente puro,
 P_c presión crítica
 Q_{rev} .- Calor absorbido o cedido reversiblemente
 Q .- Función de la ecuación de Redlich y Kister
 R .- Constante de los gases
 S .- Entropía
 S_0 .- Constante de integración
 $S'_0 = S_0 + R \ln R$

- T .- Temperatura absoluta, T_c temperatura crítica
- \bar{V}_i .- Volúmen molar parcial del componente i en la fase de vapor, \bar{V}_i' volúmen molar del componente i puro, \bar{V}^G volúmen molar total del gas.
- x .- fracción mol en el líquido: x_1 fracción mol de metil-etil-cetona. x_2 fracción mol. de n-octano.
- y .- Fracción mol en el vapor: y_1 fracción mol de metil-etil-cetona. y_2 fracción mol de n-octano.
- γ_i .- Coeficiente de actividad.
- μ_i .- Potencial químico, μ_{oi} potencial químico del componente i puro.

Subíndices:

- 1 .- Se refiere a la metil-etil-cetona
- 2 .- Se refiere al n-octano.

III.- I N T R O D U C C I O N .

El equilibrio de fases, en particular el equilibrio líquido-vapor, es un concepto fundamental y de gran importancia en la ingeniería química.

El conocimiento, la obtención y la correlación de los datos de equilibrio líquido-vapor es indispensable para la solución de problemas tales como el diseño de columnas de destilación, la determinación de su funcionamiento y sus características de operación, el diseño de columnas de absorción y la solución de problemas de extracción.

En todos estos problemas los datos de equilibrio líquido-vapor constituyen el punto de partida necesario para su solución, pues mediante ellos es posible calcular las funciones termodinámicas de un sistema tales como entalpía, energía libre, etc.

En el estudio del equilibrio de un sistema binario intervienen tres variables: temperatura, presión, composición. Tratándose de un sistema binario con dos fases en equilibrio, hay que fijar dos de estas variables para definir totalmente el estado del sistema.

Para la obtención experimental de los datos del equilibrio líquido-vapor existe un gran número de métodos todos los cuales pueden dividirse en dos grandes grupos: métodos insobáricos y métodos insotérmicos.

En los primeros se mantiene la presión constante, determinándose la composición y la temperatura del sistema al alcanzar el equilibrio.

En los segundos se mantiene la temperatura constante y se determina la presión de vapor y la composición del sistema al alcanzar el equilibrio.

Las determinaciones del equilibrio a presión constante son fáciles de efectura, pero son útiles únicamente cuando se precisa conocer la composición de las fases en equilibrio.

Cuando se trata de calcular las funciones termodinámicas de un sistema, es necesario obtener los datos del equilibrio a temperatura constante.

La determinación del equilibrio líquido-vapor de un sistema bajo condiciones isotérmicas, puede realizarse por el método dinámico y por el método estático.

El método dinámico consiste en la recirculación del vapor o del líquido (o de ambos) hasta alcanzar el equilibrio, determinándose luego las composiciones del líquido y del vapor y la presión de vapor del sistema.

El método estático consiste en dejar el líquido en contacto con su vapor hasta alcanzar el equilibrio sin recirculación alguna, determinándose luego las composiciones del líquido y del vapor así como la presión de vapor del sistema. Este método se empleó en el presente estudio para la determinación de los datos de equilibrio del sistema metil-etil-cetona n-octano.

El aparato empleado en este trabajo fué diseñado y construído por Cantú (3) y Argandoña (1) tomando como base para el diseño el aparato descrito por Kortuem, Moegling y Woerner (10).

IV.- T E O R I A .

1).- Bases termodinámicas.

El equilibrio de fases implica una situación tal que las propiedades de un sistema no varían con el tiempo.

Gibbs (12), demostró que para que un sistema se encuentre en equilibrio, el potencial químico de un componente (μ) debe tener el mismo valor en todas las fases, Expresando esta condición por medio de una ecuación:

$$\mu_1 = \mu_1^{\circ} \dots\dots\dots(1)$$

(El subíndice 1 indica que se trata del componente 1; el índice superior (°) se refiere a la fase vapor; las literales sin índice superior se refieren a la fase líquida)

Sin embargo, el uso del potencial químico en problemas de equilibrio de fases es algo inconveniente, por lo que Lewis (12) propuso utilizar una nueva variable que denominó "fugacidad", la cual está relacionada con el potencial químico por la siguiente ecuación:

$$\mu = \mu^{\circ} + RT \ln (f/p^{\circ}) \dots\dots\dots(2)$$

En donde:

μ° es únicamente función de la temperatura

f es la fugacidad

T es la temperatura absoluta del sistema

R es la constante de los gases

p° es una presión estándar. (generalmente 1 atm.)

La definición del potencial químico para un componente puro se expresa por la siguiente ecuación:

$$\mu = F = H - TS \dots\dots\dots(3)$$

Para que la ecuación (3) sea cierta, es necesario que la energía libre esté expresada por mol, o sea como propiedad intensiva.

Diferenciando las ecuaciones (2) y (3), combinando las diferenciales e integrando, resulta la siguiente ecuación para el componente 1 en la fase de vapor de una mezcla:

$$\ln \frac{f_1}{f_0} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P \bar{V}_1^v dP \dots\dots\dots(4)$$

En donde: f_0 y f_1 representan las fugacidades a las presiones P_0 y P respectivamente.

\bar{V}_1^v representa el volúmen molar parcial del componente 1 en la fase de vapor.

Escribiendo la misma ecuación para el componente 1 en estado puro y en fase de vapor:

$$\ln \frac{f_1^0}{P_0} = \frac{1}{RT} \int_{P_0}^P v_1^v dP \dots\dots\dots(5)$$

En donde: f_1^0 es la fugacidad del componente 1 en estado puro a la temperatura del sistema.

v_1^v es el volúmen molar del componente puro en fase de vapor.

P_0 es una presión baja que se aproxima a cero.

Combinando las ecuaciones (4) y (5) y sustituyendo en la ecuación (4) f_0 por $P_0 y_1$ (según la ley de Dalton) resulta:

$$\ln \frac{f_1^l}{f_1 y_1} = -\frac{1}{RT} \int_{P_0}^P (\bar{V}_1^g - V_1^g) dP \dots\dots\dots(6)$$

El segundo término de la ecuación (6) representa la corrección por la no idealidad de la fase gaseosa. Para un gas ideal el volumen molar parcial de un componente en la fase de vapor (\bar{V}_1^g) es igual - al volumen molar del componente puro (V_1^g) a la misma presión y temperatura, y por lo tanto para un gas ideal el término a la derecha de la ecuación (6) es igual a cero.

Como ecuación para el potencial químico del componente 1 en la fase de vapor de una mezcla, incluyendo la corrección por la no idealidad del vapor, resulta:

$$\mu_1^g = \mu_1^{g*} + RT \ln \frac{P y_1}{P} + \int_0^P (\bar{V} - \frac{RT}{P}) dP \dots\dots(7)$$

En donde:

μ_1^g es el potencial químico del componente 1 en la fase de vapor.

y_1 es la fracción mol del componente 1 en la fase de vapor.

En esta ecuación la presión P_0 se ha tomado arbitrariamente como cero.

Si el componente 1 se encuentra en estado líquido en equilibrio con su vapor, la presión de equilibrio será P_{01} , o sea la presión de vapor del líquido puro. Para el componente 1 en la fase de vapor en estado puro se tiene:

$$\mu_{01}^g = \mu_1^{g*} + RT \ln \frac{P_{01}}{P^*} + \int_0^{P_{01}} (\bar{V}_{01}^g - \frac{RT}{P}) dP \dots(8)$$

En donde:

P_{01} es la presión de vapor del componente puro.

v_{01}^* es el volúmen molar del componente 1 a T, P .

La aplicación de la condición de equilibrio para el componente puro queda expresada como:

$$\mu_{01}(T, P_{01}) = \mu_{01}(T, P_{01}) \dots \dots \dots (9)$$

Para una mezcla de cualquier composición:

$$\mu_1(T, P, x) = \mu_1^*(T, P, y) \dots \dots \dots (10)$$

Restando la ecuación (10) de la (9) resulta:

$$\mu_1(T, P, x) - \mu_{01}(T, P, 01) = \mu_1^*(T, P, y) - \mu_{01}^*(T, P, 01) \quad (11).$$

ó:

$$\begin{aligned} \mu_1(T, P, x) - \mu_{01}(T, P_{01}) &= RT \ln \frac{P y_1}{P_{01}} + \int_0^P \left(\bar{v}_1^* - \frac{RT}{P} \right) dP \\ &- \int_0^{P_{01}} \left(v_{01} - \frac{RT}{P} \right) dP \dots \dots \dots (12) \end{aligned}$$

El coeficiente de actividad γ_1 , del componente 1 en la fase condensada está definido por la ecuación:

$$\mu(T, P, x) = \mu_{01}(T, P_0) + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 \dots \dots \dots (13)$$

Diferenciando la ecuación (3) a temperatura constante resulta:

$$d\mu = dF = dH - TdS \dots \dots \dots (13)a.$$

Substituyendo dH por $dQ_{rev} + VdP$ en la ecuación (13 a) y tomando en cuenta que $dQ_{rev} = TdS$ resulta:

$$\left(\frac{\partial \mu_1}{\partial P} \right)_{T, x} = \bar{v}_1 \quad (14) \quad \left(\frac{\partial \mu_{01}}{\partial P} \right)_T = v_{01} \quad (15)$$

Integrando la ecuación (14) resulta la expresión:

$$\mu_1(T, P, x) - \mu_1(T, P_0) = \int_0^P \bar{v}_1 dP \dots \dots \dots (16)$$

Por integración de la ecuación (15) se obtiene:

$$\mu_{01} (T, P_{01}) - \mu_{01} (T, P_0) = \int_0^{P_{01}} V_{01} dP \dots\dots\dots(17)$$

Expresando finalmente la ecuación para el coeficiente de actividad :

$$RT \ln \gamma_1 = RT \ln \frac{P y_1}{P_1^0 x_1} + \int_0^{P_{01}} V_{01} dP - \int_0^P \bar{V}_1 dP - \int_0^{P_{01}} \left(V_{01}' - \frac{RT}{P} \right) dP + \int_0^P \left(\bar{V}_1' - \frac{RT}{P} \right) dP \dots\dots\dots(18)$$

Las dos primeras integrales de esta ecuación representan la variación del potencial químico de la fase líquida con la presión de equilibrio, y las dos últimas integrales son la corrección para el comportamiento real de la fase de vapor.

Si la presión de vapor de la fase líquida es del orden de magnitud de la presión atmosférica, las dos primeras integrales pueden substituirse por la expresión : $- V_{01} (P - P_{01})$.

Las expresiones de las correcciones han sido integradas por Van Laar (11), Margules (13) Scatchard (18) y otros investigadores.

