

**MODELAMIENTO DE DATOS DE EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS
BINARIOS CON CLOROFORMO ISOBÁRICOS E ISOTÉRMICOS MEDIANTE LAS
ECUACIONES EMPÍRICAS Y MODELOS DE COMPOSICIÓN LOCAL, PARA LA
DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD**

CARLOS ALBERTO GELVEZ JAIMES



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
PAMPLONA**

2022

MODELAMIENTO DE DATOS DE EQUILIBRIOS LÍQUIDO-VAPOR DE SISTEMAS BINARIOS CON CLOROFORMO ISOBÁRICOS E ISOTÉRMICOS MEDIANTE LAS ECUACIONES EMPÍRICAS Y MODELOS DE COMPOSICIÓN LOCAL, PARA LA DETERMINACIÓN DE LOS COEFICIENTES DE ACTIVIDAD

CARLOS ALBERTO GELVEZ JAIMES

(Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de Químico)

DIRECTORES

Dr. ELISEO AMADO GONZÁLEZ

MSc. ERIK GERMAN YANZA HURTADO



**UNIVERSIDAD DE PAMPLONA
FACULTAD DE CIENCIAS BÁSICAS
PROGRAMA DE QUÍMICA
PAMPLONA**

2022

DEDICATORIA

Le dedico este triunfo a mis padres por todo ese apoyo que me brindaron desde mi niñez hasta estos momentos, ya que siempre confiaron en mí y me dieron todo su incondicional apoyo, a pesar de todas las circunstancias que tuvimos que atravesar, además también le dedico este triunfo a todos mis “maestros” que junto a mis padres hicieron crecer en mi esa semilla de entendimiento y sabiduría que poco a poco va dando sus frutos, con el fin de contribuir y esparcir estos frutos ya transformados a la sociedad.

AGRADECIMIENTOS

Primero que todo agradezco a Dios Padre celestial por todo lo que me ha dado, a todos mis compañeros del programa de química por su apoyo y compañía, también a aquellos maestros que me brindaron toda su parte humana, ya que solo con el hecho de compartir un café o una simple enseñanza o consejo en el transcurso de mis estudios me dieron un fuerte apoyo que en momentos de lucha fue el que dio el grito de empuje a las diversas situaciones presentadas en mi vida universitaria, a mis directores de trabajo de grado el profesor Eliseo Amado González y el profesor Erik German Yanza por su aporte en sus conocimientos que me ayudaron a desarrollar el presente trabajo.

TABLA DE CONTENIDO

| | |
|--|----|
| LISTA DE TABLAS | 7 |
| RESUMEN | 11 |
| ABSTRACT..... | 12 |
| OBJETIVOS | 13 |
| Objetivo general..... | 13 |
| Objetivos específicos | 13 |
| INTRODUCCIÓN | 14 |
| MARCO TEÓRICO..... | 15 |
| ESTADO DEL ARTE..... | 23 |
| PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACION | 26 |
| METODOLOGÍA..... | 27 |
| Recolección de datos..... | 27 |
| Determinación de las presiones de saturación | 27 |
| Modelación | 28 |
| Modelo de Margules | 28 |
| Modelo de van Laar | 28 |
| Modelo de Wilson..... | 29 |
| Modelo NRT (Non random two liquids) | 30 |
| Modelo UNIFAC | 31 |
| RESULTADOS Y ANALISIS | 33 |
| Determinación de las presiones de saturación | 33 |
| Cálculo de las energías libres de Gibbs de exceso..... | 34 |

| | |
|---|----|
| Determinación de los parámetros específicos de cada modelo..... | 36 |
| Cálculo de los coeficientes de actividad | 37 |
| Diagramas P-xy y Txy | 40 |
| Diagramas residuales de presión..... | 44 |
| Desviación de la raíz del cuadrado medio | 47 |
| Modelación de datos teóricos..... | 48 |
| Test de consistencia termodinámica de Herington | 50 |
| CONCLUSIONES | 52 |
| BIBLIOGRAFIA | 53 |

LISTA DE TABLAS

| | |
|--|----|
| Tabla 1. Parámetros de la ecuación de Antoine (Smith et al., 2018, pp. 650-653)..... | 15 |
| Tabla 2. Parámetros del subgrupo UNIFAC..... | 20 |
| Tabla 3. Parámetros de interacción grupo-grupo..... | 20 |
| Tabla 4. Propiedades físicas del cloroformo (Merck, s. f.), hexano (Carl Roth, s. f.-b), acetonitrilo (Merck Millipore, s. f.), tetrahidrofurano (Scharlau compañía, s. f.) y benceno (Carl Roth, s. f.-a) a 25°C y 1 atm. | 22 |
| Tabla 5. Artículos relacionados con sistemas en los cuales está presente el cloroformo en mezcla con distintas sustancias. | 24 |
| Tabla 6. Presiones de saturación de los sistemas isotérmicos para cada compuesto en su estado puro. | 33 |
| Tabla 7. Presiones de saturación del sistema isobárico de 1) cloroformo – 2) benceno..... | 33 |
| Tabla 8. Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isotérmico Cloroformo-Hexano (328, 15 K) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso (Q) en los modelos analizados. | 34 |
| Tabla 9. Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isotérmico Cloroformo-Acetonitrilo (328,15 K) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso dividido entre la constante de los gases y la temperatura..... | 35 |
| Tabla 10 Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isotérmico Cloroformo-THF (303,15 K) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso (Q) en los modelos analizados. | 35 |
| Tabla 11. Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isobárico de Cloroformo-Benceno (101,33 kPa) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso (Q) en los modelos analizados. | 36 |
| Tabla 12. Parámetros específicos para cada modelo y sistema en la determinación del coeficiente de actividad. | 36 |
| Tabla 13. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isotérmicos de cloroformo/hexano..... | 37 |

| | |
|---|----|
| Tabla 14. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isotérmico de cloroformo/ acetonitrilo. | 38 |
| Tabla 15. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isotérmico de cloroformo/THF..... | 38 |
| Tabla 16. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isobárico de cloroformo/benceno. | 39 |
| Tabla 17. Determinación de la raíz del cuadrado medio para los distintos modelos analizados. | 47 |
| Tabla 18. Resultados del Test de consistencia termodinámica mediante el método de Herington para los sistemas isotérmicos analizados. | 50 |
| Tabla 19. Resultados del Test de consistencia termodinámica mediante el método de Herington para los sistemas isobáricos analizados. | 51 |

LISTA DE FIGURAS

| | |
|--|----|
| Figura 1 Estructura tetraédrica del cloroformo, realizado en Chems sketch® (autor)..... | 21 |
| Figura 2 Diagrama P-xy para el sistema isotérmico cloroformo-hexano (328,15 K) aplicando los cinco modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales. | 40 |
| Figura 3 Diagrama P-xy para el sistema isotérmico cloroformo-acetonitrilo (328,15 K) aplicando los cinco modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales..... | 41 |
| Figura 4 Diagrama P-xy para el sistema isotérmico cloroformo-tetrahidrofurano (303,15 K) aplicando cuatro modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales. . | 42 |
| Figura 5 Diagrama T-xy para el sistema isobárico cloroformo-benceno (101,33 kPa) aplicando los cinco modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales. | 43 |
| Figura 6 Diagrama residual de presión para el sistema cloroformo-hexano en los cinco modelos analizados..... | 44 |
| Figura 7 Diagrama residual de presión para el sistema cloroformo-acetonitrilo en los cuatro modelos analizados. | 45 |
| Figura 8 Diagrama residual de presión para el sistema cloroformo-tetrahidrofurano en cuatro modelos analizados. | 45 |
| Figura 9 Diagrama residual de temperatura para el sistema cloroformo-benceno en los cuatro modelos analizados. | 46 |
| Figura 10 Comparación de a) los datos experimentales recopilados de la base de datos DDB y la predicción del modelo de Wilson (mejor predicción) en el sistema isotérmico de cloroformo-hexano. | 48 |
| Figura 11 Comparación de a) los datos experimentales recopilados de la base de datos DDB y la predicción del modelo de Wilson (mejor predicción) en el sistema isotérmico de cloroformo - acetonitrilo. | 49 |
| Figura 12 Comparación de a) los datos experimentales recopilados de la base de datos DDB y la predicción del modelo de Van Laar (mejor predicción) en el sistema isotérmico de cloroformo-THF. | 49 |

LISTA DE ANEXOS

| | |
|--|----|
| Anexo 1 Presentación del trabajo en la reunión de semilleros nodo Norte de Santander. | 57 |
| Anexo 2 Participación en la conferencia Internacional LatinChem 2021 | 57 |

RESUMEN

Se seleccionaron los datos de ELV de las mezclas binarias de cloroformo-hexano (328,15 K), cloroformo-acetonitrilo (328,15 K), cloroformo-tetrahidrofurano THF (303,15 K) y cloroformo-benceno (101,33 kPa) tomadas de la base de datos de Dortmund (Dortmund Data Bank, s. f.), con el propósito de aplicar las ecuaciones empíricas de Margules y Van Laar; y los modelos de composición local Wilson y NRTL para la predicción de los datos de equilibrio.

Este proceso de predicción de los datos de ELV fue desarrollado mediante el uso de las hojas de cálculo de Microsoft Excel®, herramienta mediante la cual se obtuvo los parámetros específicos para cada modelo analizado, estos parámetros a su vez permitieron la determinación de los coeficientes de actividad respectivos para los solventes en cada sistema y modelo desarrollado.

Esta investigación permitió concluir que en los sistemas isotérmicos de cloroformo-hexano y cloroformo-acetonitrilo, el modelo que presenta mejor ajuste en los datos es Wilson con una desviación de 0,182 kPa y 0,39 kPa respectivamente, en el sistema de cloroformo-THF el modelo de Van Laar, presenta el mejor ajuste con una desviación de 0,357 kPa y por último en el sistema isobárico de cloroformo-benceno el que mejor ajuste presentó fue el modelo de Margules con una desviación de 0,1016 kPa.

En el sistema de cloroformo-THF, los modelos analizados no se ajustaron de una manera óptima a los datos experimentales, por lo que se optó por realizar el test de consistencia de Herington, obteniéndose que este no poseía una consistencia termodinámica.

Palabras claves: ELV, cloroformo, coeficiente de actividad, azeótropo, energía libre de Gibbs de exceso.

ABSTRACT

ELV data from binary mixtures of chloroform-hexane (328.15 K), chloroform-acetonitrile (328.15 K), chloroform-tetrahydrofuran THF (303.15 K), and chloroform-benzene (101.33 kPa) were selected from the Dortmund database (Dortmund Data Bank, s. f.), with the purpose of applying the empirical equations of Margules and Van Laar; and the Wilson and NRTL local composition models for the prediction of the equilibrium data.

This ELV data prediction process was developed through the use of Microsoft Excel® spreadsheets, a tool through which the specific parameters for each analyzed model were obtained, these parameters in turn allowed the determination of the coefficients of respective activity for the solvents in each system and model developed.

This investigation allowed us to conclude that in the isothermal systems of chloroform-hexane and chloroform-acetonitrile, the model that presents the best fit in the data is Wilson with a deviation of 0.182 kPa and 0.39 kPa respectively, in the chloroform-THF system the Van Laar model presents the best fit with a deviation of 0.357 kPa and finally, in the isobaric system of chloroform-benzene, the one with the best fit was the Margules model with a deviation of 0.1016 kPa.

In the chloroform-THF system, the analyzed models did not adjust optimally to the experimental data, so the Herington consistency test was performed, obtaining that it did not have a thermodynamic consistency.

Keywords: VLE, chloroform, activity coefficient, azeotrope, excess Gibbs free energy.

OBJETIVOS

Objetivo general

Modelar los datos de equilibrio líquido-vapor de sistemas binarios con cloroformo isobáricos e isotérmicos mediante las ecuaciones empíricas y modelos de composición local, para la determinación de los coeficientes de actividad.

Objetivos específicos

Realizar la minería de datos de ELV de los sistemas cloroformo/hexano, cloroformo/acetonitrilo, cloroformo/THF y cloroformo/benceno en las bases de datos Dortmund Data Bank (DDB) y el ChERIC Data Bank.

Modelar los datos de los sistemas cloroformo/hexano, cloroformo/acetonitrilo, cloroformo/THF y cloroformo/benceno para la determinación del coeficiente de actividad en el equilibrio líquido-vapor (ELV).

INTRODUCCIÓN

El estudio de las propiedades termodinámicas de los fluidos ha estado en crecimiento en los últimos cincuenta años incrementándose el número de artículos de datos experimentales de los solventes y sus mezclas binarias y ternarias (Blanco, 2004). Por tal motivo, se ha trabajado en correlaciones y modelos para caracterizar los distintos tipos de equilibrios de fase, que permitan identificar fenómenos azeotrópicos en las mezclas binarias y ternarias de solventes, con el objeto de optimizar los procesos de separación, purificación de solventes y diseño de columnas de destilación en la industria petroquímica (Moran & Shapiro, 2012), desde la perspectiva del desarrollo de procesos económicos y amigables con el medio ambiente (Cárdenas et al., 2018).

La determinación cuantitativa de propiedades termodinámicas de los solventes en las mezclas binarias y ternarias, permiten obtener resultados de los coeficientes de actividad evaluados mediante pruebas de incertidumbre para el análisis de los distintos tipos de equilibrio, en este caso el equilibrio líquido-vapor ELV (Narvaez & Zavala, 2007).

En este trabajo los datos en fracción molar del equilibrio líquido-vapor de los sistemas isotérmicos de cloroformo/hexano, cloroformo/acetonitrilo y cloroformo/THF y el sistema isobárico de cloroformo/benceno, para su ajuste mediante los modelos de Margules, Van Laar, Wilson y NRTL que permiten calcular los coeficientes de actividad de los solventes en cada sistema y la incertidumbre del ajuste en el modelo utilizado (Smith et al., 2018, pp. 465-470).

Este trabajo se anexa a las investigaciones del grupo de investigación de energía transformación química y medio ambiente de la universidad de Pamplona-Colombia tituladas como: índices de refracción, densidades y propiedades de exceso de mezclas binarias de etanol con agua, heptano, octano y agua a 293, 15 K, 298,15 K, 303,15 K Y 308,15 K (Martinez & Amado-González, 2010); modelación del índice de refracción de mezclas binarias y ternarias de agua con alcoholes (metanol, etanol y 1-propanol) a 293,15 K (Martinez & Amado-González, 2015) y un similar trabajo al reportado en este documento sobre el estudio del modelado termodinámico de mezclas binarias isobáricas e isotérmicas en equilibrio líquido-vapor ELV de tetrahidrofurano con benceno(303, 15 K), ciclohexano (338, 15 K) y metanol (103 kPa) (Reyes Fernández et al., 2021).

MARCO TEÓRICO

El ELV termodinámico brinda información sobre la concentración de una sustancia en la fase líquida y gas, donde la concentración de un gas que está en contacto con el líquido se puede expresar en función de la presión de vapor (Perry & Green, 1997, pp. 365-367), esta concentración en el ELV puede ser hallada experimentalmente usando las leyes de Raoult (Ecuación 1)(Rock, 1983), Dalton (Ecuación 2)(Dalton & Thackray, 1972), Henry (Ecuación 3) (Morcillo, 1989) y la ecuación de Antoine (Ecuación 4) (Coulson & Richardson, 1999).

$$y_i * P = x_i * \gamma_i * P^{sat} \quad (1)$$

Ecuación 1 Ley de Raoult modificada.

$$p_T = p_1 + p_2 \dots \quad (2)$$

Ecuación 2 Ley de Dalton.

$$p = K * c \quad (3)$$

Ecuación 3 Ley de Henry.

$$\ln P^{sat} = A - \frac{B}{C + t} \quad (4)$$

Ecuación 4 Ecuación de Antoine.

