

49  
Reg.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

ESTUDIO CALORIMÉTRICO DE LA FORMACIÓN DE  
LOS COMPLEJOS DIMETILFORMAMIDA-BENCENO Y  
N-METILACETAMIDA-BENCENO EN CICLOHEXANO  
Y TETRACLORURO DE CARBONO.

**T E S I S**

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE

**INGENIERO QUÍMICO**

P R E S E N T A

**CARLOS FRIGOLET VAZQUEZ VELA**



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**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 esta 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.

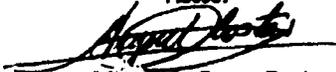
**Jurado asignado:**

<b>Presidente:</b>	<b>Dr. Miguel Costas Basin.</b>
<b>Vocal:</b>	<b>Dr. Rafael Moreno Esparza.</b>
<b>Secretario</b>	<b>Dr. Carlos Mauricio Castro Acuña.</b>
<b>1er. Suplente</b>	<b>Dra. Silvia Elena Castillo Blum.</b>
<b>2do. Suplente</b>	<b>Q. J. Jesus Hernández Trujillo.</b>

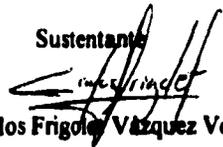
**Lugar en donde se desarrolló el tema:**

**Laboratorio de Termofísica.  
Departamento de Física y Química Teórica.  
División de estudios de posgrado.  
Facultad de Química.  
Universidad Nacional Autónoma de México.**

**Asesor**

  
**Miguel A. Costas Basin**

**Sustentante**

  
**Carlos Frigola Vázquez Vela**

**A mis hermanos y  
a mis padres.**

## **Agradecimientos.**

**A Miguel por su apoyo y sus consejos y por haber compartido conmigo este trabajo.**

**A Silvia y a Luis Miguel por su ayuda en el laboratorio.**

**A Rebecca por sus ideas y sus faxes.**

**A Maru y Ernesto.**

**Al subprograma (121) "Formación de profesores" y CONACYT por su apoyo económico a través del proyecto de investigación E-3904.**

**Aprovecho este espacio para agradecer a todos aquellos que no colaboraron directamente en este trabajo pero que de alguna manera forman de él, de lo que tengo y de lo que soy. Especialmente a:**

**mi familia,**

**la banda,**

**mis cuates de la Facultad,**

**los chavos del Madrid**

**y a Eli.**

## **Índice**

<b>I.- Introducción</b> .....	1
a.- <b>Objetivos e hipótesis</b> .....	
<b>II.- Formación de complejos</b> .....	5
a.- <b>Selección de amidas y disolventes</b> .....	5
b.- <b>Estudios espectroscópicos</b> .....	9
<b>III.- Modelo Treszczanowicz-Kehiaian</b> .....	11
<b>IV.- Metodología experimental</b>	
a.- <b>Preparación de soluciones</b> .....	26
b.- <b>Densidades</b> .....	30
c.- <b>Capacidades caloríficas</b> .....	31
<b>V.- Resultados y discusión de datos experimentales</b>	
a.- <b>Esquema general para el estudio de los complejos C-H-<math>\pi</math> y N-H-<math>\pi</math></b> .....	36
b.- <b>Complejo dmf-benceno</b> .....	38
c.- <b>Complejo nma-benceno</b> .....	57
d.- <b>Comparación de resultados</b> .....	75
1.- <b>Comparación ciclohexano-tetracloruro de carbono</b> .....	75
2.- <b>Comparación de la interacción C-H-<math>\pi</math> vs. la interacción N-H-<math>\pi</math></b> .....	80
3.- <b>Comparación de resultados finales.</b> .....	81
4.- <b>Comparación de resultados experimentales vs. resultados encontrados en la literatura.</b> .....	82
<b>VI.- Conclusiones</b> .....	87
<b>VII.- Sugerencias para nuevos trabajos</b> .....	88
<b>Bibliografía</b> .....	89

## **Índice**

<b>I.- Introducción</b> .....	1
<b>a.- Objetivos e hipótesis</b> .....	
<b>II.- Formación de complejos</b> .....	5
<b>a.- Selección de amidas y disolventes</b> .....	5
<b>b.- Estudios espectroscópicos</b> .....	9
<b>III.- Modelo Treszczanowicz-Kehiaian</b> .....	11
<b>IV.- Metodología experimental</b>	
<b>a.- Preparación de soluciones</b> .....	26
<b>b.- Densidades</b> .....	30
<b>c.- Capacidades caloríficas</b> .....	31
<b>V.- Resultados y discusión de datos experimentales</b>	
<b>a.- Esquema general para el estudio de los complejos C-H-<math>\pi</math> y N-H-<math>\pi</math></b> .....	36
<b>b.- Complejo dmf-benceno</b> .....	38
<b>c.- Complejo nma-benceno</b> .....	57
<b>d.- Comparación de resultados</b> .....	75
1.- Comparación ciclohexano-tetracloruro de carbono .....	75
2.- Comparación de la interacción C-H- $\pi$ vs. la interacción N-H- $\pi$ .....	80
3.- Comparación de resultados finales. ....	81
4.- Comparación de resultados experimentales vs. resultados encontrados en la literatura. ....	82
<b>VI.- Conclusiones</b> .....	87
<b>VII.- Sugerencias para nuevos trabajos</b> .....	88
<b>Bibliografía</b> .....	89

<b>Apéndices .....</b>	<b>90</b>
<b>Glosario .....</b>	<b>102</b>

## I.- Introducción.

La finalidad de este trabajo es caracterizar el comportamiento de algunos complejos en mezclas líquidas. Existen distintas técnicas para el estudio de dichos complejos como son espectroscopía y termodinámica. En este estudio se usó a la termodinámica como técnica de análisis al medirse propiedades calorimétricas de los sistemas de interés. La calorimetría permite obtener datos tales como capacidad calorífica en exceso  $Cp^E$ , capacidad calorífica molar aparente  $\Phi_c$ , entalpía de mezclado  $\Delta H_m$ , entalpía en exceso  $H^E$ , etc., los cuales a su vez permiten modelar el comportamiento intra e intermolecular en el seno del líquido. Las interacciones intermoleculares pueden llevarse a cabo entre moléculas iguales o diferentes. A la interacción entre moléculas diferentes se le llamará complejo y a la interacción entre moléculas iguales se le llamará autoasociación. La autoasociación también es un complejo sin embargo, es necesario hacer la distinción entre ambos fenómenos para facilitar el seguimiento de este trabajo. El estudio de la autoasociación y la formación de complejos en sistemas alcohol-éster es un claro ejemplo de la utilidad de la calorimetría como técnica de análisis de formación de estructura en mezclas líquidas<sup>(1)</sup>. En dicho estudio se determinaron experimentalmente valores de  $\Phi_c$  y  $Cp^E$ .

Este trabajo se avocará al estudio de la formación de complejos. Se define a un complejo como la especie  $A_iB_j$  formada a partir de  $iA + jB$  y cuya interacción es suficientemente fuerte como para ser detectada por métodos calorimétricos. En el calorímetro utilizado para este trabajo se han caracterizado complejos cuya entalpía de formación es de sólo 5 kJ/mol. El intervalo de entalpía de formación para un puente de hidrógeno está entre 20 y 35 kJ/mol. Las uniones químicas covalentes y iónicas presentan una entalpía de formación de aproximadamente 400 kJ/mol. Por ejemplo, el enlace Na-Cl tiene una entalpía de formación de 410 kJ/mol y el enlace C-C de 350 kJ/mol<sup>(2)</sup>. Estas uniones químicas son interacciones intermoleculares fuertes mientras

que los puentes de hidrógeno son interacciones intermoleculares débiles. Los complejos estudiados en esta tesis son más débiles que los puentes de hidrógeno inclusive.

En un estudio calorimétrico generalmente se busca determinar la entalpía de formación y la constante de equilibrio del complejo estudiado. Con esos datos es posible calcular el cambio en la energía libre de Gibbs y el cambio de entropía. La propiedad termodinámica que se determinó experimentalmente fue la capacidad calorífica a presión constante, propiedad que ha probado ser un excelente sensor de formación de estructura en disolución. La siguiente expresión relaciona dicha propiedad con la entropía del sistema.

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{C_p}{T}$$

La capacidad calorífica aumenta como reflejo de la disminución de la entropía al decrecer la temperatura y por consiguiente mide un proceso de ordenamiento o formación de estructura en el sistema. En el laboratorio de termofísica de la Facultad de Química se ha utilizado la capacidad calorífica para el estudio de complejos vía puentes de hidrógeno, como es el caso de la autoasociación de los 1,2 dioles y la autoasociación de fenoles en disolventes inertes<sup>(3,4)</sup>. En estos estudios se han observado interacciones intra e intermoleculares. Además de la autoasociación de alcoholes también se ha utilizado el calorímetro del laboratorio para el estudio de algunos complejos<sup>(1,5)</sup>. De hecho este trabajo se desprende de la idea de caracterizar el comportamiento de algunas amidas como donadores débiles de protones en presencia de un aceptor de protones como es el caso de los hidrocarburos aromáticos.

Por otro lado, se busca probar la validez del modelo Treszczanowicz-Kehian utilizado como modelo para la interpretación de resultados experimentales en el estudio de interacciones más débiles que puentes de hidrógeno. Las interacciones estudiadas incluyen amidas como donadores de protones y benceno como aceptor de protones. Las amidas escogidas fueron dimetilformamida y n-metilacetamida ya que la posición del protón que hipotéticamente interactúa con el aceptor de

protones es distinta en cada molécula. En la dimetilformamida el protón está unido a un átomo de carbono y llamaremos a la interacción de esta molécula con el benceno C-H- $\pi$ . En la *n*-metilacetamida el protón ácido está unido a un átomo de nitrógeno y llamaremos N-H- $\pi$  a la interacción de esta molécula con el benceno.

Ambos complejos fueron estudiados en dos disolventes inertes disitintos. Los disolventes utilizados fueron ciclohexano y tetracloruro de carbono. El tetracloruro de carbono es capaz de solubilizar a una gran cantidad de amidas que resultaría interesante estudiar después de analizar las dos amidas escogidas en este trabajo. Existe evidencia experimental de que el tetracloruro de carbono es un disolvente que no siempre se comporta como inerte<sup>(3)</sup>. La finalidad de realizar el estudio utilizando diferentes disolventes es probar si el tetracloruro de carbono interfiere en la formación de este tipo de complejos.

#### a.- Objetivo e hipótesis:

##### Objetivos:

- 1.- Avanzar en el conocimiento del comportamiento de complejos en fase líquida.
- 2.- Obtener la entalpía de formación y la constante de equilibrio para los complejos del tipo amida-benceno.
- 3.- Estudiar la influencia del disolvente empleado sobre estos parámetros termodinámicos.
- 4.- Demostrar que mediciones de capacidad calorífica volumétrica a presión constante proporcionan información relevante sobre la formación de complejos en fase líquida.
- 5.- Probar el modelo de asociación de Treszczanowicz-Kehiaian para la descripción de estos complejos.

##### Hipótesis:

- 1.- Es posible detectar la formación de complejos del tipo amida-benceno mediante mediciones de capacidad calorífica volumétrica.

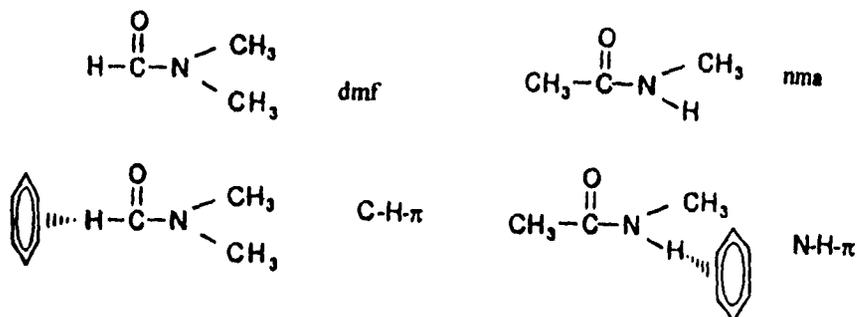
- 2.- Es posible racionalizar los datos experimentales vía el modelo de Treszczanowicz-Kehiaian.
- 3.- El complejo n-metilacetamida-benceno es más fuerte que el complejo dimetilformamida-benceno.
- 4.- El tetracloruro de carbono se comporta como un disolvente no inerte.

La tesis se encuentra dividida en siete capítulos. En el segundo capítulo se fundamentan las hipótesis del trabajo. En el capítulo III se desarrolla el modelo. En el siguiente capítulo se explica el procedimiento experimental y dentro de éste se incluyen innovaciones técnicas que permitieron reproducir datos encontrados en la literatura. Los resultados se reportan y se analizan en el capítulo V. Las conclusiones se resumen en el capítulo VI y en el capítulo VII se sugieren algunas ideas para continuar con este trabajo. En los apéndices se encuentran todos los datos experimentales generados en este trabajo y en el glosario se explica cómo están reportados los datos de los apéndices.

## II.- Formación de complejos

### a.- Selección de amidas y disolventes

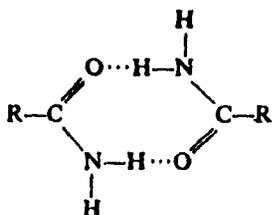
En este trabajo se han determinado experimentalmente la constante de equilibrio y la entalpía de formación de complejos entre un donador de protones (amida) y un aceptor de protones (benceno), en un disolvente inerte. La constante de equilibrio y la entalpía de formación se determinaron midiendo capacidad calorífica volumétrica. Las amidas en general se conocen por sus propiedades básicas pero actúan también como ácidos débiles; se pueden comportar entonces como donadores débiles de protones. Las amidas escogidas fueron dimetilformamida y *n*-metilacetamida ya que el protón responsable de la formación del complejo tiene características distintas en ambos casos. En la dimetilformamida, el protón que forma el complejo con la nube  $\pi$  del benceno está unido a la molécula por medio de un átomo de carbono. A esta interacción le llamaremos C-H- $\pi$ . La *n*-metilacetamida forma el complejo con el benceno vía un protón que está unido al resto de la molécula por medio un átomo de nitrógeno. A esta interacción la llamaremos N-H- $\pi$ . Al hacer referencia a las amidas mencionadas abreviaremos *n*-metilacetamida como *nma* y dimetilformamida como *dmf*.



Estas amidas presentan diferencias estructurales que permiten hacer una comparación interesante entre los complejos que ambas forman con el mismo aceptor de protones. El aceptor de protones escogido fue el benceno ya que la nube electrónica  $\pi$  del mismo es capaz de interactuar fuerza con las amidas seleccionadas como para poder seguir el fenómeno a través de la calorimetría. Se seleccionaron dos disolventes distintos. Los disolventes inertes escogidos son: ciclohexano ( $cC_6$ ) y tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ). El primero se conoce como un disolvente muy inerte pero presenta la limitante de solubilizar pocas amidas. Esta tesis pretende comenzar un extenso estudio calorimétrico de distintas amidas por lo que utilizar al  $cC_6$  como único disolvente inerte reduciría considerablemente el campo de trabajo. Por otro lado se escogió al tetracloruro de carbono como un segundo disolvente inerte por dos razones. La primera es que prácticamente todas las amidas seleccionadas para el trabajo global son solubles en este disolvente y la segunda es que existen estudios espectroscópicos, a los cuales se hará referencia en seguida, que utilizan al tetracloruro como disolvente en sus mediciones. Sin embargo existe evidencia que indica que el tetracloruro podría interferir en la formación de los complejos estudiados<sup>(3)</sup>. Este hecho será contrastado al comparar el efecto de distintos disolventes sobre el mismo complejo.

La formación de un puente de hidrógeno del tipo  $-R-H\cdots B$  donde R es el resto de la molécula a la cual está unida el protón y B es la molécula que actúa como aceptor de protones, lleva a un incremento en la polaridad del enlace R-H y por lo tanto a un incremento en la constante dieléctrica (permitividad) y un mayor momento dipolar. Es bien sabido que los líquidos con una constante dieléctrica alta ( $H_2O$ , 78.5; HCN, 114;  $HCONH_2$ , 109.5); etc. forman puentes de hidrógeno intermoleculares. En contraste, las moléculas con puentes de hidrógeno intramoleculares tienen constantes dieléctricas más pequeñas. Las constantes dieléctricas para la nma y la dmf son de 184.5 y 36.7 respectivamente<sup>(2)</sup>. Estos valores indican que la polaridad del enlace N-H en la nma es mayor que la polaridad del enlace C-H de la dmf, por lo que se espera

que el complejo entre la nma y el benceno sea más fuerte que el complejo dmf-benceno. La estructura de la dmf impide que esta se autoasocie, situación que corrobora el valor de la constante dieléctrica de la misma. Sin embargo la nma es una molécula cuya estructura le permite autoasociarse formando una estructura estable en forma de dímero cíclico, la cual se crea mediante la formación de un puente de hidrógeno entre el carbonilo y el protón unido al átomo de nitrógeno<sup>(6)</sup>.



Dímero cíclico formado al autoasociarse la nma.

Este fenómeno ha sido observado también en la formamida donde el protón de la amida es capaz de formar puentes de hidrógeno con un átomo de oxígeno de otra formamida dando como resultado una estructura cíclica compuesta por dos moléculas, igual que para el caso de la nma. En el caso de la formamida la polaridad del enlace N-H también es grande. Se ha comprobado con datos espectroscópicos que la estructura cíclica es energéticamente más estable que el dímero lineal<sup>(7)</sup>.

La autoasociación de la nma obliga a realizar los experimentos ternarios amida-benceno-disolvente inerte a concentraciones muy bajas de nma. A concentraciones más altas la nma comienza a autoasociarse compitiendo con la formación del complejo donador-aceptor de

protones (AB). Este fenómeno se ha observado en el estudio del comportamiento de una mezcla de colesterol (alcohol) con un aceptor de protones con tetracloruro de carbono como disolvente inerte<sup>(1)</sup>. En este trabajo los experimentos ternarios se realizaron a dilución infinita de manera que la contribución a la capacidad calorífica aparente excluyera el efecto de la formación de puentes de hidrógeno entre las moléculas de colesterol<sup>(2)</sup>. En otro trabajo similar se estudió la autoasociación de un alcohol lineal y la formación de un complejo entre el mismo alcohol y un aceptor de protones (acetato de metilo) utilizando un alcano como disolvente inerte, así como la formación de otro complejo entre un alcohol cíclico y acetato de metilo en un disolvente inerte. Conforme se incrementa la concentración del aceptor de protones en la mezcla binaria donador de protones-disolvente inerte, la capacidad calorífica de la disolución decrece como se puede observar en la gráfica 4 del capítulo III. El decremento en la capacidad calorífica de la disolución se debe a la competencia que genera la aparición del complejo en solución con la especie autoasociada<sup>(1)</sup>. En el caso de las amidas se evitó la formación de la especie autoasociada con el fin de realizar un análisis selectivo en donde únicamente esté presente el complejo en disolución. Esto se logra haciendo todas las mediciones calorimétricas de las mezclas ternarias a concentraciones muy bajas de donador de protones. Con ello puede asegurarse que las moléculas del donador de protones estarán lo suficientemente separadas entre sí como para poder autoasociarse. Se hace tal énfasis en la necesidad de realizar el trabajo a concentraciones tan bajas ya que esto eleva la dificultad del procedimiento experimental siendo necesario tener una gran precisión y una alta reproducibilidad.

**b.- Estudios espectroscópicos**

Existen varios estudios realizados sobre la formación de complejos en donde una amida actúa como donador de protones y tanto el aceptor de protones como el solvente inerte son los mismos que los utilizados en este trabajo. Nikolic ha realizado algunos trabajos de este tipo concluyendo que el complejo (N-H- $\pi$ ) existe. El autor asume que las bases  $\pi$  como el caso de los hidrocarburos aromáticos, tienen la capacidad de aceptar protones formando puentes de hidrógeno con donadores de protones. En uno de los trabajos de Nikolic se utilizó ciclohexilformamida como donador de protones y una serie de hidrocarburos aromáticos desde benceno hasta n-butilbenceno (alargando la cadena del sustituyente en el benceno) como aceptores de protones. La aparición de una nueva banda en el espectro se atribuye a la formación de un complejo 1:1 entre la ciclohexilformamida y el aceptor de protones. Nikolic determina parámetros termodinámicos midiendo parámetros espectroscópicos, como es el cambio de frecuencia debido a la formación del puente de hidrógeno ( $\Delta\nu$ ) y la banda de frecuencia debida a la presencia del monómero ( $\nu$ ). Obtiene un valor para la entalpía de formación del complejo ciclohexilformamida-benceno en tetracloruro de carbono de 5.08 KJ/mol. La entalpía de formación del complejo fue determinada utilizando la ecuación de Bauer y Badger:  $-\Delta H$  (kJ/mol) =  $0.061\Delta\nu + 3.65$  que describe una relación lineal entre la entalpía y el cambio de frecuencia en infrarrojo. Esta relación no es válida para cualquier intervalo de energía de formación de puentes de hidrógeno sin embargo, la ecuación se ajusta bien a este caso. La concentración de ciclohexilformamida en los experimentos fue de  $7.5 \times 10^{-3}$  mol/dm<sup>3</sup> con el fin de evitar la autoasociación de la misma; en espectroscopía es posible determinar si el donador de protones se autoasocia o no, ya que la autoasociación es responsable de la aparición de otras bandas en el espectro que en este caso no fueron detectadas<sup>(9)</sup>. El objetivo del trabajo de Nikolic es establecer el efecto que produce la introducción de un grupo alquilo con efecto inductivo

positivo en el hidrocarburo aromático. Esto se traduce en un aumento de la densidad electrónica y a su vez en un aumento en la entalpía de formación del complejo N-H- $\pi$ . Sin embargo, en este trabajo se busca establecer la fuerza de los complejos formados variando el donador de protones y utilizando el mismo aceptor de protones. Nikolic también estudió la formación de este tipo de complejos entre hidrocarburos aromáticos y otras amidas como el caso de n-butilbenzamida y n-butil-iso-benzamida. Nikolic observa nuevamente que además de la banda del donador de protones en ciclohexano o tetracloruro de carbono aparece una nueva banda de frecuencia más baja en presencia del hidrocarburo aromático la cual se atribuye a la formación del complejo<sup>(9)</sup>. Otros estudios espectroscópicos muestran una clara disminución en la frecuencia de la banda del enlace N-H de la nma en presencia de benceno mientras que la banda del carbonilo no cambia. De esta observación se puede concluir que la autoasociación de la nma se rompe cuando ésta entra en contacto con benceno. Esto es otra evidencia de que la interacción N-H- $\pi$ , específicamente nma-benceno, existe y ha sido corroborado por técnicas distintas a la calorimetría<sup>(10)</sup>.

