

55

2ej



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ORDEN ORIENTACIONAL EN POLIETERES LINEALES

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

**INGENIERO QUIMICO**

P R E S E N T A :

**JUAN LEON MUÑOZ**

MEXICO, D. F.

1991

**FALLA DE ORIGEN**



## **UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso**

### **DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

## INDICE

|                                               | Página |
|-----------------------------------------------|--------|
| INTRODUCCION                                  | i      |
| CAPITULO I. ANTECEDENTES                      | 1      |
| CAPITULO II. PARTE EXPERIMENTAL               | 15     |
| II.A. Plan de trabajo                         | 15     |
| II.B. Reactivos empleados                     | 16     |
| II.C. Preparación de las soluciones           | 17     |
| II.D. Medición de las densidades              | 18     |
| II.E. Medición de las capacidades caloríficas | 19     |
| CAPITULO III. RESULTADOS Y DISCUSION          | 24     |
| CAPITULO IV. CONCLUSIONES                     | 39     |
| APENDICE I. TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY       | 40     |
| APENDICE II. TABLAS DE DATOS                  | 44     |
| BIBLIOGRAFIA                                  | 51     |

## INTRODUCCION

El orden orientacional de corto alcance consiste en alineamientos paralelos, muy débiles y sensibles a la temperatura, entre segmentos de moléculas vecinas. Este orden se presenta en el estado puro de sustancias formadas de moléculas lineales de cadena larga que poseen enlaces flexibles y se hace evidente al mezclar ésta con una sustancia formada de moléculas muy ramificadas o globulares, que destruyen la estructura. Este esquema se ha obtenido a partir de resultados espectroscópicos y de propiedades de exceso de mezclas conteniendo n-alcános.

A la fecha, existen escasos experimentos que comprueben la existencia del orden orientacional en otras moléculas lineales de cadena larga; de aquí el interés de explorar esta posibilidad en los poliéteres lineales. Estas moléculas, con una estructura  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-CH}_3$  donde x puede estar entre 1 y 4, presentan resultados espectroscópicos de concentración diluida en  $\text{CCl}_4$  que parecen indicar un orden orientacional de pequeña magnitud.

El objetivo de este trabajo es explorar la existencia de orden orientacional en los poliéteres lineales de cadena larga determinando la capacidad calorífica molar de exceso a presión constante ( $C_p^E$ ) de sus mezclas con diferentes moléculas globulares. Se escogió esta propiedad debido a su sensibilidad a los cambios de estructura que ocurren durante el proceso de mezclado y porque ha resultado exitosa en exponer el orden orientacional en el caso de los n-alcános.

Se espera que la  $C_p^E$  haga evidente la existencia del orden orientacional en los poliéteres lineales puros mediante su destrucción al mezclado con moléculas esféricas y que, de acuerdo a resultados espectroscópicos, este orden sea de menor magnitud que el orden de los alcanos correspondientes en tamaño.

El informe de este trabajo se ha dividido en varios capítulos y apéndices. En el capítulo I se incluyen los antecedentes de este tema en forma cronológica. El capítulo II describe la técnica experimental utilizada para obtener la  $C_p^E$  de las mezclas en estudio y el capítulo III presenta los resultados experimentales, su discusión en términos de la teoría de Prigogine - Flory y su comparación con los n-alcanos. El capítulo IV contiene las conclusiones de este trabajo y algunas recomendaciones de proyectos futuros. El apéndice I contiene una descripción general de la teoría de Prigogine - Flory y el apéndice II incluye los resultados de la  $C_p^E$  para cada sistema medido.

Es importante señalar que la interacción en estudio es muy débil, ya que su magnitud es muy pequeña ( alrededor de 2000 J/mol para el n-hexadecano y posiblemente menor a este valor para los poliéteres ) comparada con la magnitud de un enlace puente de Hidrógeno ( 20000 J/mol ). Por lo tanto, este trabajo generará información básica sobre las interacciones de los poliéteres en estado puro y en solución, que son útiles en la operación o diseño de reactores químicos , columnas de destilación y otros tipos de instrumentos de separación.

## CAPITULO I

### ANTECEDENTES

La existencia de orden orientacional en líquidos formados por moléculas de cadena larga que poseen enlaces flexibles, fué propuesta por primera vez en los alcanos lineales en 1967 [1] para explicar los resultados de dispersión luminosa en mezclas de un líquido compuesto de moléculas cuasiesféricas ( $\text{CCl}_4$ ) + n-alcanos. La figura 1 muestra la variación de la anisotropía óptica  $\gamma^2$  a  $25^\circ\text{C}$  como función de la concentración del alcano  $[\text{g}/\text{cm}^3]$  para estas mezclas [2]. Por anisotropía óptica se entiende que la dispersión de la radiación incidente sobre una sustancia posee diferentes valores dependiendo del eje de medición. En el caso de líquidos esta se llega a presentar cuando sus moléculas o segmentos de ellas se ordenan con respecto a un eje.

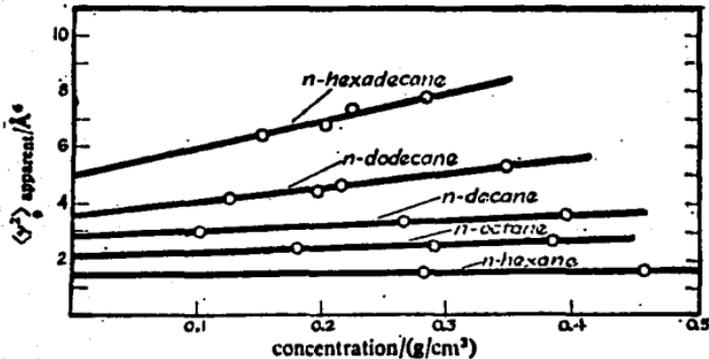


Figura 1.

Aquí se observa que  $\gamma^2$  aumenta al incrementarse la concentración del alcano y que esta dependencia es más acentuada al incrementarse la longitud de cadena del mismo. Ambos incrementos se atribuyen a la existencia de correlaciones moleculares débiles y de corto alcance entre segmentos de moléculas vecinas del alcano lineal ( Correlaciones de orientación molecular o COM ) que, al aumentar la concentración del n-alcano, hacen que segmentos de sus moléculas tiendan a colocarse paralelamente unas a otros, favoreciendo un ordenamiento molecular. Para los alcanos lineales, este efecto es evidente a partir del n-octano.

Este orden orientacional aparece como una cohesión a corta distancia entre los segmentos más cercanos de varias moléculas, que disminuye rápidamente con el aumento de la temperatura. Termodinámicamente, este orden hace que disminuyan la energía interna U, la entalpia H, la entropía S y el volumen molar V en el compuesto lineal puro a bajas temperaturas, en comparación con un líquido que no presenta COM como se observa en la figura 2a.

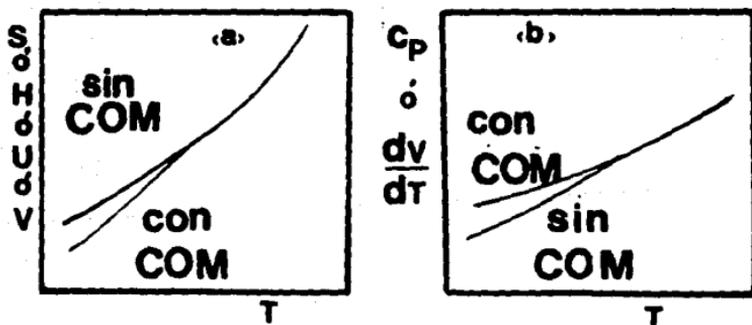


Figura 2.

La dependencia de este orden con temperatura hace que los valores de  $C_p = [dH/dT]_p$  y de  $dV/dT$  sean más positivos que los de un líquido sin COM, como lo muestra la figura 2b.

En los compuestos puros estos efectos son difíciles de detectar debido a que son muy pequeños comparados con las magnitudes de las propiedades termodinámicas de los líquidos en estudio [3], sin embargo, la estructura del líquido se altera al mezclarlo con otro y esto se refleja claramente en las propiedades de exceso  $A^E$  definidas como:

$$A^E = A_{(sol)} - x_1 A_1^0 - x_2 A_2^0 \quad (1)$$

donde  $x_i$  son las fracciones molares y  $A_1^0$  y  $A_{(sol)}$  son, respectivamente, las propiedades termodinámicas de cada componente en el estado puro y en la solución.

Por ejemplo, en la entalpia de exceso  $H^E$  y en el volumen de exceso  $V^E$ , al mezclar el líquido que tiene orden orientacional (componente 1) con un líquido destructor de orden, formado por moléculas globulares o ramificadas, el valor  $A_1^0$  se reduce por la presencia de COM (véase figura 2a) y por lo tanto la magnitud de  $A^E$  (véase ecuación 1) tendrá una contribución positiva. Esta contribución no existe en mezclas de moléculas ramificadas, sin orden orientacional, con moléculas globulares, como lo muestra la fig. 3a donde se presentan los resultados de  $H^E$  para las series de alcanos lineales: n-octano ( $nC_8$ ), n-decano ( $nC_{10}$ ), n-dodecano ( $nC_{12}$ ) y n-hexadecano ( $nC_{16}$ ), y ramificados: 2,2,4-trimetilpentano ( $rC_8$ ), 2,2,4,6,6-pentametilheptano ( $rC_{12}$ ) y 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ( $rC_{16}$ ) mezclados con ciclohexano en función de la temperatura y a concentración

equimolar [3]. La curva para  $rC_{10}$  se obtuvo interpolando entre las de  $rC_8$  y  $rC_{12}$ . En esta figura, se observa que  $H^E$  se incrementa notablemente a mayor longitud del n-alcano para una temperatura dada y que, para un alcano dado, disminuye rápidamente al aumentar la temperatura. Esto se contrasta con los resultados de la serie de los alcanos ramificados, donde al aumentar el grado de ramificación, se reduce la habilidad del alcano para ordenarse en el estado puro.

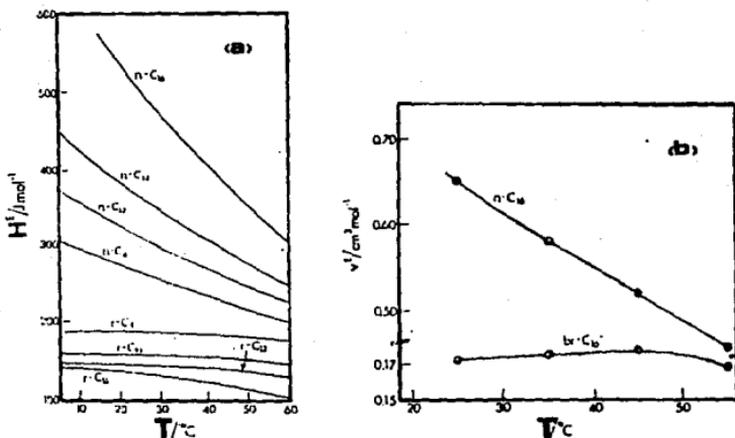


Figura 3.

La figura 3b muestra la variación del  $V^E$  equimolar en función de la temperatura para los sistemas  $nC_{16}$  y  $rC_{16}$  + ciclohexano [3]. Aquí, la existencia del orden en el alcano lineal hace que  $V^E$  disminuya rápidamente al elevar la temperatura, lo que no ocurre con el alcano ramificado.

La rápida destrucción del orden orientacional con la temperatura hace que la  $C_p$  y  $dV/dT$  del líquido puro con orden se

Incrementen ( vease figura 2b ) y que en el mezclado con moléculas globulares se produzca una gran contribución negativa a la  $C_p^E$  [3] y a  $dV^E/dT$  [4]. Debido a esto, segundas derivadas de funciones de exceso, como la  $C_p^E$  y la  $dV^E/dT$ , son las que detectan más fácilmente la destrucción del orden orientacional. Esto se muestra en las figuras 4a y 4b que presentan a 25 °C los valores equimolares, respectivamente, de la  $C_p^E$  [5] y la  $dV^E/dT$  [4] para mezclas de ciclohexano con las series de alcanos lineales ( $nC_n$ ) y ramificados ( $rC_n$ ) en función del número de átomos de carbono de la molécula ( $n$ ).