En el presente trabajo se usó el método propuesto por Benedict (2) el cual considera la corrección hasta el segundo coeficiente virial. Según Benedict se usa para la fase gaseosa la ecuación de estado:

$$V^G = \sum_i N_i^G \left(\frac{RT}{P} - B_1 \right) \text{ en donde : } V^G \text{ es el volúmen de una mezcla gaseosa que contiene } N_i^G \text{ moles del componente } i.$$

B_1 es el segundo coeficiente virial.

Se supone que no hay un cambio de volúmen al mezclar los componentes en la fase líquida. En este caso el volúmen del líquido V^L queda

expresado por la ecuación:

$$V^L = \sum_i N_i^L V_i$$

En donde:

V_i es el volúmen molar del componente i en estado líquido.

N_i^L es el número de moles del componente i en el líquido.

Basándose en las dos ecuaciones anteriores, la ecuación que resulta para el coeficiente de actividad corregido es:

$$\ln \gamma_i = \frac{P_{yi}}{P_{oi} x_i} - \frac{C (P - P_{oi}) (V_i - B_i)}{RT} \dots\dots\dots (19)$$

En donde: C es el factor de conversión de (cm^3) (mm. de Hg) a calorías.

El calculo del segundo coeficiente virial se hizo mediante la ecuación de Berthelot (8).

$$B_1 = \frac{9}{128} \frac{RT_c}{P_c} \left(\frac{1 - 6T_c^2}{T^2} \right) \dots\dots\dots (20)$$

En donde:

B_1 es el segundo coeficiente virial, P_c es la presión crítica del componente y T_c es la temperatura crítica del componente. La ecuación (19) se usó para calcular los coeficientes de actividad.

2).- Funciones termodinámicas en exceso.

Las funciones termodinámicas en exceso se definen como la diferencia entre el valor real y el valor ideal de dicha función. La expresión para la energía libre en exceso a temperatura constante para un mol de mezcla es:

$$\Delta F_{ex} = \Delta H (\text{mezclado}) - T \Delta S (\text{mezclado}) \dots\dots\dots (21)$$

Para un sistema ideal $H_{(mezclado)}$ es igual a cero, por lo tanto:

$$\Delta F_{ex} = -T \Delta S_{(mezclado)} \dots\dots\dots (22)$$

La primera ley de la termodinámica para un sistema ideal puede expresarse:

$$dQ_{rev} = C_V dT + p dV \dots\dots\dots (23)$$

Substituyendo la ecuación (23) en la definición de la entropía resulta:

$$dS = \frac{dQ_{rev}}{T} = C_V \frac{dT}{T} + p \frac{dV}{T} \dots\dots\dots (24)$$

Integrando la ecuación (24) y tomando en cuenta que C_V es constante para un sistema ideal, resulta:

$$S = C_V \ln T + R \ln V + S_0 \dots\dots\dots (25)$$

En donde S_0 es la constante de integración, substituyendo V por $\frac{RT}{P}$ y

C_V por $(C_P - R)$ en la ecuación (25) se obtiene:

$$S = C_P \ln T - R \ln P - S'_0 \dots\dots\dots (26)$$

En donde: $S'_0 = S_0 + R \ln R$

Como la entropía es una propiedad aditiva, la expresión para la mezcla es:

$$S = \sum_1 n_1 (C_{p1} \ln T - R \ln P_1^0 - R \ln x_1 - S'_0) \dots\dots\dots (27)$$

En donde:

n_1 es el número de moles de cualquier componente.

P_1^0 es la presión de vapor del componente puro.

x es la fracción mol del componente en la mezcla.

La entropía de mezclado es la diferencia entre la entropía de la mezcla y la suma de las entropías de los componentes puros (ec. 26) tomando

en cuenta que el número total de moles es 1, resulta.

$$\Delta S_{(\text{mezclado})} = -x_1 R \ln x_1 \dots \dots \dots (28)$$

Substituyendo la ecuación (28) en la ecuación (22) resulta para un sistema binario ideal:

$$\Delta F_{\text{ex}} = RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \dots \dots \dots (29)$$

Para un sistema binario, con comportamiento real la energía libre está expresada por:

$$F_{\text{total}} = x_1 \bar{F}_1 + x_2 \bar{F}_2 \dots \dots \dots (30)$$

En donde: \bar{F}_i es la energía libre molar parcial del componente i. La energía libre de mezclado es por lo tanto:

$$\Delta F_{(\text{mezclado})} = x_1 (\bar{F}_1 - F_1) + x_2 (\bar{F}_2 - F_2) \dots \dots \dots (31)$$

En donde:

F_1 es la energía libre molar del componente 1 puro.

Escribiendo la ecuación (31) en términos de fugacidades resulta:

$$\Delta F_{\text{total}} = RT x_1 \ln \left(\frac{\bar{F}_1}{f_1} \right) + x_2 \ln \left(\frac{\bar{F}_2}{f_2} \right) \dots \dots \dots (32)$$

A presiones bajas se puede substituir \bar{F}_i por f_i por lo tanto:

$$\Delta F_{(\text{total})} = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) + RT (x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) (33)$$

Restando la ecuación (29) de la ecuación (33) se obtiene finalmente para la energía libre en exceso:

$$\Delta F_{\text{ex}} = RT (x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \dots \dots \dots (34)$$

Esta ecuación se usó en el presente trabajo para calcular la energía libre en exceso.

3.- Comprobación de la consistencia termodinámica de los datos.

Redlich y Kister (14) han desarrollado un método que permite comprobar

la consistencia termodinámica de los datos obtenidos experimentalmente, partiendo de la función Q , la cual está definida por:

$$Q = x_1 \log \gamma_1 + x_2 \log \gamma_2$$

En donde:

x_1 y x_2 son las fracciones mol de los componentes 1 y 2 respectivamente, y γ_1 y γ_2 son los coeficientes de actividad.

Para soluciones ideales γ_1 y γ_2 son iguales a uno y por lo tanto la función Q es igual a cero en todo el intervalo de concentraciones.

Otra representación de Q es:

$$Q = x_1 x_2 \left[B + C(x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \dots \dots \dots (35)$$

En donde los coeficientes B , C , D , son únicamente función de la temperatura. Los coeficientes de actividad están representados por las relaciones termodinámicas:

$$\log \gamma_1 = Q + x_2 \frac{dQ}{dx_1} \quad \log \gamma_2 = Q - x_1 \frac{dQ}{dx_1}$$

Al substituir en estas ecuaciones el valor de Q de la ecuación (35) se obtienen las ecuaciones para los coeficientes de actividad en la siguiente forma.

$$\log \gamma_1 = x_2^2 \left[B + C(3x_1 - x_2) + D(x_1 - x_2)(5x_1 - x_2) \right] \dots \dots \dots (36a)$$

$$\log \gamma_2 = x_1^2 \left[B + C(x_1 - 3x_2) + D(x_1 - x_2)(x_1 - 5x_2) \right] \dots \dots \dots (36b)$$

Las ecuaciones (36a) y (36b) se usaron para comprobar la consistencia termodinámica de los datos obtenidos en este trabajo. Con los valores de γ obtenidos experimentalmente, se calcularon los coeficientes (B , C , D) los cuales deben ser constante en todo el intervalo de concentraciones para que los datos sean termodinámicamente consistentes.

Las ecuaciones (36 a) y (36 b) representan las curvas teóricas de $\log \gamma$ y trazando éstas se puede observar la desviación de los obtenidos experimentalmente.

V.- PARTE EXPERIMENTAL.

1).- METODO.

En el presente trabajo se usó el método estático en el cual se llega al equilibrio manteniendo el líquido en contacto con su vapor a temperatura constante y sin recirculación alguna, determinándose luego la presión de vapor del sistema y las composiciones de las fases en equilibrio.

2).- EQUIPO UTILIZADO.

El equipo utilizado consta de las partes que en seguida se enumeran explicando su finalidad y funcionamiento:

a).- Cámara de equilibrio (Figura 1).

La parte principal del aparato, la cámara de equilibrio, está construida totalmente de vidrio Pyrex y consta esencialmente de tres matraces de fondo redondo (cada uno de dos litros de capacidad) unidos a un tubo de 25 mm. de diámetro. En un extremo de este tubo está colocada una unión esmerilada (E_1) a la que se acopla un recipiente (figura 4). que permite recoger la muestra del vapor el cual se ha distribuido en los matraces. En el otro extremo del tubo está conectado un pequeño manómetro de mercurio el cual permite leer directamente la presión dentro de la cámara (Véase detalle en la Figura 2).

En seguida del manómetro y sobre el mismo tubo está colocada una llave de paso (W) de 8 mm. de diámetro que permite aislar la cámara de equilibrio del recipiente en donde se coloca la muestra líquida.

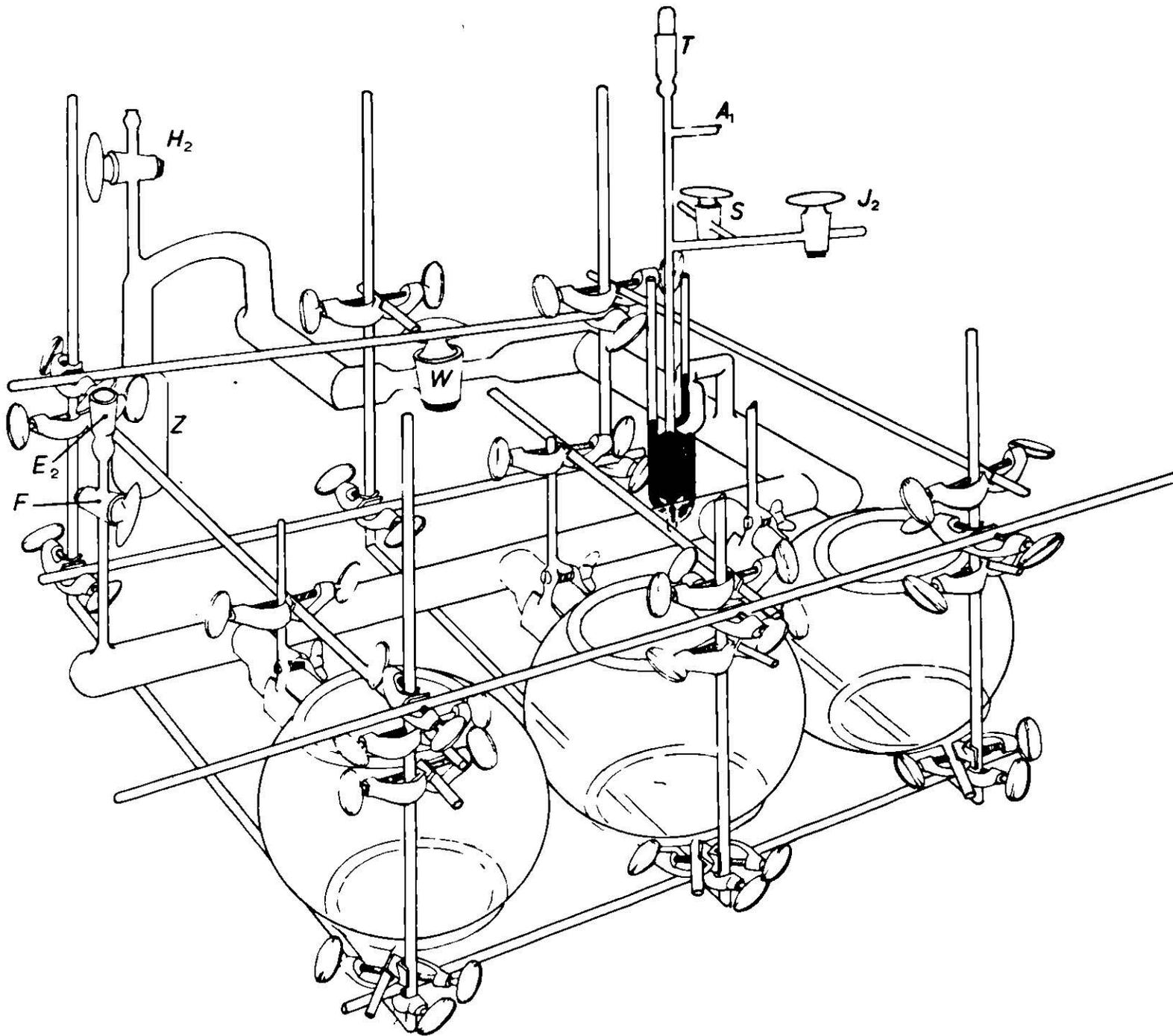


FIG 1.- CAMARA DE EQUILIBRIO

Este recipiente es un pequeño bulbo (Z) al cual se le introduce la mezcla de líquidos por la llave (H).