** P^{sat} es la presión de saturación (kPa); t es la temperatura ($^{\circ}$ C); A, B y C parámetros empíricos específicos para cada sustancia.*

La ecuación de Antoine (Ecuación 4) es útil para la determinación de las presiones y temperaturas de saturación de los componentes en un sistema, para ello se han establecido constantes de Antoine específicas para cada uno de los compuestos las cuales son tabuladas en la tabla 1, que corresponden a los compuestos de interés en este trabajo.

Tabla 1. Parámetros de la ecuación de Antoine (Smith et al., 2018, pp. 650-653)

| Componente | A | B | C |
|------------------|---------|---------|---------|
| Cloroformo | 13.7324 | 2548,74 | 218,552 |
| Hexano | 13,8193 | 2696,04 | 224,317 |
| Acetonitrilo | 14,8950 | 3413,10 | 250,523 |
| Tetrahidrofurano | 7,1054 | 1256,68 | 232,621 |
| Benceno | 13.7819 | 2726.81 | 217,572 |

*Estos parámetros son dados para el cálculo de las presiones de saturación en kPa y las temperaturas en °C.

Para realizar un tratamiento de los datos de ELV de forma más rigurosa, se analizó posibles errores sistemáticos o aleatorios en los datos experimentales reportados, mediante la aplicación test de consistencia termodinámica de Herington (Blanco, 2004; Cárdenas et al., 2018), quien fue el primero en desarrollar un test utilizando el modelo de Redlich-Kister, el cual tiene su base teórica en la ecuación de Gibbs-Duhem y está dado por:

Ecuación 5 Aplicación de la ecuación de Gibbs-Duhem a las magnitudes derivadas en los datos de ELV de sistemas binarios.

$$\int_0^1 \ln \frac{\gamma_1}{\gamma_2} dx = \int_{T_2^0}^{T_1^0} \frac{\Delta h}{RT^2} dT - \int_{p_2^0}^{p_1^0} \frac{\Delta v}{RT} dp \quad (5)$$

En la Ecuación 5, la primera integral hace referencia a la suma algebraica de las áreas en el gráfico de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ frente a la concentración del componente 1, la segunda integral evalúa el efecto de la temperatura y la composición del sistema y la tercera integral tiene en cuenta el comportamiento del volumen en función de la presión.

En un sistema isotérmico la segunda integral dependiente de la temperatura tiene un valor de cero, por lo que los datos serán consistentes si la primera y última integral son iguales, pero debido a que no es muy común encontrar los valores de variación de volumen, se asume una relación de consistencia estableciendo los valores de $A+$ y $A-$ que son las áreas bajo la curva de la gráfica de $\ln(\gamma_1/\gamma_2)$ frente a la fracción molar en fase líquida del componente 1, Si esta relación se cumple se dice que el sistema isotérmico tiene consistencia termodinámica.

$$D = |A +| - |A -| \leq 0,02 \quad (6)$$

Ecuación 6 Test de consistencia de Herington para sistemas isotérmicos.

En el caso de un sistema isobarico Herington propuso además de la Ecuación 6, los parámetros θ (ecuación 7) y J (ecuación 8).

$$\theta = T_{max} - T_{min} \quad (7)$$

Ecuación 7 Parámetro θ para el test de consistencia termodinámica en sistemas isobáricos.

$$J = 150 * \theta/T_{min} \quad (8)$$

Ecuación 8 Parámetro J para el test de consistencia termodinámica en sistemas isobáricos.

En este caso para comprobar que existe consistencia termodinámica se debe cumplir la relación:

$$|D - J| < 10 \quad (9)$$

Ecuación 9 Test de Herington para sistemas isobáricos.

Por otra parte, los potenciales termodinámicos son una forma cuantitativa de analizar la condición de equilibrio donde se destacan las funciones de Gibbs, energía interna, entalpía y la función de Helmholtz, dichas funciones tiene un valor de cero en el equilibrio; la función de Gibbs es la más usada en el tratamiento de los datos de equilibrio de fases de acuerdo a la relación $dG = (-SdT + Vdp) \leq 0$ para un sistema cerrado donde la operación avanza hacia la dirección de la disminución de la función de Gibbs (Alberty, 2001).

Las presiones y temperaturas del sistema son calculadas a partir de los coeficientes de actividad obtenidos por cada modelo, mediante el uso de la ecuación 10 para los sistemas isotérmicos e isobáricos, en este último sistema el cálculo de la temperatura se realizó mediante el uso de la herramienta solver de Microsoft Excel incorporando la ecuación 4.

$$P = \gamma_1 * x_1 * p_1^{sat} + \gamma_2 * x_2 * p_2^{sat} \quad (10)$$

Ecuación 10 cálculo de la presión total de los sistemas binarios isotérmicos.

En el equilibrio de fases de sistemas no ideales se pueden encontrar puntos en donde se dificulta la separación de los componentes tales puntos son denominados como azeótropos, por lo que conocer el comportamiento de las sustancias con comportamiento no ideal, evita que estas limitaciones no intervengan en el proceso de separación (Cardona et al., 2006).

Cuando no se presenta la idealidad es necesario recurrir a factores de corrección en mezclas estos valores vienen dados por el coeficiente de fugacidad y el coeficiente de actividad, el coeficiente de actividad es el factor de corrección de la concentración determinando cantidad exacta de materia que en realidad esta interactuando en este sistema a la que se le denomina como actividad (Alejandro, 2012), además este coeficiente nos permite entender el grado en que los

componentes intervienen en la mezcla, logrando conocer una parte de las interacciones microscópicas entre cada una de las especies químicas presentes en el sistema (Atkins & De Paula, 1999).

El coeficiente de actividad es por lo tanto, la desviación de una sustancia con relación al comportamiento ideal, el comportamiento no ideal es dado por la estructura química, los tipos de enlace, el tamaño, la geometría y la posibilidad de ionizarse de los componentes del sistema (O'Connell & Haile, 2011), el coeficiente de actividad puede ser predicho mediante el uso las ecuaciones de Readlich y Kister; los modelos empíricos de Margules y van Laar y los modelos de composición local Wilson y NRTL (1850), donde estos últimos se basan en la naturaleza química y las interacciones de las sustancias que participan (Reid, 1987).

Un modelo acertado es aquel que posee un fundamento fisicoquímico apropiado, tiene una buena correlación con los datos, predice la energía de Gibbs de exceso para sistemas multicomponentes con expresiones poco complejas, y estima los parámetros de ELV partiendo de datos obtenidos a diferente condición.

Los modelos empíricos de Margules y Van Laar son ajustes matemáticos polinomiales de los datos experimentales que tienen el fin de predecir el coeficiente de actividad con base en la energía de Gibbs de exceso y la ecuación de Gibbs-Duhem; la principal desventaja de estos modelos es que no poseen una base teórica que los respalde por lo que no describe ningún tipo de interacción, el modelo de Margules por su parte es recomendable para aromáticos, alcoholes cetonas y éteres (Nguyen, 2009).

Por otra parte, los modelos de composición local Wilson y NRTL describen de forma adecuada los sistemas multicomponentes, ya que, estos tienen en cuenta el entorno de la molécula presente en una mezcla dando lugar al concepto de fracción molar local que se relaciona con la fracción molar global mediante la expresión de Boltzmann, además de considerar las interacciones que ocurren dentro de una mezcla y la temperatura del sistema (O'Connell & Haile, 2011).

El modelo de Wilson parte del concepto de composición para realizar un modelo preciso para la predicción de ELV de sistemas principalmente de la forma alcohol-hidrocarburo, este se basa en el modelo de Flory-Huggins este tiene en cuenta la dependencia de los coeficientes de actividad con la temperatura, y es capaz de predecir datos de sistemas multicomponentes partiendo de los correspondientes datos binarios de los componentes del sistema, este es utilizado para describir el comportamiento de mezclas principalmente homogéneas (Herrera & Beltrán, 2012), y para compuestos aromáticos, alcoholes, cetonas, éteres e hidrocarburos C₄-C₁₈ (Nguyen, 2009).

El modelo de NRTL permite analizar los equilibrios de fase de ciertos sistemas, teniendo en cuenta la composición interna la cual no es aleatoria considerando que estas están estructuradas, una de las ventajas de este modelo es que es aplicable a soluciones parcialmente miscibles, a lo largo del tiempo se han desarrollado diferentes variantes de este modelo como lo son el NRTL electrolítico, el NRTL polimérico, el NRTL basado en segmentos y el recientemente desarrollado por Yousefi et al, quienes plantean el modelo NRTL de coeficiente de actividad funcional o NRTL-FAC el cual brinda una información más cercana a los datos experimentales arrojando incluso menos grado de incertidumbre que el modelo UNIFAC para los datos de ELV (Yousefi et al., 2021), este modelo es útil para compuestos orgánicos acuosos, para equilibrios líquido-líquido y para mezclas parcialmente miscibles (Nguyen, 2009).

El modelo de contribución de grupos UNIFAC está basado en las interacciones que existen entre los distintos grupos funcionales que conforman la molécula, permitiendo simplificar este método de cientos de compuestos químicos a un reducido número de grupos funcionales que conforman dicha molécula, obteniendo una técnica para la correlación de las propiedades de una gran cantidad de compuestos mediante el análisis de la contribución de los grupos funcionales que conforman dichas moléculas (Poling et al., 2001).

Este modelo de UNIFAC asigna valores a algunas de las propiedades de los grupos funcionales como lo es el volumen relativo R_k y el área superficial relativa Q_k , las cuales están relacionadas con los valores del grupo CH₂ del polietileno, estos valores son tabulados en la **Tabla 2**, junto con el valor de V_k que es el número de veces que se repite el grupo k en la molécula i .

Tabla 2. Parámetros del subgrupo UNIFAC.

| Molécula | Subgrupo | Numero principal | Numero secundario | V_k | R_k | Q_k |
|------------------|------------------------|------------------|-------------------|-------|--------|--------|
| Cloroformo | CHCl_3 | 23 | 50 | 1 | 2,8700 | 3,4200 |
| Hexano | CH_3 | 1 | 1 | 2 | 0,9011 | 0,8480 |
| | CH_2 | 1 | 2 | 4 | 0,6744 | 0,5400 |
| Acetonitrilo | CH_3CN | 19 | 40 | 1 | 1,8701 | 1,7240 |
| Tetrahidrofurano | THF | 13 | 27 | 1 | 0,9183 | 1,1000 |
| Benceno | ACH | 3 | 9 | 1 | 0,5313 | 0,4000 |

* Datos tomados de properties of gases and liquids (Poling et al., 2001, pp. 340-355)

Estos subgrupos interactúan entre sí, en los distintos tipos de mezclas por lo que los coeficientes de actividad además de tener en cuenta las propiedades R_k y Q_k de los subgrupos, también consideran las interacciones de los subgrupos (**Tabla 3**), donde los subgrupos similares se relacionan mediante un grupo principal (m,n), ya que se considera que todos los subgrupos miembros de un grupo principal son idénticos en relación con las interacciones de grupo o en otras palabras tienen la misma energía de interacción (Smith et al., 2018, p. 811).

Tabla 3. Parámetros de interacción grupo-grupo

| Sistema binario | Parámetro de interacción (a_{mn}) | Valor en Kelvin |
|-------------------------|---------------------------------------|-----------------|
| Cloroformo-Hexano | $a_{23,1}$ | 36,70 |
| | $a_{1,23}$ | 24,90 |
| Cloroformo-Acetonitrilo | $a_{23,19}$ | 74,04 |
| | $a_{19,23}$ | -15,62 |
| Cloroformo-THF | $a_{23,13}$ | -20,93 |
| | $a_{13,23}$ | -154,31 |
| Cloroformo-Benceno | $a_{23,3}$ | 288,52 |
| | $a_{3,23}$ | -231,91 |

En esta investigación se toma como componente en común el cloroformo en los equilibrios líquido-vapor analizados, ya que el cloroformo participa y/o está presente en muchos procesos dados en las empresas químicas, plantas de fabricación de papel, aguas residuales de las plantas de tratamiento de aguas negras o en el agua potable tratada con cloro (ATSDR, 1997), actualmente el cloroformo es requerido para la fabricación del monoclorodifluorometano (CFC22) en países en vía de desarrollo, debido a su fácil disponibilidad y fabricación, además es usado en la producción de plaguicidas, películas, fluorocarburos y teflón, como también en la extracción y purificación de la penicilina, otros antibióticos, alcaloides, vitaminas y sabores (*Cloroformo, Usos y aplicaciones*, s. f.), el cloroformo es un compuesto que tiene su origen en 1831 donde fue sintetizado por dos grupos independientes de una forma diferente, ya que, Liebig sintetizó el cloroformo mediante la hidrólisis alcalina del cloral que es un compuesto sintético con propiedades sedantes, hipnóticas y anticonvulsivas (Rossberg et al., 2006), de manera paralela, Sobeiran pudo sintetizarlo mediante la reacción de hipoclorito de sodio con etanol y acetona, donde el método de Liebig fue usado industrialmente hasta la década de 1960, ya que actualmente se prepara mediante la cloración del metano y el mono cloro metano (Mellor, 1947).

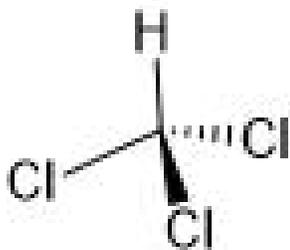


Figura 1 Estructura tetraédrica del cloroformo, realizado en Chemsketch® (autor).

La utilización del cloroformo como anestésico y en especialidades farmacéuticas está prohibida en algunos países. Es resistente a la biodegradación por agentes microbianos aeróbicos pero es posible la biodegradación en condiciones anaeróbicas, puede ingresar al ser vivo mediante los alimentos, el agua y el aire, se dice que los seres humanos absorben del 60 al 80% de la cantidad presente en cierto medio, la velocidad de absorción del cloroformo varía de acuerdo a su concentración y la capacidad metabólica específica de la especie, afectando el tejido adiposo, la sangre, el hígado, los riñones, los pulmones y el sistema nervioso, la gravedad de esos efectos por unidad de dosis administrada depende de la especie, del vehículo de administración y del método por el cual se haya administrado el cloroformo (OMS, 1995), el cloroformo es uno de los

subproductos de la cloración del agua (además de otros procesos industriales), este es considerado como un potencial carcinógeno para el ser humano, según la Agencia Internacional de Investigación sobre el Cáncer; este trihalometano se encuentra presente en el agua potable debido a la reacción del cloro con la materia orgánica presente en el agua. La OMS ha establecido límites para las concentraciones de trihalometanos de 60 µg/L para el bromodiclorometano, 100 µg/L para el bromoformo y 200 µg/L para el cloroformo, aunque EEUU estableció un límite de 80 µg/L para el cloroformo, dándonos a entender la creciente preocupación por estos trihalometanos en especial el cloroformo (Sánchez, 2008).