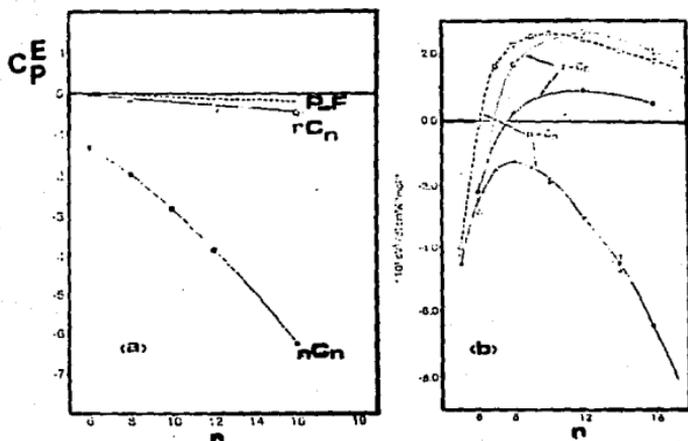


Figura 4.

En la figura 4a, para la serie de los n-alcanos se presenta una gran contribución negativa a la  $C_p^E$  al aumentar  $n$  mientras que para los r-alcanos esta contribución es pequeña y varía muy poco. Al comparar estas dos series, es evidente la destrucción del orden en los alcanos lineales.

Además, en esta figura se representa la predicción de la teoría de Prigogine - Flory [6] ( véase apéndice I ) para la  $C_p^F$  de las mezclas con los alcanos lineales ( líneas rayadas ). Esta teoría ha resultado ser muy exitosa en predecir las funciones de exceso en sistemas donde no existe destrucción alguna de orden [3,4,5] y entonces, se usa como "línea base" contra la cual se comparan y se "observan" efectos especiales. Así al comparar estas predicciones con los resultados experimentales para los n-alcanos, se corrobora la existencia del orden orientacional en este tipo de líquidos.

La figura 4b indica que existe una gran contribución negativa para  $dV^E/dT$  en la serie de los n-alcanos con el aumento de n y para los r-alcanos, esta contribución no existe. Se muestran también, las predicciones de la teoría de Prigogine - Flory ( P-F ) para ambos casos : líneas rayadas para los  $nC_n$  y líneas punteadas para los  $rC_n$ . De nuevo, la comparación entre los resultados experimentales de alcanos lineales y ramificados o entre la predicción teórica y los datos experimentales de n-alcanos, muestra la presencia de COM en el  $nC_n$  puro que son destruidos en el mezclado. Por lo tanto, las figuras 4a y 4b muestran que tanto  $C_p^E$  como  $dV^E/dT$  son las propiedades óptimas para estudiar la destrucción del orden orientacional pues de un solo experimento en función de la concentración a una temperatura dada puede ponerse en evidencia la existencia del orden, ya sea al comparar los resultados de las moléculas lineales + globulares con los de moléculas ramificadas + globulares (  $nC_n$  vs  $rC_n$  ) o con las predicciones de la teoría de Prigogine - Flory (  $nC_n$  vs P-F ). Esto se demuestra en la figura 5 donde también se aprecia la

variación del orden con la temperatura. En esta figura se presentan los resultados de la  $C_p^E$  para mezclas de ciclohexano +  $nC_{16}$  y +  $rC_{16}$  en función de la fracción mol de ciclohexano a 25 y 55 °C (3). Las predicciones de la teoría P-F se representan como líneas rayadas para  $nC_{16}$  +  $cC_6$  a 25 °C ( curva superior ) y 55 °C ( curva inferior ), y como líneas punteadas para  $rC_{16}$  +  $cC_6$  a 25 °C ( curva superior ) y a 55 °C ( curva inferior ).

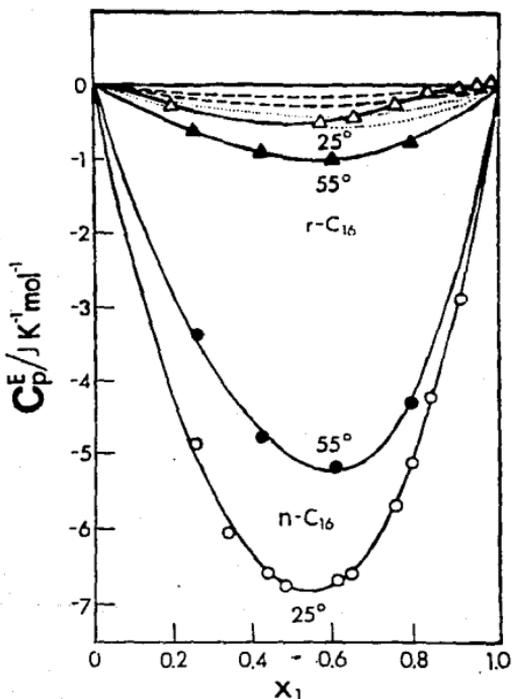


Figura 5.

A 25 °C las dos comparaciones,  $nC_n$  vs  $rC_n$  y  $nC_n$  vs P-F, indican la destrucción del orden orientacional en el  $nC_n$  expresada

como una gran contribución negativa a la  $C_p^E$ . Los resultados del sistema con  $nC_{16}$  a  $55^\circ C$  muestran la destrucción del orden en el  $nC_n$  puro con el incremento de la temperatura haciendo que la  $C_p^E$  sea más positiva, en contraste con los resultados para el sistema con  $rC_{16}$  y con los de la teoría P-F.

La sensibilidad de la  $C_p^E$  para detectar la destrucción del orden orientacional ha permitido estudiar la relación entre la linealidad de la cadena del alcano y la presencia de COM estudiando mezclas de ciclohexano con los diferentes metilpentadecanos (isómeros ramificados del  $nC_{16}$ ), que se forman al introducir un grupo metilo en diversas posiciones de la cadena. La figura 6 muestra la  $C_p^E$  como función de la concentración del ciclohexano ( $X_1$ ) para los sistemas con diferentes metilpentadecanos, (MP) y para  $n-C_{16}$  y  $r-C_{16}$  a  $25^\circ C$  [7].

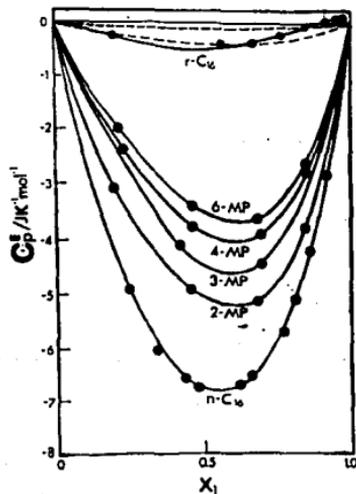


Figura 6.

Se observa que a medida que el grupo metilo se acerca hacia el centro de la cadena, reduce la linealidad del pentadecano y por consecuencia, la habilidad de éste para ordenarse, lo que se refleja en una  $C_p^E$  cada vez menos negativa.

Para estudiar el efecto de la destrucción del orden orientacional por moléculas aromáticas globulares, se midió la  $C_p^E$  en mezclas binarias de n-alcenos con benceno y sus derivados sustituidos. La figura 7 muestra los valores equimolares de la  $C_p^E$  a 25° C para benceno ( B ), tolueno ( T ), p-xileno ( pX ) ciclohexano ( C ) y clorobenceno ( CIB ) en función del número de átomos de carbono ( n ) [8].

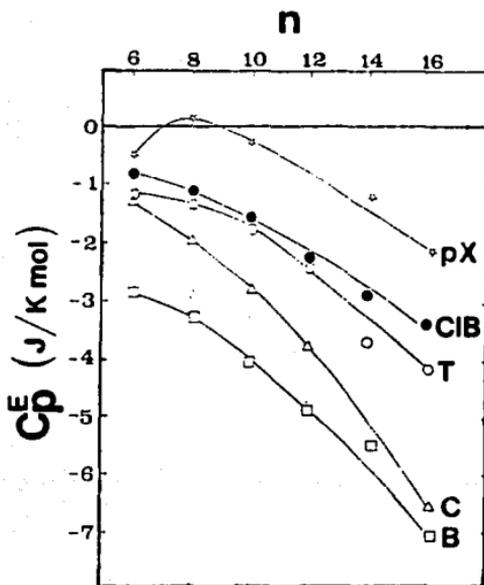


Figura 7.

En esta figura se observa que, para un alcano dado, la capacidad de la molécula aromática para destruir el orden orientacional sigue la secuencia : B > C > T  $\approx$  CIB > pX . Estos resultados se corroboran con los valores equimolares de  $H^E$  [8] para las moléculas aromáticas y que se encuentran dentro del intervalo ( 300 - 1300 J/mol ) siguiendo la secuencia : B > CIB  $\approx$  T > pX. Es importante señalar que la similitud de resultados entre el tolueno y el clorobenceno muestra que la destrucción del orden en n-alcacos depende sólo de la geometría de la molécula globular y no de su polaridad.

El orden orientacional ha sido verificado con gran detalle en los alcacos lineales de cadena larga pues sus enlaces son tan flexibles que facilitan que segmentos de sus moléculas se orientan paralelamente formando las COM. De aquí el interés en buscar otro tipo de moléculas lineales, de cadena larga y enlaces flexibles, donde se pueda presentar este comportamiento. Los poliéteres lineales o glimas presentan estas características : i) tienen la estructura  $CH_3-O-(CH_2-CH_2-O)_x-CH_3$  donde x puede estar entre 1 y 4 según se incremente la longitud de la cadena y ii) poseen cierta flexibilidad por la presencia de enlaces  $CH_2-CH_2$ . Además, la figura 8 muestra resultados de anisotropía óptica [9] en concentración diluida para las mezclas de 2,5,8,11,14-penta oxapentadecano ( G4 con x = 4), 2,5,8,11-tetra oxadodecano ( G3, x = 3), 2,5,8-trioxanonano ( G2, x = 2) y 2,5-dioxahexano ( G1, x = 1) en  $CCl_4$  que parecen indicar la existencia de COM en el estado puro de los poliéteres de cadena larga.

En esta figura  $\gamma^2$  aumenta ligeramente al incrementar la concentración del poliéter y al incrementar la longitud de cadena

del mismo, lo que puede explicarse por la existencia de un número pequeño de correlaciones de orientación molecular y así un cierto orden orientacional en estos líquidos. Comparando las figuras 1 y 8, se observa que la magnitud del orden orientacional para el poliéter de mayor longitud ( G<sub>4</sub> ) es similar al n-nonano y en este mismo contexto, la magnitud de COM es similar entre G<sub>3</sub> y n-heptano, G<sub>2</sub> y n-hexano. La anisotropía de G<sub>1</sub> es independiente de la concentración y posiblemente su orden es nulo.

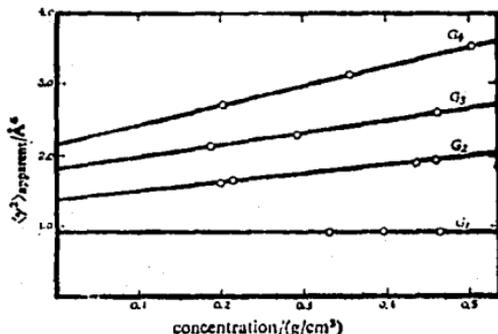


Figura 8.