La muestra líquida se introduce por medio de una jeringa provista de una aguja de 27 cm. de longitud.

La cámara de equilibrio esta soportada en un armazon de varilla de hierro de 3/8" de diámetro por medio de pinzas y anillos de hierro.

b).- Sistema de Alto Vacío (Figura 5).

El alto vacío se logra mediante una bomba de difusión de mercurio de tipo Langmuir de una sola etapa (9). El recipiente de ebullición es un matraz de fondo redondo de 250 ml. de capacidad, el cual se llena hasta la mitad de mercurio tridestilado. El matraz se calienta mediante un mechero de gas.

Los vapores de mercurio suben por un tubo, (aislado con asbesto) pasan a través de una topera situada en la parte superior del condensador, se condensan y caen a gran velocidad lo cual produce una succión aprovechada para evacuar el sistema. Los vapores condensados se recirculan al recipiente de ebullición. El condensador usa agua para enfriar.

El diseño de esta bomba requiere que la operación se inicie después de haber bajado la presión en todo el aparato de 1mm de Hg. Para lograr el "prevacío" de 1mm de Hg. se utiliza una bomba rotatoria la cual conecta el sistema por la llave (C) antes de poner a funcionar la bomba de difusión. Para mantener la presión de 1 mm de Hg. en la parte inferior de la bomba se comunica esta por medio de la llave (E) con un matraz que tiene un manómetro diferencial, el cual indica el pre-

vacío logrado por la bomba rotatoria; ese matraz sirve como receptor del aire evacuado durante la operación de la bomba de difusión. Al estar la bomba de difusión trabajando las llaves (A) y (C) se mantienen cerradas. Se logró un vacío de 10^{-3} mm de Hg. en un tiempo de operación de una hora.

c).- Manómetro McLeod (Figura 5).

El manómetro McLeod tiene por objeto medir el alto vacío producido por la bomba de difusión de mercurio. En el manómetro McLeod se comprime un volumen conocido V_1 del gas enrarecido a la presión P_1 hasta ocupar un pequeño volumen V_2 a la presión P_2 , que es lo suficientemente grande para medirse por diferencia de niveles. Empleando la ley de Boyle $P_1 V_1 = P_2 V_2$ la presión P_1 puede calcularse fácilmente.

El manómetro se prepara para la medición de la siguiente manera:

Con las llaves D y R, cerradas se hace vacío al sistema trabajando con la bomba rotatoria; al llegar al valor del "prevacío" deseado se abre la llave D permitiendo que el mercurio suba sólo hasta Y. Se cierra la llave D y se abre la llave de 2 pasos R_1 conectada a la bomba rotatoria. Por succión el mercurio baja otra vez a su nivel original y se cierra la llave R_1 . Nuevamente se abre la llave D y se repite la operación descrita, tantas veces como sea necesario para lograr que al abrir la llave D, el nivel del mercurio se mantenga quieto y abajo de Y, o sea hasta que la presión en el sistema de alto vacío y la presión dentro del bulbo P de manómetro sea la misma. Entonces estafa

listo el manómetro para medir el alto vacío lo cual se hace de la siguiente manera:

Después de un cierto tiempo de estar operando con la bomba de difusión se vuelve a abrir la llave (D) y se espera que la presión que se va a medir sea la misma dentro del manómetro. Abriendo la llave R_1 a la atmósfera, el mercurio asciende y encierra el aire enrarecido dentro del bulbo P. Al continuar el mercurio ascendiendo el aire encerrado se comprime gradualmente hasta quedar completamente dentro del capilar V.

Una vez que el mercurio haya entrado en los capilares V y S. se cierra la llave R_1 y el mercurio deja de ascender.

Debido a que la presión del gas enrarecido sobre la superficie de mercurio en S es demasiado pequeña, puede despreciarse y la diferencia de niveles en los dos capilares es directamente la presión P_2 en mm. de Hg del gas encerrado en V. Conociendo el diámetro del tubo capilar es posible calcular el volumen final V_2 . El volumen inicial del gas V_1 se encuentra midiendo el volumen comprendido desde el punto Y hasta el extremo superior del capilar V antes de construir el manómetro. Por lo tanto, se tienen todos los datos disponibles para el cálculo de la presión P_1 aplicando la ley de Boyle.

Datos del Manómetro McLeod.

$$V_1 = 47.37 \text{ ml.}$$

D = diámetro del tubo capilar 0.109 cm.

h = altura del volumen de gas encerrado en el tubo capilar V.

H = diferencia de niveles del mercurio en los capilares V y S.

$$P_1 V_1 = P_2 V_2 = (H) (\pi D^2 / 4) h$$

$$P_1 = 1.98 \text{ hH } 10^{-3} \text{ mm Hg.}$$

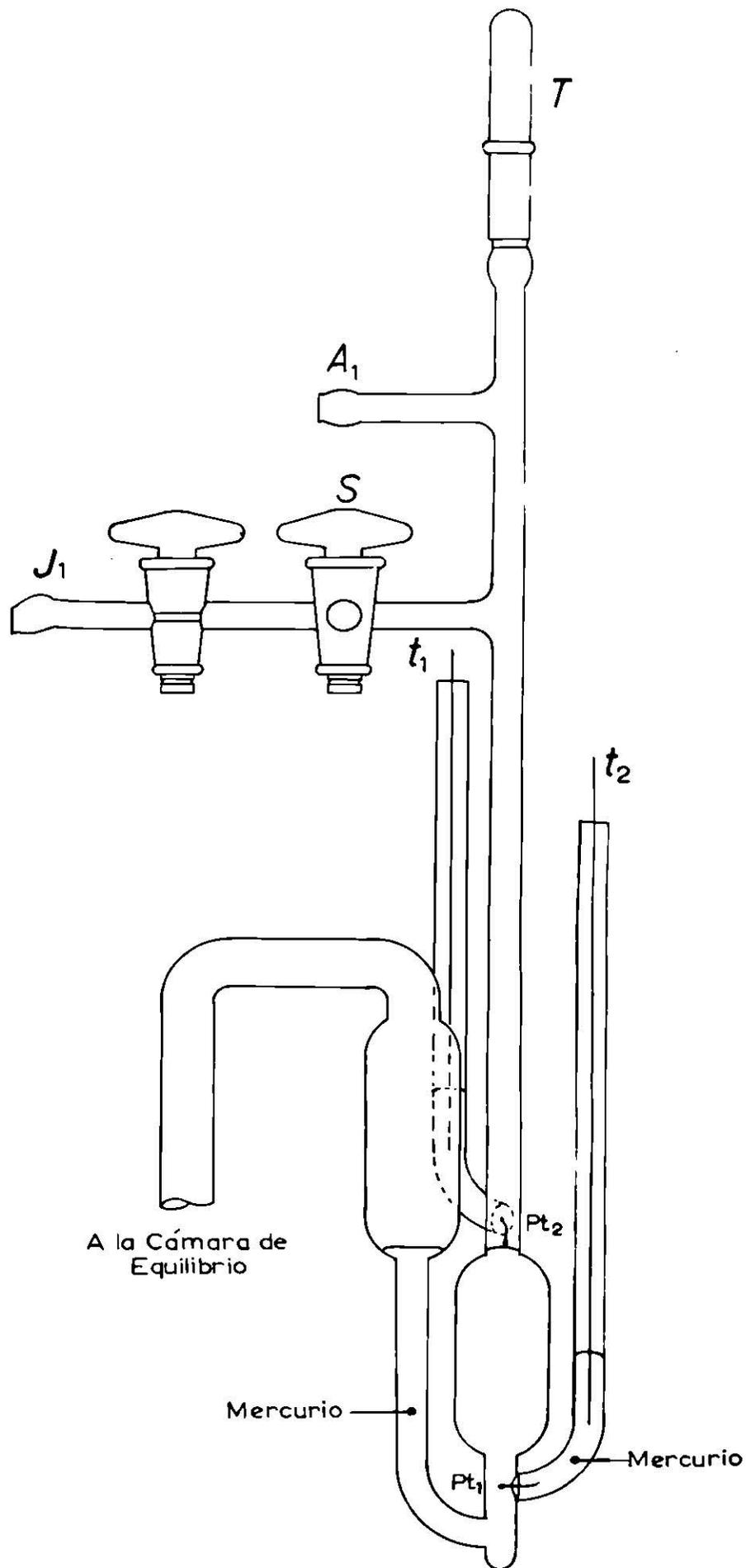
En esta forma solo hasta medir la altura del volúmen de gas encerrado dentro del capilar V y la diferencia de niveles del mercurio en los capilares V y S para determinar la presión del sistema.

d).- Manómetro indicador de aumento de presión y válvula magnética.

Con el objeto de medir la presión de una manera indirecta el sistema tiene un pequeño manómetro de mercurio (Figura 2) provisto de dos terminales de platino, Pt₁ y Pt₂. Cada terminal comunica al exterior con un tubo que contiene mercurio.

En estos tubos se introducen dos alambres t₁ y t₂ para hacer conexión con la válvula magnética. El manómetro tiene en la parte superior una unión esmerilada (T) con un tapón para introducir el mercurio en tal cantidad que a 30°C y estando las dos ramas abiertas a la atmósfera, la superficie del mercurio esté justamente por tocar la terminal superior de platino Pt₂ pero todavía sin hacer contacto. En la parte superior el manómetro tiene tres llaves: La llave A₁ comunica con la válvula magnética en A₂ (Figura 3), la llave J₂ comunica con el sistema de alto vacío en J₁ y la llave S que comunica con la atmósfera.