Algunas de las propiedades que presenta los compuestos de cloroformo, hexano, acetonitrilo, tetrahidrofurano (THF) y benceno están tabuladas en la siguiente tabla:

Tabla 4. Propiedades físicas del cloroformo (Merck, s. f.), hexano (Carl Roth, s. f.-b), acetonitrilo (Merck Millipore, s. f.), tetrahidrofurano (Scharlau compañía, s. f.) y benceno (Carl Roth, s. f.-a) a 25°C y 1 atm.

| Propiedad | Compuesto | | | | |
|--------------------------------|------------|---------------------------|--------------|-----------|---------------------------|
| | Cloroformo | Hexano | Acetonitrilo | THF | Benceno |
| Estado | Líquido | Líquido | Líquido | Líquido | Líquido |
| Color | Incoloro | Incoloro | Incoloro | Incoloro | Incoloro |
| Olor | Dulce | Característico a Gasolina | Aromático | Etéreo | Característico a Gasolina |
| Temperatura de fusión (°C) | -63 | -95 | -45,7 | -108.4 °C | 5,49 |
| Temperatura de ebullición (°C) | 61 | 68-69 | 81,6 | 65,5 | 80,09 |
| Presión de vapor (hPa) | 211 | 160 | 98,64 | 200 | 100 |
| Constante dieléctrica | 4,81 | 2 | 37,5 | 7,58 | 2,27 |
| Momento dipolar (Debye) | 1,15 | 0 | 3,45 | 1,75 | 0 |

ESTADO DEL ARTE

El cloroformo ha sido analizado en distintos sistemas binarios y ternarios como lo es el sistema cloroformo + α,α,α -trifluorotolueno a presión de 101,4 kPa donde se obtuvieron datos del ELV mediante ebuliometría dinámica describiéndose los diagramas de fase mediante correlación de los modelos termodinámicos NRTL y UNIQUAC (Atik, 2008), otro sistema analizado donde se encuentra presente el cloroformo es la mezcla binaria de cloroformo + N,N-dimetilformamida a 101,3 kPa donde se obtuvieron los datos de ELV utilizando el destilador de equilibrio, estos datos obtenidos fueron correlacionados mediante los modelos de NRTL, UNIQUAC y Wilson y los coeficientes de actividad obtenidos mediante el método simplex que es un método analítico utilizado para la solución de problemas de programación línea (Ye et al., 2009); tener conocimiento de los datos de equilibrio permite el diseño de sistemas de separación como columnas de destilación para la separación de cloroformo presente en agua residual, para tal diseño se analiza el ELV del sistema binario de cloroformo-agua, donde en este caso se realizó mediante un prototipo de alambique dinámico de circulación de condensado, el cual presentó incertidumbres en la medición de ELV debido a la presencia del azeótropo a 55,8 °C y $x_1=y_1=0,856$, por tanto se correlacionó los datos obtenidos mediante el modelo de coeficiente de actividad NRTL obtenido resultados favorables para el diseño (Hu, 2010), este auge de análisis de ELV de sistemas multicomponentes es debido a ese diseño e implementación de métodos de separación siendo este proceso más complicado en sistemas ternarios como el sistema hexano-acetona-cloroformo, pues posee varios puntos azeótropos por lo que se requiere un sistema de extracción complejo como el diseñado por Wang *et al* mediante procesos de destilación extractiva de triple columna con arrastrador simple y arrastrador doble (2021).

Puesto que, en los últimos años han surgido modelos adicionales para la estimación de los datos de ELV, tal es el caso, del modelo de separación modificada de densidad de energía cohesiva MOSCED que aplica las interacciones a nivel molecular, esta según estudios realizados por investigadores de la Universidad Tecnológica de Amirkabir, permitió determinar los parámetros de interacción binaria con una desviación relativa absoluta media de 0,1978 % y 4,3239 % para

el valor de la temperatura comparada con modelos tradicionales como lo son Wilson, NRTL y UNIFAC (Mokarizadeh et al., 2020).

De forma resumida se evidencia en la siguiente tabla, algunos de los sistemas binarios con cloroformo analizados desde 1952 hasta el 2021.

Tabla 5. Artículos relacionados con sistemas en los cuales está presente el cloroformo en mezcla con distintas sustancias.

| Sistema | Título | Autor y año |
|---------------------------------|---|--------------------------------|
| Cloroformo/benceno | Aparato de dos campos para determinar el estado de equilibrio líquido-vapor a presión normal y reducida. | (Bukala & Majewski, 1952) |
| Cloroformo/acetonitrilo | Excess Thermodynamic Functions and Complex Formation in Binary Liquid Mixtures Containing Acetonitrile. | (Nagata & Kawamura, 1979) |
| Cloroformo / hexano | Liquid-Vapor Equilibrium in Chloroform-Hexane and Acetone-Chloroform. | (Kudryavtseva & Susarev, 1963) |
| Cloroformo/ tetrahidrofurano | Excess properties and vapor-liquid equilibrium data for chloroform+tetrahydrofuran binary system at 30 °C | (Solimo & Gomez, 1993) |
| Cloroformo / agua | Determination of vapour-liquid and vapour-liquid-liquid equilibrium of the chloroform-water and trichloroethylene-water binary mixtures ³⁰ | (Hu, 2010) |

| | | |
|---|--|--------------------------|
| Cloroformo / DMSO / etanol | Vapor-liquid phase equilibrium of carbon dioxide with mixed solvents of DMSO + ethanol and chloroform + methanol including near critical regions ³¹ | (Chiu et al., 2013) |
| Cloroformo / isopropanol / 1,3-dimetilimidazolio | Isobaric vapor-liquid equilibrium for chloroform + isopropanol + 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate at 101.3 kPa ³² | (Yue et al., 2018) |
| Cloroformo/acetona cloroformo/acetato de metilo cloroformo/dietilamina. | Cálculos de equilibrio vapor-líquido (sistemas azeotrópicos) y líquido-líquido utilizando modelos de coeficiente de actividad UNIFAC y NRTL-SAC | (Seyf & Shojaeian, 2019) |
| Cloroformo / dióxido de carbono / ε-caprolactona | Comportamiento de fase y modelado termodinámico del sistema ternario (Cloroformo / dióxido de carbono / ε-caprolactona) | (Girardi et al., 2021) |

PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA Y JUSTIFICACION

El cloroformo es miscible en casi la mayoría de solventes con una constante dieléctrica de 4,9 a 20 °C y un punto de ebullición de 61,26 °C a 760 mmHg (NJ Health, 2011); además de poseer una geometría molecular tetraédrica con una baja polaridad (Mellor, 1947), la distribución de la nube electrónica presenta un gran desbalance debido a la presencia de tres átomos de cloro los cuales tienen un carácter electronegativo alto que puede ayudar a la formación de enlaces tipo puente de hidrógeno, por lo cual su comportamiento tendrá una gran desviación de la idealidad presentándose incluso zonas azeotrópicas con aquellas sustancias con las que tenga una gran interacción por lo que conocer los datos de ELV contribuirá al manejo o separación de las mezclas así de la mejor comprensión del comportamiento de las fases (Wade, 2006), debido a que el cloroformo participa ya sea como reactivo, intermediario o producto en procesos tales como fabricación de colorantes (Marcano, 2018), elaboración de fluoro carburos (Chung, 1993), plaguicidas (Tsurata, 1975) entre otros procesos.

La reducción de los residuos como es el caso del cloroformo ayuda a la reducción de agentes tóxicos en el medio ambiente, pues este en contacto con el oxígeno puede producir fosgeno que es una sustancia altamente tóxica y ácido clorhídrico que es muy corrosivo el cual puede afectar equipos utilizados en la industria.

Los modelos de predicción necesitan de parámetros adicionales, estos parámetros se calculan usualmente de manera experimental, pero en la literatura a menudo no son reportados dichos parámetros específicos para cada modelo y sistema, por lo que la determinación de estos parámetros es uno de los principales objetivos, ya que, con ellos, se puede establecer los diferentes coeficientes de actividad a diversas fracciones molares (Valderama & Faundez, 2003).

Estos datos que nos pueden brindar los diferentes tipos de modelos son útiles en distintos campos de acción, ya sea, en una empresa química donde se busque obtener un mejor rendimiento de sus reactivos, debido a que, conociendo los coeficiente de actividad de los componentes que intervienen en dicha reacción se podrá ejercer un mejor cálculo de la concentración de los

reactantes que intervienen en cada proceso, permitiendo así que se genere menos residuos de los componentes que intervienen, y debido a que estos cálculos son teóricos se reducirían los gastos por experimentación en el laboratorio.

Además, los datos obtenidos de los modelos de composición local Wilson y NRTL de sistemas binarios son útiles además para la determinación del equilibrio de fases de sistemas multicomponentes, por lo que los valores que se aportaran ayudaran al enriquecimiento de los datos de ELV que permitan analizar de una forma más precisa, rápida y económica debido a la elección del modelo que presentan mejor ajuste al sistema en estudio.

METODOLOGÍA

Recolección de datos

Se recolectaron los datos de los sistemas termodinámicos isobárico de cloroformo-benceno (Bukala & Majewski, 1952) y los sistemas isotérmicos de cloroformo-hexano (Kudryavtseva & Susarev, 1963), cloroformo-tetrahidrofurano (Solimo & Gomez, 1993) y cloroformo-acetonitrilo (Nagata & Kawamura, 1979) los cuales podrán estar en medios isobáricos o isotérmicos reportados en las distintas bases de datos de interés.

Determinación de las presiones de saturación

Para la determinación de las presiones de saturación para los compuestos, se utilizó la ecuación de Antoine (ecuación 4) y los parámetros de Antoine (tabla 1); en caso de sistemas isotérmicos el cálculo de estas presiones se limita a la determinación de solo dos presiones (una para cada compuesto) a la temperatura del sistema (para cada sistema isotérmico trabajado), en cambio, en el sistema isobárico las presiones de saturación para cada compuesto son calculadas a las diferentes temperaturas del sistema.

Modelación

Modelo de Margules

Las ecuaciones utilizadas para el cálculo del coeficiente de actividad en una mezcla binaria en el modelo de Margules fueron las siguientes:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 [a + 2(b - a)x_1] \quad (11)$$

Ecuación 11 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 1, en el cual a y b son los parámetros de Margules.

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 [b + 2(a - b)x_2] \quad (12)$$

Ecuación 12 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 2, en el cual a y b son los parámetros de Margules

Para determinar los parámetros a y b de las ecuaciones de Margules se usa una ecuación denominada como Q que es igual a:

$$Q = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 = \frac{G^E}{RT} \quad (13)$$

Ecuación 13 Ecuación usada para el cálculo de los parámetros en las ecuaciones de Margules, Van Laar y Wilson, esta es igual a la energía de Gibbs de exceso dividida por la constante de los gases y la temperatura.

Donde al realizar una regresión lineal de $\frac{Q}{x_1 x_2}$ vs x_1 y calculando la ecuación de la recta mediante el método de mínimos cuadrados, obtenemos el parámetro a del intercepto y el parámetro b de la pendiente, donde el a es el intercepto de la recta y b es la pendiente más el intercepto.

Modelo de van Laar

Para el cálculo de los coeficientes de actividad en el modelo de Van Laar se usan las ecuaciones:

$$\ln \gamma_1 = \frac{A}{[1 + (Ax_1/Bx_2)]^2} \quad (14)$$

Ecuación 14 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 1, en el cual A y B son los parámetros de Van Laar.

$$\ln \gamma_2 = \frac{B}{[1 + (Bx_2/Ax_1)]^2} \quad (15)$$

Ecuación 15 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 2, en el cual A y B son los parámetros de Van Laar

En este modelo se calculan los parámetros A y B graficando $\frac{x_1 x_2}{Q}$ vs x_1 , en el cual se tiene de la ecuación de la recta que:

$$A = \frac{1}{b} \quad (16)$$

Ecuación 16 Parámetro A de la ecuación de Van Laar para la predicción del coeficiente de actividad

$$B = \frac{A}{mA - 1} \quad (17)$$

Ecuación 17 Parámetro B de la ecuación de Van Laar para la predicción del coeficiente de actividad

Modelo de Wilson

En este modelo los coeficientes de actividad son determinados usando las ecuaciones 19 y 20, como sigue:

$$\ln \gamma_1 : -\ln[x_1 + x_2 \Lambda_{12}] + x_2 \left[\frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} - \frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} \right] \quad (18)$$

Ecuación 18 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 1, en el cual Λ_{12} y Λ_{21} son los parámetros de Wilson.

$$\ln \gamma_2 = -\ln[x_2 + x_1 \Lambda_{21}] + x_1 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_2 + x_1 \Lambda_{21}} - \frac{\Lambda_{12}}{x_1 + x_2 \Lambda_{12}} \right] \quad (19)$$

Ecuación 19 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 2, en el cual Λ_{12} y Λ_{21} son los parámetros de Wilson.

Para encontrar estos coeficientes de datos ELV en este modelo aparecen dos ecuaciones: la ecuación de la energía de Gibbs de exceso (ecuación 21) hallada combinando las ecuaciones 12, 19 y 20 y la función objetivo (ecuación 22) que es usada en el método de minimización para determinar los parámetros de Wilson (ecuación 17).

$$Q_w = -x_1 \ln[x_1 + x_2 \Lambda_{12}] - x_2 \ln[x_2 + x_1 \Lambda_{21}] = \frac{G_w^E}{RT} \quad (20)$$

Ecuación 20 Determinación de la función Q_w dada por las ecuaciones de Wilson.

$$F_{obj} : \sum_{i=1}^N (Q_w - Q)_i^2 \quad (21)$$

Ecuación 21 Función objetivo para la determinación de los parámetros de Wilson y de NRTL mediante el método de minimización

Modelo NRT (Non random two liquids)

Las ecuaciones usadas en este modelo para el cálculo del coeficiente de actividad y son:

$$\ln \gamma_1 = x_2^2 \left[\tau_{21} \left(\frac{G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} \right)^2 + \frac{\tau_{12} G_{12}}{(x_2 + x_1 G_{12})^2} \right] \quad (22)$$

Ecuación 22 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 1 en el modelo de NRTL.

$$\ln \gamma_2 = x_1^2 \left[\tau_{12} \left(\frac{G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right)^2 + \frac{\tau_{21} G_{21}^2}{(x_1 + x_2 G_{21})^2} \right] \quad (23)$$

Ecuación 23 Predicción del coeficiente de actividad del compuesto 2 en el modelo de NRTL.

Los parámetros de interacción binaria en las ecuaciones de NRTL τ_{21} , τ_{12} , G_{21} y G_{12} son obtenidos la siguiente manera:

$$G_{12} = \exp(-\alpha\tau_{12}) \quad (24)$$

$$G_{21} = \exp(-\alpha\tau_{21}) \quad (25)$$

$$\tau_{12} = \frac{B_{12}}{RT} \quad (26)$$

$$\tau_{21} = \frac{B_{21}}{RT} \quad (27)$$

Ecuaciones 25, 26, 27 y 28 Ecuaciones para el cálculo de los parámetros de interacción binaria en la ecuación de NRTL.

Para la determinación de los anteriores parámetros por el método de minimización usando la ecuación 22, se hace necesario recurrir a la ecuación 24 aplicada en el modelo de NRTL para el cálculo de la energía de Gibbs de exceso que es igual a

$$Q_{\text{NRTL}} = \left[\frac{\tau_{21} G_{21}}{x_1 + x_2 G_{21}} + \frac{\tau_{12} G_{12}}{x_2 + x_1 G_{12}} \right] = \frac{G_{\text{NRTL}}^E}{RT} \quad (28)$$

Ecuación 29. Ecuación para el cálculo de la energía de Gibbs de exceso en el modelo de NRTL.

Modelo UNIFAC

En el modelo de UNIFAC el coeficiente de actividad (ecuación 30) es dividido en dos términos o componentes el coeficiente de actividad residual (ecuación 31) y el coeficiente de actividad combinatorio (ecuación 32) (Poling et al., 2001, pp. 337-340).