Este argumento se corroboró parcialmente en 1975 (10), donde al medir el calor de mezclado de éter dioctílico con alcanos lineales y ramificados, se obtuvieron valores mayores para las mezclas con los alcanos ramificados. Entonces se concluyó que al modificar la secuencia CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> del alcano por un grupo CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>2</sub>, parte del orden orientacional permanece; es decir, la rigidez que presenta el grupo funcional éter debida al oxígeno permite aún que el resto de la molécula se ordene paralelamente. Los resultados de calor de mezclado entre 5-deceno + alcanos lineales o ramificados, indican que el doble enlace destruye el orden.

Los únicos resultados experimentales de  $C_p^E$  para mezclas de poliéteres lineales con moléculas que no presentan orden orientacional se muestran en la figura 9 para las mezclas entre n-hexano + G<sub>4</sub>, G<sub>3</sub> y G<sub>2</sub>, y n-heptano con G<sub>1</sub> y con el poliéter cíclico p-dioxano (pDx) a 25 °C y en función de la fracción mol del poliéter (I).

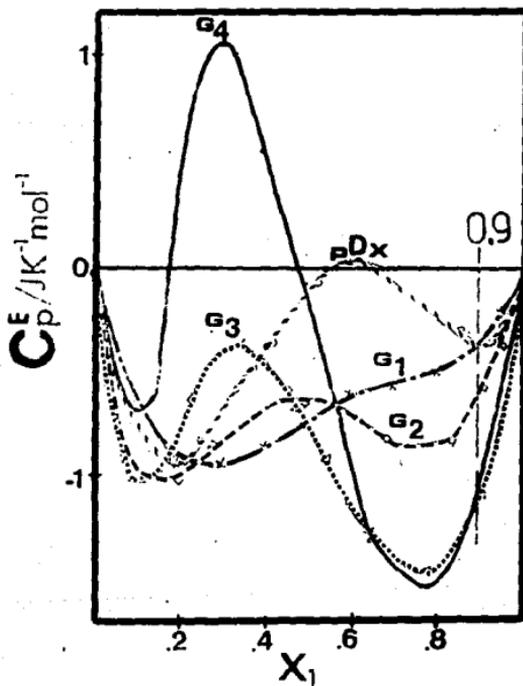


Figura 9.

Sin embargo, para todas las mezclas se observa una forma W que se acentúa al aumentar el tamaño del poliéter lineal. Esta conducta se ha explicado [11] en términos de una contribución

positiva en el centro del intervalo de concentración. Sin embargo, es posible argumentar la destrucción del orden en poliéteres al comparar la variación de  $C_p^E$  en la región de alta concentración de  $X_1$  ( $X_1 > 0.9$ , vease gráfica ). Para el caso de  $G_1$  y  $G_2$ , su variación es similar a la que presenta el sistema  $pDx + n$ -heptano, donde no existe destrucción alguna de orden, mientras que  $G_3$  y  $G_4$  muestran pendientes de  $dC_p^E/dX_1$  más grandes, lo que parece indicar orden orientacional en el estado puro de estos dos líquidos.

Otra evidencia experimental que puede apoyar esta hipótesis se presenta en la figura 10 al graficar la  $H^E$  equimolar a 25 °C en función del número de átomos que forman la cadena lineal del poliéter  $n$  para mezclas entre  $G_1$ ,  $G_2$ ,  $G_3$  y  $G_4$  con dodecano (12), decano (10), hexano (6), ciclohexano (c6) [12] y benceno (B) [13].

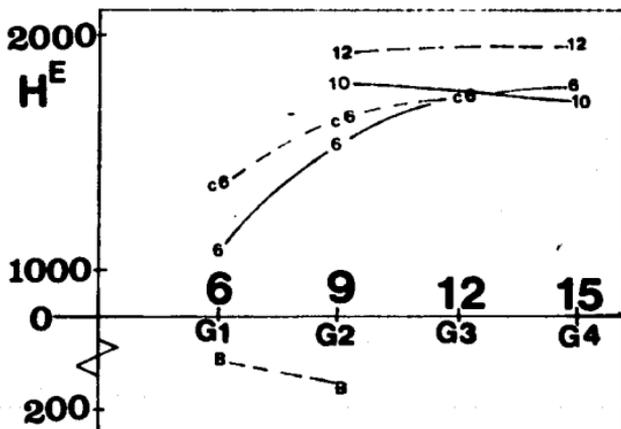


Figura 10.

En esta figura los resultados negativos para benceno indican una interacción "atractiva" entre esta molécula y los poliéteres, por lo tanto es poco probable que el benceno haga evidente el

orden orientacional en los poliéteres. En el caso del decano y dodecano, a pesar de sus valores positivos de  $H^E$ , no pueden seleccionarse pues se sabe que tienen un orden orientacional en el estado puro y además, sus mezclas con poliéteres generan formas W en la  $C_p^E$  [11] más acentuadas que las de la figura 9.

Para el ciclohexano y el hexano, los valores de  $H^E$  aumentan al incrementarse la longitud del poliéter y esto parece indicar la destrucción de un orden orientacional en los poliéteres. Desafortunadamente los datos de la figura 9 para las mezclas con hexano no corroboran esta hipótesis y, por lo tanto, el candidato viable de los presentados en esta figura es el ciclohexano.

Toda esta información parece indicar la existencia de cierto orden orientacional en los poliéteres lineales pero hasta el momento no existe un estudio detallado sobre el mismo.

En este trabajo se pretende explorar la existencia de correlaciones de orientación molecular en el estado puro de los poliéteres de cadena larga por medio de su destrucción al mezclado con líquidos formados de moléculas globulares. Esto se determinará experimentalmente a partir de los resultados de  $C_p^E$ .

Para una mejor distribución de este informe, el siguiente capítulo contiene el plan de trabajo a desarrollar, la información básica de los reactivos empleados y las técnicas experimentales utilizadas para preparar las soluciones, así como para determinar la densidad y capacidad calorífica de las soluciones que se requieren en el cálculo de la  $C_p^E$ .

## CAPITULO II

### PARTE EXPERIMENTAL

#### II.A Plan de trabajo

El plan de trabajo consiste en determinar la  $C_p^E$  a 25 °C del poliéter lineal de cadena más larga con diferentes líquidos formados por moléculas globulares. De éstos se selecciona el mejor líquido destructor de orden, i. e. el que genere la  $C_p^E$  más negativa. Entonces se verifica la existencia del orden orientacional en este poliéter al determinar la  $C_p^E$  a diferentes temperaturas y comparando los resultados con las predicciones de la teoría de Prigogine - Flory. Finalmente se mide la  $C_p^E$  a 25 °C de las mezclas entre los poliéteres lineales restantes y el líquido seleccionado. De la comparación entre los resultados experimentales y las predicciones de la teoría Prigogine - Flory se verificará la existencia de orden orientacional en este tipo de moléculas, y de la comparación entre los resultados de los poliéteres y los n-alcános, se conocerá la magnitud del mismo.

Para el cálculo de la  $C_p^E$  de los sistemas a estudiar se requieren las densidades y capacidades caloríficas de las soluciones y los componentes puros. A continuación se describen las técnicas experimentales utilizadas para preparar las soluciones y determinar estas propiedades, así como la información básica de cada reactivo.

## II.B Reactivos empleados

Los poliéteres lineales son compuestos con estructura  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-CH}_3$  donde x está comprendida entre 1 y 4. Se conocen comúnmente como glimas y son totalmente solubles en agua, alcoholes e hidrocarburos de bajo peso molecular. A excepción de que forman peróxidos, son relativamente inertes, por lo que se utilizan como solventes de reacciones químicas. Estas sustancias tienen baja toxicidad [14]. Los poliéteres seleccionados para este trabajo son : a) 2,5-dioxahexano ( monoglisma o G1 ) con peso molecular  $M = 90.12 \text{ g/mol}$ , punto de fusión p.f. =  $-58 \text{ }^\circ\text{C}$ , punto de ebullición p.eb. =  $83 \text{ }^\circ\text{C}$ , densidad  $\rho^{20} = 0.8692 \text{ g/cm}^3$ , e índice de refracción  $n^{20} = 1.3813$ , b) 2,5,8-trioxanonano ( diglisma o G2 ) con  $M = 134.17 \text{ g/mol}$ , p.f. =  $-68 \text{ }^\circ\text{C}$ , p.eb. =  $162 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho^{20} = 0.9451 \text{ g/cm}^3$ , e  $n^{20} = 1.4097$ , c) 2,5,8,11- tetraoxadodecano ( triglisma o G3 ) con  $M = 178.22 \text{ g/mol}$ , p.f. =  $-45 \text{ }^\circ\text{C}$ , p.eb. =  $216 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho^{20} = .996 \text{ g/cm}^3$  e  $n^{20} = 1.4233$ , y d) 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano ( tetraglisma o G4 )  $M = 222.282 \text{ g/mol}$ , p.f. =  $-27 \text{ }^\circ\text{C}$ , p.eb. =  $275 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $\rho^{20} = 1.0087 \text{ g/cm}^3$  e  $n^{20} = 1.4325$  [14]. Estas sustancias se obtuvieron de Aldrich Chem. Co. con una pureza establecida de 99 % mol y se utilizaron sin purificación adicional. Sólo se almacenaron con tamiz molecular tipo 3A para evitar su hidratación.

Las moléculas globulares seleccionadas fueron tetracloruro de carbono (  $\text{CCl}_4$  ) J. T. Baker con pureza establecida de 99.9 % mol, 1,4-dioxano (  $\rho\text{Dx}$  ) J. T. Baker 99.8 %, ciclohexano (  $\text{cC}_6$  ) E. Merck 99.5 %, 2,2-dimetilbutano (  $\text{rC}_6$  ) Aldrich Chem.Co. 98 %, 2,2,4-dimetilpentano (  $\text{rC}_5$  ) Aldrich Chem. Co. 98 % y benceno (  $\text{C}_6\text{H}_6$  ) J. T. Baker 99 %. Se utilizaron sin purificación extra.

## II.C Preparación de las soluciones

La preparación de todas las soluciones se realizó por pesada en una balanza analítica Mettler modelo AT250 de precisión  $\pm 0.00001$  g. Los líquidos 1 y 2 se filtran a través de vidrio poroso para desorber parcialmente gases disueltos. Conocidos los pesos moleculares ( $M_1$  y  $M_2$ ) y densidades ( $\rho_1$  y  $\rho_2$ ) de los componentes puros, y fijando el volumen total de la solución necesaria para el experimento ( $V_T = 10 \text{ cm}^3$ ), se obtienen los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  de los componentes 1 y 2 necesarios para la preparación de una solución con fracción mol ( $X_1$ ) seleccionada. Estos volúmenes se obtienen de :

$$V_1 = \frac{V_T}{\left[ 1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1} \right]} ; V_2 = V_T - V_1 \quad (2)$$

La composición real se obtiene de la ecuación 3 al conocer por diferencia , los pesos  $g_1$  y  $g_2$  correspondientes a los volúmenes  $V_1$  y  $V_2$  vertidos en el recipiente :

$$X_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\left[ \frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} \right]} ; X_2 = 1 - X_1 \quad (3)$$

Todas las mezclas se prepararon con extrema precaución para evitar cualquier evaporación de los componentes. Con esta técnica y empleando las incertidumbres para el peso molecular  $\delta M_i = 0.001$ , para los sistemas aquí estudiados la incertidumbre relativa promedio de la fracción mol calculada es menor a 0.0001.

## II.D Medición de las densidades

La densidad se midió con un densímetro de celda vibratoria SODEV modelo 03D ( Sherbrooke, P.Q., Canadá ) el cual requiere de  $1 \text{ cm}^3$  de líquido. El funcionamiento de este densímetro [15] está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda formada por un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia  $\tau$  de este tubo oscilador depende de la densidad del fluido  $\rho$  que contiene, a través de  $\rho = A + B \tau^2$  donde A y B son constantes del instrumento y se calculan midiendo el periodo de resonancia de dos fluidos de densidad conocida.