### **III.- Modelo Treszczanowicz-Kehiaian**

Este modelo fue elaborado para describir el comportamiento de mezclas asociadas. Ha sido utilizado como estructura teórica para la interpretación de datos de capacidad calorífica aparente, la cual ha resultado ser un excelente sensor de formación de estructura en disolución. El modelo utilizado en este trabajo es una modificación realizada por Donald Patterson y Miguel Costas que, originalmente se empleó para el estudio de mezclas ternarias que constan de un alcohol, un aceptor de protones y un disolvente inerte. El modelo Treszczanowicz-Kehiaian (TK) establece que cada molécula de alcohol presenta tres niveles de energía (gráfica 1) correspondientes a los siguientes especies en disolución: la especie autoasociada (Ai), el complejo alcohol-aceptor de protones (AB) y la especie monomérica (A). La tercera especie en disolución en principio no interviene en estas interacciones (asociación y disociación) y se le llama disolvente inerte (I).

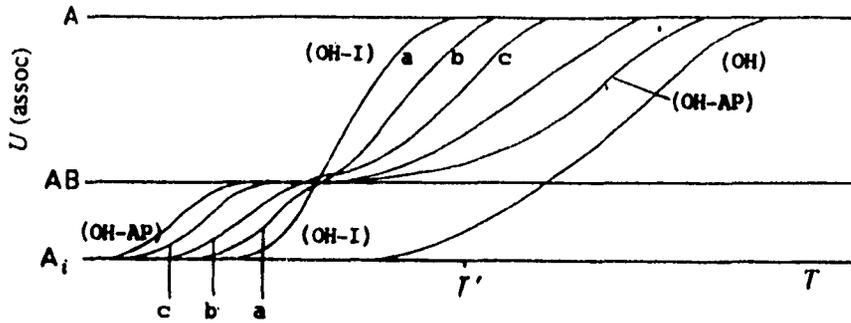
De aquí en adelante se hará referencia al alcohol como (OH), al aceptor de protones como (AP), al disolvente inerte como (I), al alcohol en forma de monómero como (A), al alcohol como especie autoasociada (Ai) y al complejo formado por alcohol más aceptor de protones como (AB).

La población de especies en los distintos niveles energéticos mencionados dependen de la temperatura. Al incrementar la temperatura de la disolución, la especie (Ai) se disocia hasta que sólo se encuentra la especie monomérica (A). El (OH) es muy estable debido a la autoasociación intermolecular, así que la energía de asociación del (OH) crece a altas temperaturas. La energía de asociación de la mezcla binaria (OH-I) también crece al incrementar la temperatura. La energía de asociación de ésta mezcla binaria cambia más bruscamente con respecto a la temperatura y lo hace a temperaturas más bajas, la disociación ocurre a temperaturas inclusive menores que la temperatura ambiente. La energía de asociación aumenta debido a la fuerza entrópica que tiende a

dispersar a las moléculas asociadas, dando como resultado una mayor facilidad para romper los puentes de hidrógeno y separar la especie autoasociada (Ai) en monómeros (A). Al agregar un (AP) al (OH) aparece un tercer nivel energético intermedio producto de la formación de un complejo entre un alcohol y un aceptor de protones (especie AB). En esta disolución la especie (Ai) se disocia a temperaturas aún más bajas que en la mezcla (OH-I) debido a la interacción del aceptor de protones con el alcohol. Dicha interacción es suficientemente fuerte como para disociar a la especie (Ai) formándose entonces el complejo AB. Al igual que el (OH) esta nueva especie es muy estable y se disocia a altas temperaturas.

Al agregar (AP) a la mezcla binaria (OH-I) se obtienen mezclas ternarias constituidas por (OH-AP-I). Si se aumenta la concentración del (AP) manteniendo constante la concentración del alcohol e igual a la concentración en las mezclas binarias (OH-I) y (OH-AP) se generan las curvas a,b,c en orden creciente de concentración del aceptor de protones. Conforme aumenta la concentración del (AP) para las curvas a,b y c; las curvas de energía interna por encima del nivel energético (AB) se desplazan hacia temperaturas altas y por debajo del nivel energético (AB) se desplazan hacia temperaturas bajas. Esto se debe a que con un incremento de temperatura la especie autoasociada (Ai) se disocia formando el complejo con las moléculas del aceptor de protones. Con un nuevo aumento de temperatura el complejo (AB) se disocia para dar paso a la aparición de la especie monomérica A en disolución. Esta gráfica muestra cómo el nivel energético (AB) se forma a expensas de los otros dos niveles energéticos (Ai) y (A). En la gráfica 1 T' equivale a la temperatura ambiente.

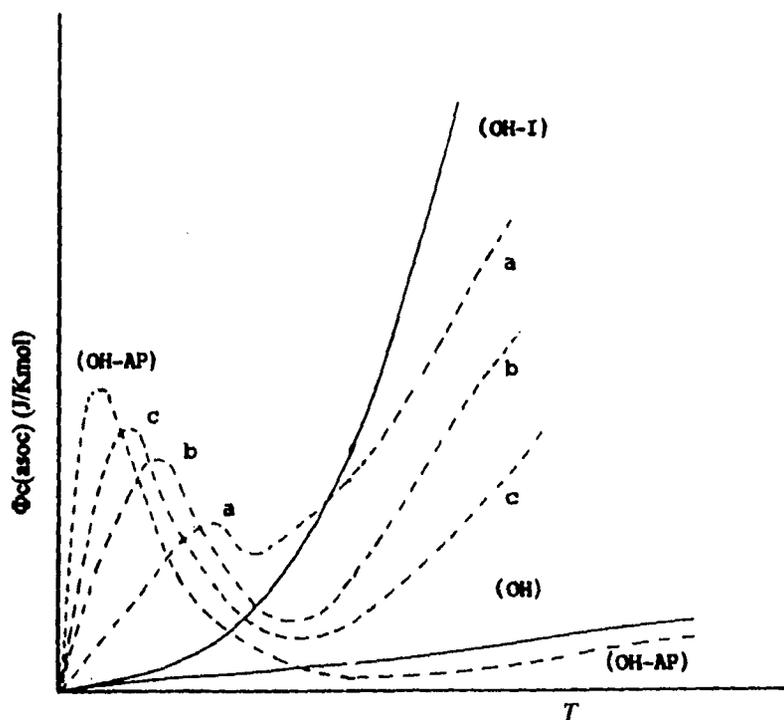
Las pendientes de las curvas de energía interna de asociación  $U(\text{asoc})$  vs. temperatura:  $(dU(\text{asoc})/dT)$ , son la capacidad calorífica aparente de asociación  $(\Phi_c(\text{asoc}))$  a diferentes concentraciones y temperaturas. Las curvas obtenidas se llaman curvas de Schottky. Estas curvas



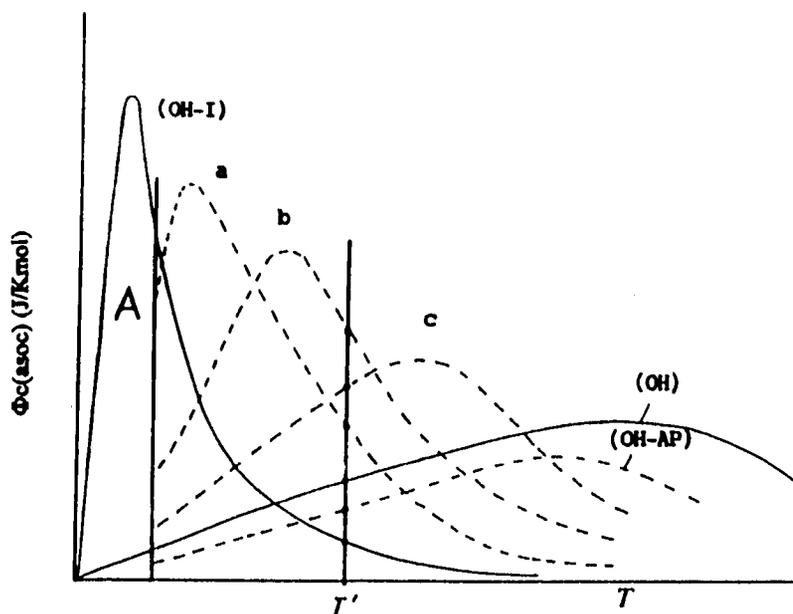
Gráfica 1. Representación esquemática de la energía de asociación  $U(\text{asoc})$  vs. temperatura para un alcohol puro  $(OH)$ , para una mezcla binaria alcohol puro-disolvente inerte  $(OH-I)$ , para una mezcla binaria alcohol puro-aceptor de protones  $(OH-AP)$  y para las mezclas ternarias alcohol puro-aceptor de protones-disolvente inerte en donde se incrementa la concentración del aceptor de protones respectivamente en las curvas  $a, b$  y  $c$ .

muestran el cambio de la capacidad calorífica aparente en función de la concentración de alcohol y del cambio en la temperatura (gráficas 2 y 3).

En la gráfica 2 se observa que las curvas correspondientes a las soluciones binarias (OH-I) y (OH-AP) presentan un sólo máximo mientras que las curvas que corresponden a las soluciones ternarias (OH-AP-I) presentan dos máximos. El primer máximo ocurre a temperaturas mucho menores a la temperatura ambiente y no fueron medidos en este trabajo. La introducción del aceptor de protones a la mezcla binaria (OH-I) permite la formación del complejo (AB) que da como resultado la aparición de otro nivel energético. Este nuevo nivel energético, (que como se menciona anteriormente) se forma a expensas de los otros dos niveles energéticos (A<sub>i</sub>) y (A), es el responsable de la presencia de un segundo máximo en la gráfica de  $\Phi(\text{asoc})$  de las soluciones ternarias. Esta gráfica muestra claramente la alta sensibilidad de la capacidad calorífica aparente a la formación de nuevas especies en disolución así como su fuerte dependencia de la temperatura. En la gráfica 3 se observa cómo a concentraciones bajas de alcohol y a una temperatura dada, existe una concentración del aceptor de protones en donde la capacidad calorífica de asociación alcanza un máximo. La mayoría de los trabajos realizados con este modelo se limitan al estudio de mezclas binarias en donde uno de los componentes es un disolvente inerte y el otro es un alcohol que se autoasocia. La idea de sustituir al disolvente inerte por un aceptor de protones surge con el objetivo de estudiar una interacción entre dos moléculas diferentes en donde una de ellas actúe como donador de protones (OH) y la otra como aceptor de protones. La introducción de un disolvente inerte a la mezcla de alcohol y aceptor de protones es de gran interés para el estudio de un complejo del tipo (AB) ya que esto permite variar la concentración del (AP) y seguir el incremento de la capacidad calorífica como función de la concentración del mismo. Sin el disolvente inerte sólo se podría comparar la diferencia en capacidad calorífica entre el alcohol puro y la mezcla (OH-AP) lo cual limitaría en gran medida la información acerca de las



Gráfica 2. Representación esquemática de la capacidad calorífica vs. la temperatura para un alcohol puro (OH), para una mezcla binaria alcohol puro-disolvente inerte (OH-I), para una mezcla binaria alcohol puro-aceptor de protones (OH-AP) y para las mezclas ternarias alcohol puro-aceptor de protones-disolvente inerte en donde se incrementa la concentración del aceptor de protones respectivamente en las curvas a, b y c. El intervalo de temperaturas en esta gráfica está muy por de debajo de la temperatura ambiente. El intervalo correspondiente a un intervalo de temperaturas más altas se representó en la siguiente gráfica.



Gráfica 3. Representación esquemática de la capacidad calorífica vs. temperaturas más altas que en la gráfica 2 para un alcohol puro (OH), para una mezcla binaria alcohol puro-disolvente inerte (OH-I), para una mezcla binaria alcohol puro-aceptor de protones (OH-AP) y para las mezclas ternarias alcohol puro-aceptor de protones-disolvente inerte en donde se incrementa la concentración del aceptor de protones respectivamente en las curvas a, b y c. La región A se muestra en la gráfica 2.  $T'$  equivale a la temperatura ambiente.

interacciones de las distintas especies en disolución. La mezcla ternaria (OH-AP-1) es la disolución en donde se pueden estudiar la autoasociación del alcohol ( $A_i$ ), la formación del complejo (AB), y la competencia de ambas especies en la misma disolución.<sup>(5)</sup>

En la obtención de la expresión para  $\Phi_c(\text{asoc})$  el modelo Treszczanowicz-Kehiaian hace una distinción entre los componentes nominales (1 y 2) y los componentes reales A (monómeros de 1) y B (monómeros de 2). Se recuerda al lector que el componente nominal 1 es el OH y el componente nominal 2 es el aceptor de protones. Las especies presentes en disolución serán entonces los monómeros A y B y cualquier otra especie tendrá la forma:  $A_i B_j$  donde  $i, j=0, 1, 2, 3, \dots$  y  $i+j \geq 2$ . Las nuevas especies se forman de acuerdo con la siguiente reacción:



Las especies resultantes de esta reacción pueden ser alcoholes autoasociados ( $A_i$ ) y complejos formados por alcohol y aceptor de protones  $A_i B_j$ .

Para el caso general en el cual existen tres especies en disolución: alcohol autoasociado ( $A_i$ ), aceptor de protones autoasociado ( $B_j$ ) y el complejo alcohol-aceptor de protones ( $A_i B_j$ ) además de las especies monoméricas A y B, se ha demostrado con el modelo Treszczanowicz-Kehiaian que la entalpía de exceso es igual:

$$1. \quad H^E = \frac{\sum_{ij} \Delta H_{ij}^0 x_{A_i B_j}^c}{1 + \sum_{ij} (i+j+1) x_{A_i B_j}^c} - \frac{\sum_i \Delta H_i^0 x_{A_i}^{oc}}{1 + \sum_i (i-1) x_{A_i}^{oc}} x_1 - \frac{\sum_j \Delta H_j^0 x_{B_j}^{oc}}{1 + \sum_j (j-1) x_{B_j}^{oc}} x_2$$

interacciones de las distintas especies en disolución. La mezcla ternaria (OH-AP-1) es la disolución en donde se pueden estudiar la autoasociación del alcohol ( $A_i$ ), la formación del complejo (AB), y la competencia de ambas especies en la misma disolución.<sup>(5)</sup>

En la obtención de la expresión para  $\Phi_c(\text{asoc})$  el modelo Treszczanowicz-Kehiaian hace una distinción entre los componentes nominales (1 y 2) y los componentes reales A (monómeros de 1) y B (monómeros de 2). Se recuerda al lector que el componente nominal 1 es el OH y el componente nominal 2 es el aceptor de protones. Las especies presentes en disolución serán entonces los monómeros A y B y cualquier otra especie tendrá la forma:  $A_i B_j$  donde  $i, j = 0, 1, 2, 3, \dots$  y  $i + j \geq 2$ . Las nuevas especies se forman de acuerdo con la siguiente reacción:



Las especies resultantes de esta reacción pueden ser alcoholes autoasociados ( $A_i$ ) y complejos formados por alcohol y aceptor de protones  $A_i B_j$ .

Para el caso general en el cual existen tres especies en disolución: alcohol autoasociado ( $A_i$ ), aceptor de protones autoasociado ( $B_j$ ) y el complejo alcohol-aceptor de protones ( $A_i B_j$ ) además de las especies monoméricas A y B, se ha demostrado con el modelo Treszczanowicz-Kehiaian que la entalpía de exceso es igual.:

$$1. \quad H^E = \frac{\sum_{ij} \Delta H_{ij}^0 x_{A_i B_j}^c}{1 + \sum_{ij} (i + j + 1) x_{A_i B_j}^c} - \frac{\sum_i \Delta H_i^0 x_{A_i}^{oc}}{1 + \sum_i (i - 1) x_{A_i}^{oc}} x_1 - \frac{\sum_j \Delta H_j^0 x_{B_j}^{oc}}{1 + \sum_j (j - 1) x_{B_j}^{oc}} x_2$$

El superíndice ° significa que el compuesto al que se hace referencia se encuentra en estado puro y el superíndice ° indica que la fracción molar a la que se hace referencia corresponde al estado de equilibrio.

en donde  $\Delta H_{ij}^{\circ}$  es la entalpía correspondiente a la formación de la especie  $A_iB_j$ ,  $\Delta H_i^{\circ}$  la entalpía correspondiente a la autoasociación del componente A y  $\Delta H_j^{\circ}$  la entalpía a la autoasociación del componente B<sup>(11)</sup>. El primer término de la ecuación se refiere a la formación del complejo, el segundo término se refiere a la autoasociación de la especie A y el tercero es la contribución de la autoasociación del componente B. La expresión anterior sólo involucra la contribución energética de carácter químico debida a la asociación. El modelo TK considera que en el caso de la capacidad calorífica, la contribución física (fuerzas de dispersión) es despreciable no solamente por su magnitud sino que además es prácticamente constante con cambios de concentración.<sup>(12)</sup>

Específicamente para el caso en que el componente (B) no se autoasocia y en que el complejo (AB) sólo se forma en proporción 1:1 (interacciona sólo una molécula de alcohol con una molécula del aceptor de protones). La expresión para la entalpía en exceso está dada por:

$$2.- H^E = \frac{\Delta H_{11}^{\circ} \Phi_{AB} x_1}{(1+r)\Phi_1} + \Delta H^{\circ} x_1 \left( \sum \frac{i-1}{i} \frac{\Phi_A}{\Phi_1} - \sum \frac{i-1}{i} \Phi_A^{\circ} \right)$$

donde  $\Phi_{AB} = K_{11} \Phi_A \frac{\Phi_2}{1 + \frac{r}{K_{11} \Phi_A}}$  y  $\Phi_{Ai} = K_i \Phi_A^i$

$\Phi_2$  es la fracción volumétrica del aceptor de protones (componente nominal 2) en la mezcla ternaria donador de protones-aceptor de protones-disolvente inerte. La fracción volumétrica de cualquier componente se calcula como el volumen molar de la especie en cuestión dividida entre el volumen total de la mezcla ternaria como se muestra en la siguiente expresión:

$\Phi_i = V_i/V_t$ , donde  $V_i$  es el volumen molar de  $i$  ( $i$  se refiere al alcohol o al aceptor de protones) y  $V_t$  es el volumen total de la solución ternaria.

La  $K_i$  es una constante de equilibrio. En esta constante de equilibrio se utilizan fracciones volumétricas en lugar de concentraciones molares. La fracción volumétrica  $\Phi_A$  corresponde al volumen molar de OH como monómero en el volumen total de la disolución ternaria, la fracción volumétrica  $\Phi_{A_i}$  corresponde al volumen molar de OH autoasociado en el volumen total de la mezcla ternaria y  $\Phi_{AB}$  es la fracción volumétrica del complejo AB en la misma mezcla ternaria. La fracción volumétrica  $\Phi_A$  se obtiene resolviendo el balance de masa para el sistema ternario descrito. La ecuación para el balance de masa es la siguiente:

$$3. \sum_{j=2} K_j \Phi_A^j + \Phi_A - \Phi_1 + \frac{\Phi_1}{r} \left( \frac{[r/(r+1)]K_{11}\Phi_A}{[r/(r+1)]K_{11}\Phi_A + 1} \right) = 0$$

Donde  $K_{11}$  es la constante de equilibrio para la formación de complejo AB. Como se mencionó previamente el subíndice  $_{11}$  se refiere a que el complejo consta de un donador de protones y un aceptor de protones solamente. El primer término del balance de masa corresponde al OH autoasociado, el segundo término corresponde a la fracción volumétrica de OH como especie monomérica, el tercer término se refiere a todo el volumen de OH en la mezcla ternaria y el último término corresponde a las fracciones volumétricas del OH y del aceptor de protones

formando complejo. La variable  $r$  es una razón volumétrica y está definida como:  $r = V_2/V_1$

Los volúmenes 1 y 2 corresponden a las especies (OH) y (AP) respectivamente.