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^R + \ln \gamma_i^C \quad (29)$$

Ecuación 30. Ecuación principal del coeficiente de actividad en el modelo de contribución de grupos UNIFAC.

$$\ln \gamma_i^R = q_i \left[1 - \ln \left(\sum_j \theta_j \tau_{ji} \right) - \sum_j \frac{\theta_j \tau_{ij}}{\sum_k \theta_k \tau_{kj}} \right] \quad (30)$$

Ecuación 31. Coeficiente de actividad residual en el modelo de contribución de grupos UNIFAC.

$$\ln \gamma_i^C = \ln \frac{\varphi_i}{x_i} + 5q_i \ln \frac{\theta_i}{\varphi_i} + l_i - \frac{\varphi_i}{x_i} \sum_j x_j l_j \quad (31)$$

Ecuación 32. Coeficiente de actividad combinatorio en el modelo de contribución de grupos UNIFAC.

El desarrollo de estos coeficientes de actividad se da mediante la determinación de los parámetros de fracción de área θ , fracción del volumen ϕ ; estos a su vez dependen de los valores de el volumen de van der Waals r_i y el área superficial molecular q_i , los cuales provienen de volumen de grupo Q_k y parámetros de área R_k reportados en la tabla 2 donde v_k es el número de grupos de tipo k en la molécula.

$$l_i = 5(r_i - q_i) - (r_i - 1) \quad (32)$$

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (33)$$

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (34)$$

$$q_i = \sum_k v_k^i Q_k \quad (35)$$

$$r_i = \sum_k v_k^i R_k \quad (36)$$

Ecuaciones 33,34,35,36 y 37. Parámetros en la ecuación de UNIFAC, donde x_i es la fracción molar del componente i .

El coeficiente de actividad grupal Γ_k es determinado de una forma similar a la establecida por el coeficiente de actividad residual (ecuación 31) y está dada por la ecuación 38, que a su vez depende de la fracción de área grupal m (ecuación 32)

| | |
|--|-------|
| $\ln \Gamma_k = Q_k \left[1 - \ln \left(\sum_m \theta_m \Psi_{mk} \right) - \sum_m \frac{\theta_m \Psi_{km}}{\sum_k \theta_n \tau_{nm}} \right]$ | (37) |
|--|-------|

Ecuación 38. Ecuación para la determinación del coeficiente de actividad grupal.

| | |
|---|-------|
| $\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n}$ | (38) |
|---|-------|

Ecuación 39. Fracción de área del grupo m.

Por último, se determina el parámetro de interacción Ψ que es dado por la ecuación 40, la cual depende del valor de a_{mn} tabulado en la tabla 3 los cuales provienen de la literatura.

| | |
|---|-------|
| $\Psi_{mn} = \exp \left(-\frac{a_{mn}}{T} \right)$ | (39) |
|---|-------|

Ecuación 40. Parámetro de interacción en el modelo de UNIFAC.

RESULTADOS Y ANALISIS

Determinación de las presiones de saturación

El primer paso para la predicción de los datos de equilibrio líquido-vapor es el cálculo de las presiones de saturación en los sistemas isotérmicos e isobáricos, estas presiones son tabuladas en la tabla 6 para los sistemas isotérmicos y en la tabla 7 para el sistema isobárico.

Tabla 6. Presiones de saturación de los sistemas isotérmicos para cada compuesto en su estado puro.

| Sistema isotérmico | Temperatura (K) | Presión de saturación 1 (kPa) | Presión de saturación 2 (kPa) |
|----------------------------|-----------------|-------------------------------|-------------------------------|
| 1. Cloroformo/Hexano | 328, 15 | 82,393 | 64,395 |
| 2. Cloroformo/Acetonitrilo | 328,15 | 82,371 | 42,937 |
| 3. Cloroformo/THF | 303,15 | 32,921 | 26,808 |

Tabla 7. Presiones de saturación del sistema isobárico de 1) cloroformo – 2) benceno.

| T(K) | Presiones de saturación 1 (kPa) | Presiones de saturación 2 (kPa) |
|--------|---------------------------------|---------------------------------|
| 350,92 | 1,685 | 0,939 |
| 350,15 | 1,649 | 0,917 |
| 348,64 | 1,577 | 0,875 |
| 347,21 | 1,512 | 0,836 |
| 346,42 | 1,481 | 0,817 |
| 345,31 | 1,426 | 0,785 |
| 344,28 | 1,386 | 0,762 |
| 343,75 | 1,363 | 0,748 |
| 342,43 | 1,309 | 0,716 |
| 340,93 | 1,253 | 0,684 |
| 340,33 | 1,227 | 0,669 |
| 338,82 | 1,169 | 0,635 |
| 337,05 | 1,105 | 0,598 |

Cálculo de las energías libres de Gibbs de exceso.

Posterior al cálculo de las presiones de saturación, se determinaron los coeficientes de actividad experimentales para cada sistema, mediante el uso de la ecuación de Raoult modificada, obtenidos los coeficientes de actividad, se realizó el cálculo de las energías de Gibbs de exceso experimentales mediante el uso de la ecuación 14, para los modelos de Margules y van Laar, como también las energías de Gibbs de exceso calculadas para Wilson y NRTL con las ecuaciones 21 y 29 respectivamente, mediante el método de minimización no lineal usando hojas de cálculo de Microsoft Excel®, todos estos valores son reportados en las siguientes tablas (tablas 8, 9, 10 y 11):

Tabla 8. Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isotérmico Cloroformo-Hexano (328, 15 K) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso (Q) en los modelos analizados.

| P (kPa) | x ₁ | y ₁ | γ_1 | γ_2 | Q (exp) | Q Wilson | Q NRTL |
|---------|----------------|----------------|------------|------------|---------|----------|--------|
| 69,248 | 0,104 | 0,161 | 1,307 | 1,006 | 0,033 | 0,029 | 0,034 |
| 73,607 | 0,204 | 0,296 | 1,299 | 1,010 | 0,061 | 0,060 | 0,062 |
| 76,674 | 0,291 | 0,385 | 1,233 | 1,032 | 0,083 | 0,083 | 0,082 |
| 79,407 | 0,396 | 0,484 | 1,176 | 1,054 | 0,096 | 0,103 | 0,100 |
| 82,321 | 0,499 | 0,569 | 1,138 | 1,099 | 0,112 | 0,113 | 0,109 |
| 83,673 | 0,597 | 0,640 | 1,089 | 1,159 | 0,111 | 0,111 | 0,110 |
| 84,673 | 0,699 | 0,720 | 1,058 | 1,223 | 0,100 | 0,098 | 0,100 |
| 84,913 | 0,800 | 0,794 | 1,023 | 1,358 | 0,079 | 0,075 | 0,080 |
| 84,153 | 0,900 | 0,883 | 1,002 | 1,533 | 0,044 | 0,042 | 0,047 |

*Los datos experimentales fueron tomados de Bukala & Majewski (1952).

Tabla 9. Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isotérmico Cloroformo-Acetonitrilo (328,15 K) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso dividido entre la constante de los gases y la temperatura

| P (kPa) | x1 | y1 | γ_1 | γ_2 | Q (exp) | Q Wilson | Q NRTL |
|---------|-------|-------|------------|------------|---------|----------|--------|
| 44,400 | 0,041 | 0,095 | 1,2802 | 0,9748 | -0,0146 | 0,0067 | 0,0066 |
| 48,971 | 0,109 | 0,232 | 1,2654 | 0,9831 | 0,0105 | 0,0170 | 0,0170 |
| 54,450 | 0,232 | 0,395 | 1,1353 | 0,9964 | 0,0264 | 0,0315 | 0,0314 |
| 59,290 | 0,338 | 0,509 | 1,0839 | 1,0242 | 0,0431 | 0,0403 | 0,0402 |
| 62,790 | 0,424 | 0,586 | 1,0535 | 1,0511 | 0,0508 | 0,0444 | 0,0444 |
| 67,670 | 0,549 | 0,693 | 1,0370 | 1,0728 | 0,0517 | 0,0457 | 0,0457 |
| 70,450 | 0,638 | 0,756 | 1,0135 | 1,1059 | 0,0450 | 0,0430 | 0,0431 |
| 75,460 | 0,785 | 0,862 | 1,0060 | 1,1280 | 0,0306 | 0,0320 | 0,0321 |
| 77,350 | 0,859 | 0,913 | 0,9948 | 1,1499 | 0,0152 | 0,0232 | 0,0233 |
| 79,829 | 0,934 | 0,955 | 0,9909 | 1,2676 | 0,0071 | 0,0119 | 0,0120 |
| 79,989 | 0,938 | 0,958 | 0,9918 | 1,2620 | 0,0067 | 0,0112 | 0,0113 |

*Los datos experimentales fueron tomados de Kudryavtseva *et al* (1963)

Tabla 10 Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isotérmico Cloroformo-THF (303,15 K) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso (Q) en los modelos analizados.

| P (Kpa) | X1 | y1 | x2 | y2 | γ_1 | γ_2 | Q (exp) | Q Wilson | Q NRTL |
|---------|-------|-------|-------|-------|------------|------------|---------|----------|--------|
| 29,271 | 0,881 | 0,965 | 0,121 | 0,035 | 0,9750 | 0,3184 | -0,1596 | -0,1734 | -0,171 |
| 25,540 | 0,761 | 0,899 | 0,241 | 0,101 | 0,9177 | 0,4009 | -0,2846 | -0,2991 | -0,298 |
| 23,180 | 0,689 | 0,833 | 0,311 | 0,167 | 0,8513 | 0,4643 | -0,3496 | -0,3518 | -0,351 |
| 20,620 | 0,598 | 0,711 | 0,402 | 0,289 | 0,7447 | 0,5530 | -0,4145 | -0,3964 | -0,397 |
| 20,150 | 0,518 | 0,571 | 0,482 | 0,432 | 0,6735 | 0,6705 | -0,3974 | -0,4141 | -0,416 |
| 19,460 | 0,497 | 0,532 | 0,503 | 0,468 | 0,6327 | 0,6754 | -0,4249 | -0,4154 | -0,417 |
| 18,620 | 0,426 | 0,402 | 0,574 | 0,598 | 0,5337 | 0,7236 | -0,4532 | -0,4095 | -0,411 |
| 19,990 | 0,363 | 0,293 | 0,637 | 0,707 | 0,4901 | 0,8276 | -0,3794 | -0,3904 | -0,391 |
| 20,820 | 0,297 | 0,202 | 0,703 | 0,798 | 0,4301 | 0,8816 | -0,3392 | -0,3562 | -0,356 |
| 21,340 | 0,252 | 0,151 | 0,753 | 0,854 | 0,3889 | 0,9021 | -0,3133 | -0,3226 | -0,321 |
| 24,010 | 0,122 | 0,044 | 0,878 | 0,956 | 0,2630 | 0,9752 | -0,1850 | -0,1895 | -0,187 |

*Los datos experimentales fueron tomados de Solimo & Gomez (1993)

Tabla 11. Datos experimentales de ELV recopilados del sistema isobárico de Cloroformo-Benceno (101,33 kPa) y los datos calculados de los coeficientes de actividad (γ) y de las energías de Gibbs de exceso (Q) en los modelos analizados.

| T [K] | x1 | y1 | γ_1 | γ_2 | Q (Exp) | Q Wilson | Q NRTL |
|--------|-------|-------|------------|------------|---------|----------|---------|
| 350,92 | 0,142 | 0,203 | 0,8693 | 1,0131 | -0,0087 | -0,0162 | -0,0119 |
| 350,15 | 0,185 | 0,262 | 0,8808 | 1,0118 | -0,0139 | -0,0203 | -0,0159 |
| 348,64 | 0,269 | 0,373 | 0,9017 | 1,0052 | -0,0241 | -0,0272 | -0,0237 |
| 347,21 | 0,347 | 0,468 | 0,9151 | 0,9992 | -0,0313 | -0,0322 | -0,0300 |
| 346,42 | 0,384 | 0,513 | 0,9281 | 0,9945 | -0,0320 | -0,0341 | -0,0326 |
| 345,31 | 0,449 | 0,583 | 0,9327 | 0,9867 | -0,0386 | -0,0364 | -0,0361 |
| 344,28 | 0,496 | 0,634 | 0,9473 | 0,9790 | -0,0376 | -0,0374 | -0,0380 |
| 343,75 | 0,524 | 0,666 | 0,9572 | 0,9624 | -0,0411 | -0,0377 | -0,0387 |
| 342,43 | 0,59 | 0,73 | 0,9703 | 0,9432 | -0,0418 | -0,0375 | -0,0393 |
| 340,93 | 0,659 | 0,791 | 0,9858 | 0,9224 | -0,0369 | -0,0358 | -0,0381 |
| 340,33 | 0,693 | 0,817 | 0,9865 | 0,9152 | -0,0366 | -0,0343 | -0,0367 |

*Los datos experimentales fueron tomados de Kojima *et al* (1991).

Determinación de los parámetros específicos de cada modelo

Después se realizó la determinación de los parámetros para cada modelo y sistema, debido a que estos no se encontraban disponibles en la literatura, estos parámetros son útiles para la estimación de los coeficientes de actividad de las sustancias que intervienen en las distintas mezclas binarias; dichos valores son mostrados en la tabla 12.

Tabla 12. Parámetros específicos para cada modelo y sistema en la determinación del coeficiente de actividad.

| Modelo | Parámetro | Cloroformo Hexano | Cloroformo Acetonitrilo | Cloroformo THF | Cloroformo Benceno |
|----------|-------------------------|-------------------|-------------------------|----------------|--------------------|
| Margules | a | 0,3461 | 0,1767 | -1,7653 | -0,1607 |
| | b | 0,5262 | 0,1477 | -1,5463 | -0,2628 |
| Van Laar | A | 0,3553 | 0,1662 | -1,7401 | -0,1684 |
| | B | 0,5464 | 0,1398 | -1,58957 | -0,2766 |
| Wilson | Λ_{12} | 1,1642 | 1,0197 | 1,8602 | 1,0670 |
| | Λ_{21} | 0,4866 | 0,8069 | 2,2092 | 0,9359 |
| NRTL | B ₁₂ (J/mol) | -969,9971 | 832,6912 | -1613,4313 | -694,7767 |
| | B ₂₁ (J/mol) | 2574,1288 | -289,6741 | -2462,1503 | 748,6843 |

Los anteriores parámetros fueron determinados mediante regresión lineal en los modelos empíricos de Margules y Van Laar y mediante método de minimización mediante el motor GRG no lineal para los modelos de composición local de Wilson y NRTL, con el uso de hojas de cálculo de Microsoft Excel®. Estos parámetros por lo general son recopilados de la literatura, pero al no ser encontrados en esta, fueron calculados usando las energías de Gibbs exceso determinadas por los modelos de Wilson y NRTL y la energía de Gibbs de exceso experimental.