En este trabajo, los líquidos de referencia empleados para obtener la densidad de los sistemas medidos a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  fueron la molécula globular correspondiente y el  $\text{CCl}_4$ . Para los sistemas con  $\text{CCl}_4$  y los medidos a  $10$  y  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  las referencias fueron el n-decano y el  $\text{CCl}_4$ . La densidad de cada solución o líquido puro se obtiene con el promedio de las lecturas de  $\tau$  y aplicando la ecuación  $\rho = A + B \tau^2$ . Para generar densidades de alta precisión y reproducibilidad, se requiere de sumo cuidado en la preparación de las soluciones, en el llenado de la celda y cuidar que las fluctuaciones de temperatura en el sistema no sean mayores de  $\pm 0.001 \text{ }^\circ\text{C}$ . Esto último se logró utilizando un control de temperatura modelo CT-L de la marca SODEV calibrado con un termómetro de resistencia de Pt para obtener lecturas en términos de volts. Con estas precauciones, la precisión en la medida de densidad es  $\delta\rho = \pm 0.00001 \text{ g/cm}^3$  [15].

## II.E Medición de las capacidades caloríficas

Las capacidades caloríficas volumétricas  $C_V$  se midieron con un microcalorímetro de flujo Picker marca SODEV descrito con detalle en la literatura [16] y esquematizado en la figura 11.

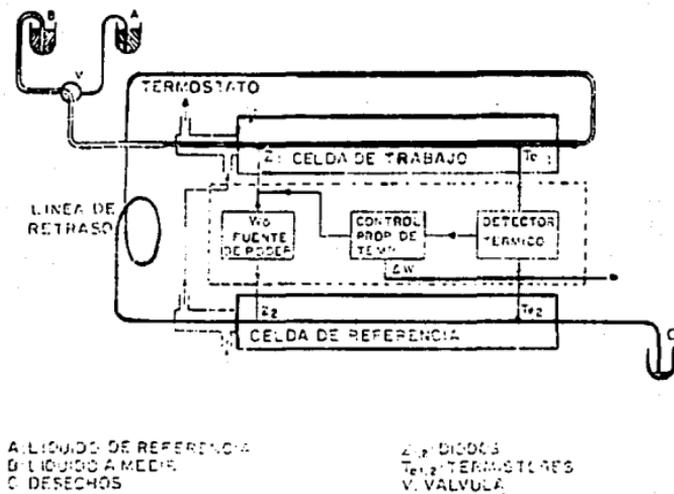


Figura 11.

Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia del equipo. Este flujo debe ser constante y ello se logró utilizando una bomba peristáltica de alta precisión marca SODEV. Además, las dos celdas del microcalorímetro se mantienen a temperatura constante mediante el mismo control de temperatura utilizado para las densidades. El principio de operación de este microcalorímetro es el siguiente : supongamos inicialmente que A fluye por ambas celdas; al girar la válvula se permite el paso de B a la celda de trabajo y A

permanece aún en la celda de referencia. Al entrar a las celdas, ambos líquidos tienen la misma temperatura y son calentados con la misma potencia  $W_0$  disipada por los diodos  $Z_1$  y  $Z_2$ . Los termistores  $T_{e1}$  y  $T_{e2}$  miden el aumento diferencial de temperaturas  $\Delta T$  que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas de los líquidos A y B ( $\Delta C_p^V$ ). El equipo anula esta diferencia de temperaturas mediante un control proporcional de temperaturas al aplicar una cantidad de energía  $\Delta W$ . Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas del líquido en la celda de referencia ( $C_{p,A}^V$ ) y del líquido en la celda de trabajo ( $C_{p,B}^V$ ) mediante las relaciones :

$$\frac{\Delta C_p^V}{C_{p,A}^V} = \frac{C_{p,B}^V - C_{p,A}^V}{C_{p,A}^V} = \frac{\Delta W}{W_0} ; \frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \quad (4)$$

En la figura 11, la línea de retraso tiene por objeto permitir que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra. El aumento de temperatura constante  $\Delta T$  producido por la potencia  $W_0$  resultó ser de  $1.5^\circ\text{C}$  a la temperatura de  $17.5^\circ\text{C}$ , de  $1.0^\circ\text{C}$  a  $25^\circ\text{C}$  y de  $0^\circ\text{C}$  a  $40^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, para obtener las capacidades caloríficas a  $17.5$ ,  $25$  y  $40^\circ\text{C}$  fue necesario fijar el control de temperatura en  $\Delta T/2$  grados, es decir  $16.75$ ,  $24.5$  y  $40^\circ\text{C}$  respectivamente. La señal de salida  $\Delta W$  fue registrada en un graficador LINSEIS 1-6512.

La figura 12 muestra esquemáticamente el registro que se obtiene en el graficador en una corrida experimental típica para obtener la capacidad calorífica volumétrica en todo el intervalo de concentración de un sistema.

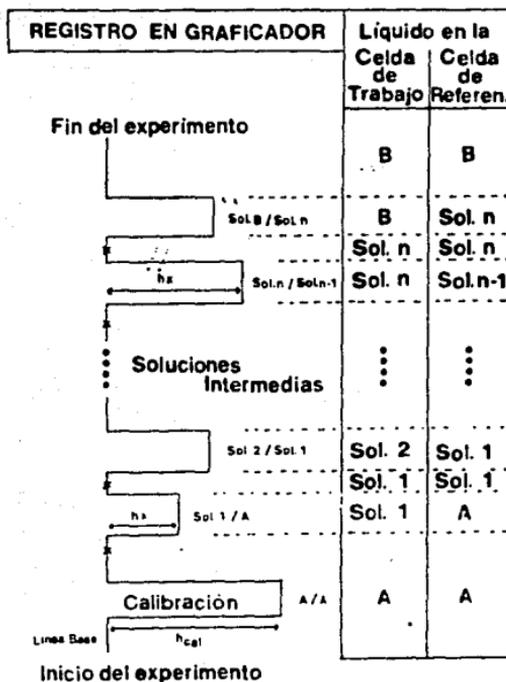


Figura 12.

El uso de un graficador para registrar  $\Delta W$ , requiere de la realización de una calibración, que se puede llevar a cabo en cualquier momento en el que un mismo líquido o solución ocupe ambas celdas. La calibración consiste en simular una diferencia de capacidades caloríficas ( $\Delta C_p^V$ ) aplicando una cantidad de energía  $\Delta W_{cal}$  perfectamente conocida, que provoca una desviación  $h_{cal}$  en el graficador con respecto a la línea base. Esto se ilustra en la figura 12 donde la calibración se realiza al inicio del

experimento. Al comparar los líquidos A y B ( líquido A y solución # 1 en la figura 12 ) en el microcalorímetro, se produce en el graficador una desviación  $h_x$  y el  $\Delta W$  correspondiente será  $\Delta W = \Delta W_{cal} h_x / h_{cal}$ . Con ello la ecuación (4) se transforma en :

$$\frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_o h_{cal}} \quad (5)$$

donde el signo del segundo término depende de si  $h_x$  es positiva o negativa. En la ecuación (5),  $C_{p,B}^V$  y  $C_{p,A}^V$  son las capacidades caloríficas volumétricas de los líquidos en las celdas de trabajo y de referencia respectivamente. El procedimiento de comparación se sigue desarrollando entre soluciones, generando diferentes  $h_x$  para cada confrontación tipo líquido en celda de trabajo / líquido en celda de referencia, tal y como se observa en la figura 12. hasta terminar con el líquido puro B en ambas celdas. Es posible substituir en la ecuación (5), las potencias de calentamiento por las igualdades  $W_o = V_o I_o$  y  $\Delta W_{cal} = V_{cal} I_{cal}$ , donde  $V_o$ ,  $I_o$ ,  $V_{cal}$  e  $I_{cal}$  son, respectivamente, el voltaje y la intensidad de corriente medidos en el equipo durante el experimento y en el momento de la calibración. Con ello, la ecuación (5) se convierte en :

$$\frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{V_{cal} I_{cal} h_x}{V_o I_o h_{cal}} \quad (6)$$

Las ecuaciones (5) y (6) indican que, para la determinación de la capacidad calorífica volumétrica de un líquido o solución, se requiere conocer la  $C_p^V$  del líquido contra el cual se está comparando. En la práctica se utiliza como referencia el líquido cuya  $C_p^V$  se conozca con mayor exactitud ( líquido A en la figura 12

). Contra este líquido se compara la solución más concentrada en A y, como indica la figura 12, para las soluciones de menor concentración en A, el líquido de referencia utilizado es la solución inmediata anterior en concentración. En este trabajo, para los sistemas con tetraglima esta fué la referencia a 25 °C y a otras temperaturas, lo fué el ciclohexano. En el caso de los sistemas con poliéteres de menor longitud, el líquido de referencia también fue el ciclohexano.

La obtención de valores de  $C_p^V$  de buena precisión y reproducibilidad depende críticamente de que las fluctuaciones del flujo y de temperatura sean muy pequeñas y de que se cuente con un vacío adecuado. En este trabajo, se utilizó un vacío de  $5 \cdot 10^{-2}$  y se lograron reproducir con éxito valores de la literatura ( vease siguiente capítulo ) y, por lo tanto, los valores obtenidos son confiables. En las condiciones óptimas de trabajo, la precisión en la determinación de las  $C_p^V$  que proporciona este equipo es  $\delta C_p^V = \pm 0.0001 \text{ J/K cm}^3$  [16].

Con esta información experimental se obtienen las densidades y capacidades caloríficas que se utilizan para calcular las  $C_p^E$  de los sistemas a estudiar. Los resultados de estas propiedades se presentan y discuten en el siguiente capítulo con base en el plan de trabajo planteado.

### CAPITULO III

#### RESULTADOS Y DISCUSION

En esta sección se reportan y discuten los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exeso  $C_p^E$  para las mezclas de poliéteres lineales + líquidos formados de moléculas globulares. La tabla I contiene el volumen molar  $V^0$  y la capacidad calorífica molar  $C_p^0$  obtenidas en este trabajo y las reportadas en la literatura para los líquidos puros. Además se incluyen los pesos moleculares  $M$  calculados a partir de los pesos atómicos IUPAC 1985 [17].

Tabla I

| Líquido | M (g/mol) | $V^0$ (cm <sup>3</sup> /mol) |                      | $C_p^0$ (J/Kmol) |                     |
|---------|-----------|------------------------------|----------------------|------------------|---------------------|
| G1      | 90.122    | 104.565                      | 104.540 <sup>a</sup> | 190.14           | 191.14 <sup>a</sup> |
| G2      | 134.175   | 142.704                      | 142.896 <sup>a</sup> | 274.17           | 277.76 <sup>a</sup> |
| G3      | 178.229   | 181.826                      | 181.867 <sup>a</sup> | 357.40           | 367.78 <sup>a</sup> |
| G4      | 222.282   | 221.141                      | 220.809 <sup>a</sup> |                  | 457.10 <sup>a</sup> |
| pDx     | 88.106    |                              | 85.709 <sup>b</sup>  | 154.44           | 150.57 <sup>b</sup> |
| cC4     | 82.161    |                              | 106.166 <sup>b</sup> |                  | 155.68 <sup>c</sup> |
| rC4     | 86.177    |                              | 133.719 <sup>b</sup> | 197.14           | 189.40 <sup>b</sup> |
| rC6     | 114.231   |                              | 166.079 <sup>b</sup> | 238.27           | 238.51 <sup>b</sup> |
| C6H6    | 78.114    |                              | 89.406 <sup>b</sup>  | 141.94           | 147.77 <sup>b</sup> |
| CCl4    | 153.822   |                              | 97.086 <sup>b</sup>  | 132.11           | 132.96 <sup>b</sup> |

[11]<sup>a</sup>, [18]<sup>b</sup>, [19]<sup>c</sup>

De la comparación entre los datos experimentales y los de la literatura, se observa que el error es mínimo en el  $V^E$ . El error en la  $C_p^E$  no sobrepasa el 3 %, no obstante que para su obtención se trabajó con una sensibilidad intermedia.