De la ecuación dos se obtiene la ecuación general para la capacidad calorífica aparente de asociación:

$$4. \quad \Phi_{\alpha_{asoc}} = \left[ \left( \frac{\Delta H^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[ \sum_{i=2}^{i-1} \frac{K_i \Phi_A^i}{\Phi_1} \left( (i-1) \left( \frac{\Phi_2 X}{r} + 1 \right) + \sum_{j \neq i} (i-j) K_j \Phi_A^{j-1} \right) \right] \right. \\ \left. + \frac{\Delta H^0 \Delta H_{11}^0}{RT^2} \left( \frac{2\Phi_2 X}{r\Phi_1} \sum_{i=2}^{i-1} (i-1) K_i \Phi_A^i \right) + \left( \frac{\Delta H_{11}^0}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[ \frac{\Phi_2 X}{r\Phi_1} \left( \Phi_A + \sum_{i=2}^i K_i \Phi_A^i \right) \right] \right] / \left( 1 + \sum_{j=2}^j K_j \Phi_A^{j-1} + \frac{\Phi_2 X}{r} \right) \\ X = \frac{[r/(1+r)]K_{11}}{[(r/(1+r))K_{11}\Phi_A + 1]^2} \quad \text{y} \quad \Phi_1 = \frac{x_1}{x_1 + rx_2 + r_1 x_3}$$

El primer término de la ecuación 4 es el que corresponde a la formación del complejo, el tercer término es función de la autoasociación y el segundo es un término cruzado que representa ambos fenómenos<sup>(5)</sup>. La variable  $r_1$  es una razón volumétrica y está definida como:  $r_1 = V_3/V_1$ . Los volúmenes 1 y 3 corresponden a las especies (OH) e (I) respectivamente.

Hasta ahora sólo se ha excluido de la expresión general para la entalpia de las especies presentes en disolución la autoasociación del (AP). Esto se puede hacer ya que la estructura del

aceptor de protones que se utilizó en este trabajo permite descartar la posible autoasociación del mismo. Para poder lograr aislar el estudio de la formación del complejo (OH-AP), las mediciones de la capacidad calorífica volumétrica de las soluciones ternarias deben realizarse a concentraciones de alcohol tan diluidas como sea necesario para que las moléculas de alcohol presentes en disolución estén lo suficientemente alejadas unas de otras como para poder descartar la formación de la especie asociada (A<sub>i</sub>). La gráfica 4 representa el sistema hexanol-acetato de metilo-n-dodecano. En este sistema se puede observar el efecto en  $\Phi_c$  que produce la introducción del (AP) en las curvas b,c,d y e. El máximo observado en la curva a, correspondiente a la mezcla binaria hexanol-n-dodecano (OH-I) es producto de la autoasociación del alcohol en el disolvente inerte. Este máximo decrece conforme se incrementa la concentración de acetato de metilo (AP) agregado a la mezcla binaria (OH-I). El máximo decrece debido a la formación del complejo a expensas de la desaparición de la especie (A<sub>i</sub>). De esta forma la contribución a la capacidad calorífica aparente de asociación estará dada únicamente por la formación del complejo AB en disolución. La  $\Phi_c(\text{asoc})$  se determina experimentalmente mediante la siguiente expresión:

$$5.- \Phi_c(\text{asoc}) = \Phi_c - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \Phi_c^b(x_1 \rightarrow 0)$$

donde el  $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \Phi_c^b(x_1 \rightarrow 0)$  es el límite a dilución infinita de  $\Phi_c$  de la mezcla binaria (OH-I). Al restar el segundo término a la capacidad calorífica aparente de la mezcla ternaria, se excluye de la capacidad calorífica aparente ( $\Phi_c$ ) de la mezcla (OH-AP-I) la aportación a la capacidad calorífica total de la disolución que proviene de la mezcla (OH-I). De esta manera la  $\Phi_c(\text{asoc})$  está dada solamente por las contribuciones a la capacidad calorífica provenientes de la autoasociación del alcohol y la formación del complejo (AB). Ahora bien, si se calcula el límite de la expresión de  $\Phi_c(\text{asoc})$  cuando la fracción molar del alcohol en la disolución tiende a cero se obtendrá la

expresión que cuantifique la aportación energética debida solamente a la formación del complejo (AB)<sup>(5)</sup>. La expresión para el límite de  $\Phi_c(\text{asoc})$  cuando la fracción molar del alcohol tiende a cero está dada por:

$$6.- \lim_{\Phi_2 \rightarrow 0} \Phi_c(\text{asoc}) = \left( \frac{\Delta H_{11}}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \frac{K_1 \Phi_2 / (1+r)}{[1 + (K_1 \Phi_2) / (1+r)]^2}$$

$\Phi_2^*$  es una variable sugerida por Pouchly<sup>(13)</sup> y es fundamental ya que permite que los valores del límite de  $\Phi_c(\text{asoc})$  se ajusten a una curva de estados correspondientes.  $\Phi_2^*$  está dada por:

$$\Phi_2^* = \frac{x_{AP}}{x_{AP} + r x_1}$$

La gráfica (5) muestra las curvas generadas al graficar el límite de  $\Phi_c(\text{asoc})$  vs.  $\Phi_2^*$ . El  $\Phi_c(\text{asoc})$  se obtiene extrapolando a cero los valores de  $\Phi_c$  de la gráfica 4 y restándoles la  $\Phi_c$  de la mezcla binaria (OH-I) a concentraciones muy bajas del (OH) como se mencionó previamente. Resolviendo la ecuación 5 en el máximo (derivando la ecuación con respecto a  $\Phi_2^*$  e igualando a cero) obtenemos las siguientes expresiones:

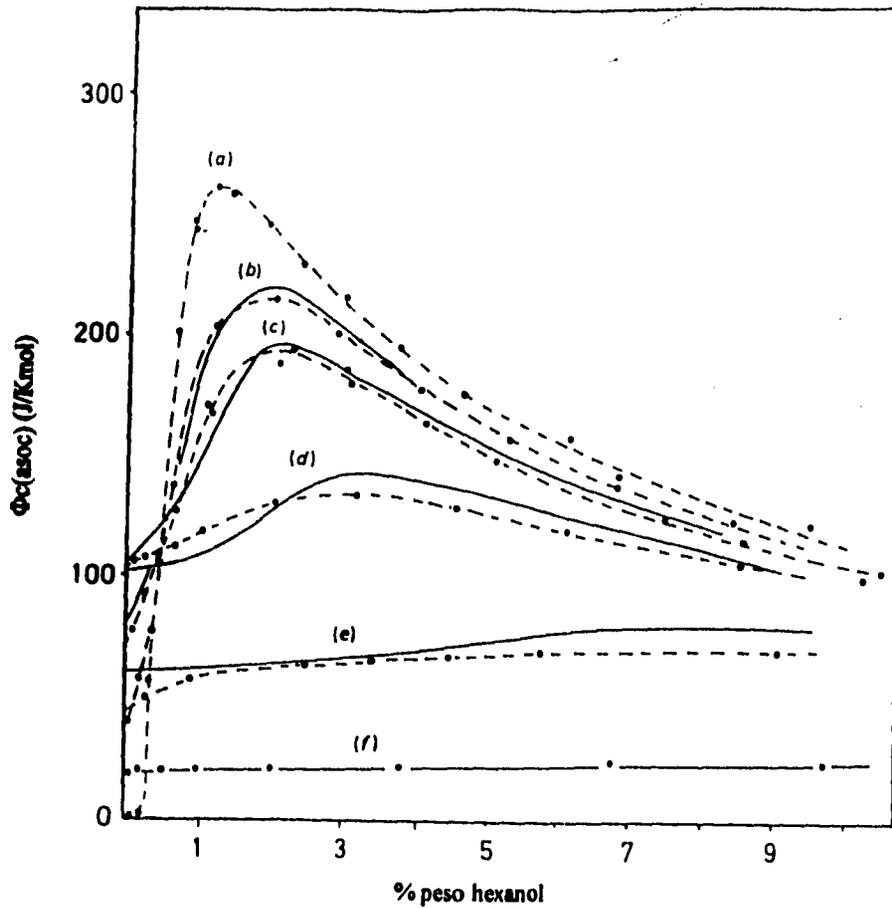
$$7.- K_{11} \Phi_2^*_{\text{max}} = 1+r_1$$

$$8.- \Delta H_{11} = (4RT^2 b)^{1/2}$$

donde b es el valor del límite del  $\Phi_c(\text{asoc})$  en el máximo de la gráfica 5 y  $\Phi_2^*_{\text{max}}$  es la concentración a la cual ocurre este máximo.

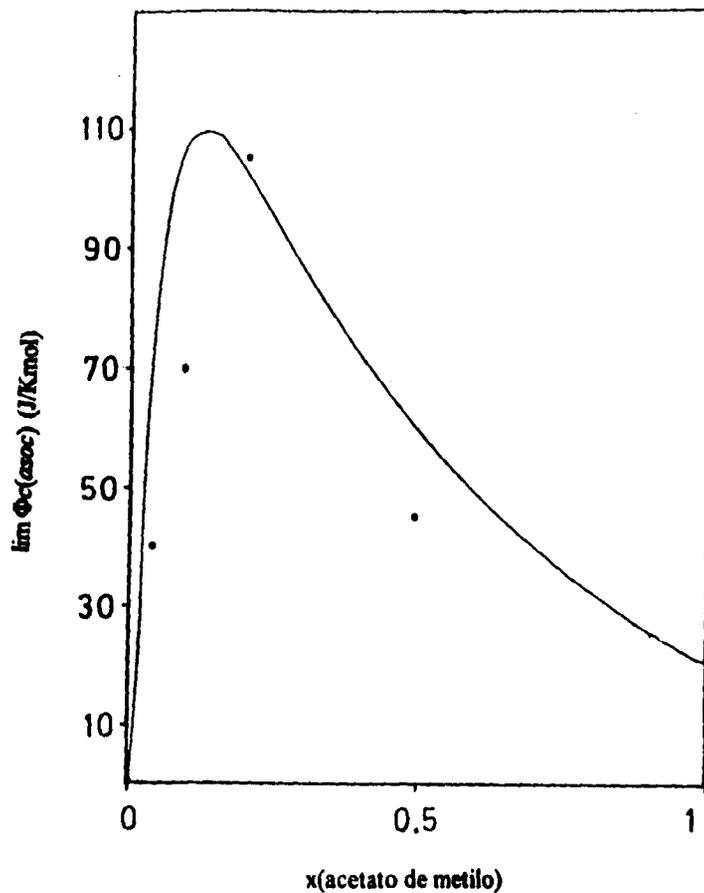
Las expresiones 7 y 8 permiten calcular  $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  con base en los datos determinados experimentalmente para el sistema de interés. Otra vía para calcular el máximo, es ajustar los parámetros  $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  de la ecuación 6 a los datos experimentales. Hasta ahora se ha descrito el

modelo T.K. utilizado en este trabajo empleando como ejemplo un sistema del tipo alcohol (donador de protones)-aceptor de protones-disolvente inerte. En este trabajo se sustituyó al alcohol por una amida, se utilizó al benceno como aceptor de protones y se usaron ciclohexano y tetracloruro como disolventes inertes. Los cuatro sistemas medidos fueron dmf-benceno en ciclohexano, dmf-benceno en tetracloruro de carbono, nma-benceno en ciclohexano y nma-benceno en tetracloruro. Según las características estructurales de las amidas estudiadas se espera que la entalpia de formación del complejo N-H- $\pi$  sea mayor que la del complejo C-H- $\pi$ . Por lo tanto, al generar las gráficas del límite de  $\Phi_c(\text{asoc})$  (del tipo de la gráfica 5), se espera que el máximo sea mayor para el complejo N-H- $\pi$  que para el C-H- $\pi$ . Por otro lado, en ese mismo tipo de gráficas se espera que los máximos para ambos complejos sea menor cuando se use tetracloruro de carbono que cuando se use ciclohexano como disolvente ya que se ha encontrado evidencia de que el tetracloruro no es totalmente inerte.



Gráfica 4. Capacidad calorífica molar aparente a 25°C para: hexanol en dodecano (a) hexanol en soluciones de dodecano con un porcentaje en peso de acetato de metilo de ((b) 2.0, (c) 4.3, (d) 10.2 y (e) 30) y (f) hexanol en acetato de metilo.

Las líneas continuas corresponden a los valores teóricos obtenidos usando la ecuación 4. Las líneas punteadas corresponden a los valores experimentales.



Gráfica 5. Contribución por la formación del complejo a la capacidad calorífica molar aparente para: hexanol en soluciones de dodecano con un porcentaje en peso de acetato de metilo de (a) 2.0, (b) 4.3, (c) 10.2 y (d) 30.

#### IV.- Metodología experimental:

La dmf, la nma y el ciclohexano fueron obtenidos de Aldrich Chem. Co. con una pureza mayor a 99.00 % mol. El benceno utilizado es marca Merck con una pureza de 99.7 % en mol. El ciclohexano utilizado se obtuvo de Mallinckrodt con una pureza de 99.9 % en mol y el tetracloruro de carbono de Baker con una pureza de 99.9 %. Estos compuestos fueron utilizados sin purificación adicional. La dmf fue secada con tamiz molecular. Los disolventes inertes fueron parcialmente desgasificados antes de cualquier experimento. Los datos utilizados como referencia para los cálculos de densidades y capacidades caloríficas de las soluciones son los reportados en la tabla 1:

Sustancia	Mm g/mol	densidad g/cm <sup>3</sup>	Cpv J/(K°cm <sup>3</sup> )	Cpmol J/(K°mol)
cC <sub>6</sub>	84.1613	0.77385	1.4343	156.09
CCl <sub>4</sub>	153.8230	1.58431	1.3559	131.66
Tolueno	92.1405	0.86223		
Benceno	78.1136	0.87369		
dmf	73.0947			
nma	73.0947			

tabla 1(21)

#### a.- Preparación de soluciones:

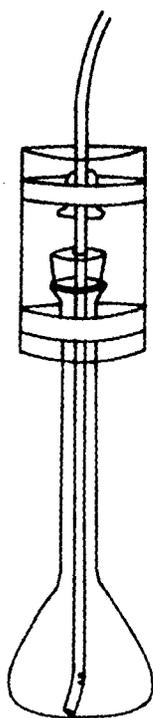
Los líquidos con los que se trabajó son bastante volátiles por lo que de no extremar precauciones, la concentración de las soluciones puede cambiar considerablemente con respecto al tiempo. Los experimentos en los que se midió la capacidad calorífica duran entre 4 y 6 horas, de

modo que la concentración en este lapso de tiempo si cambia. La expresión para la capacidad calorífica es:

$$9.- \Phi_c = (C_{psol} - x_2 \cdot C_{p2}) / x_1$$

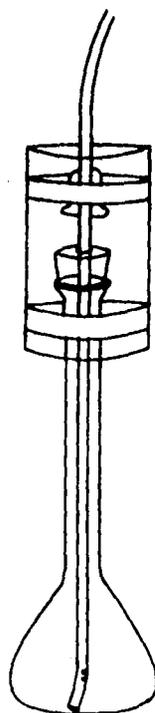
en donde  $C_{psol}$  es la capacidad calorífica molar de la solución estudiada,  $C_{p2}$  es la capacidad calorífica molar de la solución binaria (acceptor de protones-solvente inerte),  $x_2$  es la fracción molar de la solución binaria en la ternaria donador de protones-acceptor de protones-solvente inerte y  $x_1$  es la fracción molar del donador de protones en solución. La capacidad calorífica aparente es altamente sensible a cambios de concentración. La expresión tiene en el denominador un número muy pequeño, ya que las concentraciones del donador de protones son del orden de 0.005 a 0.03 en fracción molar para la dmf y de 0.0005 a 0.0025 para la nma. Por pequeño que sea el cambio en la concentración de la solución, la capacidad calorífica de la misma se gravemente afectada. Las amidas estudiadas son poco volátiles a diferencia de los solventes, por lo que el cambio en concentración se verá reducido al cambio en  $x_2$ . Aún así se debe proceder con extrema precaución al pesar cualquiera de los tres componentes de la mezcla ternaria a preparar. Las soluciones fueron preparadas en una balanza analítica Mettler de precisión  $\pm 0.0001g$ . Por otro lado, se debe tomar en cuenta que la determinación de la capacidad calorífica aparente para soluciones ternarias se hace tomando como referencia la capacidad calorífica de la solución binaria acceptor de protones-solvente inerte en donde ambos componentes son volátiles, por lo que un cambio de concentración en esta mezcla binaria afectaría el resto del experimento. Para evitar estos cambios en la concentración de las distintas soluciones, se introdujeron dos nuevos sistemas (esquemas 1 y 2) que permiten mantener la concentración constante con respecto al tiempo. El primer sistema fue ideado por Patrick Picker<sup>(14)</sup> y consiste en sellar herméticamente la boca del matraz que contiene la solución de manera que la única abertura por donde puede entrar aire al matraz conforme la solución va fluyendo hacia el calorímetro, esté envuelta en una cámara cuyo

vapor se encuentre saturado de una solución con la misma concentración que la solución dentro del matraz (esquema 1). Este sistema permite que el vapor que entra al matraz ocupando el volumen del líquido esté en equilibrio con la solución dentro del matraz evitando así un

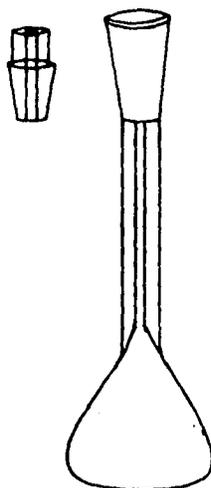


Esquema 1. Dispositivo para evitar cambios en concentración de mezclas con componentes volátiles ideado por Patrick Picker.

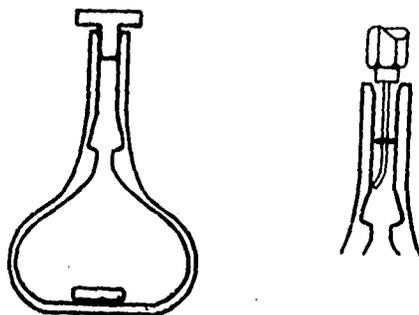
vapor se encuentre saturado de una solución con la misma concentración que la solución dentro del matraz (esquema 1). Este sistema permite que el vapor que entra al matraz ocupando el volumen del líquido esté en equilibrio con la solución dentro del matraz evitando así un



**Esquema 1.** Dispositivo para evitar cambios en concentración de mezclas con componentes volátiles ideado por Patrick Picker.



Esquema 2. Dispositivo para evitar cambios en concentración de mezclas con componentes volátiles ideado por Miguel Costas.



Esquema 3. Dispositivo para evitar cambios en concentración de mezclas con componentes volátiles utilizado por Tanaka. En la parte derecha de este esquema se ejemplifica la preparación de una disolución. El tubo que aparece dentro del dispositivo (en la parte derecha del esquema) es la jeringa con que se inyectan los líquidos que componen la mezcla a estudiar.

cambio en la concentración debido a la evaporación de cualquiera de los componentes de la mezcla. El segundo sistema implementado consiste en matraces cuyos cuellos son sumamente delgados evitando así la evaporación y por lo tanto un cambio de concentración en la mezcla. Se comprobó la funcionalidad de ambos sistemas haciendo mediciones de densidad de una sola mezcla a lo largo de un intervalo de tiempo de 6 horas en el que se observó que el cambio en densidad y por lo tanto el cambio de concentración es prácticamente nulo. Además se compararon resultados de mezclas iguales en experimentos previos (sin sistema que evitase la evaporación) con experimentos en donde utilizamos esta técnica logrando una concordancia con un 0.01% de error con valores encontrados en la literatura. En las gráficas 10, 11, 23 y 24 del próximo capítulo, se muestra como los sistemas donde se utilizó esta nueva técnica reproducen perfectamente resultados obtenidos por otros investigadores para los mismos sistemas. Uno de los investigadores que ha realizado los mismos experimentos es Tanaka, y como se puede ver en las gráficas, la comparación de los resultados es excelente. El mismo Tanaka utiliza un dispositivo que le permite reducir el cambio de concentración a lo largo de mediciones de densidades. El dispositivo se llama celda cebolla (esquema 3)<sup>(14)</sup>. Con este diseño, que es parecido al segundo sistema utilizado en este trabajo, se logra minimizar la cantidad de material que se pierde por evaporación.

#### b.- Densidades:

La densidad se midió con un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P:Q, Canadá). Este densímetro se basa en las propiedades de un oscilador mecánico para su funcionamiento. La celda consiste en un tubo de acero inoxidable sujeto a un extremo y su frecuencia de vibración depende de la masa por unidad de longitud y de la constante de restitución

de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilante depende de la densidad del fluido que contiene. La densidad de dicho fluido se obtiene mediante la siguiente expresión:

$$\rho = A + B(\tau^{-2})$$

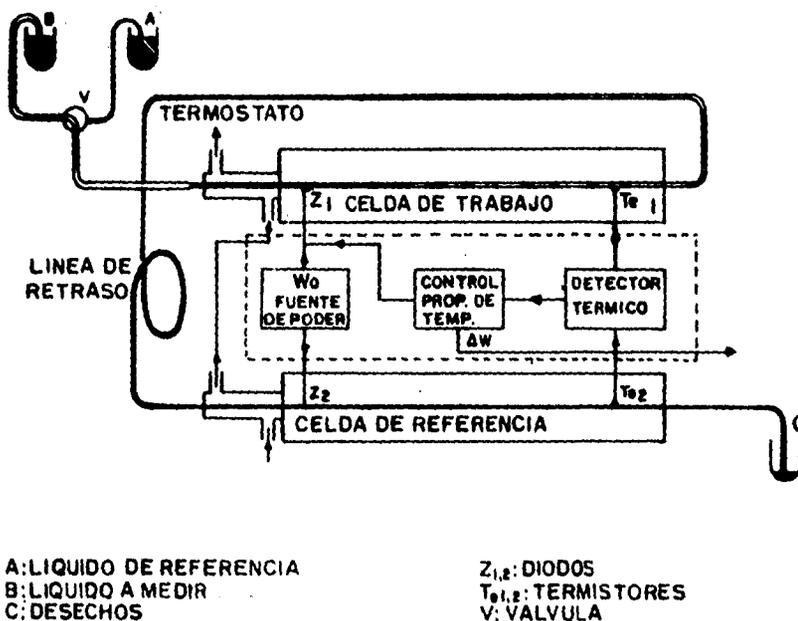
donde A y B son constantes del instrumento y se calculan midiendo el periodo de resonancia  $\tau$  de dos fluidos cuyas densidades sean conocidas. En este trabajo los líquidos de referencia para calcular estas constantes fueron los disolventes ( $\text{CCl}_4$  o  $\text{CCl}_2$ ) y el tolueno. Los valores teóricos de las densidades se tomaron de un banco de datos llamado cdata reportados en la tabla 1<sup>(21)</sup>. La precisión en la medición de las densidades es de  $\pm 0.000001 \text{ g/cm}^3$ . Para alcanzar esta precisión es necesario que la fluctuación en la temperatura sea menor a  $\pm 0.001^\circ\text{C}$ . Esto se consiguió mediante un controlador de temperatura modelo CT-L de la marca SODEV (Sherbrooke, P.Q. Canadá).