Cálculo de los coeficientes de actividad

Los parámetros calculados (tabla 12) permiten la determinación del coeficiente de actividad de los compuestos presentes en los distintos sistemas trabajados partiendo de los valores de composición, presión o temperatura del sistema y para la posterior predicción otros valores de equilibrio. Los coeficientes de actividad obtenidos mediante el modelamiento de los datos son reportados en las tablas 13,14,15 y 16 siguientes:

Tabla 13. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isotérmicos de cloroformo/hexano.

| Ley de Raoult modificada | | Margules | | Van Laar | | Wilson | | NRTL | | UNIFAC | |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 |
| 1,3074 | 1,0064 | 1,3608 | 1,0022 | 1,3601 | 1,0027 | 1,3657 | 1,0028 | 1,3632 | 1,0025 | 1,3646 | 1,0023 |
| 1,2994 | 1,0103 | 1,3047 | 1,0100 | 1,2987 | 1,0112 | 1,3024 | 1,0115 | 1,3031 | 1,0109 | 1,3081 | 1,0099 |
| 1,2333 | 1,0321 | 1,2546 | 1,0231 | 1,2481 | 1,0245 | 1,2508 | 1,0250 | 1,2526 | 1,0241 | 1,2629 | 1,0213 |
| 1,1767 | 1,0542 | 1,1949 | 1,0497 | 1,1906 | 1,0502 | 1,1925 | 1,0511 | 1,1943 | 1,0501 | 1,2172 | 1,0395 |
| 1,1385 | 1,0999 | 1,1410 | 1,0900 | 1,1397 | 1,0883 | 1,1411 | 1,0895 | 1,1422 | 1,0890 | 1,1600 | 1,0772 |
| 1,0896 | 1,1593 | 1,0956 | 1,1451 | 1,0967 | 1,1404 | 1,0979 | 1,1419 | 1,0980 | 1,1425 | 1,1274 | 1,1104 |
| 1,0584 | 1,2236 | 1,0556 | 1,2265 | 1,0580 | 1,2189 | 1,0588 | 1,2209 | 1,0583 | 1,2230 | ---- | ---- |
| 1,0229 | 1,3582 | 1,0257 | 1,3372 | 1,0278 | 1,3299 | 1,0284 | 1,3332 | 1,0277 | 1,3362 | ---- | ---- |
| 1,0017 | 1,5336 | 1,0067 | 1,4878 | 1,0075 | 1,4903 | 1,0078 | 1,4971 | 1,0074 | 1,4973 | ---- | ---- |

Tabla 14. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isotérmico de cloroformo/ acetonitrilo.

| Ley de Raoult modificada | | Margules | | Van Laar | | Wilson | | NRTL | | UNIFAC | |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 |
| 1,2802 | 0,9748 | 1,1743 | 1,0003 | 1,1629 | 1,0003 | 1,1750 | 1,0003 | 1,1776 | 1,0002 | 1,3358 | 1,0006 |
| 1,2654 | 0,9831 | 1,1448 | 1,0024 | 1,1351 | 1,0023 | 1,1514 | 1,0019 | 1,1539 | 1,0018 | 1,2736 | 1,0044 |
| 1,1353 | 0,9964 | 1,1017 | 1,0102 | 1,0948 | 1,0097 | 1,1142 | 1,0086 | 1,1164 | 1,0085 | 1,1982 | 1,0162 |
| 1,0839 | 1,0242 | 1,0713 | 1,0215 | 1,0665 | 1,0202 | 1,0853 | 1,0192 | 1,0872 | 1,0190 | 1,1406 | 1,0341 |
| 1,0535 | 1,0511 | 1,0518 | 1,0331 | 1,0484 | 1,0309 | 1,0653 | 1,0310 | 1,0667 | 1,0307 | 1,1039 | 1,0528 |
| 1,0370 | 1,0728 | 1,0299 | 1,0538 | 1,0282 | 1,0501 | 1,0407 | 1,0541 | 1,0417 | 1,0538 | 1,0609 | 1,0885 |
| 1,0135 | 1,1059 | 1,0185 | 1,0711 | 1,0175 | 1,0662 | 1,0266 | 1,0753 | 1,0273 | 1,0751 | 1,0413 | 1,1145 |
| 1,0060 | 1,1280 | 1,0061 | 1,1037 | 1,0058 | 1,0968 | 1,0096 | 1,1205 | 1,0099 | 1,1207 | 1,0154 | 1,1729 |
| 0,9948 | 1,1499 | 1,0025 | 1,1219 | 1,0024 | 1,1140 | 1,0042 | 1,1488 | 1,0043 | 1,1492 | 1,0089 | 1,1993 |
| 0,9909 | 1,2676 | 1,0005 | 1,1413 | 1,0005 | 1,1327 | 1,0009 | 1,1819 | 1,0010 | 1,1826 | --- | ---- |
| 0,9918 | 1,2620 | 1,0005 | 1,1424 | 1,0005 | 1,1337 | 1,0008 | 1,1838 | 1,0009 | 1,1845 | ---- | ---- |

Tabla 15. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isotérmico de cloroformo/THF.

| Ley de Raoult modificada | | Margules | | Van Laar | | Wilson | | NRTL | |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 |
| 0,9750 | 0,3184 | 0,9803 | 0,2899 | 0,9789 | 0,2845 | 0,9760 | 0,2818 | 0,9781 | 0,2829 |
| 0,9177 | 0,4009 | 0,9208 | 0,3853 | 0,9165 | 0,3839 | 0,9103 | 0,3872 | 0,9149 | 0,3835 |
| 0,8513 | 0,4643 | 0,8680 | 0,4499 | 0,8622 | 0,4507 | 0,8560 | 0,4553 | 0,8606 | 0,4505 |
| 0,7447 | 0,5530 | 0,7843 | 0,5401 | 0,7773 | 0,5433 | 0,7736 | 0,5466 | 0,7763 | 0,5425 |
| 0,6735 | 0,6705 | 0,6995 | 0,6240 | 0,6926 | 0,6285 | 0,6923 | 0,6288 | 0,6923 | 0,6268 |
| 0,6327 | 0,6754 | 0,6760 | 0,6464 | 0,6693 | 0,6511 | 0,6699 | 0,6504 | 0,6692 | 0,6491 |
| 0,5337 | 0,7236 | 0,5944 | 0,7216 | 0,5888 | 0,7266 | 0,5925 | 0,7226 | 0,5893 | 0,7238 |
| 0,4901 | 0,8276 | 0,5211 | 0,7862 | 0,5169 | 0,7909 | 0,5223 | 0,7844 | 0,5176 | 0,7877 |
| 0,4301 | 0,8816 | 0,4457 | 0,8491 | 0,4433 | 0,8530 | 0,4490 | 0,8450 | 0,4437 | 0,8497 |
| 0,3889 | 0,9021 | 0,3940 | 0,8894 | 0,3930 | 0,8926 | 0,3977 | 0,8845 | 0,3929 | 0,8895 |
| 0,2630 | 0,9752 | 0,2672 | 0,9717 | 0,2696 | 0,9727 | 0,2665 | 0,9685 | 0,2669 | 0,9713 |

Tabla 16. Comparación de los coeficientes de actividad obtenidos aplicando la ley de Raoult modificada y los datos obtenidos usando los modelos para el sistema isobárico de cloroformo/benceno.

| Ley de Raoult modificada | | Margules | | Van Laar | | Wilson | | NRTL | | UNIFAC | |
|--------------------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|------------|
| γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 | γ_1 | γ_2 |
| 0,8580 | 0,9999 | 0,8702 | 0,9977 | 0,8702 | 0,9977 | 0,8672 | 0,9973 | 0,8144 | 1,0021 | 0,8682 | 0,9973 |
| 0,8693 | 0,9985 | 0,8781 | 0,9959 | 0,8781 | 0,9959 | 0,8761 | 0,9953 | 0,8147 | 1,0015 | 0,8768 | 0,9951 |
| 0,8899 | 0,9920 | 0,8937 | 0,9908 | 0,8937 | 0,9908 | 0,8936 | 0,9895 | 0,8264 | 0,9956 | 0,8935 | 0,9891 |
| 0,9032 | 0,9862 | 0,9083 | 0,9836 | 0,9083 | 0,9836 | 0,9096 | 0,9817 | 0,8459 | 0,9833 | 0,9089 | 0,9808 |
| 0,9160 | 0,9816 | 0,9153 | 0,9793 | 0,9153 | 0,9793 | 0,9171 | 0,9771 | 0,8569 | 0,9748 | 0,9172 | 0,9752 |
| 0,9205 | 0,9738 | 0,9275 | 0,9700 | 0,9275 | 0,9700 | 0,9300 | 0,9674 | 0,8782 | 0,9558 | 0,9285 | 0,9659 |
| 0,9349 | 0,9662 | 0,9363 | 0,9619 | 0,9363 | 0,9619 | 0,9390 | 0,9590 | 0,8940 | 0,9386 | 0,9387 | 0,9558 |
| 0,9447 | 0,9499 | 0,9414 | 0,9564 | 0,9414 | 0,9564 | 0,9443 | 0,9534 | 0,9035 | 0,9272 | 0,9438 | 0,9500 |
| 0,9576 | 0,9308 | 0,9533 | 0,9414 | 0,9533 | 0,9414 | 0,9562 | 0,9385 | 0,9253 | 0,8967 | 0,9559 | 0,9338 |
| 0,9730 | 0,9104 | 0,9651 | 0,9223 | 0,9651 | 0,9223 | 0,9678 | 0,9198 | 0,9465 | 0,8600 | 0,9684 | 0,9122 |
| 0,9736 | 0,9032 | 0,9706 | 0,9115 | 0,9706 | 0,9115 | 0,9731 | 0,9094 | 0,9560 | 0,8406 | 0,9731 | 0,9025 |

Los datos faltantes de los coeficientes de actividad en las tablas 13 y 14, para el modelo de UNIFAC, no pudieron ser determinados debido a inconsistencias en los datos obtenidos, con valores de coeficientes de actividad aproximados a cero o menores, por lo que se puede considerar que en esos puntos se presentan una región de una sola fase (en este caso vapor).

Diagramas P-xy y Txy

Determinados los coeficientes de actividad usando las ecuaciones correspondientes a cada modelo se puede hallar los demás parámetros usando las ecuaciones 1,2 y 4 estos parámetros pueden ser la presión o la temperatura y la composición de la fase vapor y_i .

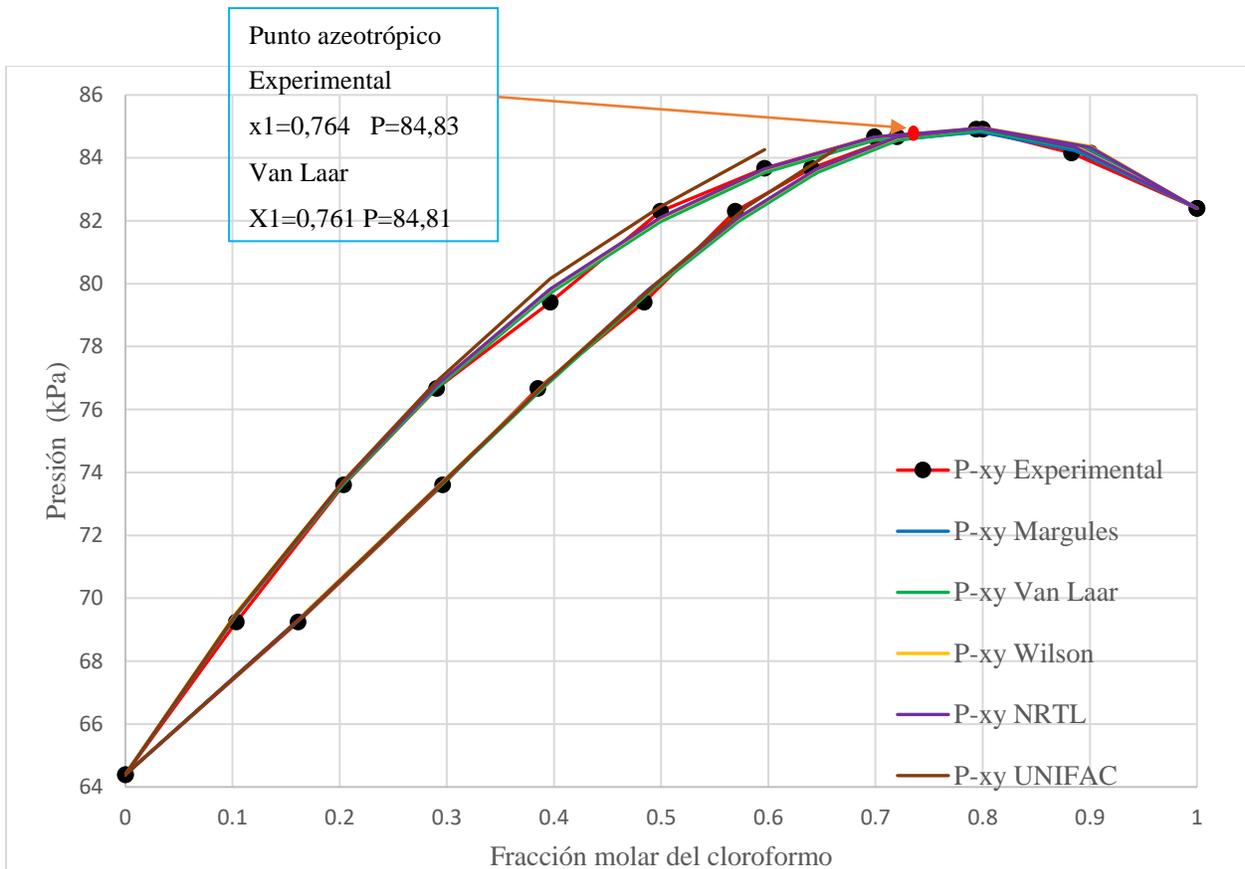


Figura 2 Diagrama P-xy para el sistema isotérmico cloroformo-hexano (328,15 K) aplicando los cinco modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales.

En la figura 2 se puede ver como el modelo de UNIFAC (línea marrón) es el que presenta mayor desviación de los puntos experimentales, en este diagrama P-xy se puede observar la presencia de un sistema azeotrópico originado por un comportamiento fuerte no ideal, esta zona azeotrópica en este sistema es posiblemente debida a interacciones de tipo van Der Waals (dipolo-dipolo inducido) u otro tipo de interacciones causada por el carácter electronegativo de los cloros los cuales interactúan con la molécula de hexano mediante interacciones dipolo-dipolo.

El punto azeotrópico está localizado en la fracción molar $x_1 = y_1 = 0,764$ y en la presión de 84,83 kPa para los valores experimentales, en cambio en la gráfica reportada por el modelo de Wilson este punto azeotrópico está localizado en la fracción molar $x_1=y_1=0,761$ y en la presión de 84,81 kPa, por lo tanto existe una diferencia de 0,003 y 0,02 entre los valores reportados y los valores calculados de composición y presión respectivamente, el modelo de Wilson en este sistema es el que presenta una mejor correlación de los datos del sistema.