La capacidad calorífica molar de exceso  $C_p^E$  se calculó a partir de la fracción mol  $x$  obtenida por pesada, de las capacidades caloríficas volumétricas  $C_p^{V(sol)}$  y densidades  $\rho^{(sol)}$  de las soluciones, y de los datos de la tabla 1 mediante :

$$C_p^E = C_p^{(sol)} - (x_1 C_{p1}^0 + x_2 C_{p2}^0) \quad (7)$$

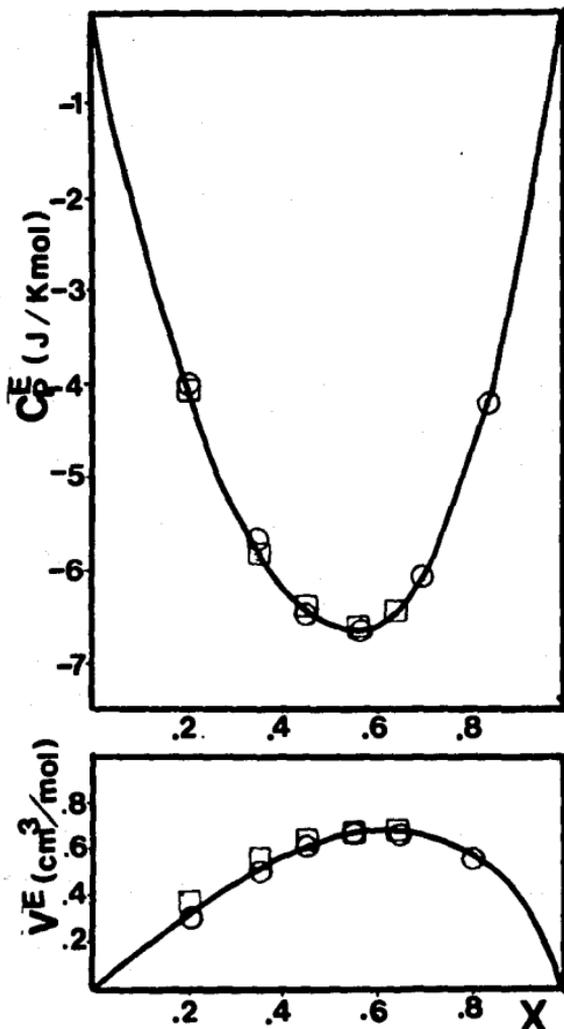
$$C_p^E = x_1 \left( \frac{M_1 C_p^{V(sol)}}{\rho^{sol}} - C_{p1}^0 \right) + x_2 \left( \frac{M_2 C_p^{V(sol)}}{\rho^{sol}} - C_{p2}^0 \right) \quad (8)$$

La medición de las densidades permite la evaluación del volumen molar de exceso a partir de :

$$V^E = V_{sol} - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0) \quad (9)$$

$$V^E = x_1 \left( \frac{M_1}{\rho^{sol}} - V_1^0 \right) + x_2 \left( \frac{M_2}{\rho^{sol}} - V_2^0 \right) \quad (10)$$

El apéndice II contiene los valores de  $V^E$  y  $C_p^E$  para cada composición de todos los sistemas en estudio. Para estimar la confiabilidad de las técnicas y del equipo, se determinó el  $V^E$  y la  $C_p^E$  del sistema  $cC_6 + n$ -hexadecano ( $nC_{16}$ ) a 25 °C reportado en la literatura [20]. Las figuras 13a y 13b muestran que los valores experimentales de  $V^E$  y  $C_p^E$  obtenidos en este trabajo (  $\square$  ) concuerdan con los reportados en la literatura (  $\circ$  ) y así, tanto el equipo como las técnicas empleadas son las adecuadas.



Valores experimentales ( □ ) y de literatura [20] ( ○ )

Figura 13.

Para verificar la existencia del orden orientacional en polímeros lineales, se requiere seleccionar la mejor molécula destructora del mismo. Para realizar este punto, se analizan los resultados de diversas propiedades para mezclas del polímero lineal de cadena más larga con diferentes moléculas globulares. La figura 14 muestra las variaciones experimentales de la densidad obtenida a 25 °C para los sistemas binarios tetraglima + CCl<sub>4</sub>, pDx, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>, rC<sub>6</sub> y rC<sub>6</sub> vs la fracción mol del polímero (X<sub>1</sub>).

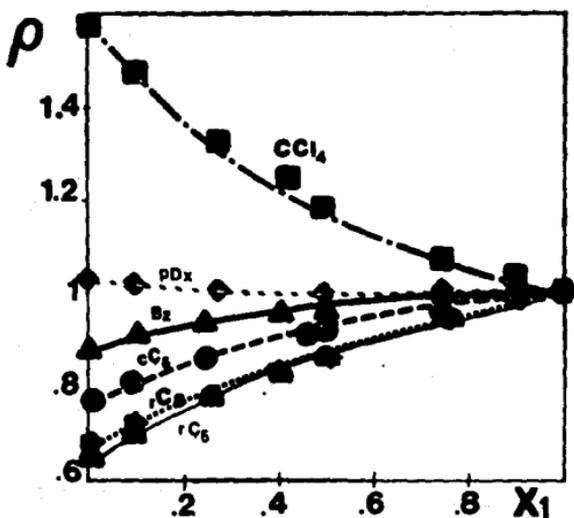


Figura 14.

Para obtener los  $V^E$  correspondientes a los sistemas ya mencionados, se aplicó la ecuación 10 a los datos de la figura 14. La figura 15 presenta los datos calculados y trazos de curvas ( no ajustadas ) que representan el comportamiento en función de X<sub>1</sub>.

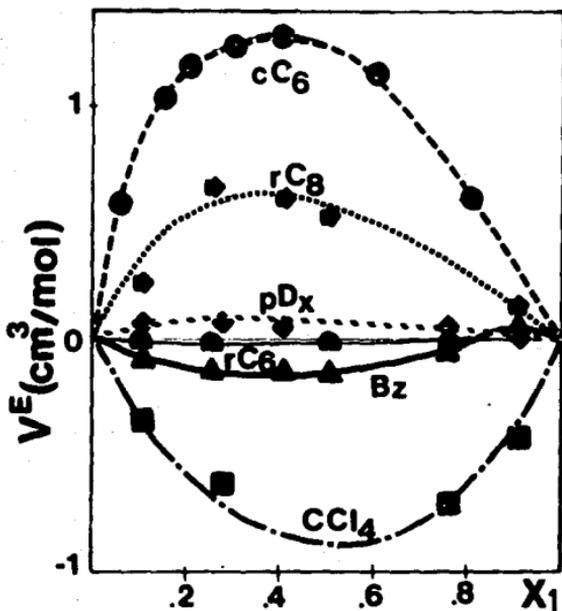


Figura 15.

Los valores negativos de  $V^E$  para las mezclas con  $\text{CCl}_4$  y  $\text{C}_6\text{H}_6$  indican una interacción atractiva en la solución de estas moléculas con el poliéter. Para el éter etílico, esta atracción se caracterizó [21] como un complejo débil. Los valores positivos de  $V^E$  para los sistemas con  $\text{cC}_6$  y  $\text{rC}_6$  muestran "repulsión" entre estas moléculas y el poliéter y, en principio, pueden ser capaces de destruir el orden y hacerlo evidente. En las mezclas con  $\text{rC}_6$  y  $\text{pDx}$ , no se puede establecer que tipo de interacción es dominante.

Los resultados experimentales de la capacidad calorífica volumétrica  $C_V^y$  para los mismos sistemas se representan, en función de la fracción mol del poliéter ( $X_1$ ) a  $25^\circ\text{C}$ , en la figura 16.

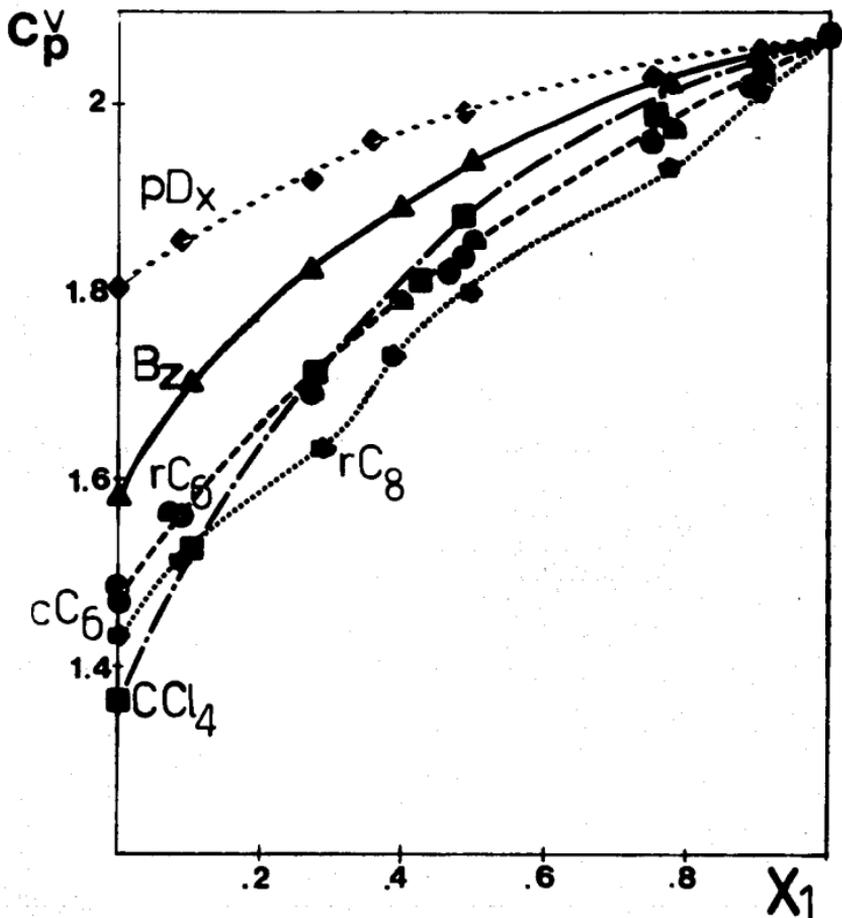


Figura 16.

Al aplicar la ecuación 8 a los datos experimentales de la figura 16, se obtiene la  $C_p^E$  correspondiente. La figura 17 muestra los valores de  $C_p^E$  calculados en función de  $X_1$  unidos por curvas no ajustadas para representar cada uno de los comportamientos.

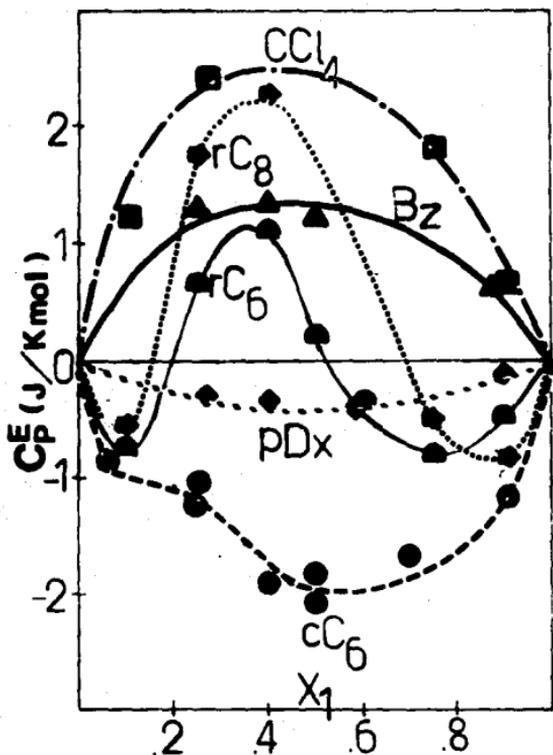


Figura 17.