Cuando la presión de vapor de la mezcla force el mercurio del manómetro indicador de aumento de presiones y cierre el circuito en Pt₂, acciona la válvula magnética que tiene por objeto permitir la entrada de una cantidad tal de aire en la otra rama del manómetro que el mercurio justamente deje de hacer contacto con la terminal de platino. La válvula magnética consta de un tubo en U lleno de mercurio. En una de las ra-



MANOMETRO INDICADOR DE AUMENTO DE PRESION

Fig. 2

mas de este tubo en U se introduce un tubo que en el fondo lleva una placa de vidrio poroso la cual se coloca justamente encima de la superficie del mercurio. En la otra rama de la U y flotando sobre el mercurio se encuentra un pequeño núcleo de hierro de 3 cm. de longitud y 1.3 cm. de diámetro. Esta rama está rodeada de un solenoide cuyo centro geométrico está un poco arriba del centro del núcleo de hierro. El solenoide se construyó embobinando sobre un cilindro de cartón 400 vueltas de alambre número 21 de cobre esmaltado colocadas en 6 capas.

Cuando circula corriente por el solenoide se produce un campo magnético que hace subir el núcleo de hierro hasta igualar su centro con el del solenoide haciendo bajar el nivel del mercurio de la rama izquierda de la U. El tubo con placa porosa se conecta al sistema de alto vacío y a la cámara de equilibrio en B_1 y A_2 respectivamente.

El funcionamiento de la unidad manómetro-válvula es el siguiente:

Cuando aumenta la presión del sistema, el mercurio del manómetro indicador de aumento de presión es forzado a hacer contacto con la terminal de platino Pt_2 , cerrando el circuito y haciendo circular una corriente por el solenoide. Esto causa la elevación del núcleo de hierro con lo cual el nivel del mercurio en la rama opuesta disminuye dejando entrar por la placa porosa la cantidad de aire necesaria para equilibrar la presión del sistema, abriéndose luego el circuito y deteniéndose automáticamente la entrada de aire. Los poros de la placa son tan finos que solo permiten la entrada de aire y no dejan pasar el mercurio. La presión necesaria para igualar la presión en ambas ramas del manómetro indicador se registra en el manómetro diferencial (Figura 5), el cual

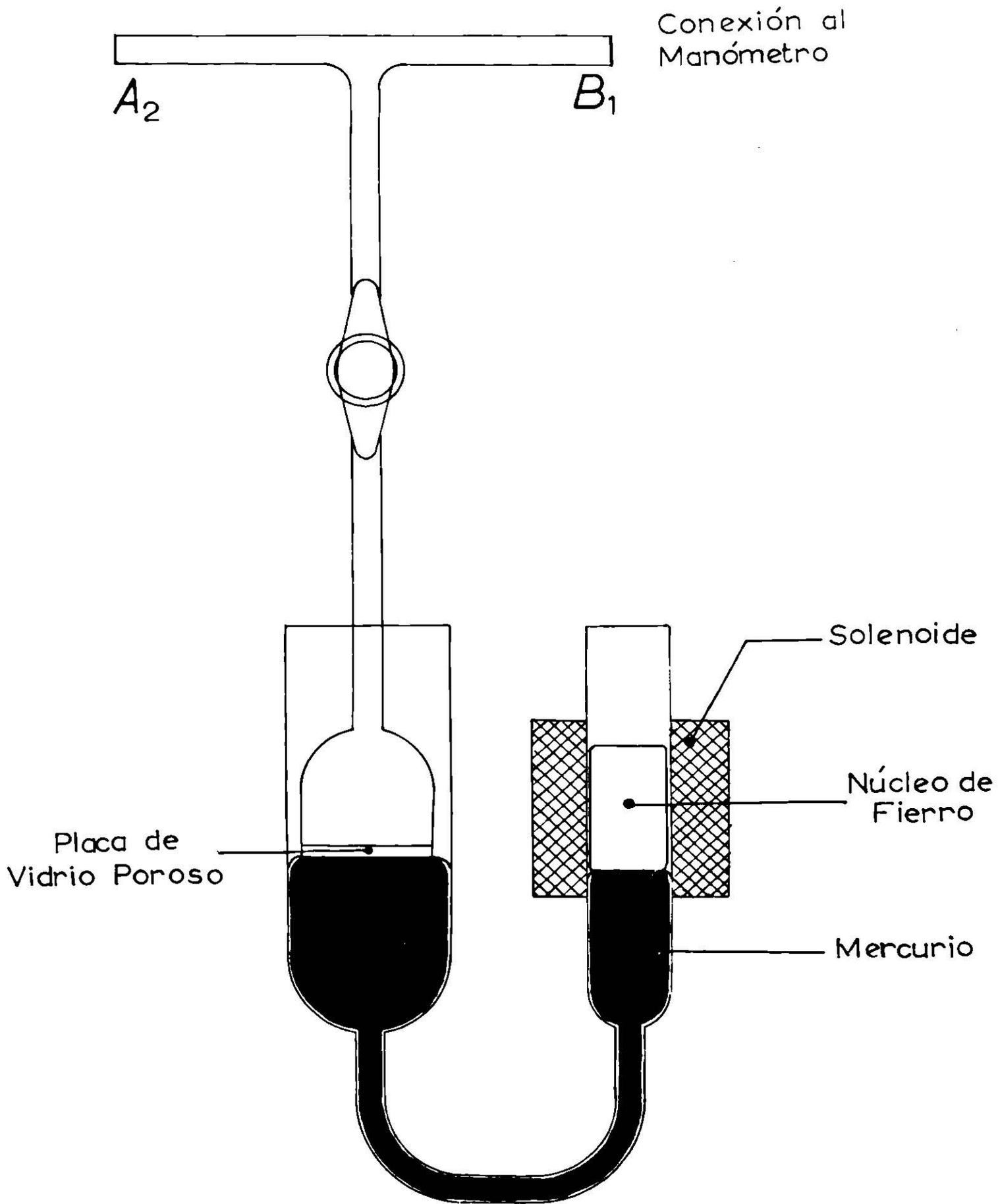


Fig. 3.- VALVULA MAGNETICA

está unido a B_1 (Figura 3), por lo cual la presión que registra el mencionado manómetro será exactamente igual a la presión de vapor de la mezcla de líquidos.

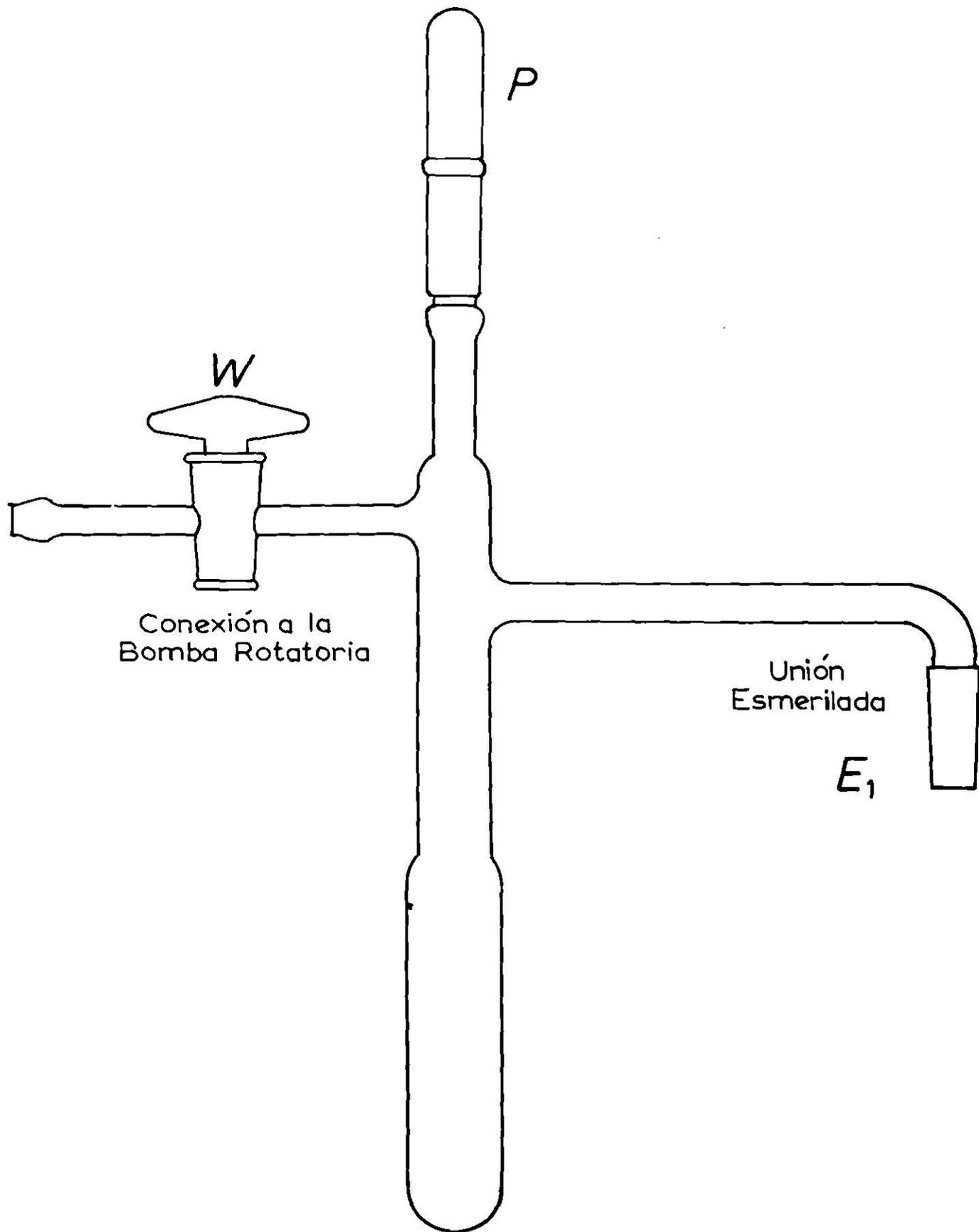
En esta forma se logra medir la presión de vapor de una manera indirecta.

e).- Bulbo para condensar vapor (Figura 4).

El bulbo para condensar vapor consta de dos uniones esmeriladas P y E_1 así como de la conexión a la bomba rotatoria provista de la llave de paso W. Para condensar vapor se conecta la unión E_1 con E_2 de la cámara de equilibrio (Figura 1) y se establece vacío con la bomba rotatoria a través de la llave de paso W. Se cierra la llave W y la parte inferior del bulbo se introduce en un frasco Dewar que contiene nitrógeno líquido, el cual enfría hasta una temperatura de -196°C . Al mismo tiempo se abre la llave F para que los vapores de la cámara se condensen en el bulbo. Cuando la condensación sea completa, se separa el bulbo del aparato dejando que la muestra que se solidificó a la temperatura del nitrógeno líquido se licue. Con una jeringa se extrae la muestra por la unión P.