#### c.- Capacidades caloríficas:

Las capacidades caloríficas volumétricas fueron medidas con un microcalorímetro dinámico (SODEV, Sherbrooke, P.Q. Canadá), descrito en el esquema 4. Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia. Se mantiene el flujo constante utilizando una bomba de tipo peristáltico (SODEV, Sherbrooke, P.Q. Canadá). Al entrar a las celdas A y B un líquido es calentado con la misma potencia  $W_0$  disipada por los diodos z1 y z2. Los termistores Te1 y Te2 miden el cambio diferencial de temperatura  $\Delta T$  que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas cuando introduzco un segundo líquido al calorímetro teniendo entonces líquidos con distintas capacidades caloríficas en las celdas A y B. Esta diferencia de temperatura se anula mediante un control proporcional de temperatura aplicando una cantidad de energía  $\Delta W$ . Esta energía depende de las capacidades caloríficas según

la siguiente expresión:

$$\frac{Cp_{v_B}}{Cp_{v_A}} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0}$$



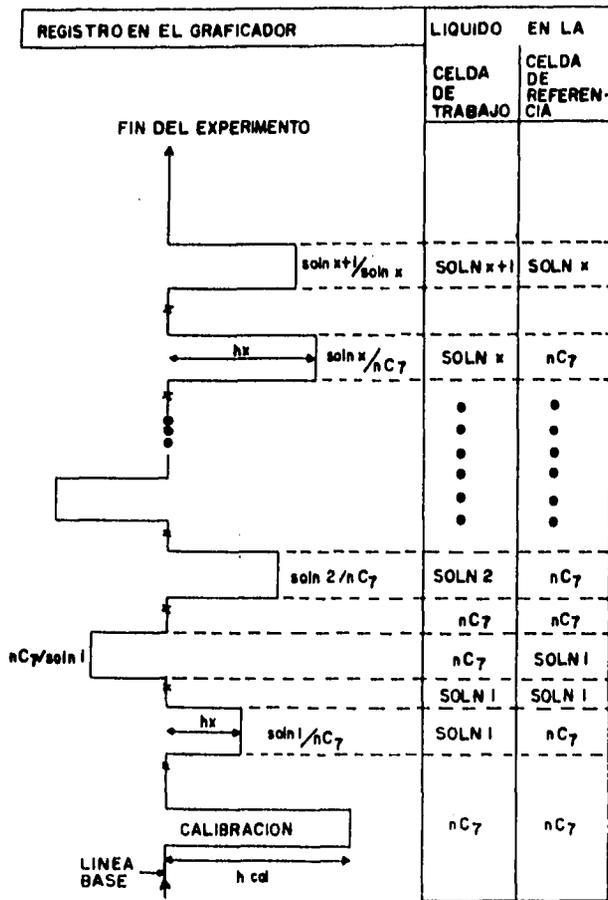
Esquema 4. Representación esquemática del calorímetro utilizado en la obtención de capacidades caloríficas volumétricas.

donde  $Cpv_B$  y  $Cpv_A$  son las capacidades caloríficas volumétricas ( $J/Kcm^3$ ).

El aparato tiene una línea de retraso que permite que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra. Con la finalidad de que no haya pérdidas de energía, las celdas operan a una presión de  $10^{-4}$  mmHg. El aumento de temperatura  $\Delta T$  producido por la potencia  $W_o$  resultó ser, para este equipo en particular, de  $0.9^\circ C$ . Todas las mediciones en este trabajo, se realizaron a  $25^\circ C$ . Por lo tanto, para obtener las capacidades caloríficas a  $25^\circ C$  es necesario fijar la temperatura de los líquidos A y B en  $24.1^\circ C$ . Esto se hizo utilizando el mismo controlador de temperatura que para la determinación de las densidades. La señal de salida, es decir,  $\Delta W$  se registró en un graficador LINSEIS 1-6512. El esquema 5 muestra el registro que se obtiene de en el graficador en una corrida experimental típica. El uso de un graficador requiere de la realización de una calibración que se lleva acabo llenando ambas celdas con un mismo líquido y simulando una diferencia de capacidades caloríficas mediante la aplicación de un  $\Delta W_{cal}$  perfectamente conocido. Esto provoca una desviación  $h_{cal}$  (altura de calibración) en el graficador con respecto a la línea base. Al comparar los líquidos A y B en el calorímetro se produce en el graficador una desviación  $h_x$  (altura del pico) y el  $\Delta W$  correspondiente es entonces  $\Delta W = \Delta W_{cal} \cdot h_x / h_{cal}$ ;  $h_x$  y  $h_{cal}$  se miden en cm y equivale a una diferencia de energía suministrada por los diodos del aparato para mantener las dos celdas del calorímetro al misma temperatura. La relación entre dichas alturas y la capacidad calorífica de las soluciones estudiadas está descrita por la siguiente ecuación:

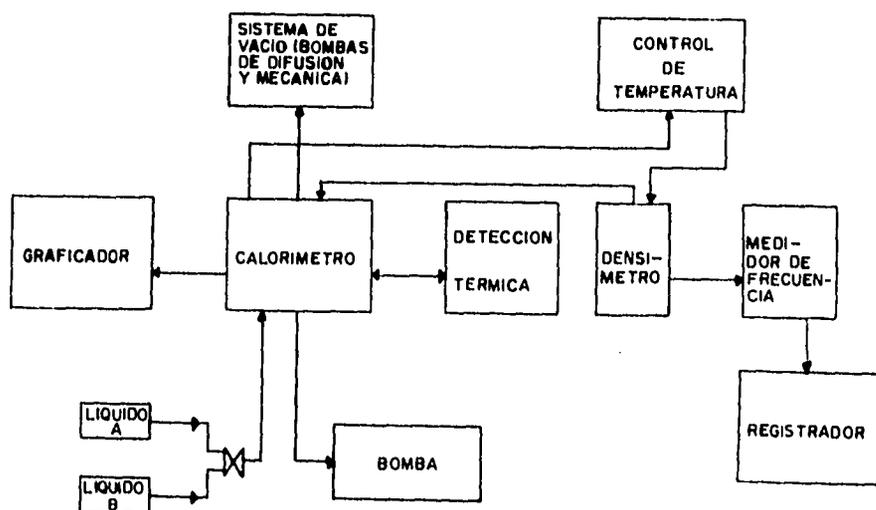
$$\frac{Cpv_B}{Cpv_A} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} \cdot h_x}{W_o \cdot h_{cal}}$$

De ambas ecuaciones se concluye que la capacidad calorífica del líquido B es función de la capacidad calorífica del líquido A cuya capacidad calorífica debe conocerse. Las capacidades caloríficas teóricas utilizadas en este trabajo fueron tomadas del banco de datos cdata reportados



Esquema 5. Representación gráfica del registro obtenido en el graficador en una corrida experimental típica.

en la tabla 1. Igual que para el caso de las densidades, las sustancias utilizadas de referencia para la determinación de las capacidades caloríficas volumétricas fueron ciclohexano y tetracloruro de carbono. Los valores de  $C_{pv}$ 's también se tomaron del banco de datos de cdata. La precisión en la determinación de las capacidades caloríficas volumétricas de este equipo es de  $0.0001 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{cm}^3)$ . El volumen mínimo necesario para la realización de estas mediciones es de  $10 \text{ cm}^3$ . El esquema 6 muestra las partes de las que consta el equipo que se ha descrito.



Esquema 6. Descripción de las partes que integran el calorímetro.

## V.- Resultados y discusión de datos experimentales:

### a.- Esquema general para el estudio de los complejos C-H- $\pi$ y N-H- $\pi$ .

Los sistemas a estudiar son dmf-benceno en ( $cC_6$  ó  $CCl_4$ ) y nma-benceno en ( $cC_6$  ó  $CCl_4$ ). El objetivo de las mediciones experimentales es calcular la entalpía de formación y la constante de equilibrio para los complejos dmf-benceno y nma-benceno. Para poder calcular estos valores es necesario determinar la capacidad calorífica molar aparente ( $\Phi_c$ ), para lo cual es necesario determinar la capacidad calorífica volumétrica, la densidad y la masa molar molecular de la disolución. En este estudio se determinaron las  $\Phi_c$ 's de las siguientes disoluciones ternarias:

dmf-benceno- $cC_6$       dmf-benceno- $CCl_4$   
nma-benceno- $cC_6$       nma-benceno- $CCl_4$ .

La  $\Phi_c$  de cada experimento ternario se graficó vs. la concentración del donador de protones. Las gráficas obtenidas son del tipo de la gráfica 4 discutida en el tercer capítulo. Dichas gráficas se incluirán en el siguiente inciso de este capítulo. Como se mencionó en el capítulo III, la capacidad calorífica de la disolución depende de tres fenómenos distintos. Uno de ellos es la autoasociación del donador de protones (nma o dmf) en caso de que sus características estructurales se lo permitan. De los donadores de protones estudiados en este trabajo solamente la nma presenta autoasociación. Otro de los fenómenos involucrados es la formación del complejo C-H- $\pi$  o N-H- $\pi$  según el complejo que se esté estudiando. El tercer fenómeno que contribuye a la capacidad calorífica de la disolución consiste en la interacción entre el donador de protones y el disolvente inerte. Cada uno de éstos fenómenos incrementa la capacidad calorífica de la disolución ternaria al formar estructura en disolución y disminuir la entropía del sistema. El objetivo del trabajo es medir la fuerza del complejo exclusivamente. Para poder medir la aportación energética del complejo al sistema por separado, debe restarse la contribución de los otros dos fenómenos. Como ya se mencionó, al trabajar con concentraciones sumamente diluidas del donador de

protones se anula el término correspondiente a la autoasociación del mismo, ya que a tan bajas concentraciones las moléculas están tan separadas entre sí que les es imposible autoasociarse. Para estudiar exclusivamente la contribución del complejo a la capacidad calorífica de la mezcla, sólo falta restar la contribución de la interacción donador de protones-disolvente inerte. De aquí surge la necesidad de medir los sistemas binarios correspondientes a los sistemas ternarios en los que se forma el complejo. Estos sistemas son:



En estos sistemas también es necesario realizar los experimentos a concentraciones muy bajas del donador de protones con la finalidad de evitar la autoasociación del donador de protones. El valor obtenido de extrapolar la capacidad calorífica aparente para el sistema binario es:  $\lim \Phi c^{\phi}_{(x_1 \rightarrow 0)}$ . Si se resta este valor a la capacidad calorífica aparente de la disolución ternaria se obtiene la siguiente expresión:

$$\Phi \alpha(\text{asoc}) = \Phi c - \lim \Phi c^{\phi}_{(x_1 \rightarrow 0)}$$

La capacidad calorífica de asociación ( $\Phi \alpha(\text{asoc})$ ) corresponde a la contribución energética del complejo y de la autoasociación del donador de protones. Pero como también el experimento ternario se llevó a cabo a concentraciones muy bajas del donador de protones entonces obtenemos la siguiente expresión:

$$\lim \Phi \alpha(\text{asoc}) = \lim \Phi \alpha_{x_1 \rightarrow 0} - \lim \Phi c^{\phi}_{(x_1 \rightarrow 0)}$$

Esta expresión representa la contribución energética del complejo solamente, así que este es el valor que se utilizará para la determinación de la constante de equilibrio y la entalpía de formación de los complejos. Las gráficas del  $\lim \Phi \alpha(\text{asoc})$  vs.  $\Phi_2^*$  para los sistemas medidos serán del tipo de la gráfica 5 discutida en el tercer capítulo. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos.

protones se anula el término correspondiente a la autoasociación del mismo, ya que a tan bajas concentraciones las moléculas están tan separadas entre sí que les es imposible autoasociarse. Para estudiar exclusivamente la contribución del complejo a la capacidad calorífica de la mezcla, sólo falta restar la contribución de la interacción donador de protones-disolvente inerte. De aquí surge la necesidad de medir los sistemas binarios correspondientes a los sistemas ternarios en los que se forma el complejo. Estos sistemas son:



En estos sistemas también es necesario realizar los experimentos a concentraciones muy bajas del donador de protones con la finalidad de evitar la autoasociación del donador de protones. El valor obtenido de extrapolar la capacidad calorífica aparente para el sistema binario es:  $\lim \Phi c^p_{(x_1 \rightarrow 0)}$ . Si se resta este valor a la capacidad calorífica aparente de la disolución ternaria se obtiene la siguiente expresión:

$$\Phi \alpha(\text{asoc}) = \Phi c - \lim \Phi c^p_{(x_1 \rightarrow 0)}$$

La capacidad calorífica de asociación ( $\Phi \alpha(\text{asoc})$ ) corresponde a la contribución energética del complejo y de la autoasociación del donador de protones. Pero como también el experimento ternario se llevó a cabo a concentraciones muy bajas del donador de protones entonces obtenemos la siguiente expresión:

$$\lim \Phi \alpha(\text{asoc}) = \lim \Phi \alpha_{x_1 \rightarrow 0} - \lim \Phi c^p_{(x_1 \rightarrow 0)}$$

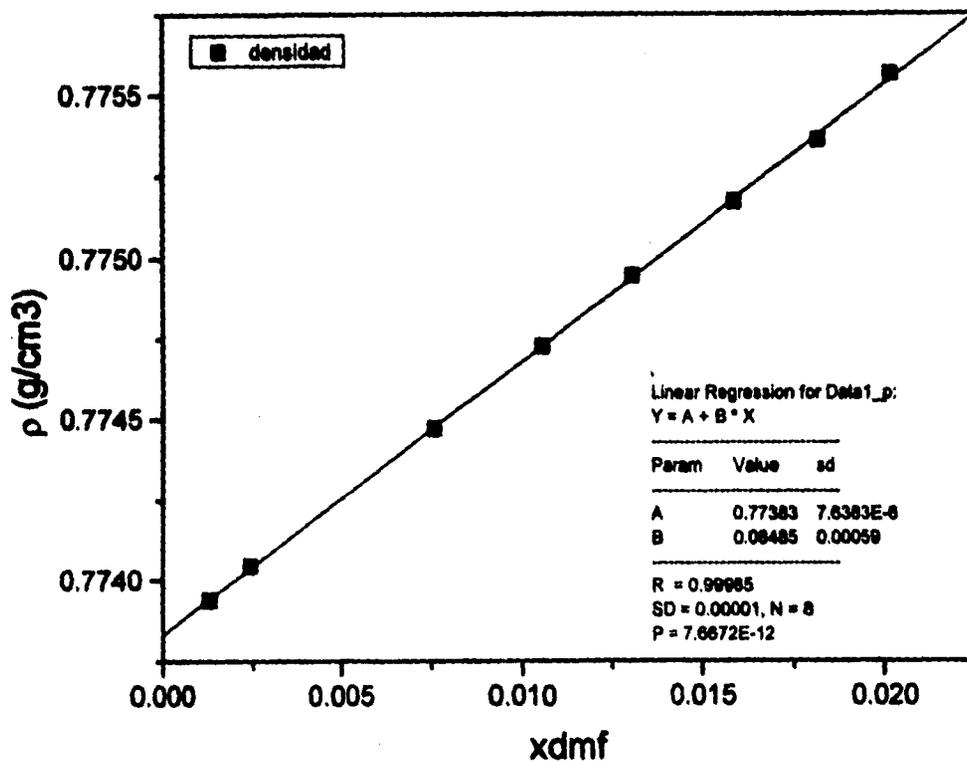
Esta expresión representa la contribución energética del complejo solamente, así que este es el valor que se utilizará para la determinación de la constante de equilibrio y la entalpía de formación de los complejos. Las gráficas del  $\lim \Phi \alpha(\text{asoc})$  vs.  $\Phi_2^*$  para los sistemas medidos serán del tipo de la gráfica 5 discutida en el tercer capítulo. A continuación se presentan y discuten los resultados obtenidos.

**b.- Complejo dmf-benceno.**

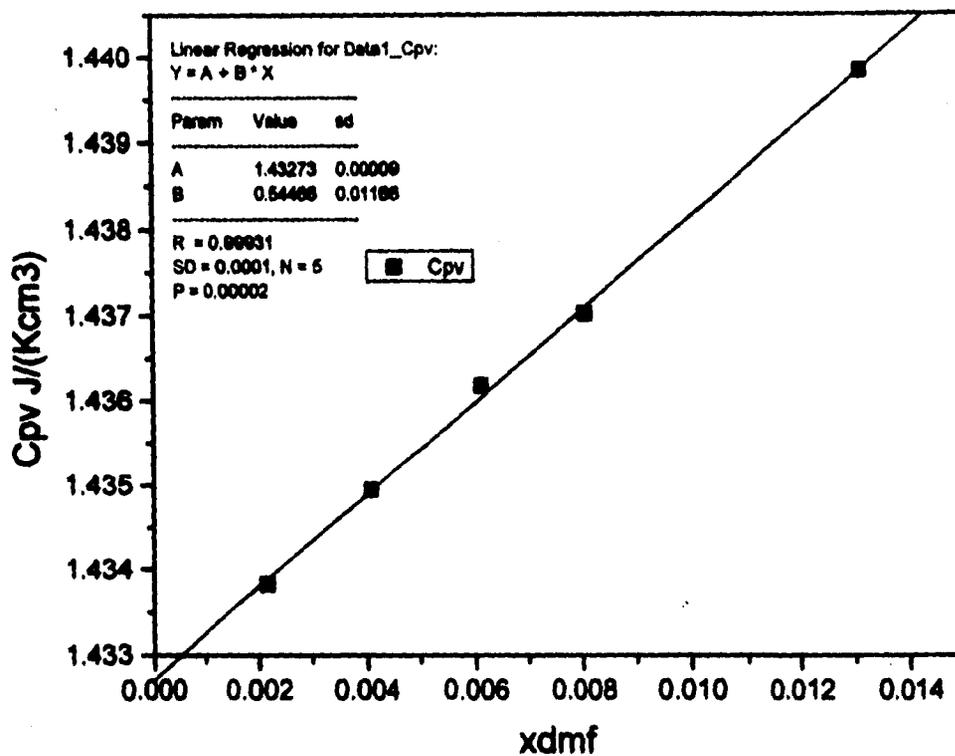
Las densidades de todos los sistemas medidos tanto binarios como ternarios varían linealmente.

El primer sistema medido fue dmf-cC<sub>6</sub>. Se prepararon 8 disoluciones binarias dmf-cC<sub>6</sub> incrementando la concentración de dmf con el fin de poder determinar el  $\lim \Phi c^{\beta} (x_1 \rightarrow 0)$ . Para determinar el  $\lim \Phi c^{\beta} (x_1 \rightarrow 0)$  es necesario determinar la densidad, la capacidad calorífica volumétrica y el  $\Phi c$  de cada disolución. La gráfica 6 muestra las densidades obtenidas para este sistema. En la gráfica 6 se puede observar que la densidad varía linealmente. En la gráfica 7 están reportados los datos de capacidad calorífica volumétrica para las mismas disoluciones incluidas en la gráfica anterior. Con los datos con los que se generaron las gráficas 6 y 7 se calcularon las  $\Phi c$ 's para el mismo sistema. En la gráfica 8 encontramos dichos datos graficados vs. la fracción mol de la dmf. La extrapolación de los datos de esta última gráfica a dilución infinita genera el  $\lim \Phi c^{\beta} (x_1 \rightarrow 0)$ . Este valor es el que se restará al  $\Phi c(assoc)$  de cada experimento ternario dmf-benceno-cC<sub>6</sub> para obtener el  $\lim \Phi c(assoc)$  a distintas concentraciones de benceno. La gráfica 9 muestra el otro sistema binario (dmf-CCl<sub>4</sub>) medido para el estudio del complejo dmf-benceno. Con la extrapolación a dilución infinita de los datos de la gráfica 9 se obtiene el valor del  $\lim \Phi c^{\beta} (x_1 \rightarrow 0)$  que se restará a los sistemas dmf-benceno-CCl<sub>4</sub> como se describió para el sistema dmf-benceno-cC<sub>6</sub>.