En el caso del Benceno ( Bz ) y del Tetracloruro de carbono ( CCl<sub>4</sub> ), los valores positivos indican creación de estructura. Esta estructura, para el caso del éter etílico, se sabe que es un complejo donador-aceptor débil [21]. Esta explicación concuerda con los resultados de  $V^E$  para Bz y CCl<sub>4</sub> ( fig. 15 ) y de  $H^E$  para el caso del benceno ( fig.10 ) por lo cual son descartados para

utilizarse como líquidos destructores del orden en poliéteres. Los alcanos ramificados rC<sub>6</sub> y rC<sub>8</sub> generan formas W en la C<sub>P</sub><sup>E</sup> similares a las de la figura 9 y entonces, no son útiles para este trabajo. En el caso del p-Dioxano y del Ciclohexano ambas curvas son negativas en todo el intervalo de concentración por lo que pueden ser seleccionados. Considerando que el orden orientacional es sensible al variar la temperatura y al disminuir la longitud de la cadena en el componente puro, los efectos en la C<sub>P</sub><sup>E</sup> de la destrucción del orden ( si existe ) de poliéteres, deben ser mas evidentes al mezclado con el cC<sub>6</sub> por tener una magnitud mayor y entonces, éste es el líquido seleccionado.

Para verificar la existencia de orden orientacional en los poliéteres, se determinó experimentalmente el V<sup>E</sup> y la C<sub>P</sub><sup>E</sup> del sistema tetraglima + cC<sub>6</sub> a diferentes temperaturas. La figura 18 muestra los resultados de V<sup>E</sup> en función de X<sub>1</sub> a 10, 25 y 40 °C. En esta figura las curvas trazadas no son ajustadas y sólo se dibujan para lograr una mejor comparación. De los resultados se observa que el volumen de exceso genera valores positivos que se incrementan con el aumento de la temperatura. Además, esta figura contiene los valores predichos por la ecuación 1.9 de la teoría de Prigogine - Flory del Apéndice 1. Para obtener estos valores teóricos se utilizaron las siguientes constantes de los componentes puros a 25 °C : a) M y ρ obtenidas de la tabla 1; b) presión característica ( ver Apéndice 1 ) P<sup>\*</sup> = 600 J/cm<sup>3</sup> para G<sub>6</sub> ( estimado ) y 530 para cC<sub>6</sub> [22]; c) coeficiente de expansión térmica α = 0.0007 grado<sup>-1</sup> para G<sub>6</sub> [23] y 0.0012 grado<sup>-1</sup> para cC<sub>6</sub> [22], y d) el cociente superficie / volumen s = 1 A<sup>-1</sup> para G<sub>6</sub> ( estimado ) y 0.93 A<sup>-1</sup> para cC<sub>6</sub> [22].

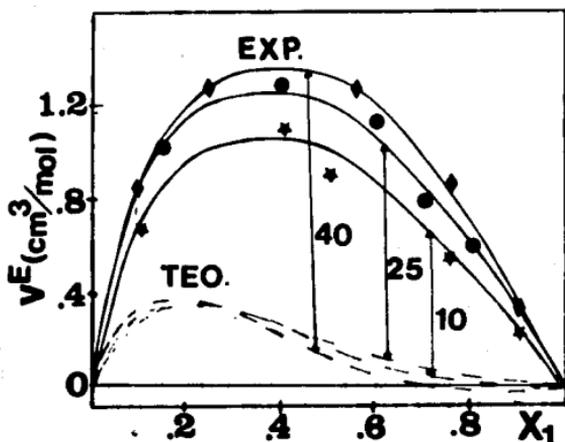


Figura 18.

Los valores teóricos y experimentales de  $V^E$  presentan un comportamiento similar ya que se incrementan al aumentar la temperatura. La diferencia entre estos valores a  $40^\circ\text{C}$  se debe, tal vez, a la estimación de parámetros para  $G_4$ . En la figura 19, al comparar los valores equimolares teóricos y experimentales de  $V^E$  en función de la temperatura se observa un ligero aumento de  $V^E$  con la temperatura, similar al del sistema  $n\text{C}_{16} + c\text{C}_6$  de la figura 3b y en contraste con la disminución que presenta la mezcla  $n\text{C}_{16} + c\text{C}_6$ , donde el  $n\text{C}_{16}$  puro posee orden orientacional. Por lo tanto, el comportamiento de los poliéteres en la fig. 19 no demuestran la existencia de orden para estas moléculas.

La comprobación del argumento anterior se muestra en la figura 20 que contiene los resultados experimentales (  $\bigcirc$  ) y teóricos (  $\square$  ) de la  $C_p^E$  en función de  $X_1$  a diferentes temperaturas para el sistema  $G_4 + c\text{C}_6$ .

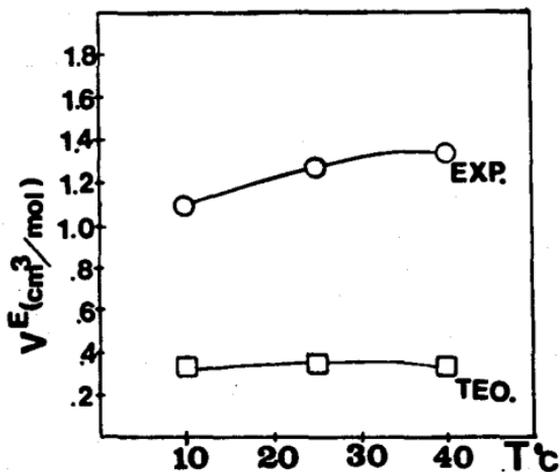


Figura 19.

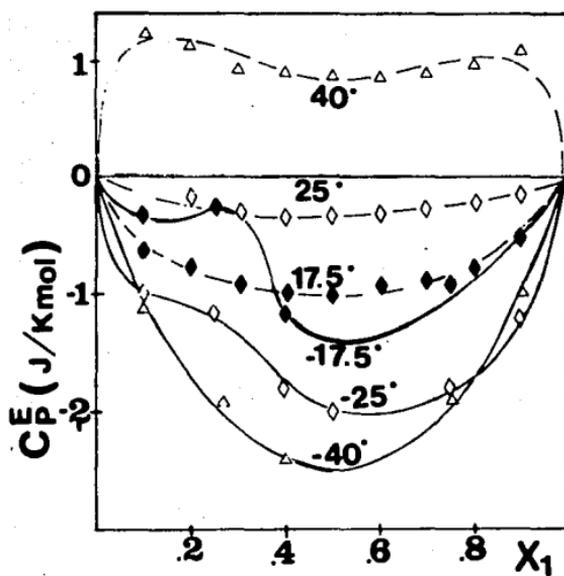


Figura 20.

Para este sistema la  $C_p^E$  teórica se hace más positiva al aumentar temperatura. La forma de la predicción a 40 °C puede ser ocasionada por los valores estimados para  $G_4$ . Los valores experimentales se hacen más negativos al aumentar la temperatura y la forma W, presente a 17.5 °C, desaparece a 40 °C. Este comportamiento experimental indica la presencia de un efecto más fuerte que el orden en el centro del intervalo de concentración : las fluctuaciones de largo alcance en la concentración [11]. Estas se traducen en una contribución positiva que hace que las curvas, usualmente negativas, adquieran una forma W ( ver fig. 21 ).

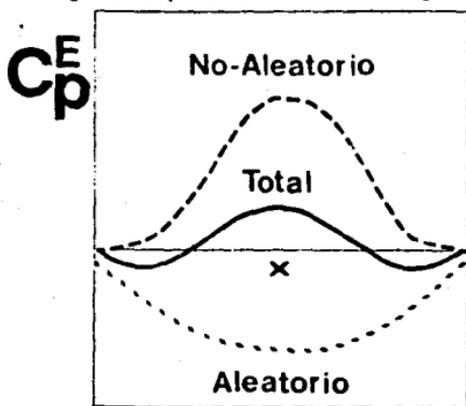


Figura 21.

Se cree que las curvas experimentales de  $C_p^E$  serian más negativas cada una si este efecto no estuviera presente pues sólo contarían con la contribución aleatoria negativa, que sería la destrucción del orden orientacional. Tomando en cuenta sólo esta contribución, la curva a 25 °C tendría valores más negativos que la curva de 40 °C. Desafortunadamente, la contribución positiva debida a las fluctuaciones, es más importante a bajas temperaturas

y entonces, tanto las curvas a 17.5 como a 25 °C presentan formas W y magnitudes menos negativas. Es decir, la presencia del efecto W no permite verificar la existencia de orden (si es que existe), por lo que se decidió comprobar las COM con los poliéteres de menor longitud no obstante su menor magnitud de COM. La figura 22 muestra los resultados de la  $C_p^E$  para estos compuestos + cC6.

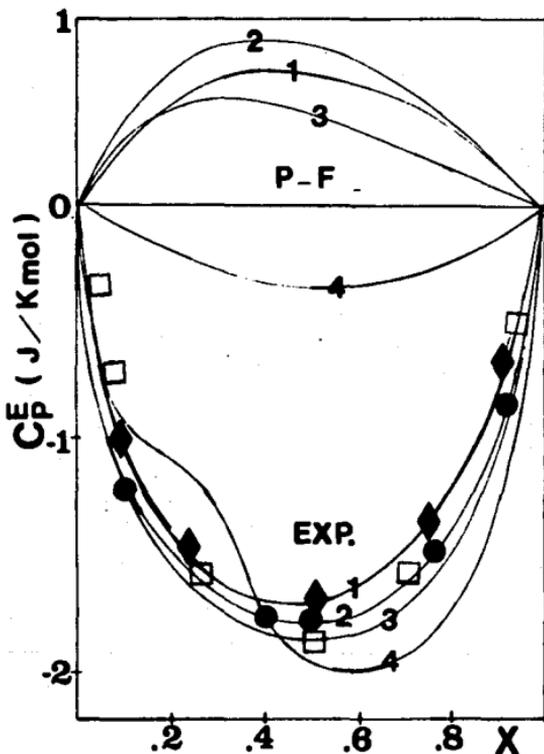


Figura 22.

En esta figura se muestra la  $C_p^E$  en función de la fracción mol del poliéter ( $X$ ) a 25 °C para los sistemas entre ciclohexano +

tetraglíma (4), triglíma (3), diglíma (2) y monoglíma (1) así como los valores teóricos P - F. Para calcular estos valores teóricos se utilizaron los pesos moleculares y densidades ( a partir de  $V^0$  ) de los componentes reportados en la tabla 1;  $P^0 = 590 \text{ J/cm}^3$  para G3 [24], 580 para G2 [24] y 570 para G1 ( estimado );  $\alpha = 0.0008 \text{ grado}^{-1}$  para G3 [24], 0.001 para G2 [24] y 0.001 para G1 ( estimado ) y  $s = 1.0 \text{ \AA}^{-1}$  estimada para G3, G2 y G1.

En la figura 22 se observa que la  $C_p^E$  es más negativa para el poliéter de mayor tamaño ( tetraglíma ) y se hace ligeramente más positiva conforme se disminuye la longitud de la cadena del poliéter. En el caso de los valores teóricos esto se corrobora ya que la posición de 1 se debe a la estimación. Comparando los valores teóricos y experimentales se encuentra que siguen un comportamiento similar en forma cualitativa pero que la magnitud de los datos experimentales es más negativa y esto, tal vez, indica la destrucción de un pequeño orden orientacional en los poliéteres al mezclarlos con el ciclohexano.