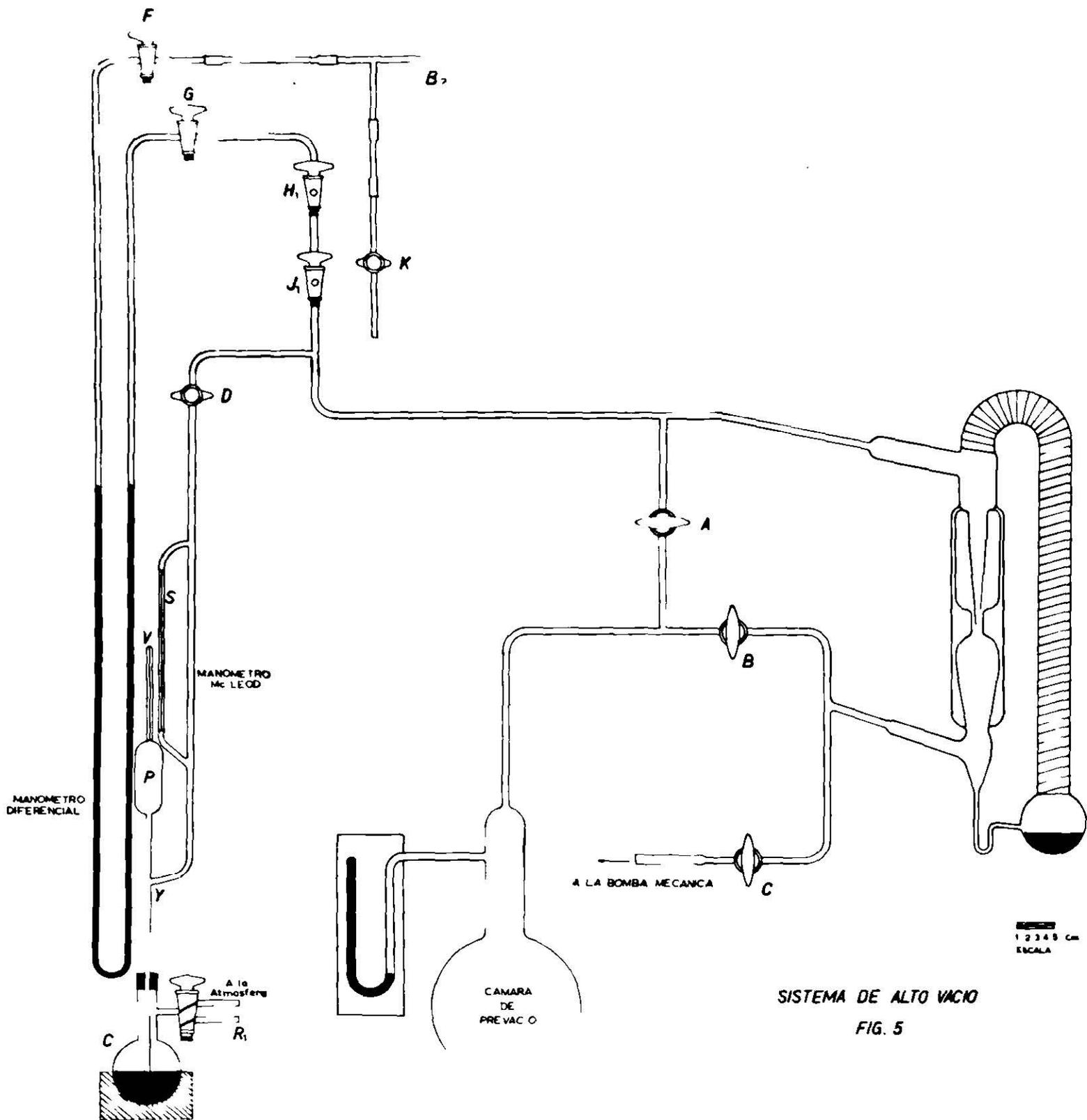
f).- Baño de temperatura constante.

El baño de temperatura constante tiene por objeto mantener la cámara de equilibrio a una temperatura constante y uniforme. El baño contiene tres resistencias en serie colocadas dentro de tubos de cobre a lo largo del fondo del baño. El baño está provisto de un termostato que hace funcionar un relevador que cierra el circuito haciendo que



*BULBO PARA
CONDENSAR VAPOR*

Fig. 4



SISTEMA DE ALTO VACIO
FIG. 5

pase corriente por las resistencias, calentando el agua del baño. Si la temperatura sube demasiado, el termostato desconecta el relevador y abre el circuito. El termostato permite una variación de la temperatura de $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$. El baño tiene una capacidad de aproximadamente 125 litros y trabaja con un voltaje de 110 volts corriente alterna.

3).- PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La mezcla líquida se introduce con una jeringa en el bulbo "z" (Figura 1) y se solidifica, introduciendo el bulbo en un Dewar con nitrógeno líquido (-195°C), procediendo luego a hacer el "prevacío" de un mm. de Hg. con la bomba rotatoria.

Al alcanzar el prevacío se suspende la succión de la bomba rotatoria, se cierra la llave C (Figura 5) por la cual se estaba haciendo el prevacío y en seguida se pone a funcionar la bomba de difusión de mercurio. Después de una hora de operación con esta bomba se mide el vacío con el manómetro McLeod, si el vacío resulta adecuado (10^{-3} mm. Hg) se cierra la llave G del manómetro diferencial así como las llaves J_1 y H_2 de la cámara de equilibrio, quedando abierta la llave F del manómetro diferencial que permitirá hacer la lectura de la presión del sistema. Se suspende el calentamiento de la bomba de difusión.

Se retira el Dewar del bulbo dejando que la muestra se licúe lentamente. Cuando la muestra se haya licuado se inicia la agitación por medio de un agitador magnético, logrando así la homogenización más

rápida de la mezcla. Luego se introduce la cámara de equilibrio al baño de temperatura constante.

La presión de vapor de la mezcla aumentará gradualmente y el sistema manómetro-válvula acciona á intermitentemente, haciéndolo notar mediante el zumbador y el foco que funcionarán cada vez que el circuito se cierre (Figura 6). Al cabo de 2 o 3 horas la presión de vapor es constante lo cual indica que se ha alcanzado el equilibrio. - Se procede entonces a medir la presión en el manómetro diferencial Debido a que la válvula magnética permite entrar un poco más de aire que lo necesario para equilibrar la presión del sistema, la lectura de la presión es ligeramente alta por lo que la lectura correcta se determina en la siguiente forma; se conecta la bomba rotatoria a la llave K (Figura 5), haciéndolo vacío hasta que justamente se prenda el foco del tablero; se para la bomba y se deja entrar aire muy lentamente por la misma llave K hasta que el foco se apague. En ese momento la lectura del manómetro es correcta y será precisamente la presión de equilibrio. Se repiten estas lecturas durante 30 minutos, si el valor de la presión permanece constante se puede decir que se ha alcanzado el equilibrio.

La muestra de la fase líquida se obtiene cerrando la llave W de la cámara de equilibrio y extrayéndola del bulbo Z con una jeringa. Para la muestra de vapor se conecta el bulbo (Figura 4) a la unión esmerilada E₂ haciéndolo vacío en el bulbo antes de abrir la llave F. Se introduce la parte inferior del bulbo en un Dewar con nitrógeno líqui-

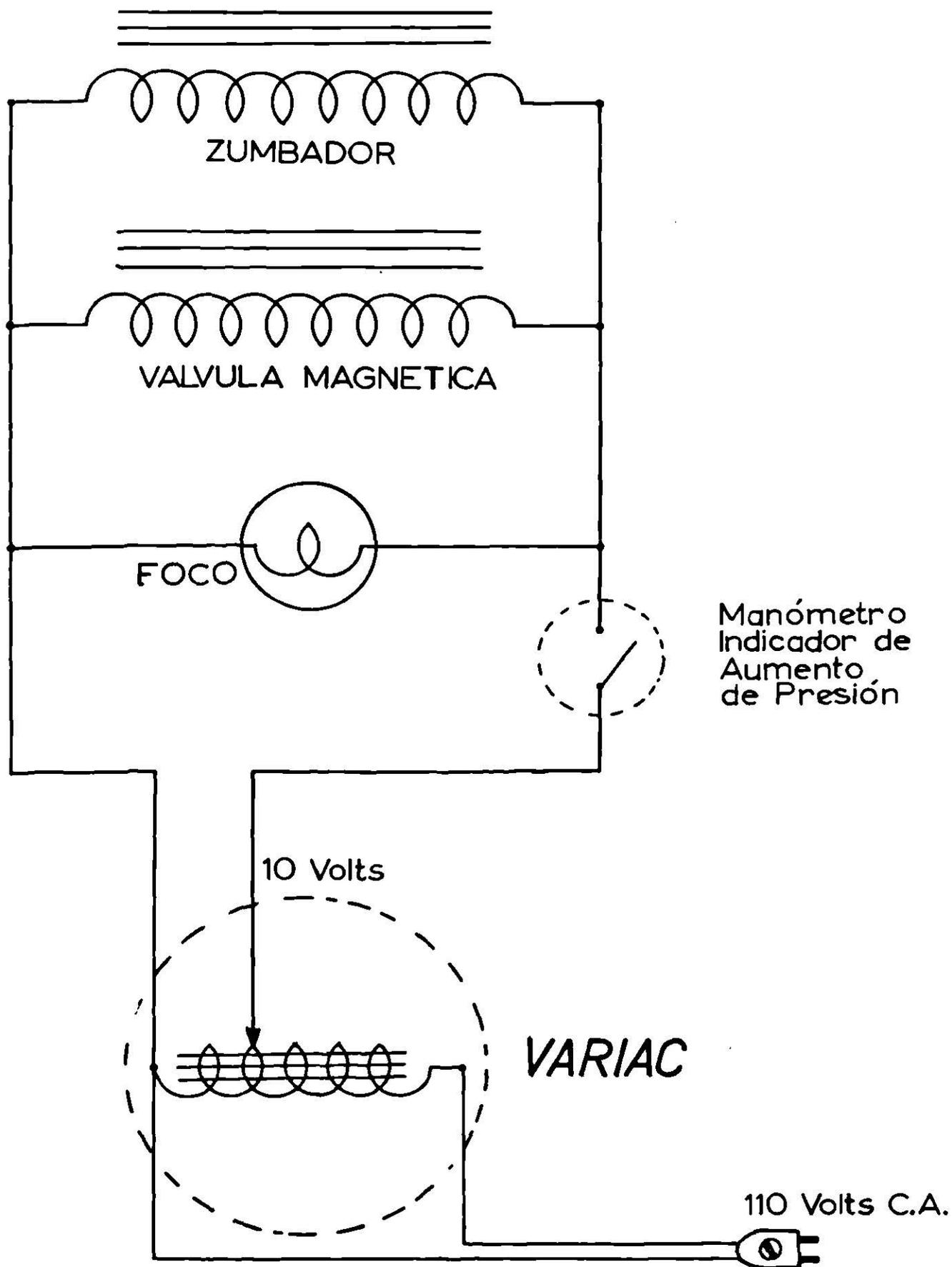


FIG. 6.-CIRCUITO ELECTRICO

do, se abre la llave F para condensar todo el vapor del sistema. Se deja licuar la mezcla y se extrae por medio de una jeringa que se introduce al bulbo por la unión esmerilada P.