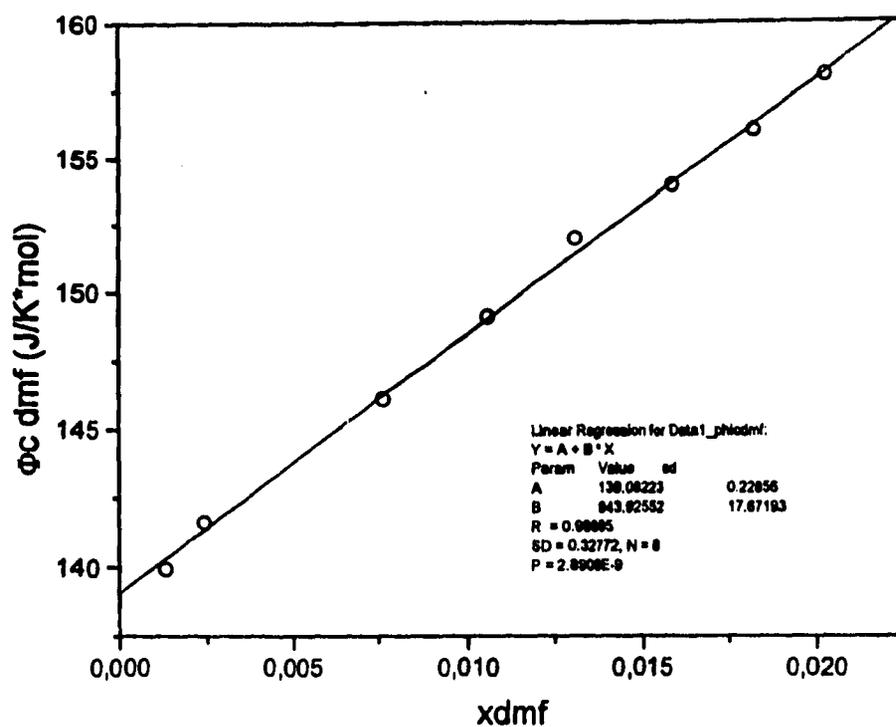
Para cada concentración de benceno en los 2 disolventes utilizados, se determinó la densidad de las disoluciones binarias benceno-cC<sub>6</sub> y benceno-CCl<sub>4</sub>. En las gráficas 10 y 11 se comparan los resultados de las densidades de las disoluciones binarias determinadas en cada uno de los experimentos ternarios vs. las densidades obtenidas para los mismos sistemas binarios benceno-cC<sub>6</sub> y benceno-CCl<sub>4</sub> en la literatura<sup>(15 y 16)</sup>. Las densidades determinadas por otros investigadores

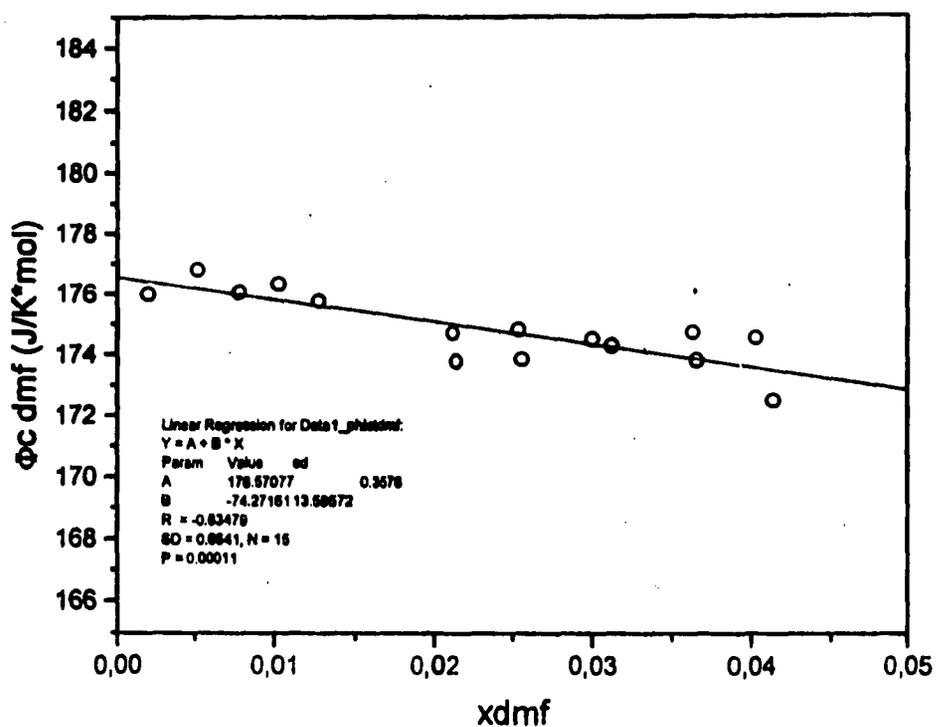


Gráfica 6. Densidad de las disoluciones preparadas para el sistema  $\text{dmf-cC}_6$  fracción molar de  $\text{dmf}$ .



Gráfica 7. Capacidad calorífica volumétrica vs. fracción molar de dmf para el sistema dmf-cC<sub>6</sub>.

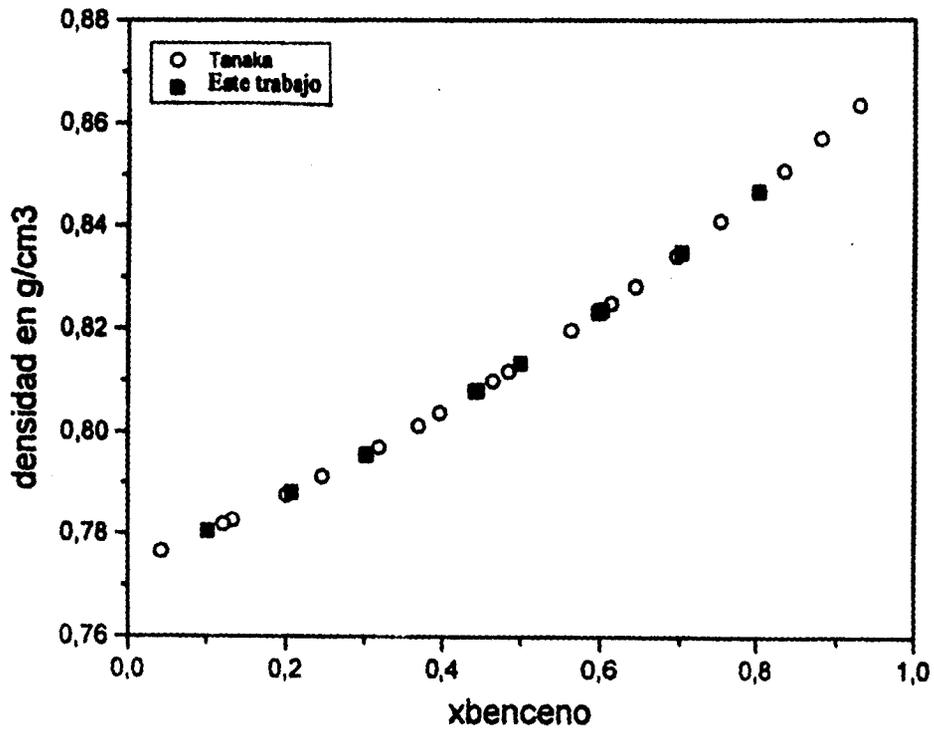
Gráfica 8. Capacidad calorífica aparente para el sistema binario dmf-cC<sub>6</sub>.



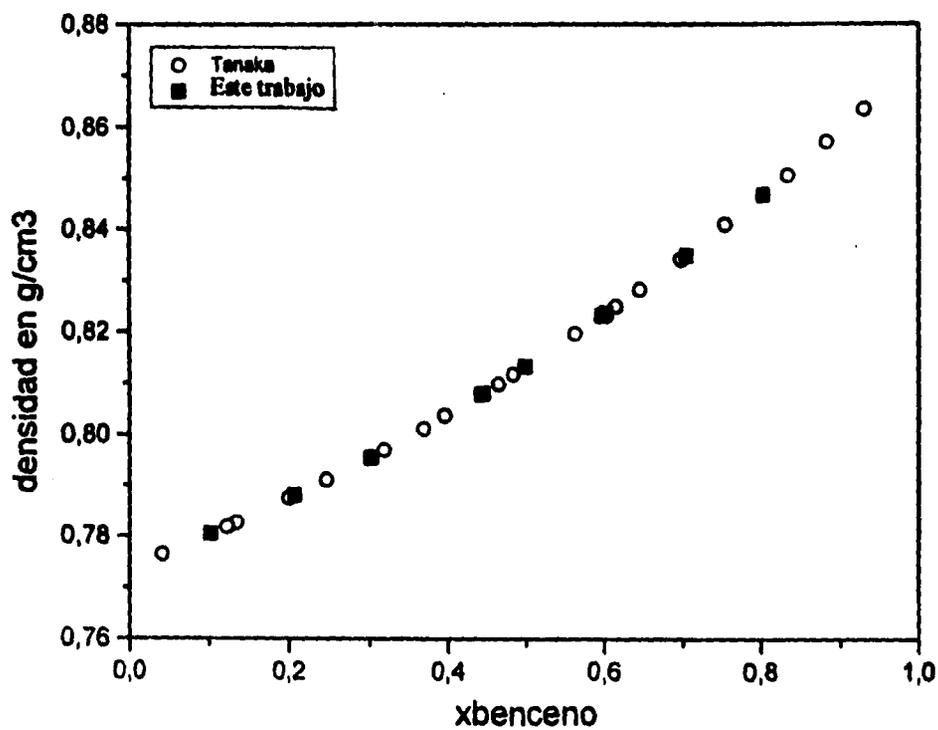
Gráfica 9. Capacidad calorífica aparente para el sistema binario dmf- $CCl_4$ .

se obtuvieron a partir de volúmenes de exceso ( $V^E$ ) y se graficaron vs. la fracción molar de benceno. Las gráficas 10 y 11 muestran que los datos encontrados en la literatura coinciden con los datos generados en este estudio.

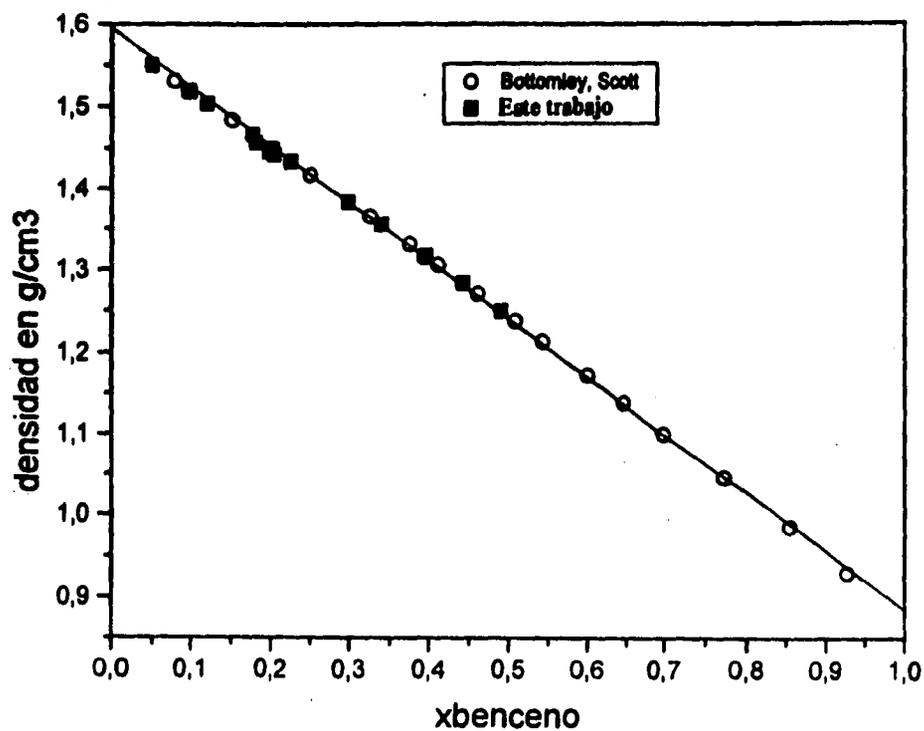
También se determinaron las capacidades caloríficas volumétricas para los sistemas binarios benceno- $cC_6$  y benceno- $CCl_4$  en cada uno de los experimentos ternarios dmf-benceno- $cC_6$  y dmf-benceno- $CCl_4$ . Estas se determinaron ya que la medición de capacidades caloríficas volumétricas (Cpv's) es más precisa mientras menor sea la diferencia entre la disolución a medir y la disolución referencia. Esto se debe a que la sensibilidad necesaria para medir grandes diferencias de Cpv's es menor que para medir diferencias pequeñas, por lo tanto se perdería precisión en las mediciones utilizando al disolvente como referencia. Así que en cada experimento ternario se determinó la Cpv para la mezcla binaria utilizando como referencia al disolvente, y a su vez la mezcla binaria se usó como referencia para determinar la Cpv de la disoluciones ternarias. Las gráficas 12 y 13 muestran las Cpv's correspondientes a los experimentos reportados en las gráficas 10 y 11. Los datos obtenidos se reportan de la misma manera que las densidades, es decir, se grafican las Cpv's vs. la concentración de dmf y se ajusta una recta o un polinomio cuadrático según el caso. Los coeficientes de regresión en ambos casos fueron calculados efectuando un ajuste por mínimos cuadrados. Las Cpv's para estos sistemas también se encuentran reportados en la literatura, de manera que los datos de Cpv's también se pudieron comparar con datos encontrados en la literatura<sup>(17 y 18)</sup>. Los datos reportados en la literatura son capacidades caloríficas en exceso a partir de los cuales se reportó el Cpv. En las gráficas 12 y 13 se puede observar la comparación de los datos obtenidos de la literatura vs. los datos generados para cada experimento ternario. Tanto en las densidades como en las capacidades caloríficas volumétricas la concordancia de datos de distintos investigadores es excelente, lo cual respalda los valores de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.



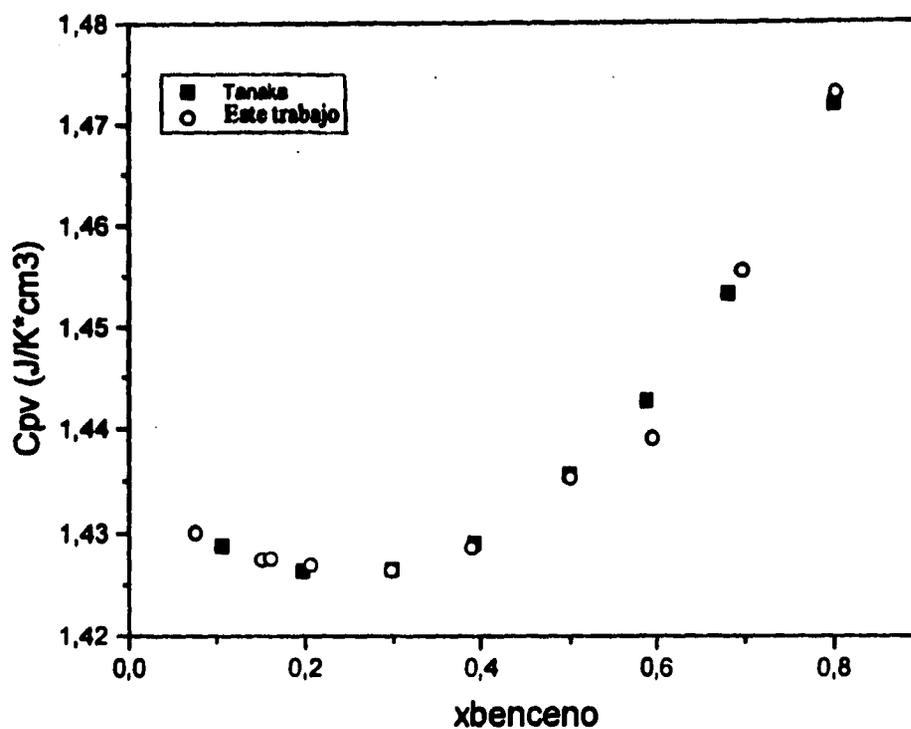
Gráfica 10. Comparación de las densidades del sistema binario benceno-cC<sub>6</sub> encontradas en la literatura<sup>(15)</sup> vs. las densidades para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario dmf-benceno-cC<sub>6</sub>.



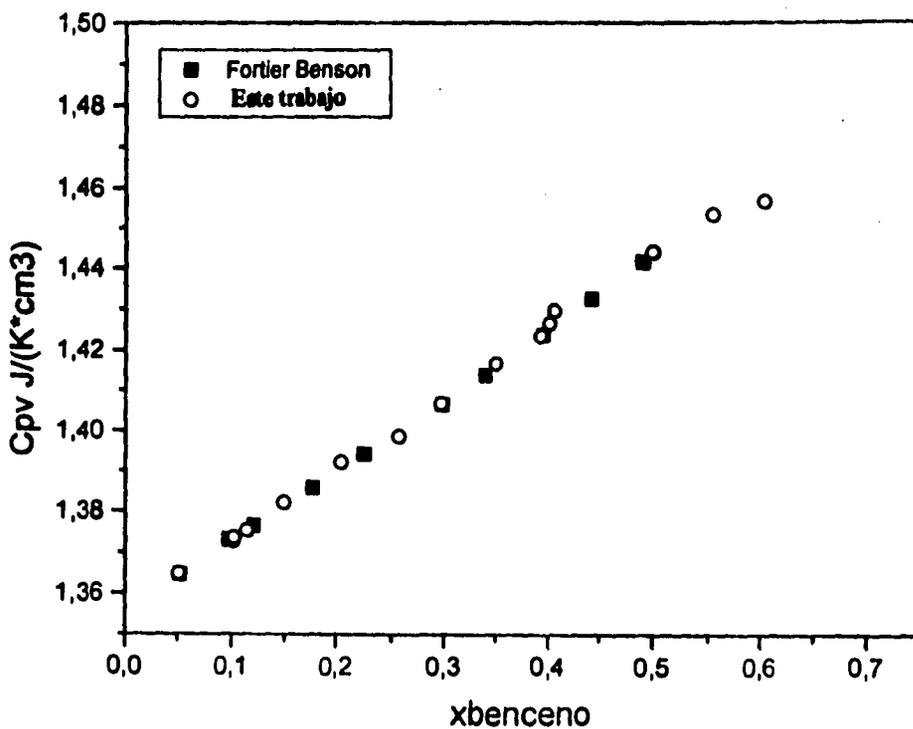
Gráfica 10. Comparación de las densidades del sistema binario benceno-cC<sub>6</sub> encontradas en la literatura<sup>(15)</sup> vs. las densidades para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario dmf-benceno-cC<sub>6</sub>.



Gráfica 11. Comparación de las densidades del sistema binario benceno-CCl<sub>4</sub> encontradas en la literatura<sup>(16)</sup> vs. las densidades para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario dmf-benceno-CCl<sub>4</sub>.



Gráfica 12. Comparación de las capacidades caloríficas volumétricas del sistema binario benceno- $\text{cC}_6$  obtenidas en la literatura<sup>(17)</sup> vs. las capacidades caloríficas volumétricas para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario dmf-benceno- $\text{cC}_6$ .



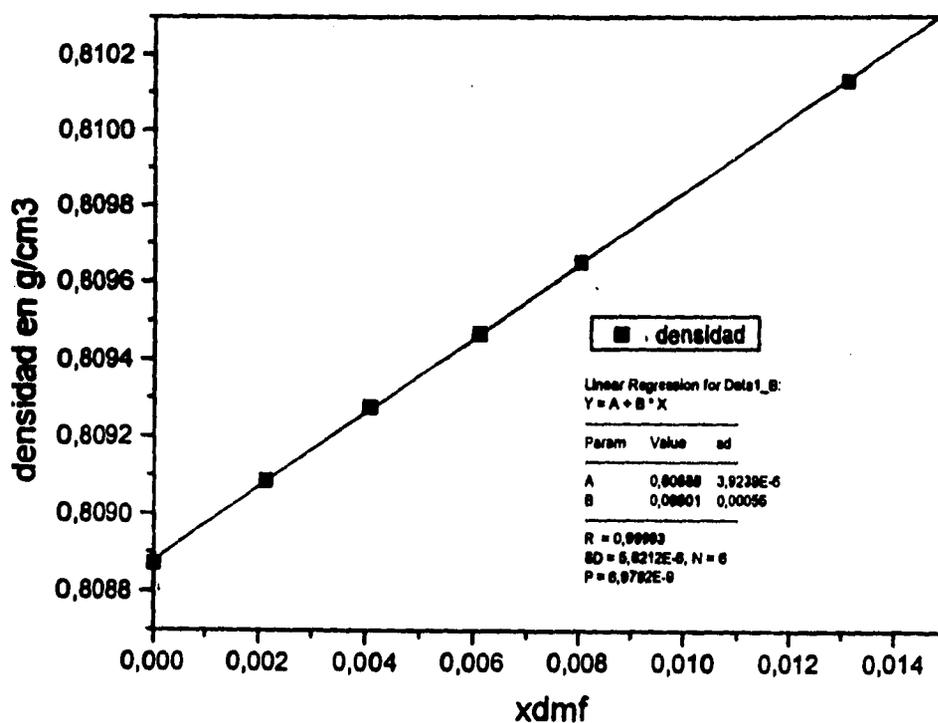
Gráfica 13. Comparación de las capacidades caloríficas volumétricas del sistema binario benceno- $CCl_4$  obtenidas en la literatura<sup>(18)</sup> vs. las capacidades caloríficas volumétricas para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario dmf-benceno- $CCl_4$ .

Para la determinación de la entalpía de formación y la constante de equilibrio de los complejos estudiados es necesario generar una gráfica como la gráfica 5, para lo cual es necesario realizar varios experimentos ternarios, cada uno con distinta concentración de benceno. En las gráficas 14, 15 y 16 se muestran los datos generados para uno de los varios experimentos ternarios realizados. El experimento fue escogido arbitrariamente y corresponde a una concentración de 0.45 en fracción molar de benceno. En la gráfica 14 se reportan los datos de densidad vs. la fracción molar de la dmf. En cada experimento ternario se preparan varias disoluciones con la misma concentración de benceno y disolvente inerte variando únicamente la concentración de la dmf para así poder extrapolar el valor de  $\Phi_c$  a bajas concentraciones y obtener el  $\Phi_c(\text{asoc})$  para cada concentración de benceno. Siguiendo este mismo procedimiento para distintas concentraciones de benceno, se puede generar la gráfica 17, análoga a la gráfica 5 descrita en el tercer capítulo. La gráfica 15 muestra la variación de la capacidad calorífica volumétrica vs. la concentración de dmf. La gráfica 16 se generó a partir de los datos reportados en las dos gráficas anteriores. Al extrapolar la capacidad calorífica aparente de este sistema a concentraciones muy bajas de dmf se obtiene el punto de la gráfica 17 correspondiente a una concentración de 0.45 en fracción mol de benceno en la mezcla binaria benceno- $\text{C}_6$ .