Con objeto de verificar con más detalle esta hipótesis, se grafican en la figura 23 las  $C_p^E$  equimolares a 25 °C en función del número de átomos que constituyen la molécula lineal ( n ) de los sistemas entre ciclohexano + poliéter lineal ( P ) y alcanos lineales ( A ). En esta figura se incluyen también las predicciones de la teoría de Prigogine - Flory ( P - F ) para los sistemas con poliéteres.

En esta figura, al comparar los valores experimentales de poliéteres y alcanos, es evidente la destrucción del orden orientacional para el caso de los alcanos ya que en éstos la  $C_p^E$  equimolar disminuye drásticamente al aumentar la longitud de la

cadena. En el caso de los poliéteres los resultados tienen aproximadamente el mismo valor que  $nC_6$  pero son prácticamente independientes de  $n$ . De esta comparación se concluye que los poliéteres no presentan un orden orientacional apreciable.

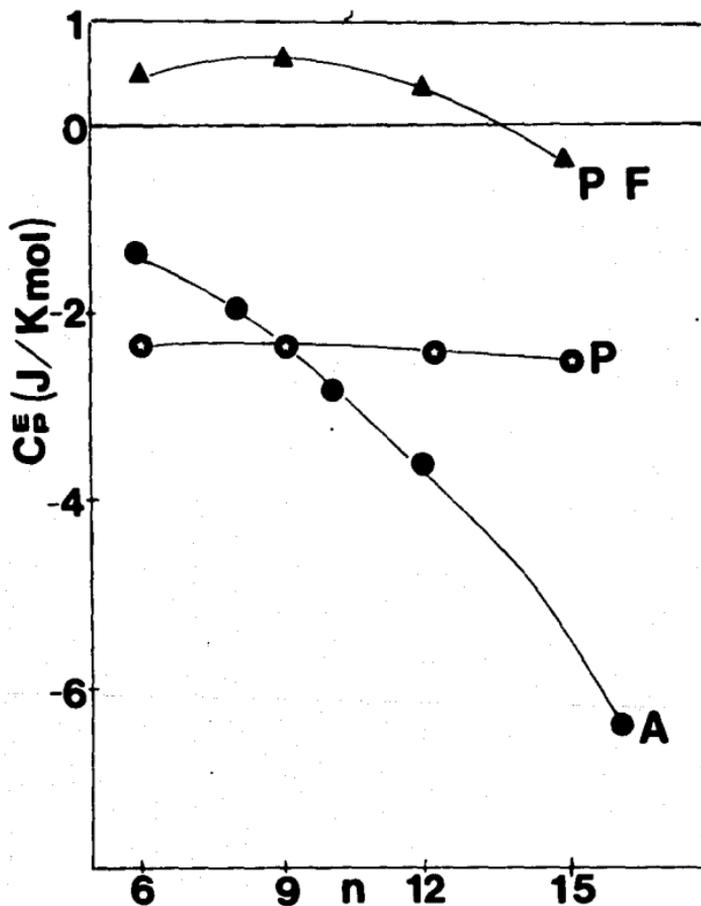


Figura 23.

La misma conclusión se genera de la comparación entre los valores teóricos y experimentales para los polióteres, ya que estos grupos de datos no son significativamente diferentes.

De esta manera, los resultados experimentales de  $C_p^E$  y  $dV^E/dT$  obtenidos en esta sección no confirman la existencia de un orden orientacional presente en el estado puro de los polióteres lineales de cadena larga. La variación con la temperatura de las propiedades de exceso arriba mencionadas, la comparación de estos resultados con la teoría de Prigogine - Flory y el comportamiento de la  $C_p^E$  en función del tamaño del polióter no generan argumentos que corroboren la presencia del orden orientacional en estas moléculas. La explicación a este comportamiento se debe a la rigidez de los enlaces tipo éter,  $CH_2-O-CH_2$ , presentes continuamente en los polióteres y a que los segmentos alquílicos son demasiados pequeños ( sólo existen segmentos  $CH_2-CH_2$  ). Ambos factores evitan la flexibilidad del polióter lineal y la posibilidad de un ordenamiento paralelo entre los segmentos alquílicos que podrían formar COM.

## CAPITULO IV.

### CONCLUSIONES

Con base en datos espectroscópicos a 25 °C, este trabajo exploró la posible existencia de un pequeño orden orientacional en los poliéteres lineales mediante la determinación experimental de la capacidad calorífica de exceso  $C_p^E$ . De los resultados de esta propiedad y de su comparación con los valores calculados con la teoría de Prigogine - Flory no se puede establecer la presencia de tal orden en estas moléculas lineales. Esto se debe, tal vez, a la presencia de los enlaces rígidos oxígeno - carbono que no permiten que los poliéteres tengan la flexibilidad requerida para que los cortos segmentos  $\text{CH}_2\text{-CH}_2$  de estas moléculas se orienten paralelamente en el estado puro.

Adicionalmente, los resultados experimentales de  $C_p^E$  muestran dos conductas generales para mezclas que contienen poliéteres lineales. En el caso de mezclas con alcanos lineales, ramificados y cíclicos, el efecto dominante es el fenómeno W. En las mezclas con benceno y tetracloruro de carbono se observa que sus interacciones con el poliéter son atractivas y se han explicado en la literatura en términos de un complejo donador-aceptor.

Con el fin de verificar la no existencia de un pequeño orden orientacional en los poliéteres lineales, se recomienda la medición de la capacidad calorífica para la triglima, diglima y monoglima + ciclohexano a diferentes temperaturas para evitar la presencia del efecto W y así, poder verificar las pequeñas  $C_{OM}$ .

## APENDICE 1

### TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY

Prigogine y Flory [6] desarrollaron una teoría, aplicada a líquidos formados por moléculas de cadena larga, para describir las propiedades termodinámicas de los componentes puros y sus mezclas. En el caso de los componentes puros, sus moléculas se suponen formados por  $r$  segmentos. El volumen de cada segmento es  $v = V/rN$ , donde  $V$  es el volumen del sistema y  $N$  es el número de moléculas. La función de partición para este sistema es :

$$Q = K \left[ v_r^{1/3} - 1 \right]^{3Ncr} \exp(-U_0 / RT) \quad (1.1)$$

donde  $K$  es una constante y  $v_r$  es el volumen reducido igual a  $v/v^\circ$ . El volumen neto  $v^\circ$  es el valor característico de un segmento; este se relaciona al volumen libre de una molécula  $V_L$  que contiene  $r$  segmentos por  $V_L = \tau r v^\circ (v_r^{1/3} - 1)^3$ . Aquí,  $\tau$  es un factor geométrico. El parámetro  $c$  se define tal que  $3rc$  es el número de grados libres intermoleculares por molécula. La energía intermolecular esta dada por  $U = -r N s \eta / 2 v$  donde  $s$  es la superficie por segmento y  $\eta$  es la interacción media entre un par de segmentos. Introduciendo las variables reducidas  $t_r = T/T^\circ = 2 v c k T / s \eta$ ,  $v_r = v/v^\circ$  y  $p_r = P/P^\circ = P v^\circ / c k T$ , la ecuación de estado que genera la función de partición arriba descrita es :

$$r_r p_r v_r / t_r = \left[ v_r^{1/3} / (v_r^{1/3} - 1) \right] - \left[ 1 / v_r t_r \right] \quad (1.2)$$

Los tres parámetros  $v^{\circ}$ ,  $c$  y el producto  $s\eta$  sirven para caracterizar cada líquido y se evalúan, a partir de datos experimentales como el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) y del coeficiente de presión térmica ( $\gamma$ ), por medio de las siguientes relaciones  $v^{\circ} = v/v_r$ ,  $s\eta = 2 P^{\circ} v^{\circ(2)} = 2 \gamma T v^2$  y  $c = P^{\circ} V^{\circ} / k T^{\circ} = (\gamma v / k)(\alpha T) / (3 + 4 \alpha T)$ .

Para aplicar esta ecuación de estado al caso de mezclas binarias, Flory propuso [6b] las siguientes reglas de mezclado :

$$v^{\circ} = \left[ \frac{N_1 v_1^{\circ} + N_2 v_2^{\circ}}{N_1 + N_2} \right] \quad (1.3)$$

$$T^{\circ} = \left[ \frac{\phi_1 P_1^{\circ} + \phi_2 P_2^{\circ} - \phi_1 \phi_2 \chi_{12}}{\phi_1 P_1^{\circ} / T_1^{\circ} + \phi_2 P_2^{\circ} / T_2^{\circ}} \right] \quad (1.4)$$

$$P^{\circ} = \phi_1 P_1^{\circ} + \phi_2 P_2^{\circ} - \phi_1 \phi_2 \chi_{12} \quad (1.5)$$

donde  $\chi_{12}$  es el parámetro que representa la interacción entre ambos tipos de molécula. La fracción de segmentos  $\phi$  y la fracción de superficie  $\theta$  están dados por :

$$\phi_1 = \frac{x_1 v_1^{\circ}}{x_1 v_1^{\circ} + x_2 v_2^{\circ}} \quad (1.6)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 v_2^{\circ} s_2}{x_1 v_1^{\circ} s_1 + x_2 v_2^{\circ} s_2} \quad (1.7)$$

Tomando en cuenta lo anterior, esta teoría explica las propiedades de exceso en términos de tres contribuciones :

a) Interacción entre moléculas, que considera el contacto molécula 1 - molécula 2 mas débil que los contactos 1 - 1 y 2 - 2. Esto se atribuye a que las moléculas poseen diferente comportamiento según el campo de fuerza que las rodea.

b) Entropía de mezclado, que depende únicamente de los tamaños relativos de las moléculas.

c) Cambio de volumen al mezclado, que aparece cuando los componentes tienen diferente volumen libre. Este es el total del espacio libre entre las moléculas y se incrementa al elevar la temperatura o con el movimiento molecular.

Para facilitar el manejo de esta teoría, Patterson y DeLmas [25] la reformularon en una representación de estados correspondientes. En ésta, para calcular las propiedades de exceso se requiere de los siguientes valores experimentales de los componentes puros: densidad  $\rho$ , peso molecular  $M$ , coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , coeficiente de compresibilidad isotérmica  $\beta$ , la superficie por segmento  $s$ , también llamado cociente superficie-volumen, que es normalmente estimada por consideraciones geométricas, y el parámetro de interacción  $\chi_{12}$ . Este parámetro se ajusta a valores experimentales de  $H^E$  utilizando la siguiente ecuación:

$$H^E = (x_1U_1^0 + x_2U_2^0) \left\{ \psi_1\theta_2 \frac{\chi_{12}}{P_1^0} [ -U_{p,01} + T_{p,01} C_{p,01} ] + C_{p,01} [ \psi_1T_1 + \psi_2T_2 - T_{p,01} ] \right\} \quad (1.8)$$

Las demás propiedades de exceso se calculan de:

$$\frac{V^E}{x_1v_1^0 + x_2v_2^0} = \frac{(v_{s01}^{1/3} - 1)v_{s01}^{2/3}}{(4/3)v_{s01}^{-1/3} - 1} \psi_1\theta_2 \frac{\chi_{12}}{P_1^0} + (v_1 - v_2) \left( \frac{\psi_1 - \phi_1}{v_1} \right) - \frac{(14/9)v_{s01}^{-1/3} - 1}{v_{s01} (4/3)v_{s01}^{-1/3} - 1} [ \psi_1\psi_2 + (\psi_1 - \phi_1)^2 ] \quad (1.9)$$

$$C_p^{\circ} = S_{sol} C_p(s_{ol}) - x_1 S_1^{\circ} C_{p1}^{\circ} - x_2 S_2^{\circ} C_{p2}^{\circ} \quad (1.10)$$

donde se requiere del cálculo de :

$$v_r^{\circ} = \left[ \frac{\alpha_1 T}{3(1+\alpha_1 T)} + 1 \right]^3 \quad v_1^{\circ} = \frac{M_1}{\rho_1 v_r^{\circ}} \quad (1.11)$$

$$T_r^{\circ} = \frac{v_r^{1/3} - 1}{v_r^{4/3}} \quad T_1^{\circ} = \frac{T}{T_r^{\circ}} \quad (1.12)$$

$$P_1^{\circ} = \frac{\alpha_1}{\beta_1} T v_r^{\circ 2} \quad U_1^{\circ} = P_1^{\circ} v_1^{\circ} \quad (1.13)$$

$$S_1^{\circ} = \frac{P_1^{\circ} v_1^{\circ}}{T_1^{\circ}} \quad C_{p1}^{\circ} = \frac{1}{(4/3 v_r^{\circ -1/3} - 1)} \quad (1.20)$$

La fracción de contactos  $\psi$  y las variables reducidas son :

$$\psi_1 = \frac{x_1 U_1^{\circ}}{x_1 U_1^{\circ} + x_2 U_2^{\circ}} \quad (1.21)$$

$$v_{r,sol}^{\circ} = \phi_1 v_1^{\circ} + \phi_2 v_2^{\circ} \quad (1.22)$$

$$U_{sol}^{\circ} = 1 / v_{r,sol}^{\circ} \quad T_{r,sol}^{\circ} = \frac{v_{r,sol}^{1/3} - 1}{v_{r,sol}^{4/3}} \quad (1.23)$$

$$C_{p,r,sol}^{\circ} = \frac{1}{(4/3 v_{r,sol}^{\circ -1/3} - 1)} \quad (1.24)$$

De esta manera se calcularon los valores teóricos de  $V^E$  y  $C_p^E$  para los sistemas utilizados en este trabajo.