El funcionamiento del aparato se comprobó realizando una corrida de prueba con metil-etil-cetona pura, determinándose su presión de vapor. El valor obtenido fué de 113.5 mm. de Hg. a 30°C.

El valor teórico se obtuvo mediante la ecuación de Antoine (5) para la metil-etil-cetona:

$$\log P(\text{ mm de Hg }) = 6.97421 - \frac{1209.6}{216 - t(^{\circ}\text{C})}$$

A 30°C el valor teórico encontrado fué de 114.016 mm de Hg.

4).- SUBSTANCIAS EM PLEADAS.

Se comprobó la pureza de los reactivos empleados por medio del índice de refracción n_D o de la densidad. La procedencia de los reactivos y sus características se especifican en la tabla siguiente:

	ρ_4^{30} lit. (19)	exp.	n_D^{30} lit. (19)	exp.
n-octano (Eastman Kodak Co.)	0.69438	0.694276	1.39311	1.39311
metil-etil-cetona (Baker Chemical Co.)	0.79450	0.79502	1.37412	1.37392
	P.M.	$T_C (^{\circ}\text{C})$	P_C (mm. de Hg)	
n-octano	114.22	296.2	18726	
metil-etil-cetona	72.104	260.0	31570	

5).- ANALISIS DE LAS MEZCLAS

La composición de las fases en equilibrio se determinó por medio del índice de refracción de las muestras obtenidas en cada corrida. Se usó un refractómetro Bausch & Lomb, con una lámpara de vapor de sodio. Los prismas se mantuvieron a temperatura constante ($30 \pm 0.05^\circ\text{C}$) recirculando agua de un baño regulado por un termostato.

Previamente se hicieron 20 muestras de composición conocida (pesando los reactivos agregados y los recipientes) y se determinó el índice de refracción a cada una de éstas muestras. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla I y en gráfica n_D^{30} vs. composición (Figura 7).

TABLA I. - INDICE DE REFRACCION DE MEZCLAS Y FRACCION MOL DE METIL-ETIL-CETONA.

X_1	n_D^{30}
0.969754	1.37441
0.963917	1.37446
0.947464	1.37486
0.943236	1.37495
0.922071	1.37525
0.895983	1.37579
0.876517	1.37623
0.805641	1.37759
0.725788	1.37914
0.641645	1.38059
0.538034	1.38270
0.440940	1.38494
0.434566	1.38470
0.235065	1.38852
0.215521	1.38861

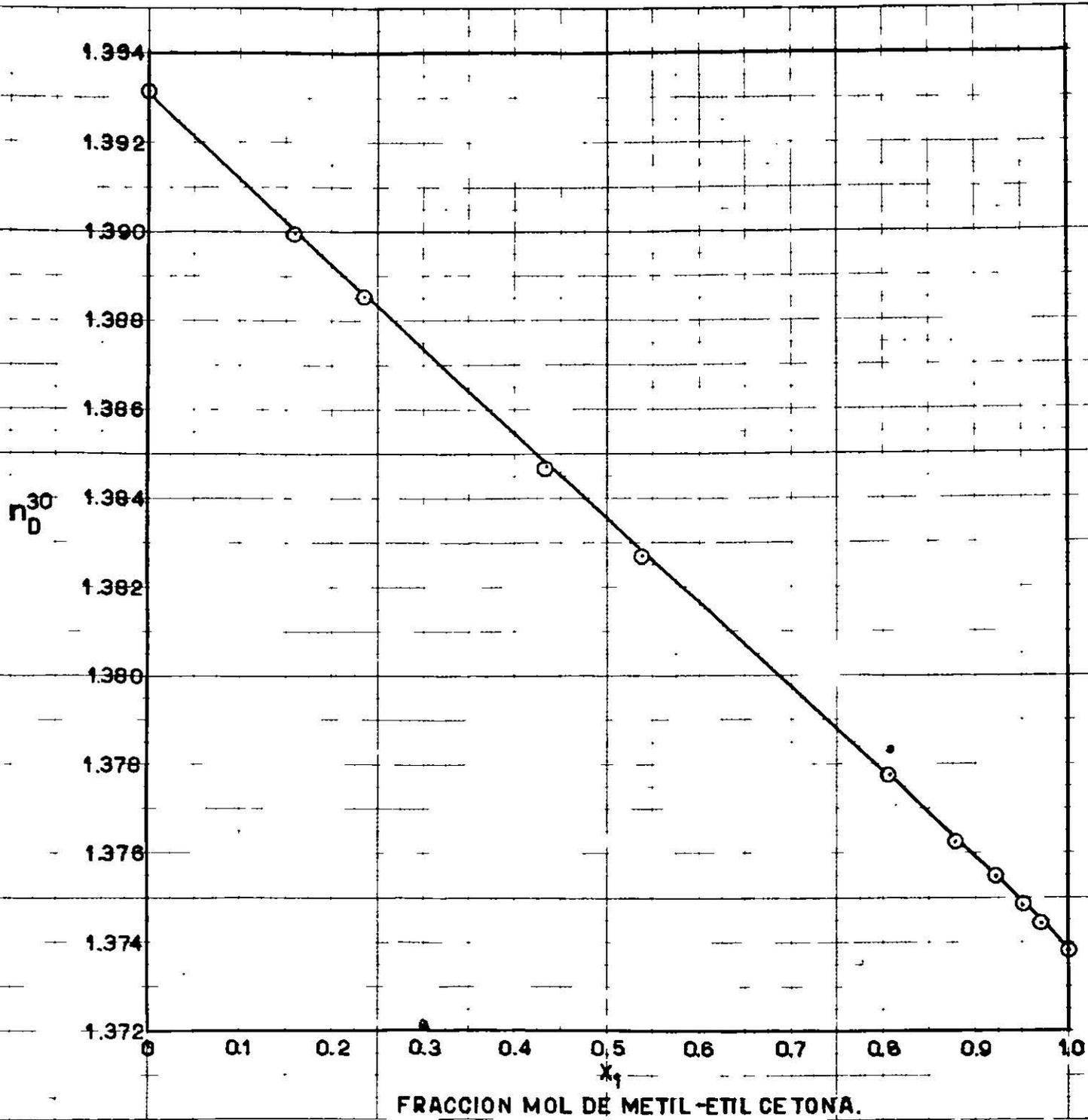


FIG. 7

0.176341	1.39127
0.159545	1.38992
0.109534	1.39066

IV.- RESULTADOS EXPERIMENTALES DIRECTOS

Al terminar cada corrida se obtienen los datos de composición de las fases en equilibrio y de la presión de vapor de equilibrio. Para calcular las presiones de vapor de los componentes puros se usó la ecuación de Antoine (5).

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II. Las gráficas de fracción mol de metil-etil-cetona en el líquido vs. fracción mol de metil-etil-cetona en el vapor y de presión de vapor vs. composición están representadas en las figuras 8 y 9 respectivamente.

TABLA II

DATOS DE EQUILIBRIO DEL SISTEMA METIL-ETIL-CETONA n-OCTANO

A 30°C.

No.	Hq.	Vap.	x_1	y_1	P_t	P_1	P_2
1	1.37880	1.37515	0.7430	0.9193	103.0	94.6958	8.3042
2	1.38669	1.37588	0.5315	0.8900	95.514-85.014		10.5
3	1.38735	1.37584	0.3305	0.8408	81.0	68.10	12.9
4	1.38285	1.37549	0.2950	0.8261	77.5	64.02	13.48
5	1.38847	1.37633	0.2348	0.8008	71.5	57.25	14.25
6	1.39164	1.37798	0.3815	0.8574	85.6	73.20	12.2
7	1.38546	1.37564	0.3965	0.8628	87.5	75.50	12.0
8	1.38983	1.37647	0.0740	0.6524	48.9	31.90	17.0
9	1.38574	1.37554	0.1660	0.7430	62.0	46.55	15.45
10	1.38750	1.37582	0.6425	0.9097	99.75	90.75	9.0

11	1.38011	1.37535	0.6740	0.9150	100.5	91.957	8.5425
12	1.37909	1.37530	0.7275	0.9242	102.5	94.7305	7.7695
13	1.38452	1.37753	0.4401	0.8265	90.5	74.798	15.7017
14	1.37646	1.37449	0.8650	0.9540	108.0	103.032	4.968