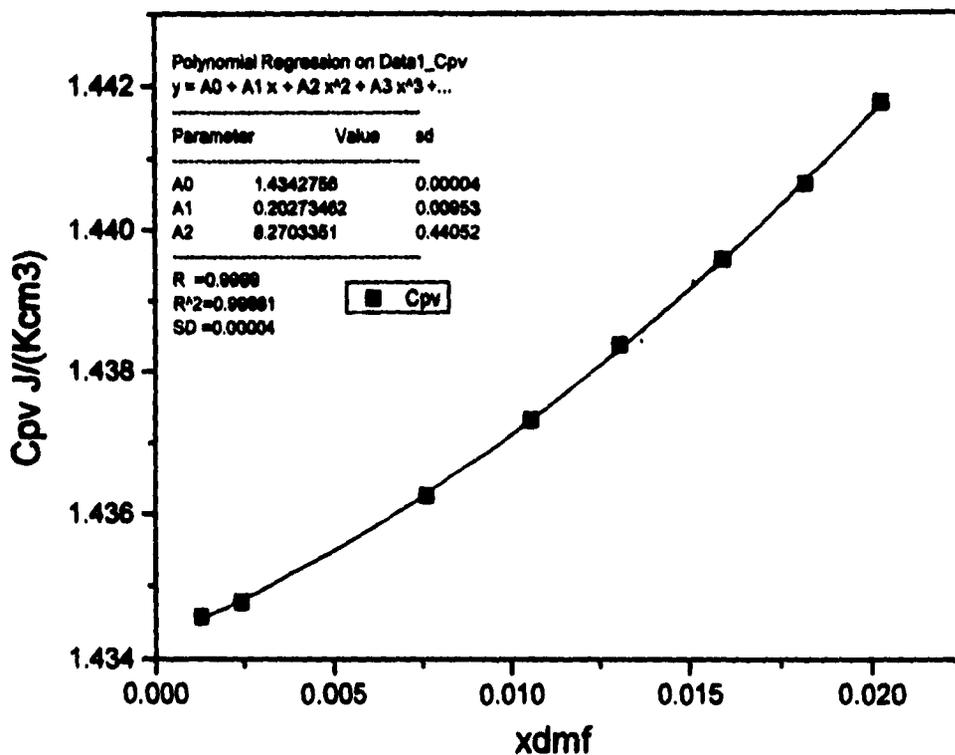
En las tablas 2 y 3 se reportan los datos obtenidos para los sistemas dmf-benceno- $\text{C}_6$  y dmf-benceno- $\text{CCl}_4$  generados en los experimentos que se han descrito en este capítulo. Extrapolando a concentraciones muy bajas de dmf en el sistema binario dmf- $\text{C}_6$ , como se muestra en la gráfica 8, encontramos el siguiente valor para el  $\lim \Phi c^{\rho}_{(x_1 \rightarrow 0)}$ . Se sigue el mismo procedimiento para obtener el  $\lim \Phi c^{\rho}_{(x_1 \rightarrow 0)}$  para el sistema dmf- $\text{CCl}_4$ .

$$\lim \Phi c^{\rho}_{(x_1 \rightarrow 0)}(\text{dmf-}\text{C}_6) = 139.08 \pm 0.23 \text{ kJ}/(\text{Kmol})$$

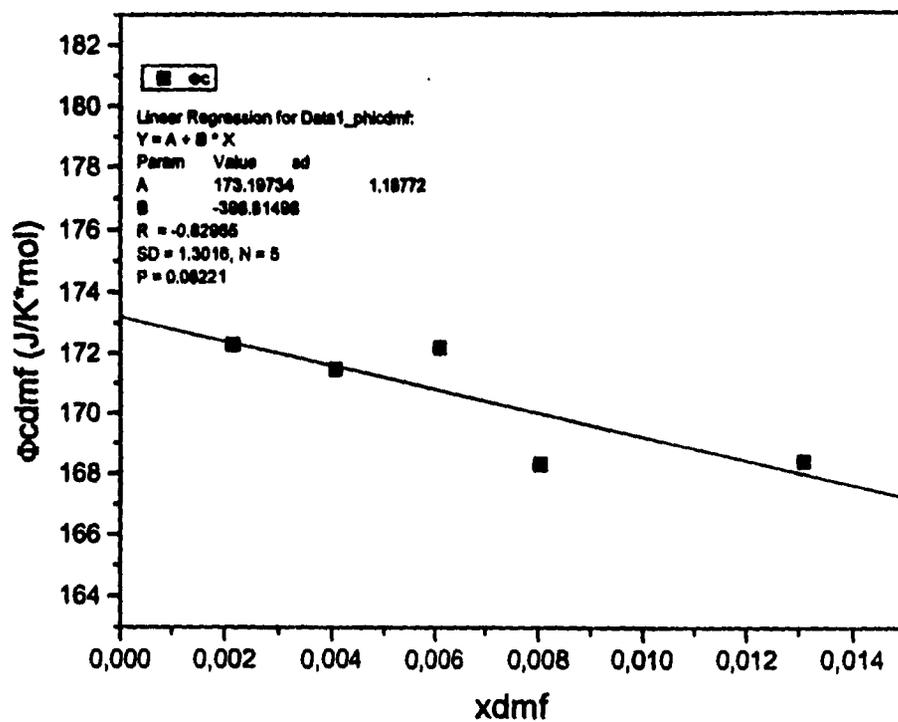
$$\lim \Phi c^{\rho}_{(x_1 \rightarrow 0)}(\text{dmf-}\text{CCl}_4) = 176.57 \pm 0.23 \text{ kJ}/(\text{Kmol})$$



Gráfica 14. Densidad de las disoluciones preparadas para un sistema ternario típico vs. la fracción molar de dmf. Sistema dmf-benceno- $cC_6$ , con una fracción molar de benceno 0,45 en la mezcla binaria benceno- $cC_6$ .



Gráfica 15. Capacidad calorífica volumétrica de las disoluciones preparadas para un sistema ternario típico vs. la fracción molar de dmf. Sistema dmf-benceno- $cC_6$ , con una fracción molar de benceno 0.45 en la mezcla binaria benceno- $cC_6$ .



Gráfica 16. Capacidad calorífica molar aparente de las disoluciones preparadas para un sistema ternario típico vs. la fracción molar de dmf. Sistema dmf-benceno- $c-C_6$ , con una fracción molar de benceno 0.45 en la mezcla binaria benceno- $c-C_6$ .

Sistema dmf-benceno- $cC_6$ 

% peso	xbenceno	$\Phi_2^*$	lim $\Phi_c$	(+/-)
7.08	0.0758	0.0630 1	151.97	1.26
15.04	0.1601	0.1352	160.56	0.72
19.39	0.2058	0.1752	166.58	1.09
28.19	0.2972	0.2574	172.61	0.43
37.22	0.3897	0.3436	172.24	0.46
43.18	0.4502	0.4016	173.2	1.19
48.17	0.5003	0.4508	176.17	1.27
57.67	0.5948	0.5461	171.13	1.44
57.74	0.5955	0.5468	169.37	1.43
68.04	0.6964	0.6528	169.84	0.9
79.05	0.8026	0.7692	165.62	1.14

tabla 2

Sistema dmf-benceno- $CCl_4$ 

% peso	xbenceno	$\Phi_2^*$	lim $\Phi_c$	(+/-)
5.27	0.0988	0.0914	176.96	0.84
11.31	0.2008	0.1873	178.87	1.24
17.75	0.2983	0.2805	176.13	0.53
25.01	0.3964	0.3760	173.82	0.48

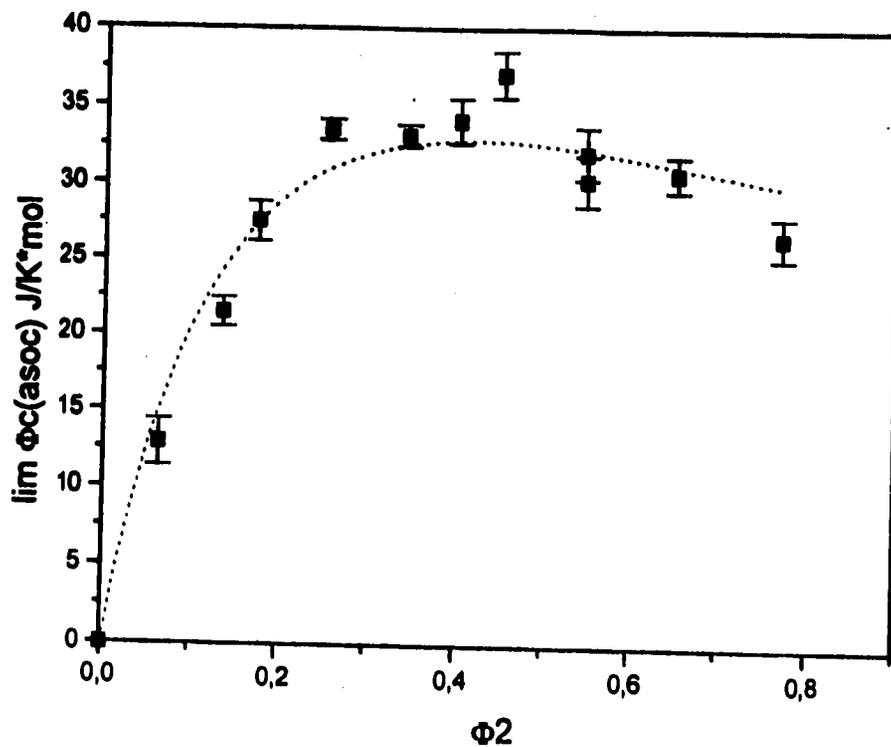
tabla 3

En ambas tablas xbenceno se refiere a la fracción molar del benceno en la mezcla binaria benceno-disolvente inerte. % peso se refiere a la composición porcentual de benceno en la misma mezcla.

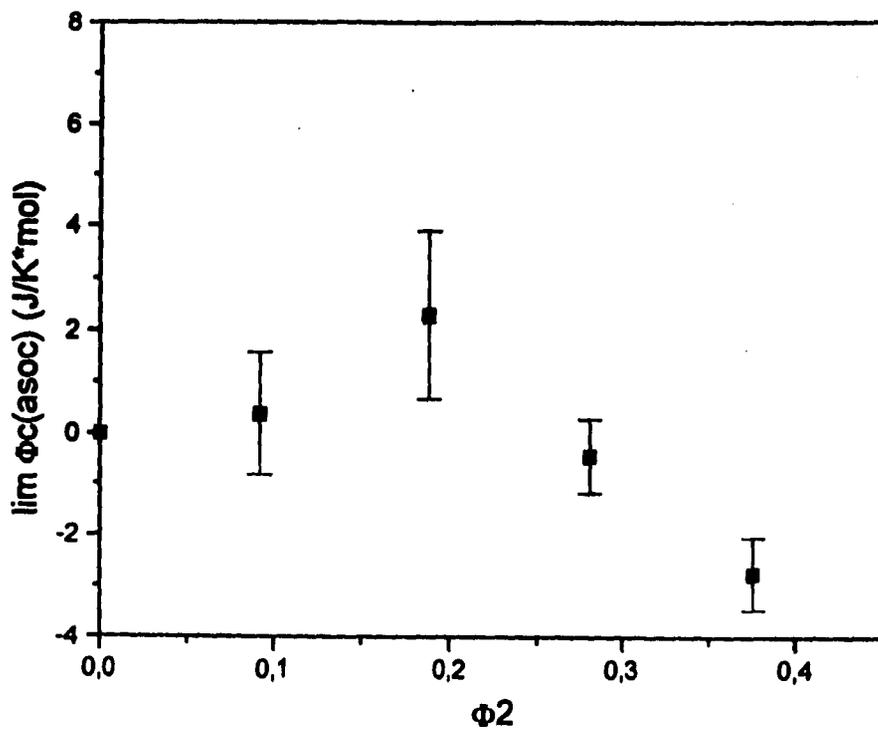
Con los datos reportados en estas tablas se generaron las gráficas 17, 18 y 19. En la gráfica 17 se encuentran graficados los valores de  $\lim \Phi_c(\text{asoc})$  vs.  $\Phi_2^*$  para el sistema dmf-benceno- $cC_6$ . Con estos valores y las ecuaciones 7 y 8 incluidas en el capítulo III se puede calcular la entalpía de

formación y la constante de equilibrio para el sistema en cuestión. Estos valores se determinaron de dos maneras. La primera fue determinando el máximo gráficamente y sustituyéndolo en las ecuaciones 7 y 8 para obtener  $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  (método gráfico). La segunda manera fue ajustando los parámetros de  $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  a los resultados experimentales utilizando la ecuación 6. A este método, lo llamaremos método analítico. Esto se llevó a cabo con el programa Origin 3.5 de microsoft. En este programa se introdujo la ecuación 6. De las variables de esta ecuación se conocen la temperatura (T), la constante de proporcionalidad (R), la fracción volumétrica (r) y  $\Phi_2^*$ . Las únicas incógnitas,  $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  se dejan como parámetros libres. El programa resuelve la ecuación de manera iterativa hasta que los parámetros satisfagan la igualdad con una tolerancia que también puede ser alimentada al programa. En este ajuste se ponderaron los valores del  $\lim \Phi\alpha(asoc)$  tomando en cuenta la incertidumbre de dichos valores experimentales. Esta incertidumbre se determinó calculando la desviación estándar del  $\lim \Phi c^{\dagger}_{(x_1 \rightarrow 0)}$  y del  $\Phi\alpha(asoc)$ . A su vez, la desviación estándar se determinó haciendo un ajuste por mínimos cuadrados (utilizando Origin 3.5) de los datos reportados en las gráficas del  $\lim \Phi c^{\dagger}_{(x_1 \rightarrow 0)}$  para los sistemas binarios y del  $\Phi\alpha(asoc)$  de los sistemas ternarios. La suma de las desviaciones estándar de los sistemas ternarios más la desviación estándar del sistema binario es la que se incluyó como incertidumbre (barra de error) para cada punto en las gráficas 17 y 18. Más adelante se pueden comparar los resultados de  $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  para los dos distintos métodos de cálculo, así como todos los complejos estudiados. En la gráfica 19 se comparan los datos del límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación para el mismo complejo en distintos disolventes. Como se puede observar en esta gráfica el efecto del disolvente en este sistema es enorme. El sistema en el que se utilizó al tetracloruro de carbono como disolvente inerte muestra un claro decremento tanto en la entalpía de formación así como en la constante de equilibrio. La sospecha que se tenía

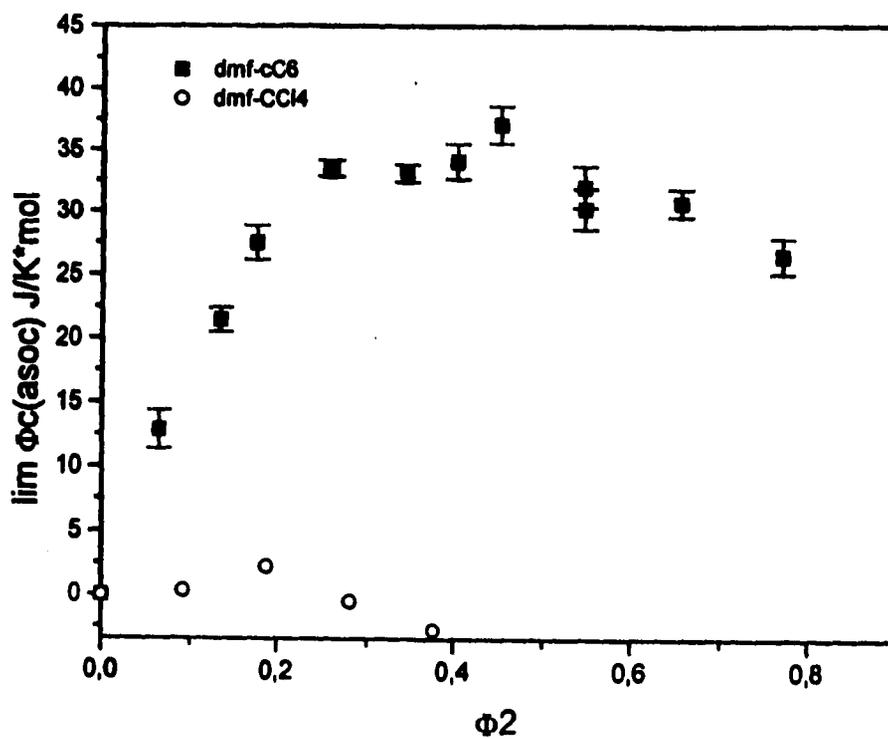
de que el tetracloruro de carbono no actuase como inerte durante la formación del complejo queda corroborada con los resultados experimentales. En realidad es difícil aseverar que el valor de  $\Delta H_{11}$



Gráfica 17. Límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación vs.  $\Phi_2^*$  para el sistema dmf-benceno- $\text{CCl}_4$ .



Gráfica 18. Límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación vs.  $\Phi_2^*$  para el sistema dmf-benceno- $\text{CCl}_4$ .

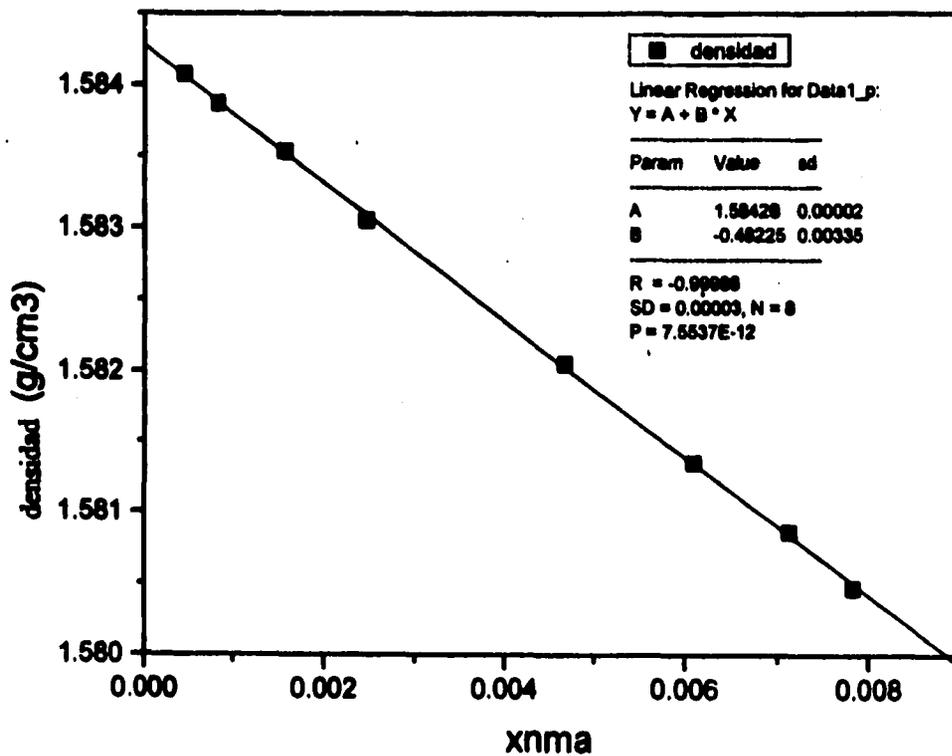


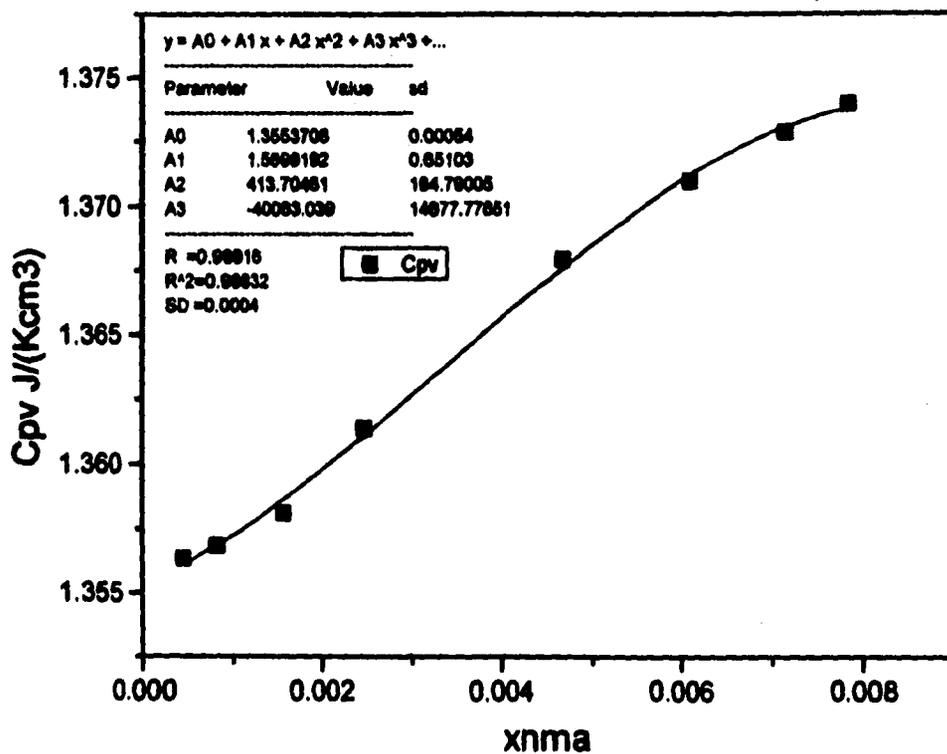
Gráfica 19. Comparación del límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación vs.  $\Phi_2$  del sistema dmf-benceno- $\text{C}_6$  con el sistema dmf-benceno- $\text{CCl}_4$ .