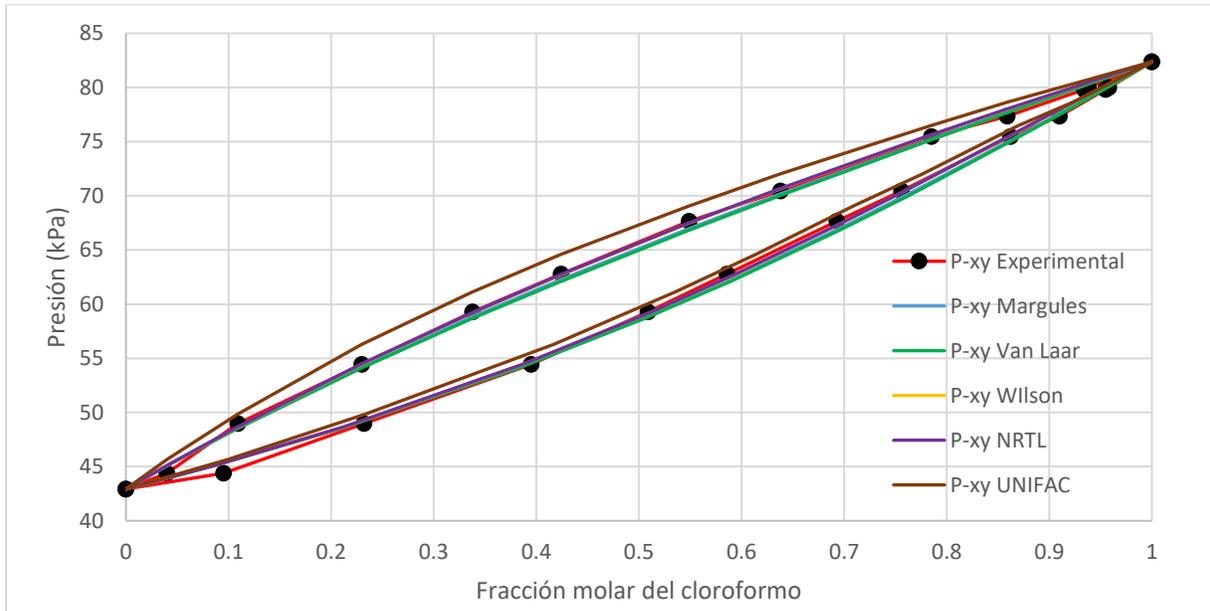


Figura 3 Diagrama P-xy para el sistema isotérmico cloroformo-acetonitrilo (328,15 K) aplicando los cinco modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales.

En el sistema binario isotérmico de cloroformo- acetonitrilo al contrario con el anterior sistema, se comporta de una forma semi-ideal debido a que no existe una zona azeotrópica, esto posiblemente a las fuerzas de repulsión debido a que el acetonitrilo posee una constante dieléctrica de 37 lo que le permite almacenar una gran cantidad de carga eléctrica la cual es repelida por la nube electrónica del cloroformo. En la Figura 3 se puede observar en la curva de puntos de burbujas que el modelo que presenta mayor desviación es el modelo de UNIFAC (línea marrón), y posiblemente los modelos que representan una mejor correlación en este sistema son los modelos de Wilson (línea amarilla) y NRTL (línea morada).

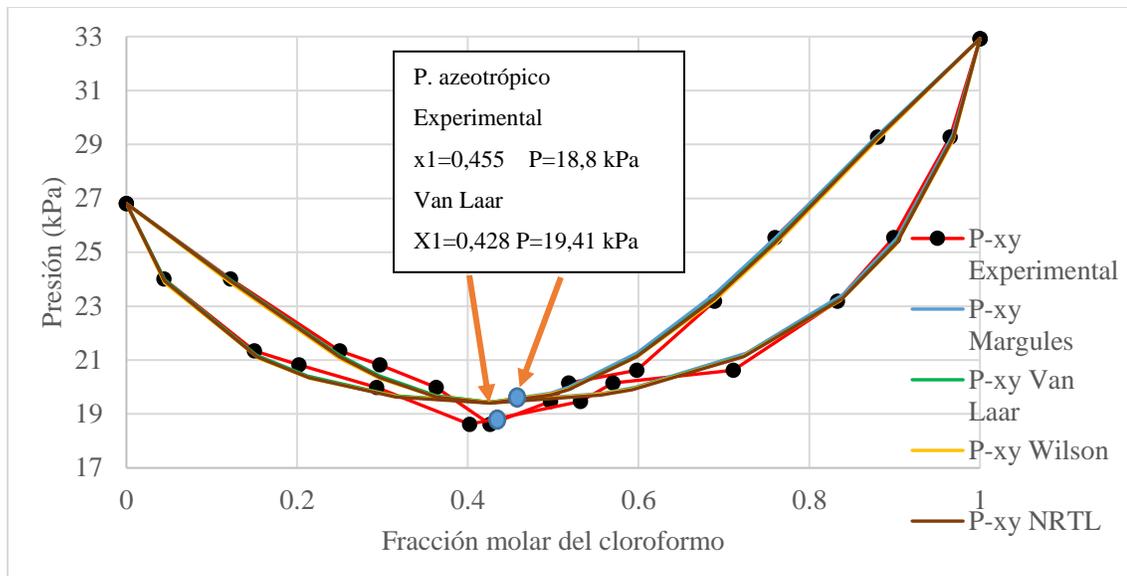


Figura 4 Diagrama P-xy para el sistema isotérmico cloroformo-tetrahidrofurano (303,15 K) aplicando cuatro modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales.

Los modelos analizados en este sistema presentan una gran desviación principalmente en el rango de fracción molar de cloroformo de 0,3 a 0,6, esto posiblemente a errores sistemáticos o a la presencia de un punto azeotrópico, los modelos analizados se comportan de una manera similar y muestran los diagramas de una forma más suavizada que se ajusta a una función polinomial de grado 4.

Este sistema presenta una fuerte no idealidad debido a que el hidrógeno del cloroformo es electro deficiente debido al carácter electronegativo de los cloros que lo rodean, este hidrógeno tienen la capacidad de formar puentes de hidrógeno con el oxígeno presente en la molécula de tetrahidrofurano lo que provoca que algunas propiedades como el volumen de exceso molar tenga valores negativos debido a las fuerzas de atracción entre estas dos moléculas, por este motivo el modelo que se creería que presenta una mayor desviación de los valores experimentales son los modelos empíricos los cuales no consideran las interacciones binarias que según la figura 4 podría ser el modelo de Margules.

En este sistema la zona azeotrópica está localizada a una presión de 18,8 kPa y una fracción molar de $x_1=y_1=0,455$ para los datos experimentales y a una presión de 19,41 kPa y una fracción molar $x_1=y_1=0,428$ por lo que existe una gran incongruencia en dichos resultados.

De estos datos se puede concluir que ninguno de los modelos analizados posee un buen ajuste para los datos experimentales por lo que se tendría que buscar otros tipos de modelos para

la predicción de dichos datos y/o que los modelos permitieron el ajuste de los valores reportados que posiblemente sean más cercanos al comportamiento real.

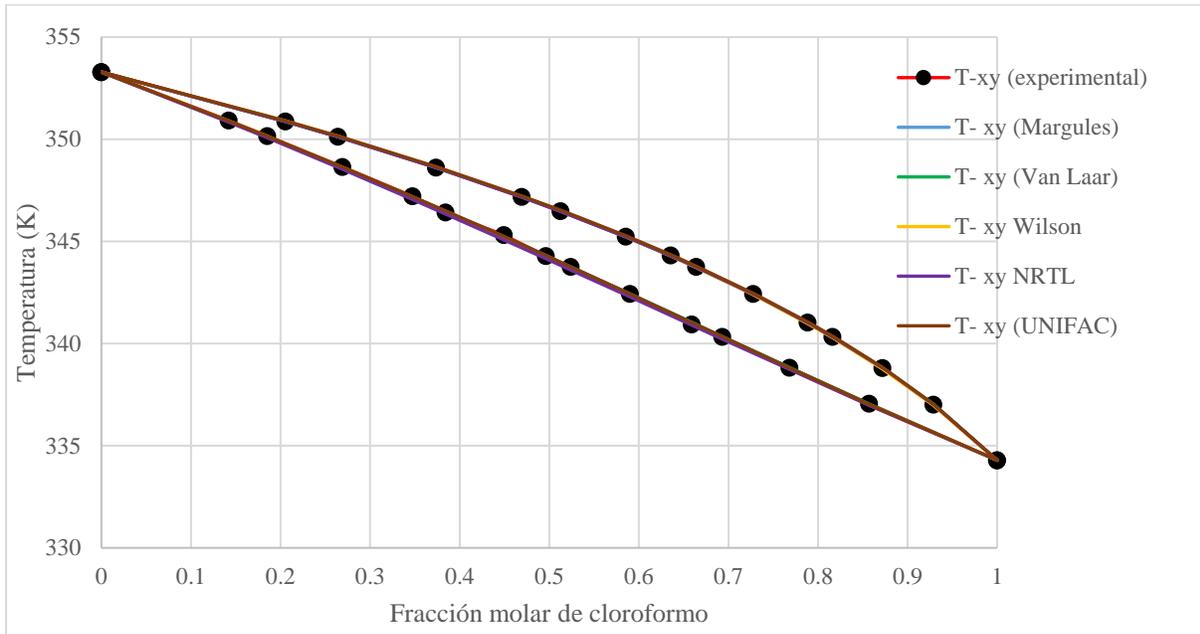


Figura 5 Diagrama T-xy para el sistema isobárico cloroformo-benceno (101,33 kPa) aplicando los cinco modelos y realizando la comparación de estos con los datos experimentales.

Este sistema se comporta de una forma semi-ideal debido a que ambas moléculas poseen una nube electrónica que genera fuerzas de repulsión entre ellas, por lo que no se presenta una zona azeotrópica en este modelo, pero si permiten el mezclado de estos compuestos, ya que además se puede observar que según la gráfica existen también fuerzas de atracción, puesto que, se evidencia una gráfica de T-xy estrecha en la zona intermedia donde coexisten la fase líquida y gaseosa.

Diagramas residuales de presión

Otra forma de ver las desviaciones de los modelos estudiados es usando los diagramas de residuales en este caso se analizaron los residuales de presión obteniéndose las gráficas dadas en las figuras 6,7,8 y 9 donde el mejor modelo será el que más se acerca a la línea central que representa el mínimo de diferencia entre los datos experimentales y los calculados.

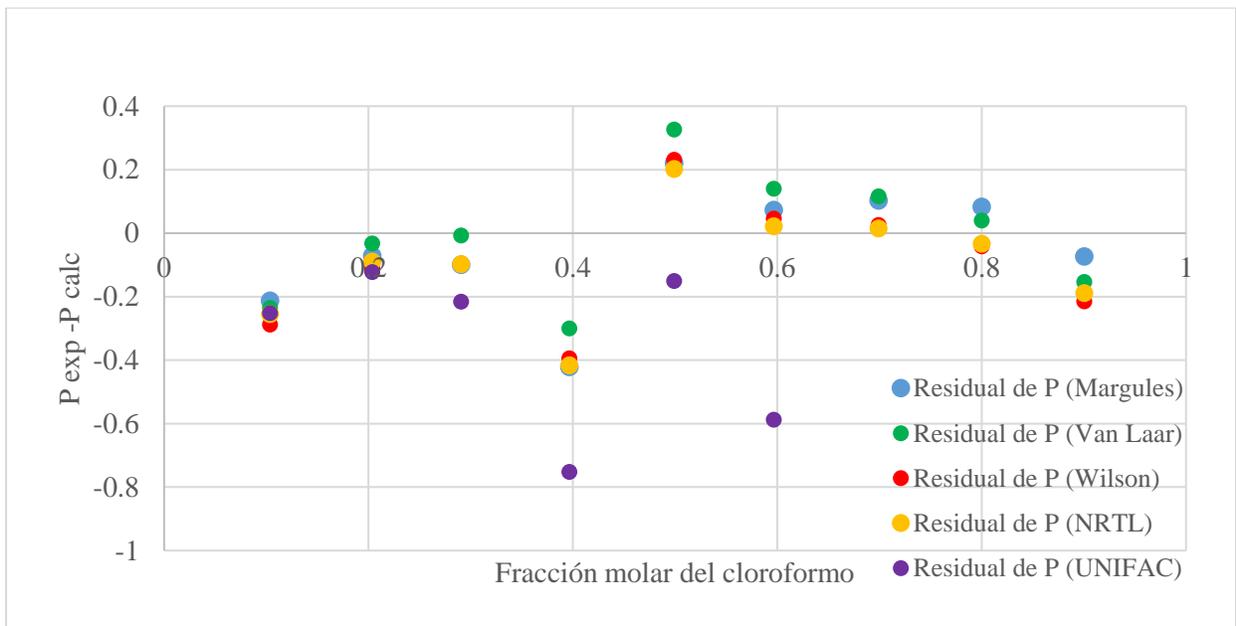


Figura 6 Diagrama residual de presión para el sistema cloroformo-hexano en los cinco modelos analizados.

En la Figura 6 podemos observar de mejor forma como el modelo de Wilson (puntos rojos) es el que presenta una menor desviación de los datos experimentales a los predichos por el modelo, donde logra predecir con mayor exactitud en los valores antes y después del punto equimolar ; y el modelo de UNIFAC (puntos morados) junto al de van Laar (puntos verdes) son aquellos que presenta la mayor desviación en el sistema cloroformo-hexano, especialmente en los valores de presión en el punto equimolar, siendo la concentración de entre 0,4 a 0,6 la zona en que se presenta un mayor grado de incertidumbre.

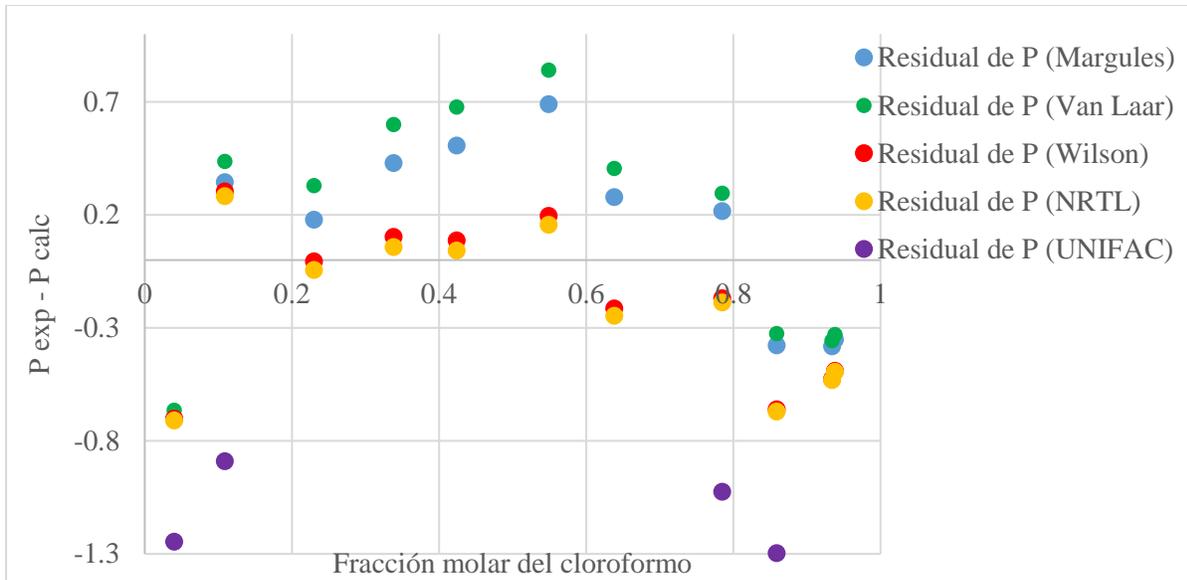


Figura 7 Diagrama residual de presión para el sistema cloroformo-acetonitrilo en los cuatro modelos analizados.

En la Figura 7 se observa como los modelos de Wilson (puntos rojos) y NRTL (puntos amarillos) son los que más se acercan a los valores experimentales, mientras que los modelos de Van Laar y UNIFAC son los que presentan mayor desviación, siendo este último el más evidente.