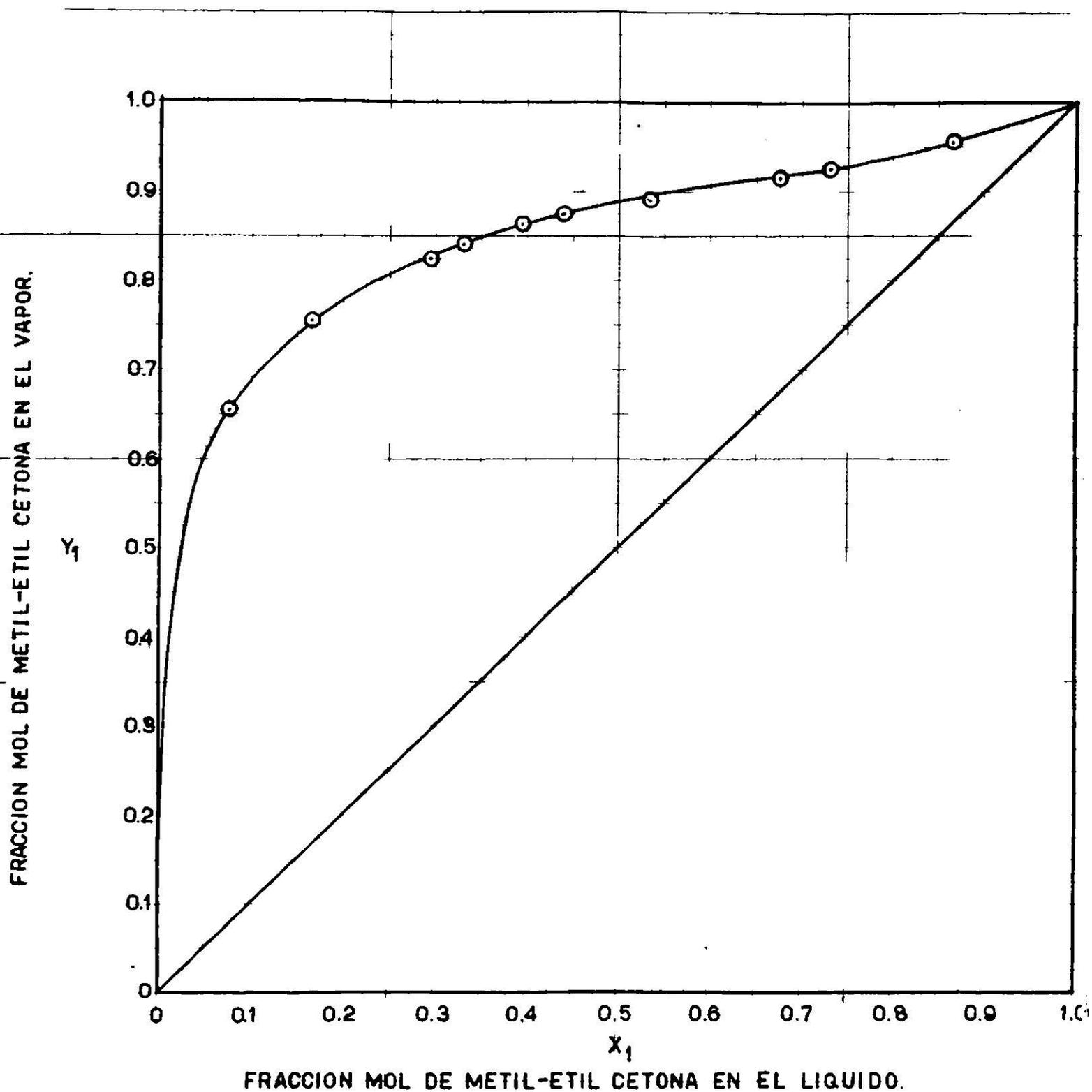


FIG. 8

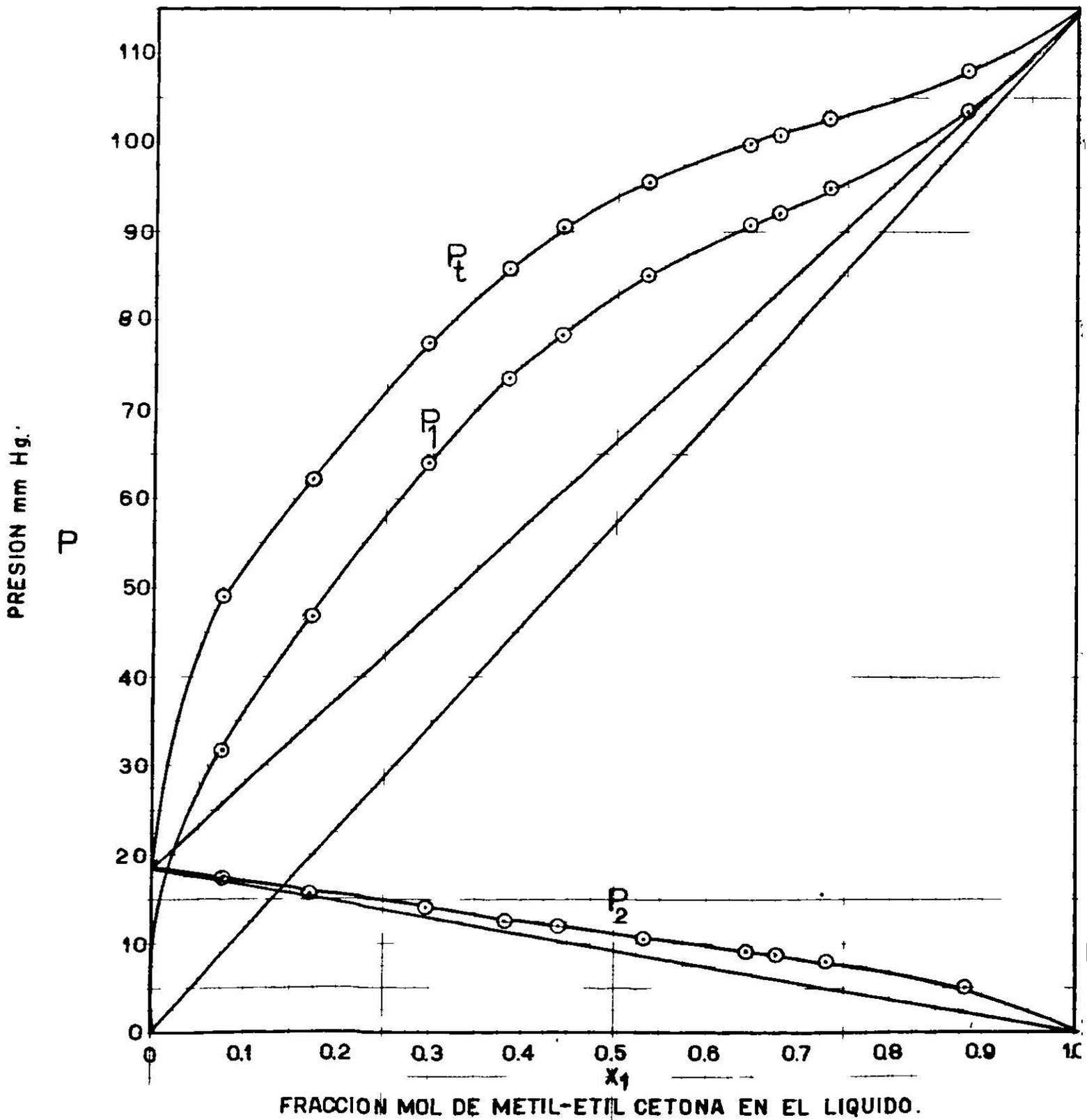


FIG. 9

VII.- EVALUACION DE LOS RESULTADOS

1).- Cálculo de los coeficientes de actividad.

En la determinación de los coeficientes de actividad se usó la ecuación (19) que incluye la corrección del segundo coeficiente virial. Los resultados obtenidos se reportan en la tabla III en la cual se incluyen los valores de $\log \gamma_{\text{corr}}$. La gráfica de $\log \gamma_{\text{corr}}$ vs. composición se muestra en la figura 10.

TABLA III.

COEFICIENTES DE ACTIVIDAD PARA MEZCLAS DE METIL-ETIL-CETONA
n-OCTANO, A 30°C.

No.	γ_1	γ_2	$\log \gamma_1$	$\log \gamma_2$	$\log \gamma_{1 \text{ corr}}$	$\log \gamma_{2 \text{ corr}}$
1	1.1174	1.7513	0.0482	0.24336	0.04855	0.237829
2	1.4021	1.2147	0.14678	0.8447	0.14737	0.07942
3	1.80651	1.0443	0.25684	0.01882	0.25789	0.014728
4	1.9026	1.0363	0.27937	0.01548	0.280539	0.0116
5	2.1376	1.0093	0.32996	0.004148	0.33128	0.000679
6	1.6868	1.0691	0.22706	0.02902	0.22797	0.024621
7	1.6694	1.0777	0.22256	0.0325	0.223412	0.027977
8	3.7793	0.9847	0.57741	negativo	0.57949	negativo
9	2.4549	1.004	0.39003	0.00173	0.391696	negativo
10	1.2388	1.3644	0.083	0.13493	0.083457	0.129612
11	1.1796	1.3869	0.0718	0.16651	0.07223	0.161472
12	1.1422	1.5453	0.05774	0.18904	0.058113	0.183847
13	1.4908	1.1103	0.1850	0.045	0.18575	0.04058
14	1.0448	2.8642	0.018868	0.702	0.019058	0.49150

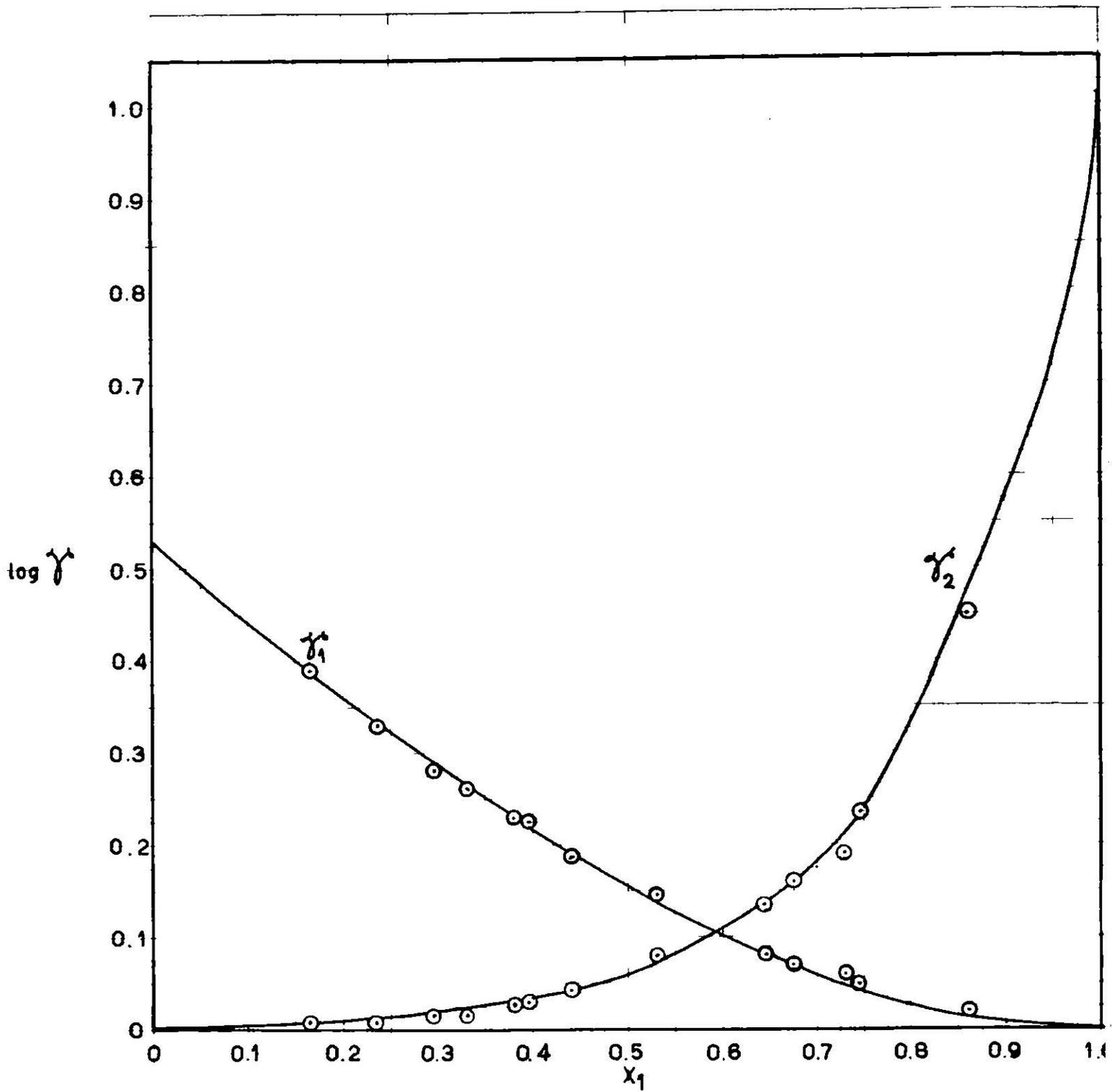


FIG. 10

2) - Cálculo de la energía libre en exceso.