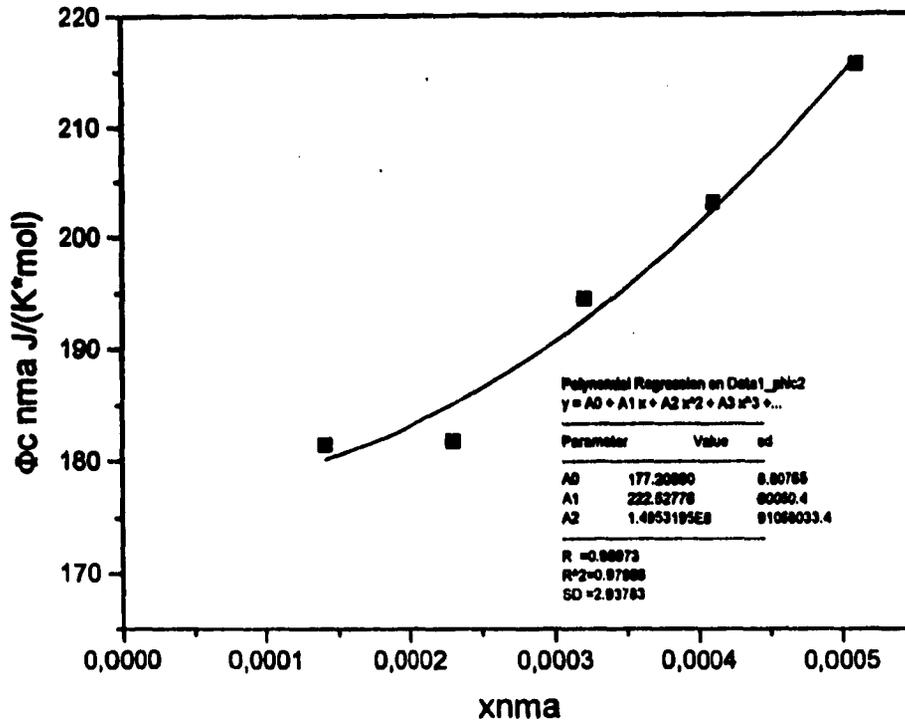
y de  $K_{11}$  para el sistema  $\text{dmf-CCl}_4$  sea cero. Sin embargo la sensibilidad del calorímetro impide determinar este valor de manera precisa debido a la tan pequeña diferencia entre la capacidad calorífica aparente de la disolución ternaria  $\text{dmf-benceno-CCl}_4$  y la binaria  $\text{dmf-CCl}_4$ . Lo que si se puede concluir de los resultados del sistema  $\text{dmf-benceno-CCl}_4$ , es que el tetracloruro de carbono interfiere de manera importante en la formación del complejo entre la  $\text{dmf}$  y el benceno y es muy probable que el complejo no se forme en presencia de  $\text{CCl}_4$ . La interferencia del  $\text{CCl}_4$  en la formación del complejo puede adjudicarse a la densidad de carga superficial del disolvente la cual puede entrar en competencia con la nube electrónica  $\pi$  del benceno en la formación del complejo.

#### c.- Complejo $\text{nma-benceno}$

Al igual que para el complejo  $\text{dmf-benceno}$ , es necesario medir la capacidad calorífica molar aparente para los sistemas binarios  $\text{nma-cC}_6$  y  $\text{nma-CCl}_4$  y para los sistemas ternarios  $\text{nma-benceno-cC}_6$  y  $\text{nma-benceno-CCl}_4$  para poder construir las gráficas del  $\lim \Phi(\text{asoc})$  vs.  $\Phi_2^*$  para estos dos sistemas. Las gráficas 20,21 y 22 describen al sistema ternario  $\text{nma-benceno-CCl}_4$  y son las gráficas equivalentes a las gráfica 6,7 y 8 para el sistema  $\text{dmf-cC}_6$ . La gráfica 20 es muy similar a la gráfica 6 en la que se reportan los datos de densidad vs. la concentración del donador de protones. Pero en las gráficas 21 y 22 existe una importante diferencia que debemos recalcar con respecto a las gráficas 7 y 8. La concentración de  $\text{nma}$  en la mezcla binaria  $\text{nma-CCl}_4$  es mucho menor que la concentración de  $\text{dmf}$  en la mezcla  $\text{dmf-cC}_6$  y el cambio de  $\text{Cpv}$  de  $\text{nma}$  con respecto a la concentración de la misma no es lineal como en el caso de la  $\text{dmf}$ . Esto se debe a que la  $\text{nma}$  tiende a asociarse consigo misma, por lo que la concentración de la  $\text{nma}$  en la mezcla binaria debe ser menor que la concentración de  $\text{dmf}$  para que le sea imposible estar en contacto con otra molécula de  $\text{nma}$ . El crecimiento de  $\text{Cpv}$  en forma de un polinomio de segundo grado

Gráfica 20. Densidad vs. fracción molar de nma para el sistema nma-CCl<sub>4</sub>.

Gráfica 21. Capacidad calorífica volumétrica vs. fracción molar de nma para el sistema nma-CCl<sub>4</sub>.



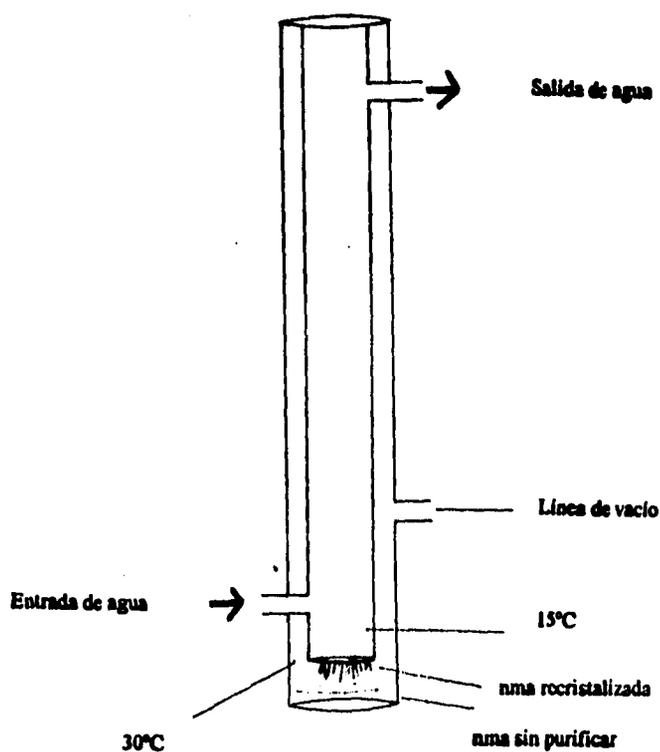
Gráfica 22. Capacidad calorífica molar aparente vs. fracción molar de nma para el sistema nma- $\text{CCl}_4$ .

corresponde al mismo fenómeno. Esto significa que al aumentar la concentración de nma en disolución la cantidad de estructura en disolución crece considerablemente como resultado de la autoasociación.

El  $\lim_{\Phi \rightarrow 0} \Phi c'_{(1)} \rightarrow 0$  del sistema binario nma-cC<sub>6</sub> no se pudo medir debido a la baja solubilidad de la nma en cC<sub>6</sub>. Este experimento se repitió siete veces haciendo algunas modificaciones en cada uno de ellos. En el primer experimento sólo se pudo concluir que el sistema presenta una separación de fases a muy baja concentración de nma en el cC<sub>6</sub>. El siguiente experimento se realizó ajustando el control de temperatura a 30°C y calentando el cuarto a 32°C. Aún así, la nma no se solubilizó en el cC<sub>6</sub>. El resultado de la medición de densidades y Cpv's apoyan esta idea. La capacidad calorífica volumétrica no cambia y las densidades crecen hasta alcanzar un límite en donde se mantienen constantes aunque aumente la concentración de nma.

La nma es un sólido que se oxida fácilmente en contacto con el aire. Después de preparar las disoluciones para cada experimento se guardaba al vacío y en un lugar oscuro. Aún con estas precauciones existía la duda de que la sustancia se hubiese oxidado y que las impurezas fueran las que estuvieran provocando el comportamiento hipotéticamente inesperado. Se procedió a purificar una pequeña cantidad de la misma sustancia con la que se trabajaba todos los días (almacenada al vacío). La purificación se llevó a cabo mediante una recristalización. El equipo que se utilizó para este proceso se llama dedo frío y se muestra en el esquema (7). El dedo frío se introdujo en un baño que mantiene la temperatura de la nma por encima de su punto de fusión y las paredes del dedo frío se mantienen por debajo del punto de fusión para inducir la recristalización de la nma. Los cristales formados se guardaron en viales ambar al vacío y se mandaron a pruebas de cromatografía junto con una muestra de nma del envase original (Aldrich) almacenada bajo nitrógeno. Los resultados de estas pruebas indican que la sustancia no estaba

oxidada y que además poseía una pureza mayor a 99%. Estas muestras junto con algunas otras tomadas posteriormente del envase del que se tomaron las muestras para cada experimento se



Esquema 7. Sistema utilizado para la purificación de la nma.

mandaron a pruebas de infrarrojo y de resonancia magnética nuclear. Ambas técnicas corroboran los resultados obtenidos en la cromatografía. Después de los experimentos en los que se varió la temperatura se procedió a sustituir al ciclohexano por heptano como disolvente inerte. El heptano presentó los mismos problemas de solubilidad que el ciclohexano. Por otro lado, la comparación del experimento de nma con el de dmf no sería posible utilizando disolventes distintos. Por lo tanto, no tenía sentido sustituir al ciclohexano por otro disolvente a menos que se repitiera el sistema dmf-benceno-cC<sub>6</sub> utilizando al nuevo disolvente en lugar del cC<sub>6</sub>. El objetivo principal del trabajo es la comparación del complejo N-H- $\pi$  con el C-H- $\pi$  y utilizando solventes diferentes no se hubiera podido hacer esta comparación.

Con base en lo que hasta ahora se ha explicado, sería imposible determinar el  $\Delta H_{11}$  y la  $K_{11}$  para el sistema nma-benceno en ciclohexano sin el valor del  $\lim \Phi c^{\lambda}_{(x \rightarrow 0)}$  para el sistema binario nma-cC<sub>6</sub>. A continuación se justificará cómo es posible prescindir de dicho dato.

A las gráficas 8,9 y 21 se les ajustó a una recta o un polinomio de segundo grado por el método de mínimos cuadrados (utilizando el software Origin 3.5 microsoft) para poder extrapolar el valor de  $\Phi c$  a dilución infinita. Como se puede observar, los coeficientes de regresión para los tres sistemas son cercanos a uno. Aún con tan buen coeficiente de regresión, la dispersión de los datos para el sistema nma-CCl<sub>4</sub> produce una desviación estándar de 8.8 J/(Kmol). Sin embargo, el valor es igual al del sistema dmf-CCl<sub>4</sub>. Esto no es una coincidencia ya que existen resultados experimentales<sup>(19)</sup> que demuestran que la capacidad calorífica aparente para distintos isómeros medidos en el mismo disolvente es la misma. En la tabla 4 se reportan valores de  $\Phi c$  para distintos isómeros.

## Valores de capacidad calorífica aparente de distintos isómeros

Nombre	Fórmula	$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \Phi_{(x_1 \rightarrow 0)} J/(K^\circ \text{mol})$
3,7-dimetil-1-octanol	$C_{10}H_{21}OH$	315
5-Decanol	$C_{10}H_{21}OH$	320
4-propil-4-heptanol	$C_{10}H_{21}OH$	315
1-Decanol	$C_{10}H_{21}OH$	320
<i>cis</i> -2-metilciclohexanol	$C_7H_{11}OH$	205
2-metil-ciclohexanol	$C_7H_{11}OH$	205
<i>trans</i> -2-metilciclohexanol	$C_7H_{11}OH$	205

(Utilizando decanol como disolvente inerte)<sup>(19)</sup>.

dmf	$C_3H_7NO$	176
nma	$C_3H_7NO$	177

(Utilizando  $CCl_4$  como disolvente inerte).

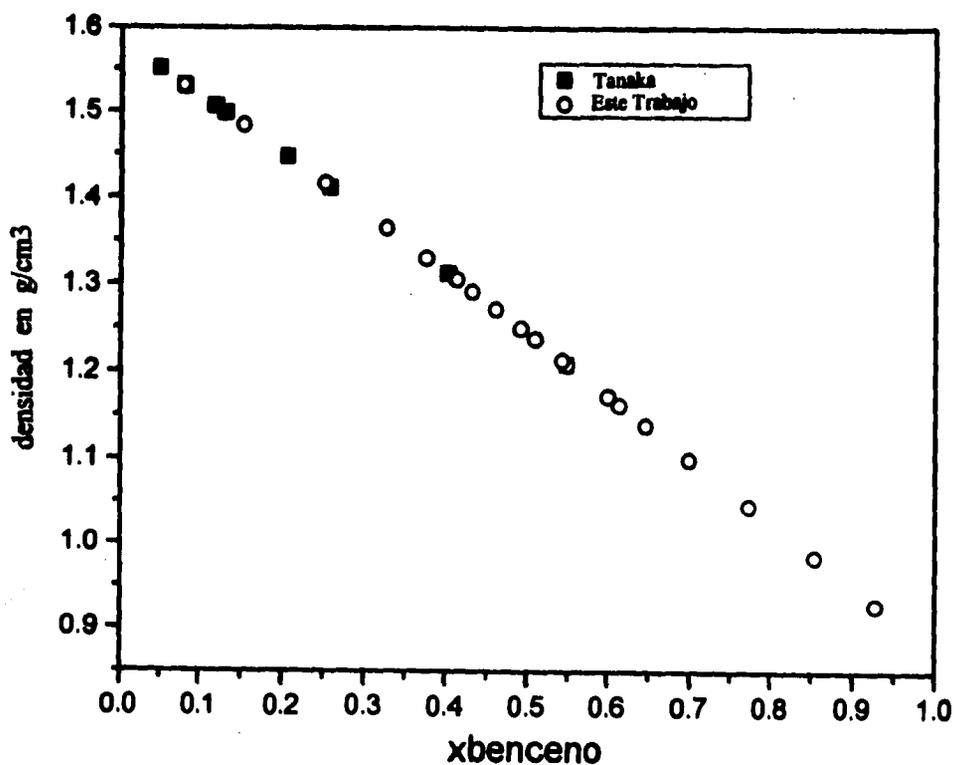
tabla 4

Con base en los datos de la tabla 4 así como la coincidencia de los valores del  $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \Phi_{(x_1 \rightarrow 0)}$  para los sistemas nma- $CCl_4$  y dmf- $CCl_4$ , se puede concluir que los isómeros en disolventes iguales tienen una capacidad calorífica aparente idéntica. Como experimentalmente no se pudo determinar este valor se recurrió a la conclusión alcanzada con los datos reportados. Se tomó el valor del sistema dmf-ciclohexano para el sistema nma-ciclohexano. Cabe mencionar que el experimento en el que se determinó la capacidad calorífica aparente del sistema dmf- $cC_6$  es excelente ya que la dispersión de datos es muy baja y por lo tanto la desviación estándar es casi cero. Al igual que

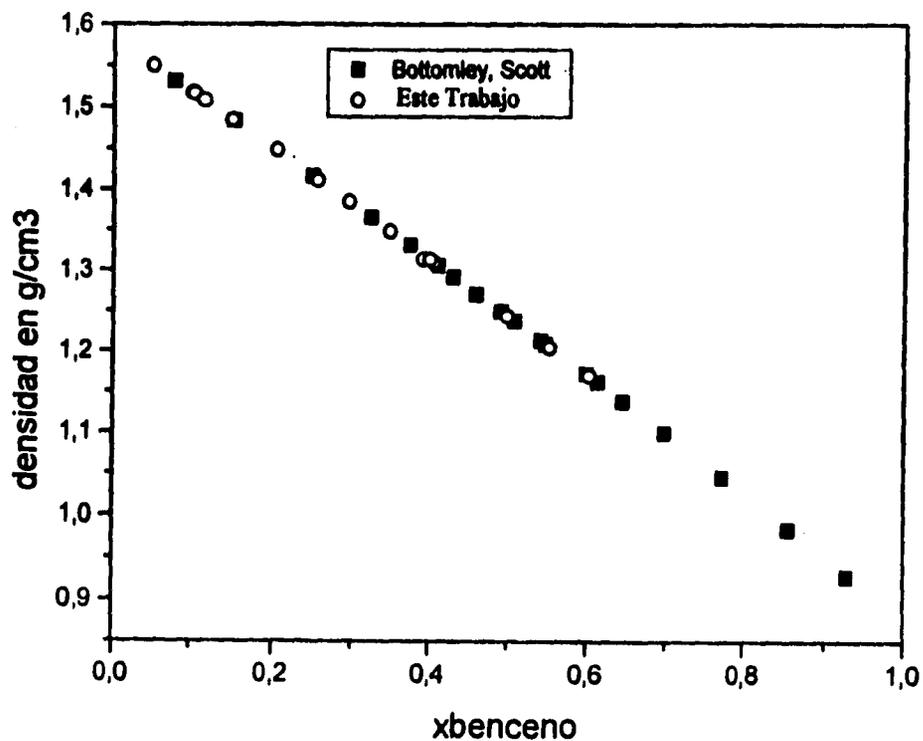
para el caso en donde se utilizó al ciclohexano como disolvente, el valor de la capacidad calorífica aparente del sistema nma- $\text{CCl}_4$  se tomó del experimento dmf- $\text{CCl}_4$ , ya que la desviación estándar en este caso es mucho menor. Al tomar los mejores resultados para los experimentos binarios, disminuye la incertidumbre de los datos del  $\lim \Phi(\text{asoc})$ .

Las gráficas 23 y 24, análogas a las gráficas 10 y 11, muestran la excelente reproducibilidad de las densidades obtenidas en este trabajo con las densidades obtenidas por otros investigadores<sup>(15 y 16)</sup>. Las gráficas 25 y 26 son análogas a las gráficas 12 y 13 y muestran la reproducibilidad de las capacidades caloríficas volumétricas del sistema binario nma- $\text{C}_6$  y nma- $\text{CCl}_4$  medidas en cada uno de los experimentos ternarios nma-benceno-disolvente inerte vs. las capacidades caloríficas volumétricas reportadas en la literatura. La gráfica 27 corresponde al sistema nma-benceno- $\text{C}_6$ . En esta gráfica se reportan las densidades experimentales para el sistema ternario mencionado y esta gráfica es similar a la gráfica 14 del sistema dmf-benceno-ciclohexano. Sin embargo, la gráfica de la  $\text{C}_{pv}$  para el sistema nma-benceno- $\text{C}_6$  (gráfica 28) es diferente a la gráfica de la  $\text{C}_{pv}$  para el sistema dmf-benceno-ciclohexano (gráfica 15). Cualitativamente los sistemas se comportan igual. Pero como se puede observar, para el sistema nma-benceno- $\text{C}_6$ , la extrapolación de los datos de  $\Phi(\text{asoc})$  a dilución infinita sólo puede hacerse linealmente a concentraciones muy bajas y en un intervalo muy pequeño debido a la autoasociación de la nma. La medición de las  $\text{C}_{pv}$ 's en esta región de concentración es complicada ya que se trabajó en los límites de sensibilidad del equipo. Aún así, hubo mediciones de  $\Phi(\text{asoc})$  en donde no se pudo ajustar una recta debido al tan rápido crecimiento del mismo. En estos casos se ajustaron polinomios de segundo grado como es el caso de la gráfica 28. Se esperaba que el comportamiento de la nma fuera parecido al de un alcohol y la comparación de la gráfica 28 con la gráfica 4 lo manifiesta. En esta gráfica se puede observar un cambio muy grande en la capacidad calorífica volumétrica a medida que aumenta la concentración de nma. Como ya

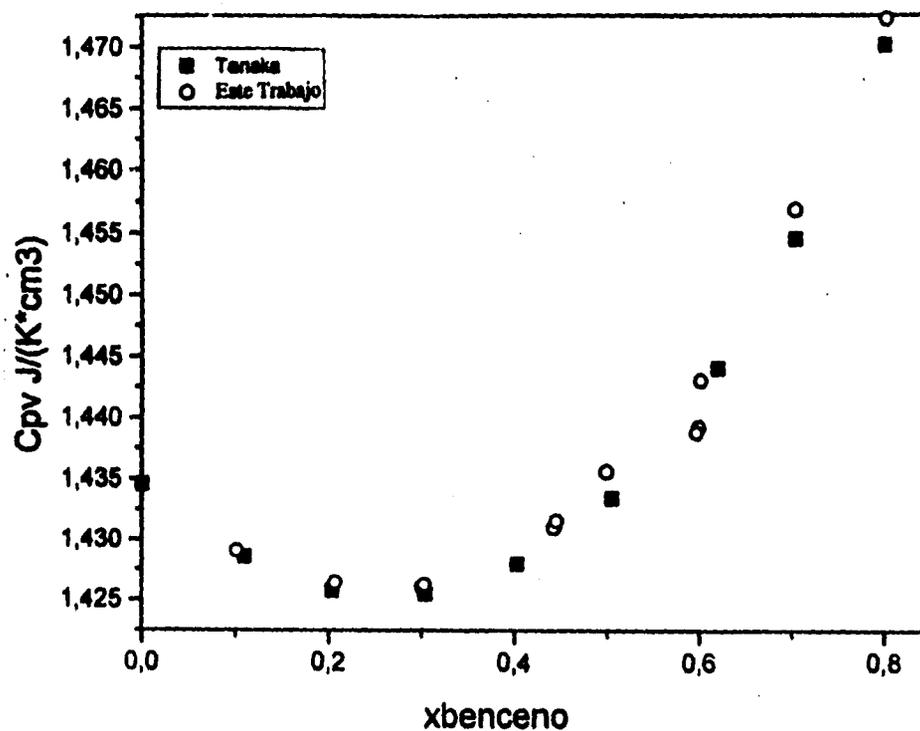
se mencionó, esto es efecto directo de la interacción de moléculas de nma con ellas mismas. En cuanto la concentración de las moléculas de nma aumenta un poco, estas pueden asociarse entre sí