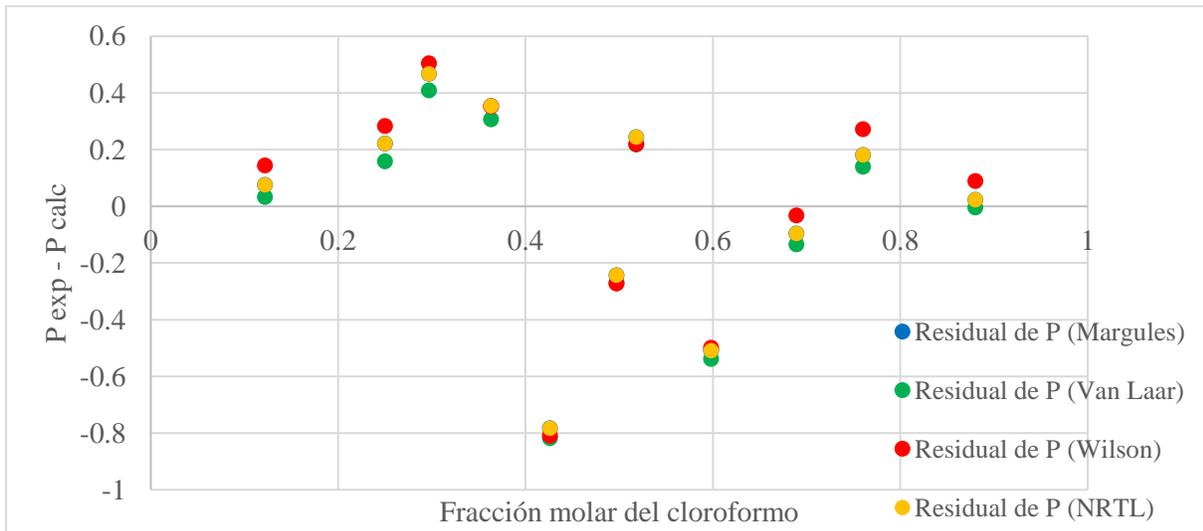


Figura 8 Diagrama residual de presión para el sistema cloroformo-tetrahidrofurano en cuatro modelos analizados.

En la figura 8 se observa muy poca diferencia entre los distintos modelos, pero se puede apreciar que por debajo del punto equimolar el modelo de Van Laar (puntos verdes) es el que más se aproxima a los valores experimentales.

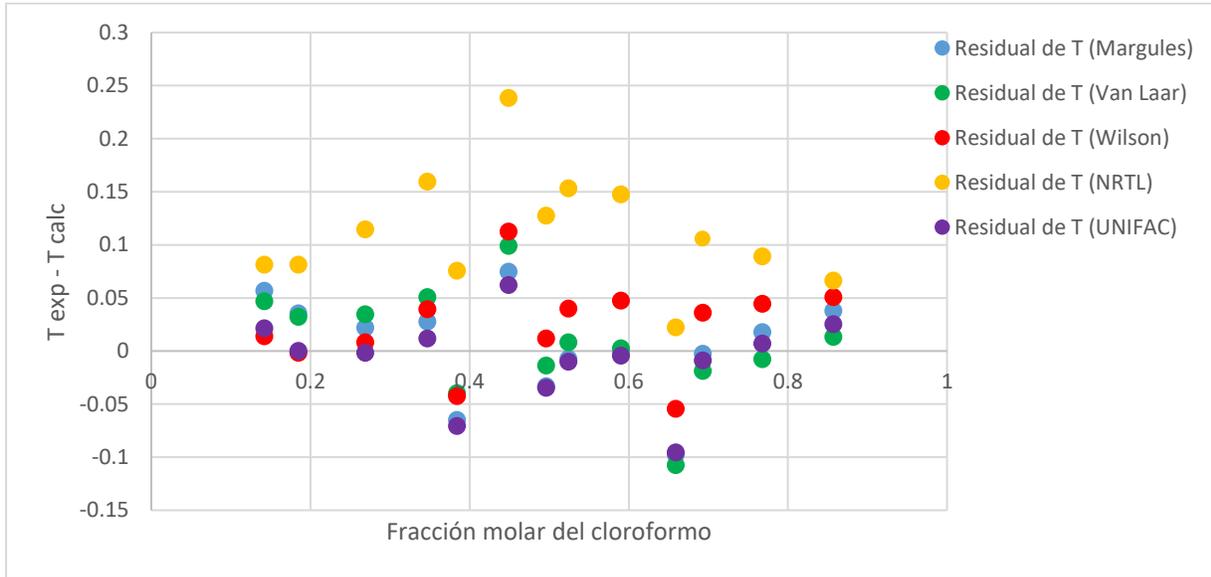


Figura 9 Diagrama residual de temperatura para el sistema cloroformo-benceno en los cuatro modelos analizados.

En este sistema la mayor desviación es dada por el modelo de NRTL que presenta una diferencia significativa, el modelo que presenta la mejor correlación en este sistema posiblemente UNIFAC que analiza la contribución de los grupos ACH y el subgrupo de cloroformo.

Desviación de la raíz del cuadrado medio

Para analizar de una mejor manera las desviaciones presentes en cada uno de los sistemas mediante los distintos modelos se utilizó la raíz del cuadrado medio o RMS por sus siglas en inglés donde se evaluaron los valores de presiones experimentales y las calculadas por cada modelo para los sistemas isotérmicos y las temperaturas experimentales y calculadas para el sistema isobárico, los datos de RMS fueron tabulados en la siguiente tabla (tabla 15).

Tabla 17. Determinación de la raíz del cuadrado medio para los distintos modelos analizados.

| Sistemas | Margules | Van Laar | Wilson | NRTL | UNIFAC | Proceso |
|---------------------------|----------|----------|--------|--------|--------|------------|
| Cloroformo / Hexano | 0,1867 | 0,1861 | 0,1817 | 0,1925 | 0,4198 | Isotérmico |
| Cloroformo / Acetonitrilo | 0,4371 | 0,5093 | 0,3902 | 0,3911 | 1,4781 | Isotérmico |
| Cloroformo/ THF | 0,3882 | 0,3571 | 0,3811 | 0,3609 | ----- | Isotérmico |
| Cloroformo / Benceno | 0,0464 | 0,0487 | 0,0473 | 0,1241 | 0,0399 | Isobárico |

*Desviaciones obtenidas en los distintos sistemas analizados en este trabajo.

En esta última tabla se puede determinar de una forma más cuantitativa los modelos que mejor se ajustan a los distintos sistemas analizados donde en los sistemas isotérmicos el orden de desviación es: en el sistema cloroformo/hexano Wilson < van Laar < Margules < NRTL < UNIFAC; en el sistema cloroformo/acetonitrilo Wilson < NRTL < Margules < Van Laar < UNIFAC y el sistema cloroformo/THF es Van Laar < NRTL < Wilson < Margules y en el sistema cloroformo/benceno el grado de desviación de los modelos es UNIFAC < Margules < Wilson < Van Laar < NRTL.

Por lo tanto, aún no existe un modelo específico que logre un ajuste de los datos de equilibrio que satisfaga a todos los sistemas por lo que este tipo de trabajos contribuyen a determinar el modelo que más se ajusta a un sistema en específico, eligiendo un modelo que presente un mejor porcentaje de similitud con los datos reportados.

El objetivo de los modelamientos es lograr predecir los datos de ELV a las mismas condiciones de presión y temperatura con distintas concentraciones, lo que permite obtener una gráfica P-xy y T- xy, con mayor cantidad de puntos lo que conlleva a una gráfica más suavizada o

incluso llegar al punto de poder predecir los datos de ELV a distintas condiciones de temperatura y presión.

Se eligieron sistemas isotérmicos e isobáricos debido a que la metodología para la predicción de los datos de equilibrio varía según el tipo de sistema analizado, lo que permite la determinación de un algoritmo para cada uno de estos.

Modelación de datos teóricos

En las siguientes gráficas se muestran los datos experimentales de los sistemas analizados en este trabajo, junto a los valores del modelo que presentó el mejor ajuste en cada sistema, el cual fue usado para el cálculo de un número mayor de puntos (20 puntos) para realizar un gráfico más suavizado.

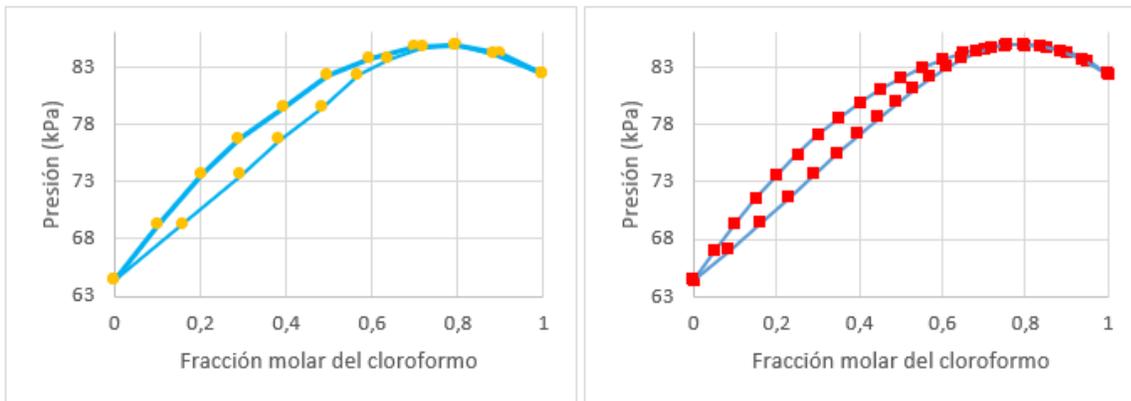


Figura 10 Comparación de a) los datos experimentales recopilados de la base de datos DDB y la predicción del modelo de Wilson (mejor predicción) en el sistema isotérmico de cloroformo- hexano.

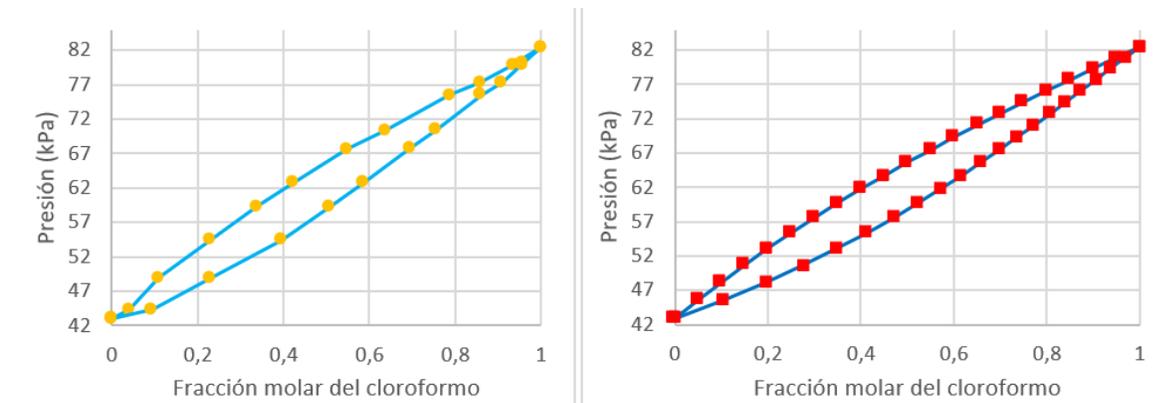


Figura 11 Comparación de a) los datos experimentales recopilados de la base de datos DDB y la predicción del modelo de Wilson (mejor predicción) en el sistema isotérmico de cloroformo - acetonitrilo.

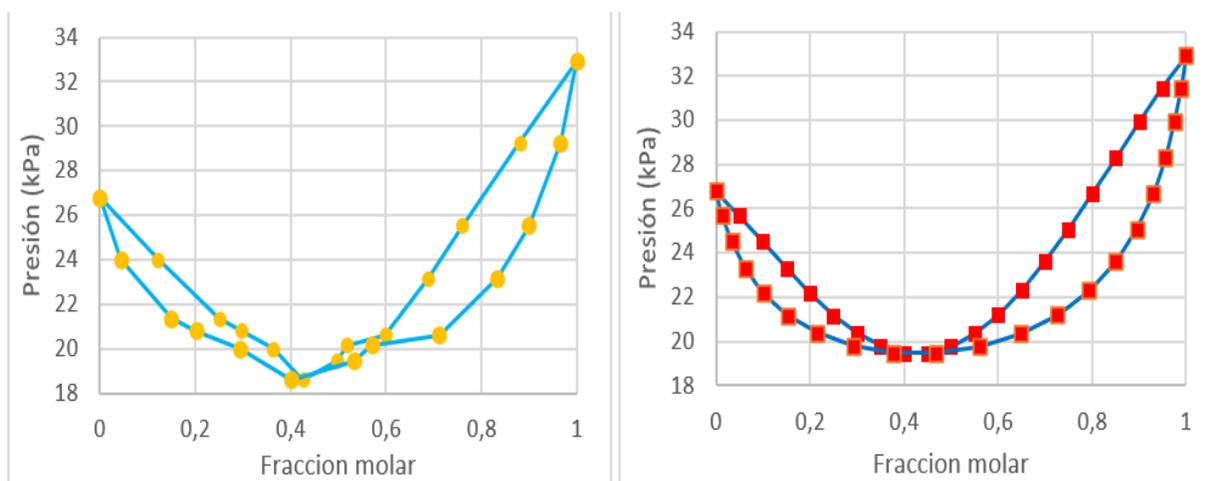


Figura 12 Comparación de a) los datos experimentales recopilados de la base de datos DDB y la predicción del modelo de Van Laar (mejor predicción) en el sistema isotérmico de cloroformo- THF.

Test de consistencia termodinámica de Herington

Para comprobar la congruencia de los datos recolectados de la literatura se realizó el test de consistencia termodinámica de Herington obteniéndose los siguientes resultados:

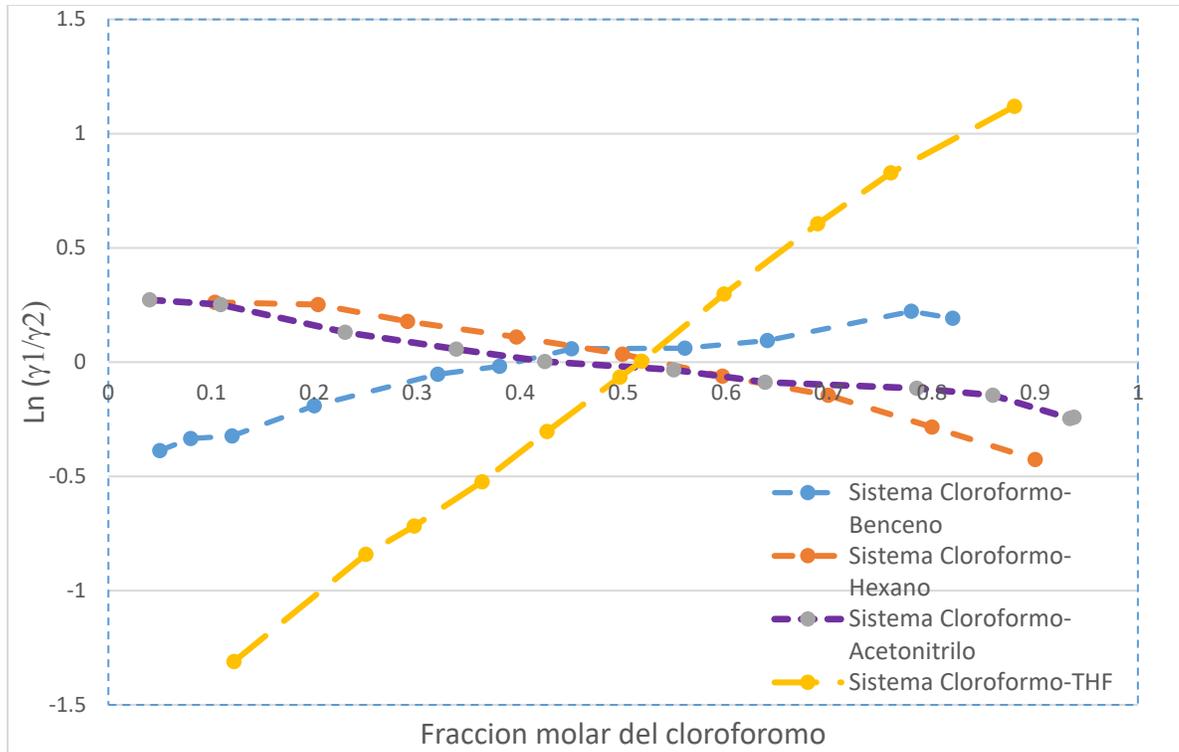


Figura 13 Test de consistencia de Herington para los sistemas isobáricos de cloroformo-hexano, cloroformo-acetonitrilo y cloroformo-THF; y el sistema isotérmico de cloroformo-benceno.