La ecuación (34) permite el cálculo de la energía libre en exceso para el sistema estudiado. Los resultados se muestran en la tabla IV y en la gráfica de energía libre en exceso vs. fracción mol de metil-etil-cetona , representada en la figura 11.

TABLA IV.

ENERGIA LIBRE EN EXCESO PARA EL SISTEMA METIL-ETIL-CETONA
n-OCTANO A 30°C.

x_1	$\ln \gamma_1$	$\ln \gamma_2$	ΔF_{ex} (cal/g-mol)
0.1	1.013374	0.003453	62.8974
0.2	0.828936	0.011743	105.4934
0.3	0.656241	0.041447	136.0272
0.4	0.495059	0.075986	146.7042
0.5	0.356903	0.142761	150.4480
0.6	0.232562	0.241773	146.2666
0.7	0.133550	0.432888	134.5013
0.8	0.057565	0.771371	120.6357
0.9	0.011513	0.358534	88.0496

3).- Ejemplo de los cálculos.

La corrida número 7 se usó para ejemplificar los cálculos.

Indices de refracción de las fases en equilibrio:

$$n_D^{30}(\text{liq}) = 1.38546$$

$$n_D^{30}(\text{vap}) = 1.37650$$

Presión total = 87.5 mm de Hg.

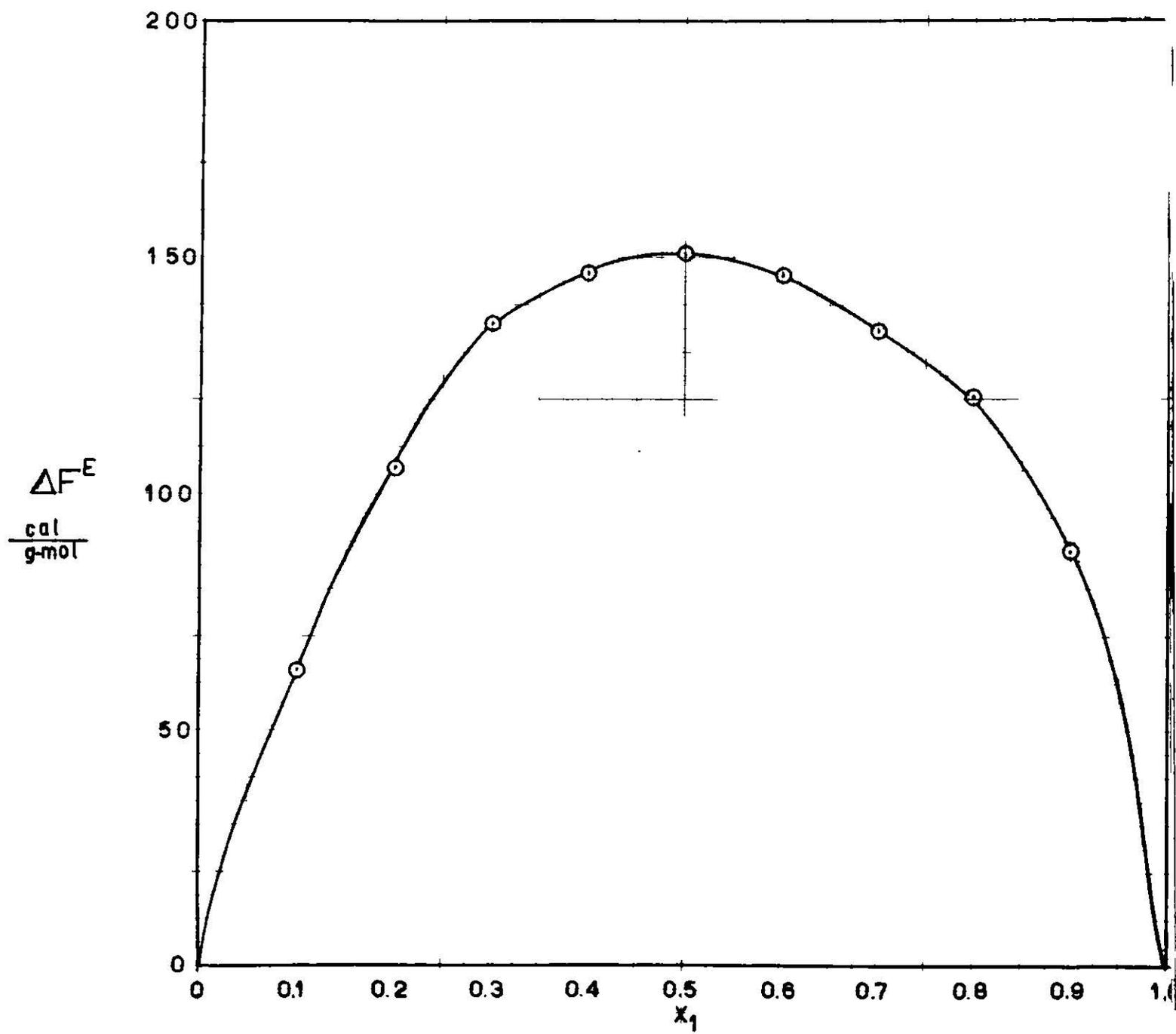


FIG. 11

De la gráfica número 7 se obtienen las composiciones que corresponden a los índices de refracción:

$$x_1 = 0.3965 \quad x_2 = 0.6035$$

$$y_1 = 0.8628 \quad y_2 = 0.1372$$

Las presiones de vapor de los componentes puros se obtienen de las ecuaciones dadas en la literatura (5) =

$$\text{metil-etil-cetona } \log P_1^0 = 6.97421 - \frac{1209.0}{216-30.0}; P_1^0 = 114.061 \text{ mm de Hg.}$$

$$\text{n-Octano } \log P_2^0 = 6.92374 - \frac{1355.126}{209.517-30.0}; P_2^0 = 18.450 \text{ mm de Hg.}$$

Los coeficientes de actividad sin corregir se calcularon con la ecuación:

$$\gamma_i = \frac{P_i y_i}{P_i^0 x_i}$$

$$\gamma_1 = \frac{(87.5)(0.8628)}{(114.061)(0.3965)} = 1.6694$$

$$\gamma_2 = \frac{(87.5)(0.1372)}{(18.450)(0.6035)} = 1.0777$$

Los segundos coeficientes viriales se calcularon con la ecuación 20 :

$$B_1 = \frac{9}{128} \frac{(62.361)(533)}{(31570)} \left[1 - \frac{6(533)^2}{(303)^2} \right] = -1.300375$$

$$B_2 = \frac{9}{128} \frac{(62.361)(569.2)}{(18726)} \left[1 - \frac{6(569.2)^2}{(303)^2} \right] = -2.685937$$

Las densidades a 30°C se calcularon con la ecuación dada en la literatura (5):

Para metil-etil-cetona:

$$\rho_1^{30/4} = 0.82551 - (1.022)(10^{-3})(30) - (0.274)(10^{-6})(30)^2 = 0.7946034$$

para n-octano

$$\rho_2^{30/4} = 0.71848 - (0.8239)(10^{-3})(30) - (0.4459)(10^{-6})(30)^2 = 0.6933617$$

Los volúmenes molares se calcularon con las densidades metil-etil-cetona:

$$V_1 = \frac{72.104}{0.7946034} = 90.7421$$

n-octano.
$$V_2 = \frac{114.22}{0.6933617} = 164.7330$$

Con la ecuación (19) se calcularon los valores de los coeficientes de actividad corregidos, usando un valor de $C = 0.03187$ cal/lts.mm de Hg.

Los valores encontrados fueron:

$$\log \gamma_{1 \text{ corr}} = 0.223412$$

$$\log \gamma_{2 \text{ corr}} = 0.027977$$

VIII.- DISCUSION DE LOS RESULTADOS Y CONCLUSIONES.

El aparato funcionó satisfactoriamente como ya se indicó en la sección V-3.

El sistema estudiado fue termodinámicamente consistente de acuerdo a los resultados representados en la gráfica de $\log \gamma$ vs. composición (Figura 10). No se encontró azeótropo.

Se propone determinar el equilibrio del mismo sistema a otras temperaturas para poder calcular la variación de los coeficientes de actividad con la temperatura, así como las variaciones de las demás funciones termodinámicas del sistema.

Se recomienda afinar el funcionamiento del sistema formado por el manómetro indicador de aumento de presiones y la válvula magnética para reducir su "inercia" de tal manera que solo permita la entrada de la cantidad de aire justamente necesaria para igualar las presiones en ambas ramas del mencionado manómetro.

IX .- BIBLIOGRAFIA .

- 1.- Argandoña, J., tesis, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Monterrey, N. L., 1959.
- 2.- Benedict y Salomon, Trans. Am. Inst. Chem. Engrs 41, 371, (1945)
- 3.- Cantú, S., tesis, Instituto Tecnológico y de Estudios Superiores de Monterrey, Monterrey, N. L. 1959.
- 4.- Dodge, B., Chemical Engineering Thermodynamics. McGraw Hill Book Co., New York, 1944.
- 5.- Dreisbach, R., Physical Properties of Chemical Substances. The Dow Chemical Co. Midland, Mich. 1953.
- 6.- Fowler, R. T. y S. C. Lim, J. Appl. Chem. 6, 74 (1956)
- 7.- Fowler, R. T. y G. S. Norris, J. Appl. Chem 5, 266 (1955)
- 8.- Glasstone, S., Textbook of Physical Chemistry. D. Van Nostrand Co., New York, 1947.
- 9.- Jnanananda, S., High Vacua. D. Van Nostrand Co., New York 1947
- 10.- Kortuem, G, D. Moegling y F. Woerner, Chem. Ing. Technik 21 453 (1950).
- 11.- Laar, J. J. Van, Z. Physik. Chem. 72, 723, (1910), 83, 599, (1913)
- 12.- Lewis G. N. y M. Randall. Thermodynamics and the Free Energy. of Chemical Substances, Mc Graw Hill Book Co. New York 1923.
- 13.- Margules, M. Sitzber Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw, Kl. 104, 1943, (1895).
- 14.- Redlich, O. y A. Kister, Ind. Eng Chem. 40 345 (1948)
- 15.- Redlich, O., A. Kister y C. Turnquist, Chem. Eng. Progress Symposium Series No. 2 vol. 48 (1952) pág. 49.

- 16.- Robinson y Gilliland. Elements of Fractional Distillation.
Mcgraw Hill Book Co., New York, 1950.
- 17.- Scatchard, G. y W. J. Hamer., J. Am. Chem. Soc. 57, 1805 (1935)
- 18.- Scatchard, G y C. Raymond, J. Am. Chem. Soc. 60, 1275 (1938)
- 19.- Timmermans, J. Physico-Chemical Constants of Pure Organic
Compounds. Elsevier Publ. Co., New York 1950.
- 20.- Wirth, J. F. C. Disertación. Universidad de Heidelberg 1957.