APENDICE II

TABLAS DE DATOS

A continuación se reportan los datos experimentales de  $V^E$  y  $C_p^E$  para los sistemas tipo poliéter lineal + molécula globular en función de la fracción mol del poliéter a la temperatura indicada. Se incluyen las incertidumbres relativas promedio para estas propiedades  $\delta V^E$  y  $\delta C_p^E$  calculadas en base al procedimiento descrito en la literatura [26]. En todos los casos  $\delta x_i < 0.0001$ . Es importante señalar que en algunos datos se reporta  $C_p^E$  pero no  $V^E$  porque éstos presentan valores erróneos que, sin embargo, no afectan de manera importante a la  $C_p^E$ .

---



---

Tetraglíma (G<sub>4</sub>) + 1,4 Dioxano (pDx) a 25 °C

| $X_1$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_p^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.0977 | 0.06                         | -0.34            |
| 0.2723 | 0.07                         | -0.46            |
| 0.3986 | 0.07                         | -0.54            |
| 0.7487 | 0.03                         |                  |
| 0.9040 | 0.01                         | -0.14            |

$$\delta V^E = 0.05$$

$$\delta C_p^E = 0.10$$


---

---

Tetraglima (G4) + Ciclohexano (cC6) a 25 °C

| $X_1$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_p^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.0485 | 0.58                         | -0.83            |
| 0.0997 | 0.74                         |                  |
| 0.0998 | 0.81                         | -1.00            |
| 0.2056 | 1.17                         |                  |
| 0.2485 |                              | -1.20            |
| 0.2530 | 1.24                         | -1.13            |
| 0.2955 | 1.25                         |                  |
| 0.4093 | 1.30                         | -1.89            |
| 0.4649 | 1.29                         |                  |
| 0.4935 |                              | -1.91            |
| 0.5070 | 1.30                         | -1.99            |
| 0.6030 | 1.14                         |                  |
| 0.7446 | 0.94                         | -1.80            |
| 0.8145 | 0.61                         |                  |
| 0.8980 | 0.40                         | -1.21            |
| 0.9018 |                              | -1.01            |
| 0.9077 | 0.28                         |                  |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_p^E = 0.03$$

---

---

Tetraglima (G<sub>4</sub>) + 2,2,4 Trimetilpentano (rC<sub>6</sub>) a 25 °C

| X <sub>1</sub> | V <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> /mol) | C <sub>P</sub> <sup>E</sup> (J/Kmol) |
|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0.0995         | 0.24                                  | -0.61                                |
| 0.2520         |                                       | 1.61                                 |
| 0.3995         | 0.60                                  | 2.23                                 |
| 0.5043         | 0.53                                  | 1.64                                 |
| 0.7526         |                                       | -0.53                                |
| 0.9030         | 0.15                                  | -0.86                                |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_P^E = 0.03$$

---

---

Tetraglima (G<sub>4</sub>) + Benceno (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>) a 25 °C

| X <sub>1</sub> | V <sup>E</sup> (cm <sup>3</sup> /mol) | C <sub>P</sub> <sup>E</sup> (J/Kmol) |
|----------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 0.0966         | -0.07                                 |                                      |
| 0.2497         | -0.13                                 | 1.60                                 |
| 0.4014         | -0.14                                 | 1.37                                 |
| 0.5036         | -0.15                                 | 1.29                                 |
| 0.7678         | -0.05                                 |                                      |
| 0.9037         |                                       | 0.68                                 |

$$\delta V^E = 0.03$$

$$\delta C_P^E = 0.04$$

---

---

Tetraglima (G4) + 2,2 Dimetilbutano (rC6) a 25 °C

| $X_i$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_p^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.0985 | -0.66                        | -0.80            |
| 0.2505 | -0.26                        | 0.66             |
| 0.4049 |                              | 1.17             |
| 0.5065 | -0.17                        | 0.20             |
| 0.7595 | -0.11                        | -0.95            |
| 0.9057 | -0.11                        | -0.56            |

$$\delta V^E = 0.05$$

$$\delta C_p^E = 0.06$$

---

---

Tetraglima (G4) + Tetracloruro (CCl4) a 25 °C

| $X_i$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_p^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.1000 | -0.36                        | 1.22             |
| 0.2735 | -0.62 <sub>a</sub>           | 2.24             |
| 0.7486 | -0.71                        | 1.55             |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_p^E = 0.02$$

---

---

Tetraglima (G4) + Ciclohexano (cC6) a 40 °C

| $X_1$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_P^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.1000 | 0.81                         | -0.97            |
| 0.2662 | 1.22                         | -1.72            |
| 0.4168 | 1.42                         | -2.20            |
| 0.7565 | 0.84                         | -2.24            |
| 0.9091 | 0.33                         | -0.84            |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_P^E = 0.03$$

---

---

Tetraglima (G4) + Ciclohexano (cC6) a 17.5 °C

| $X_1$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_P^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.0998 | 0.69                         | -0.33            |
| 0.2530 | 1.06                         | -0.26            |
| 0.4067 | 1.13                         | -1.17            |
| 0.4947 |                              | -1.83            |
| 0.7609 | 0.56                         | -0.90            |
| 0.9045 | 0.25                         | -0.49            |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_P^E = 0.13$$

---

ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA

Monoglina (G1) + Ciclohexano (cC6) a 25 °C

| $X_1$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_p^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.0906 | 0.40                         | -1.04            |
| 0.2480 | 1.00                         | -1.67            |
| 0.4070 | 1.21                         | -1.89            |
| 0.5061 | 1.24                         | -1.90            |
| 0.7552 | 0.89                         | -1.49            |
| 0.9009 | 0.42                         | -0.87            |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_p^E = 0.02$$

Diglima (G2) + Ciclohexano (cC6) a 25 °C

| $X_1$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_p^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.1029 | 0.61                         | -1.24            |
| 0.2572 | 1.17                         | -1.66            |
| 0.4063 | 1.36                         | -1.77            |
| 0.5104 | 1.34                         | -1.78            |
| 0.7582 | 0.87                         | -1.51            |
| 0.9105 | 0.38                         | -0.84            |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_p^E = 0.03$$

---

Triglima (G<sub>3</sub>) + Ciclohexano (cC<sub>6</sub>) a 25 °C

| $X_1$  | $V^E$ (cm <sup>3</sup> /mol) | $C_P^E$ (J/Kmol) |
|--------|------------------------------|------------------|
| 0.1041 | 0.78                         | -0.98            |
| 0.2535 | 1.41                         | -1.03            |
| 0.4045 | 1.13                         | -1.74            |
| 0.5023 | 1.29                         | -1.87            |
| 0.7695 | 0.93                         | -0.98            |
| 0.8984 | 0.37                         | -0.61            |

$$\delta V^E = 0.01$$

$$\delta C_P^E = 0.04$$

---

## BIBLIOGRAFIA

- [1] Bothorel, P.; Clément, C. & Mareval, P. *C.R.Acad.Sci.* 264 658 (1967).
- [2] Patterson, G.D. & Flory, P.J. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans II* 68 1098 (1972).
- [3] Bhattacharyya, S. N. & Patterson, D. *J.Phys.Chem.* 83 2979 (1983).
- [4] Bhattacharyya, S.N.; Costas,M.; Patterson, D. & Tra, H.V. *Fluid Phase Equil.* 20 27-45 (1985).
- [5] Costas, M.; Bhattacharyya, S. N. & Patterson, D. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans* 181 387 (1985).
- [6] Prigogine, I. "The Molecular theory of solutions" North-Holland Pub.Co. Amsterdam (1957).
- [7] Bhattacharyya, S.N. & Patterson, D. *J.Solution Chem.* 9 247 (1980).
- [8] Tardajos, G.; Aicart, E.; Costas ; M. y Patterson, D. *J.Chem.Soc.,Faraday Trans I* 82 2977 (1986).
- [9] Patterson, G. D. & P. J. Flory *J.Chem.Soc.,Faraday Trans II* 68 1111 (1972).
- [10] Delmas G. y N. T. Thanh *J.Chem.Soc.,Faraday Trans II* 71 1171 (1975).
- [11] Trejo,L.M. Tesis de Maestría. Facultad de Química, UNAM (1990).
- [12] Kehalain, H.V. et al *Fluid Phase Equil.* 46 131 (1989).
- [13] Kehalain, H.V. et al *J.Chim.Phys.* 68 922 (1971).

[14] a) Grayson, M. & Eckroth, D. "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd ed. Vols. 9,11,18. John Wiley & Sons New York, U.S.A. (1980).

b) Budauri, S. "The Merck Index" 10th ed. Merck & Co., Inc. Rahway, N.J. U.S.A. (1989).

[15] Picker, P.; Tremblay, E. & Jolicoeur, C. *J.Solution Chem.* 3 377-384 (1974).

[16] a) Picker, P.; Leduc, P.A.; Philip, P.R. & Desnoyers, J.E. *J.Chem.Thermodyn.* 3 631-642 (1971).

b) Picker, P. *Canadian Research & Development* 11 11-16 (1974).

[17] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances 1985 *Pure Appl. Chem.* 58 1677 (1986).

[18] Riddick, J.A. & Bunger, W.G. "Organic Solvents" en "Techniques of Chemistry" Vol. II Weissberger, A. (ed) Wiley-Interscience, New York U.S.A 1970.

[19] Mraw, S.C. & Naas-O'Rourke, D.F. *J.Chem.Thermodyn.* 8 411 (1976).

[20] Battacharyya, S.N.; Trejo Rodriguez, A.; Andreolli, L. & Patterson, D. *Int.Data Ser.Selec.Data Mixtures, Ser.A* 1 44-50 (1982).

[21] Rastogi, and Raghunath, P.; *Indian J. Chem.* 8 (6) 541-543 (1970).

[22] Costas, M. and Patterson, D. *Journal of Solution Chemistry* Vol. II 808-821 (1982).

[23] Walsh, D. J.; Rostami, S. *Makromol Chem.* 186 159-171 (1985).

[24] Jawad, K. H. and Colln, B. *J.Chem.Soc.Faraday Trans I* 79  
2695-2704 (1983).

[25] Patterson, D. & Delmas, G. *Discuss. Faraday Soc.* 49 98  
(1970).

[26] Oda, Berta "Introducción al Análisis Gráfico de Datos  
Experimentales" Facultad de Ciencias UNAM (1987).