Tabla 18. Resultados del Test de consistencia termodinámica mediante el método de Herington para los sistemas isotérmicos analizados.

| Proceso | Sistema binario | A+ | A- | D | consistencia |
|------------|--------------------------------|---------|----------|----------|--------------|
| Isotérmico | Cloroformo Hexano | 0,06705 | -0,06916 | -0,00021 | (+) |
| | Cloroformo Acetonitrilo | 0,05392 | -0,04745 | 0,00647 | (+) |
| | Cloroformo Tetrahidrofurano | 0,36731 | -0,33095 | 0,03421 | (-) |

Tabla 19. Resultados del Test de consistencia termodinámica mediante el método de Herington para los sistemas isobáricos analizados.

| | Sistema binario | A+ | A- | D | J | D - J | Consistencia |
|-----------|-----------------------|---------|----------|----------|---------|---------|--------------|
| Isobárico | Cloroformo Benceno | 0,04467 | -0,06131 | -0,01664 | 5,27627 | 0,00528 | (+) |

En la **Tabla 18** podemos ver como los datos reportados en el sistema cloroformo-tetrahidrofurano no poseen una consistencia termodinámica ya que posee un valor superior a 0,02, por tal motivo al analizar este sistema con los distintos modelos, estos tratan de ajustar los valores reportados en una función polinomial de grado cuatro.

CONCLUSIONES

El modelo de Wilson es el que posee menor error promedio en los datos de los sistemas binarios de cloroformo-hexano con valor de 0,206% en los datos de presión y el modelo que presenta mayor error es el modelo de NRTL con valor de 0,421%, este sistema además tiene la mejor consistencia en los datos de ELV según el test de Herington.

En el sistema binario isotérmico de cloroformo-acetonitrilo cuyos datos poseen consistencia termodinámica, el modelo que posee una menor desviación es el de Wilson con un error promedio de 0,491 % entre los valores de presión experimentales y los calculados por este modelo, en cambio en el modelo de UNIFAC el porcentaje de error asciende a valores 0,783 % en los valores de presión.

Por otra parte, el sistema isotérmico de cloroformo-tetrahidrofurano no posee una consistencia termodinámica según el test de Herington por lo que la aplicación de los diversos modelos permite un ajuste de dichos datos, el cual fue realizado de mejor manera por el modelo de Van Laar con un error promedio de 1,362 % un valor relativamente alto comparado con los otros sistemas y un valor aún más alto de 1,511% en el modelo de Margules el cual es el que presenta mayor desviación en este sistema.

Por último, en el sistema isobárico de cloroformo-benceno el modelo que presenta mejor ajuste es el modelo de UNIFAC con un error promedio entre los puntos de temperatura de 0,011% y el modelo que presenta mayor desviación en este caso es el de NRTL con un error promedio entre los valores de temperatura de 0,036 %.

BIBLIOGRAFIA

- Alberty, R. (2001). Use of legendre transforms in chemical thermodynamics: (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, 73(8), 1349-1380. <https://doi.org/10.1351/pac200173081349>
- Alejandro, G. (2012). Predicción y validación del equilibrio líquido-vapor para una mezcla multicomponente no ideal mediante el modelo UNIFAC. *Universidad Nacional de Trujillo*.
- Atik, Z. (2008). Phase diagrams of (vapour+liquid) equilibrium for binary mixtures of α,α,α -trifluorotoluene with ethanol, or benzene, or chloroform at pressure 101.4kPa. *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 40(3), 467-470. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2007.09.002>
- Atkins, P., & De Paula, J. (1999). *Physical Chemistry* (Ninth). Oxford University Press.
- ATSDR. (1997). Perfil toxicológico del cloroformo. *Servicio de Salud, Departamento de Salud y Servicios Humanos de EE. UU. Atlanta, GA*.
- Blanco, A. (2004). Análisis del equilibrio líquido-vapor a 141,3 kPa de mezclas binarias que contienen metanol con n-alcanos y con ésteres alquílicos. *Universidad de las Palmas de Gran Canaria*.
- Bukala, M., & Majewski, J. (1952). Aparato de dos campos para determinar el estado de equilibrio líquido-vapor a presión normal y reducida. *Przem.Chem*, 8, 551-554.
- Cárdenas, Z. De, Ones, P., Castellanos, H., & Abel, F. (2018). Modelación del equilibrio líquido-vapor a presión constante de mezclas etanol-agua utilizando redes neuronales artificiales. *Tecnología Química*, 38(3), 527-548. <https://doi.org/10.1590/2224-6185.2018.3.%x>
- Cardona, C., Navarro, I., & Matallana, L. (2006). Medición del equilibrio líquido-vapor del sistema metanol-acetato de metilo a 580 mmHg. En *Revista Colombiana de Química*.
- Chiu, H.-Y., Lin, H., & Lee, M.-J. (2013). Vapor-liquid phase equilibrium of carbon dioxide with mixed solvents of DMSO+ethanol and chloroform+methanol including near critical regions. *The Journal of Supercritical Fluids*, 82, 146-150. <https://doi.org/10.1016/j.supflu.2013.07.013>
- Chung, B. (1993). Análisis de plaguicidas y otros compuestos tóxicos. *Revista de química, I. Cloroformo, Usos y aplicaciones*. (s.f.). Recuperado 18 de junio de 2022, de <https://productosquimicoschile.cl/cloroformo-2/>
- Coulson, J., & Richardson, J. (1999). *Chemical Engineering*. Butterworth-Heinemann.
- Dalton, J., & Thackray, A. (1972). Critical Assessments of His Life and Science. En *Harvard*

University Press.

- Dortmund Data Bank. (s. f.). *Vapor-Liquid Equilibrium Data of 30 Important Components from Dortmund Data Bank*. Recuperado 10 de noviembre de 2021, de <http://www.ddbst.com/en/EED/VLE/VLEindex.php#Chloroform>
- Girardi, D. G. L., Mayer, D. A., Rebelatto, E. A., Lanza, M., & Vladimir de Oliveira, J. (2021). Phase behaviour and thermodynamic modelling of the ternary system (carbon dioxide + ϵ -caprolactone + chloroform). *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 155, 106381. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106381>
- Herrera, M., & Beltrán, J. (2012). Uso de coeficientes de actividad experimentales a dilución infinita para validar simulaciones de proceso. *Tecnol. Ciencia Ed*, 27(2), 69-79.
- Hu, H.-S. (2010). Determination of vapour-liquid and vapour-liquid-liquid equilibrium of the chloroform-water and trichloroethylene-water binary mixtures. *Fluid Phase Equilibria*, 289(1), 80-89. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.11.006>
- Kojima, K., Tochigl, K., & Kurilhara, K. (1991). Isobaric vapor-liquid equilibria for acetone+chloroform + benzene and the three constituent binary systems. *J. Chem. Eng*, 36, 343-345.
- Kudryavtseva, L., & Susarev, M. (1963). Liquid-Vapor Equilibrium in Chloroform-Hexane and Acetone-Chloroform Systems. *J. Appl. Chem*, 36, 1180-1185.
- Marcano, D. (2018). Introducción a la Química de los colorantes. Colección Divulgación. *Colección Divulgación Científica y Tecnológica. Academia de Ciencias Físicas, Matemáticas y Naturales.*, 254.
- Martinez, M., & Amado-González, E. (2010). Refractive indices, densities and excess properties of binary mixtures of ethanol with hexane, heptane, octane y agua a (293,15 -298,15 - 303,15 y 308,15) K. *Bistua*, 8, 45-56.
- Martinez, M., & Amado-González, E. (2015). Modelling of the refractive index of binary and ternary mixtures of water with alcohols (methanol, ethanol and propan-1-ol) to 293,15 K. *Journal of solution chemistry*, 44, 206-222.
- Mellor, J. (1947). *Química inorgánica moderna*. (Segunda ed). El Ateneo.
- Mokarizadeh, H., Moayedfard, S., & Mozaffarian, M. (2020). Comparison of MOSCED (NRTL) model results with regular correlative and predictive models based on vapor-liquid equilibrium calculations for azeotropic systems. *Fluid Phase Equilibria*, 516, 112592.

<https://doi.org/10.1016/j.fluid.2020.112592>

- Moran, M., & Shapiro, H. (2012). *Fundamentos de termodinámica técnica*. (Primera). Reverté.
- Morcillo, J. (1989). *Temas básicos de química* (segunda). Alhambra Universidad.
- Nagata, I., & Kawamura, Y. (1979). Excess Thermodynamic Functions and Complex Formation in Binary Liquid Mixtures Containing Acetonitrile. *Fluid Phase Equilib*, 3, 1-11.
- Narvaez, A., & Zavala, J. (2007). Estrategia para la estimación de parámetros para el modelado de equilibrio líquido-vapor. *UNACAR*.
- Nguyen, T. (2009). Chemical Engineering Thermodynamics II. *CHE 303 Course Notes, Winter*, 280-290.
- NJ Health. (2011). Derecho a Saber Hoja Informativa sobre Sustancias Peligrosas Descripción y uso. *New Jersey Department of health*, 6. <http://nj.gov/health/workplacehealthandsafety/right-to-%0Ahttp://nj.gov/health/eoh/rtkweb/documents/fs/1594sp.pdf>
- O'Connell, J., & Haile, J. (2011). *Thermodynamics: Fundamentals for Applications*. (Reissue). Cambridge University Press;
- OMS. (1995). Criterio de salud ambiental N° 163-Cloroformo. *Environmental Health*, 3, 43-45.
- Perry, R., & Green, D. (1997). *Perry's Chemical Engineers' Handbook*. (seventh). McGraw-hill.
- Poling, B., Praunisz, J., & O'Connell, J. (2001). *The properties of gases and liquids* (Fifth). McGraw-Hill Companies. <https://doi.org/10.1036/0070116822>
- Reid, R. (1987). *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill Education.
- Reyes Fernández, L. S., Amado-González, E., & Yanza Hurtado, E. G. (2021). Study of Thermodynamic Modeling of Isothermal and Isobaric Binary Mixtures in Vapor-Liquid Equilibrium (VLE) of Tetrahydrofuran with Benzene (303.15 K) Cyclohexane (333.15 K), Methanol (103 kPa), and Ethanol (100 kPa). *Thermo*, 1(3), 286-296. <https://doi.org/10.3390/thermo1030019>
- Rock, P. (1983). *Chemical Thermodynamics*. University Science Books.
- Rossberg, M., Lendle, W., Pfeleiderer, G., Tögel, A., Dreher, E.-L., Langer, E., Rassaerts, H., Kleinschmidt, P., Strack, H., Cook, R., Beck, U., Lipper, K.-A., Torkelson, T. R., Löser, E., Beutel, K. K., & Mann, T. (2006). Chlorinated Hydrocarbons. En *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. https://doi.org/10.1002/14356007.a06_233.pub2

- Sánchez, A. (2008). Efectos de los trihalometanos sobre la salud. *Hig. Sanid. Ambient*, 8, 280-290.
- Seyf, J. Y., & Shojaeian, A. (2019). Vapor-liquid (azeotropic systems) and liquid-liquid equilibrium calculations using UNIFAC and NRTL-SAC activity coefficient models. *Fluid Phase Equilibria*, 494, 33-44. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2019.04.029>
- Smith, J., Van Ness, H., Abbott, M., & Swihart, M. (2018). *Introduction to chemical engineering thermodynamics* (eighth). McGraw-Hill Education.
- Solimo, H., & Gomez, A. (1993). Excess properties and vapor-liquid equilibrium data for chloroform+tetrahydrofuran binary sistem at 30 °C. *Journal of solution chemistry*, 22, 10.
- Tsurata, H. (1975). Percutaneous absorption of organic solvents. Comparative study of the in vivo percutaneous absorption of chlorinated solvents in mice. *Ind. Health*, 13, 227-236.
- Valderama, J., & Faundez, C. (2003). Modelado del equilibrio líquido-vapor en mezclas binarias y ternarias de interés en destilación vínica. *Información Tecnológica.*, 14(1), 83-92.
- Wade, L. (2006). *Organic Chemistry* (sixth). Pearson.
- Wang, C., Zhuang, Y., Dong, Y., Zhou, C., Zhang, L., & Du, J. (2021). Conceptual design of the triple-column extractive distillation processes with single entrainer and double entrainer for separating the N-hexane/acetone/chloroform ternary multi-azeotropic mixture. *Chemical Engineering Science*, 237, 116578. <https://doi.org/10.1016/j.ces.2021.116578>
- Ye, C., Lin, C., & Fang, X. (2009). Experimental measurements and correlations of vapor-liquid equilibrium data for the binary system of chloroform+N,N-dimethylformamide at 101.3kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 278(1-2), 85-89. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2009.01.006>
- Yousefi, J., Flasafi, S., & Babaei, A. (2021). Development of the NRTL functional activity coefficient (NRTL-FAC) model using high quality and critically evaluated phase equilibria data. 1. *Fluid Phase Equilibria*, 541, 113088. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2021.113088>
- Yue, K., Qiao, R., Luo, C., Zhu, J., & Li, Q. (2018). Isobaric vapor-liquid equilibrium for chloroform + isopropanol + 1,3-dimethylimidazolium dimethylphosphate at 101.3 kPa. *Fluid Phase Equilibria*, 466, 1-6. <https://doi.org/10.1016/j.fluid.2018.03.011>

ANEXOS

Anexo 1 Presentación del trabajo en la reunión de semilleros nodo Norte de Santander.

Parte de este trabajo ha sido presentado en el encuentro regional de semilleros de investigación REDCOLSI nodo Norte de Santander el cual fue realizado del 25 al 28 de agosto del 2021 mediante la plataforma Meet, bajo el nombre de “Modelamiento de los coeficientes de actividad a partir de datos de equilibrio líquido vapor de los sistemas binarios de cloroformo con benceno, hexano, tetrahidrofurano o acetonitrilo usando las ecuaciones empíricas y de composición local”, y evaluado por los docentes Oscar Cañas (institución Carmen Salesiano-Colombia) y Jose quintana (Unipamplona-Colombia).

Anexo 2 Participación en la conferencia Internacional LatinChem 2021

Dos sistemas presentes en este trabajo fueron expuestos en la conferencia de LatinXChem realizada el 20 de septiembre del 2021 mediante el post Phys 066 titulado como “Modelamiento de los coeficientes de actividad a partir de datos de equilibrio líquido vapor (ELV) de los sistemas binarios de cloroformo-hexano y cloroformo-acetonitrilo usando las ecuaciones de Van Laar, Margules, Wilson y NRTL, cuyos jurados fueron Arturo Sánchez (UNAM-México); Carlos Acuña (Georgia) y Alejandro Franco (UPJV-Francia)