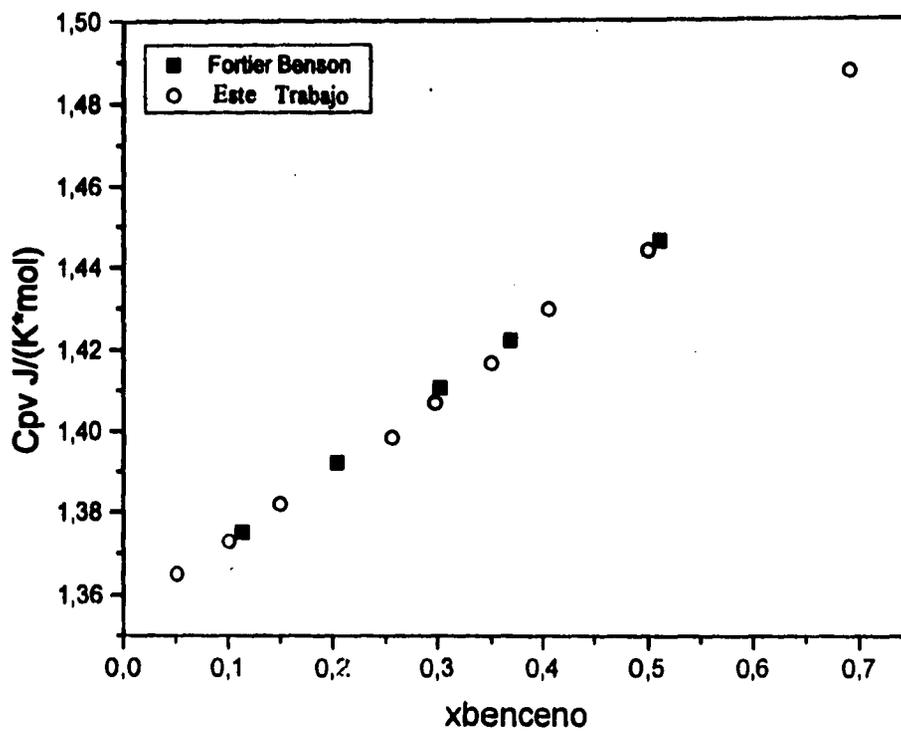
Gráfica 23. Comparación de las densidades del sistema binario benceno-cC<sub>6</sub> encontradas en la literatura vs. las densidades para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario nma-benceno-cC<sub>6</sub>.



Gráfica 24. Comparación de las densidades del sistema binario benceno-CCl<sub>4</sub> encontradas en la literatura vs. las densidades para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario nma-benceno-cC<sub>6</sub>.



Gráfica 25. Comparación de las capacidades caloríficas volumétricas del sistema binario benceno- $C_6H_6$  obtenidas en la literatura vs. las capacidades caloríficas volumétricas para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario nma-benceno- $C_6H_6$ .



Gráfica 26. Comparación de las capacidades caloríficas volumétricas del sistema binario benceno- $\text{CCl}_4$  obtenidas en la literatura vs. las capacidades caloríficas volumétricas para el mismo sistema obtenidas en cada experimento ternario nma-benceno- $\text{CCl}_4$ .

disminuyendo la entropía del sistema lo cual se refleja en un aumento en la capacidad calorífica del mismo. Para el caso de la dmf, la variación de  $C_{pv}$  es lineal al graficarlo vs. la concentración de dmf. Esto es un claro índice de que la dmf no presenta autoasociación, fenómeno que podemos corroborar analizando su estructura. El aumento en  $C_{pv}$  se traduce en un incremento de la  $\Phi_c$  de las disoluciones ternarias. En la gráfica 29 no fue necesario ajustar un polinomio a los datos de  $\Phi_c$  ya que como se puede ver en la gráfica 28 la capacidad calorífica volumétrica a penas empieza a crecer exponencialmente. Esto se debe a que las mediciones se llevaron a cabo a muy bajas concentraciones de nma. Al comparar la concentración de la dmf en la gráfica 16 con la concentración de la nma en la gráfica 28 se observa que la disolución más diluida del sistema dmf-benceno-cC6 equivale a la disolución más concentrada del sistema nma-benceno-cC6. Además de que la concentración del donador de protones es muy baja, la concentración del aceptor de protones en el experimento reportado en la gráfica 29 es alta, lo cual impide en cierta medida la autoasociación de la nma debido a que esta tiende a formar el complejo con el benceno. A continuación se reportan los datos obtenidos para los sistemas descritos en este inciso:

$$\lim_{\Phi_c \rightarrow 0} \Phi_c^{(T_1 \rightarrow 0)}(\text{nma-cC}_6) = 139.08 \pm 0.23 \text{ kJ/(Kmol)}$$

$$\lim_{\Phi_c \rightarrow 0} \Phi_c^{(T_1 \rightarrow 0)}(\text{nma-CCl}_4) = 176.57 \pm 0.36 \text{ kJ/(Kmol)}$$

Sistema nma-benceno- $cC_6$ 

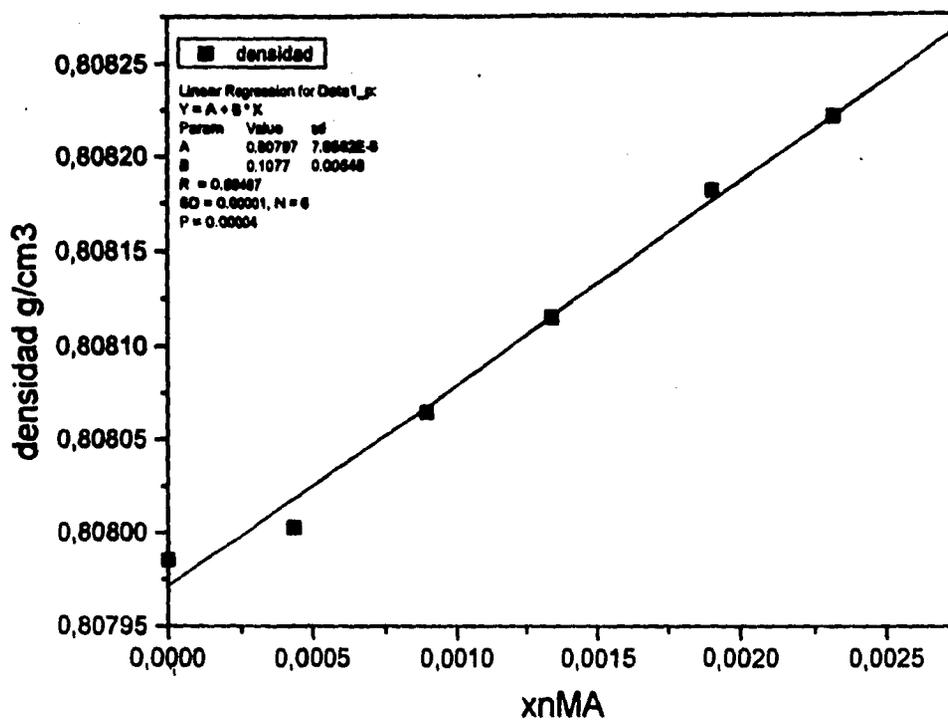
% peso	xbenceno	$\Phi_2$	lim $\Phi_c$	(+/-)
0.00	0.0000	0.0000	139.08	0.00
9.44	0.1010	0.0843	170.38	1.44
9.64	0.1031	0.0861	173.38	1.73
28.48	0.3002	0.2601	186.08	4.33
42.25	0.4408	0.3925	190.38	1.63
47.91	0.4977	0.4482	190.18	6.73
58.04	0.5984	0.5498	187.41	5.73
68.63	0.7022	0.6590	182.57	4.12
78.83	0.8005	0.7668	179.21	3.85

tabla 5

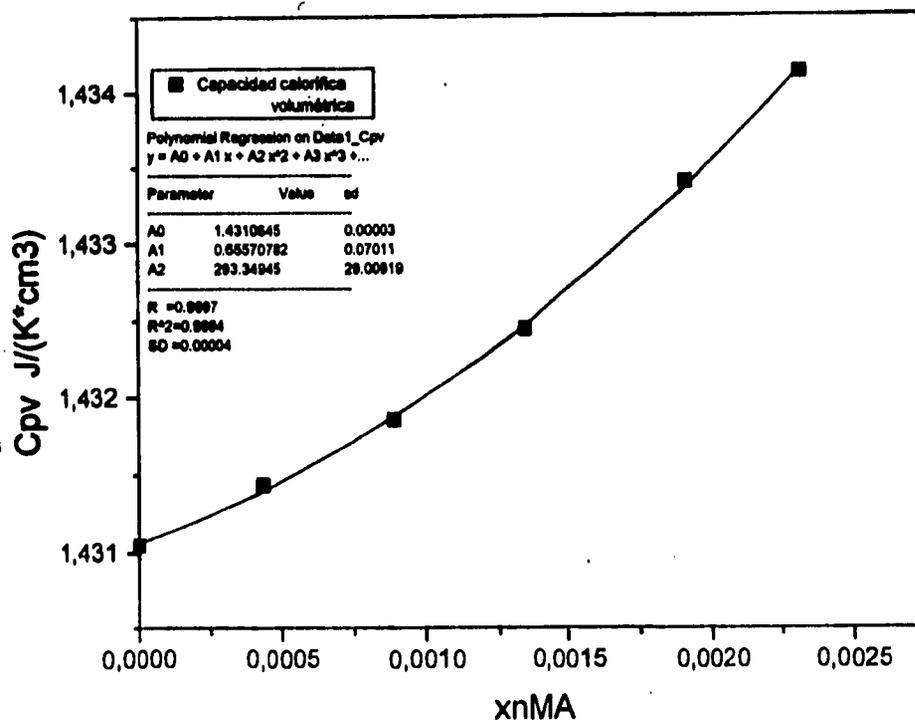
Sistema nma-benceno- $CCl_4$ 

% peso	xbenceno	$\Phi_2$	lim $\Phi_c$	(+/-)
0.00	0.0000	0.0000	176.57	0.00
2.66	0.0511	0.0471	189.42	5.22
5.45	0.1019	0.0943	197.29	13.66
6.26	0.1162	0.1076	198.63	3.08
6.97	0.1285	0.1191	198.47	2.81
11.52	0.2040	0.1904	194.50	1.00
17.65	0.2968	0.2792	192.45	0.71
21.43	0.3495	0.3301	191.39	7.19
25.32	0.4004	0.3799	189.88	0.99

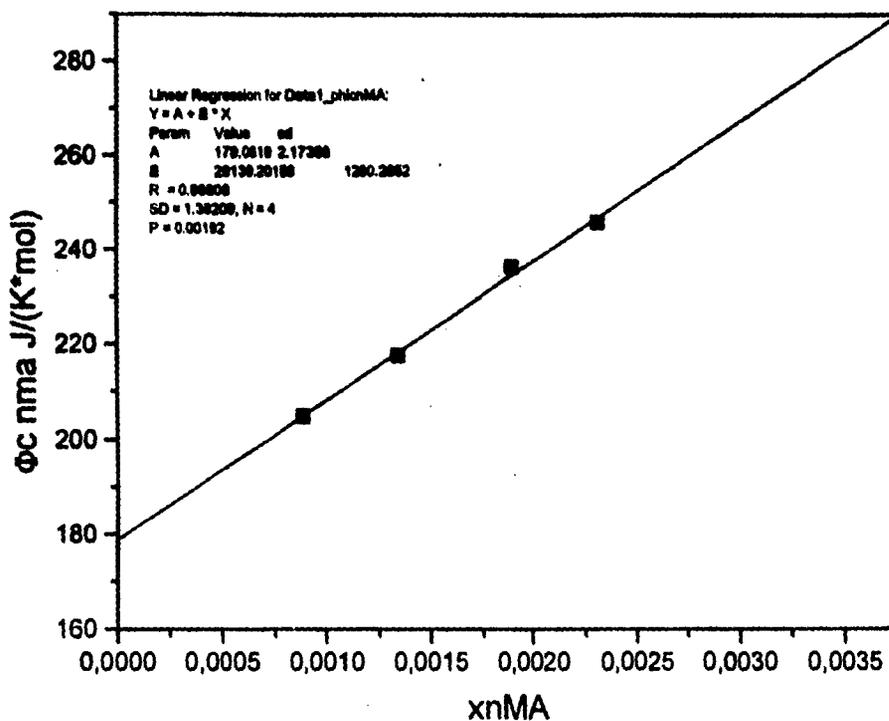
tabla 6



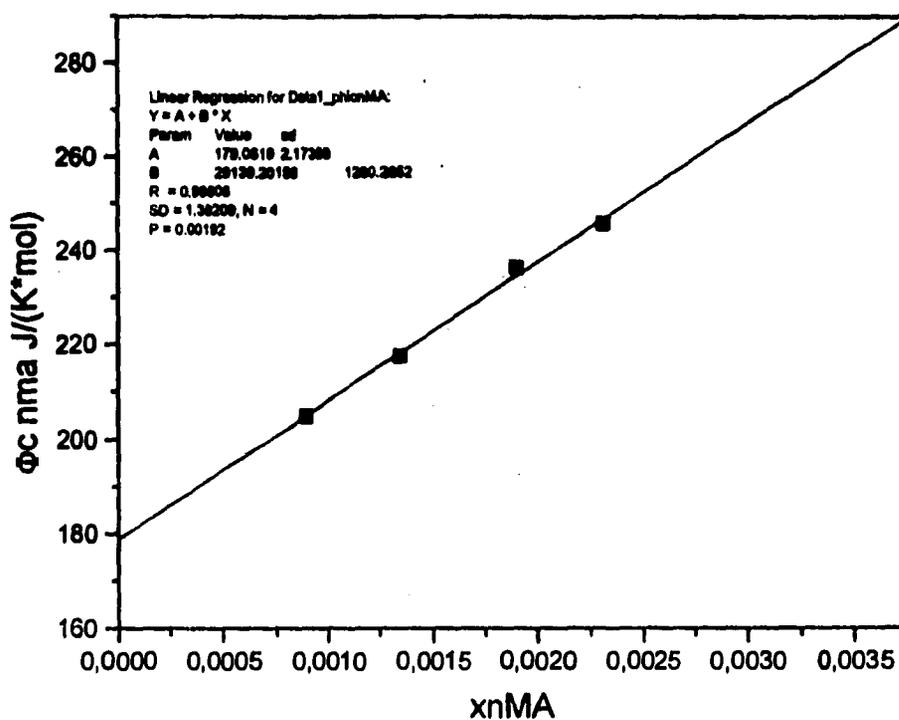
Gráfica 27. Densidad de las disoluciones preparadas para un sistema ternario típico vs. la fracción molar de nma. Sistema nma-benceno- $cC_6$ , con una fracción molar de benceno 0.44 en la mezcla binaria benceno- $cC_6$ .



Gráfica 28. Capacidad calorífica volumétrica de las disoluciones preparadas para un sistema ternario típico vs. la fracción molar de nma. Sistema nma-benceno- $C_6$ , con una fracción molar de benceno 0.44 en la mezcla binaria benceno- $C_6$ .



Gráfica 29. Capacidad calorífica molar aparente de las disoluciones preparadas para un sistema ternario típico vs. la fracción molar de nma. Sistema nma-benceno- $cC_6$ , con una fracción molar de benceno 0.44 en la mezcla binaria benceno- $cC_6$ .



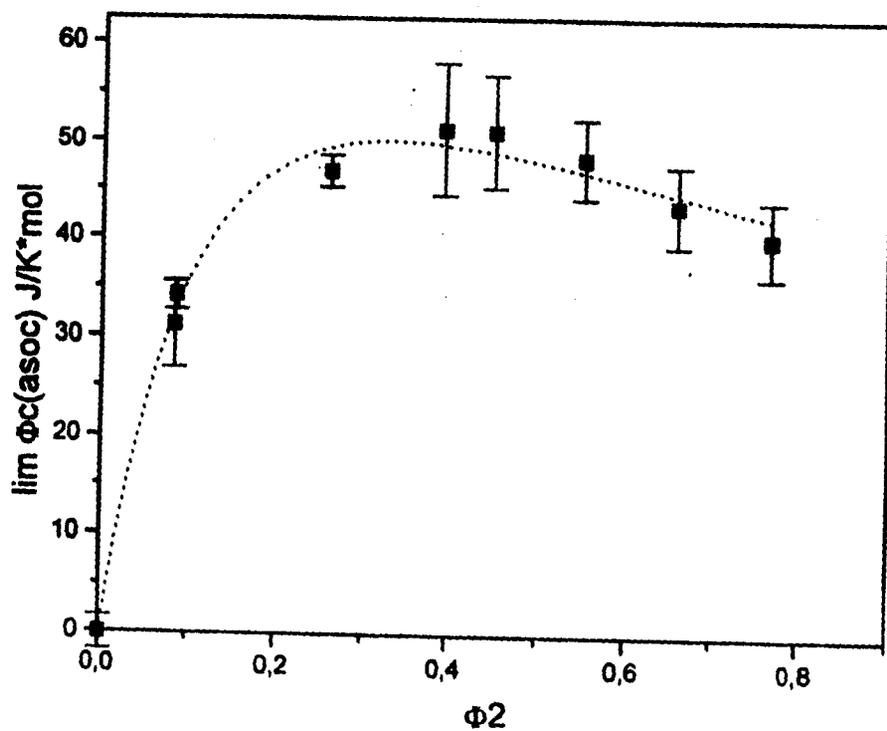
Gráfica 29. Capacidad calorífica molar aparente de las disoluciones preparadas para un sistema ternario típico vs. la fracción molar de nma. Sistema nma-benceno- $cC_6$ , con una fracción molar de benceno 0.44 en la mezcla binaria benceno- $cC_6$ .

Las gráficas 30 y 31 pueden ser generadas a partir de los datos de las tablas 5 y 6. Estas gráficas son las equivalentes a las gráficas 17 y 18 pero utilizando nma como donador de protones. La gráfica 30 corresponde al sistema nma-benceno- $cC_6$  y la 31 al sistema nma-benceno- $CCl_4$ . En ambas gráficas aparece la comparación de los datos experimentales vs. el ajuste de los mismos a la ecuación 6 (línea punteada). La gráfica 32 es una comparación de los valores obtenidos para el mismo sistema utilizando distintos disolventes inertes. Como se muestra en esta gráfica, el efecto del disolvente puede observarse también en el sistema nma-benceno.

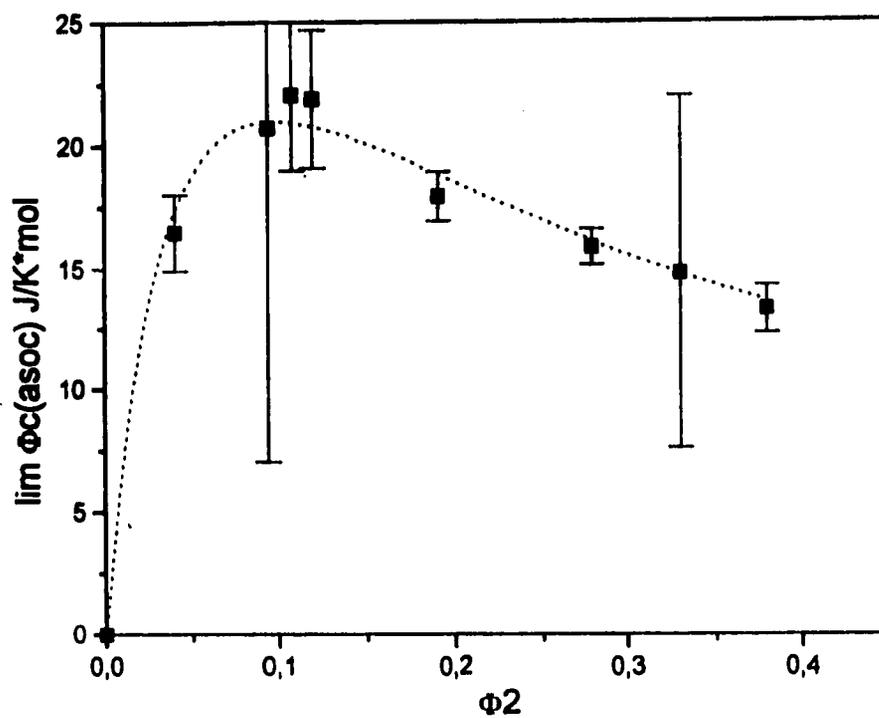
#### d.- Comparación de resultados

##### 1.- Comparación ciclohexano-tetracloruro de carbono

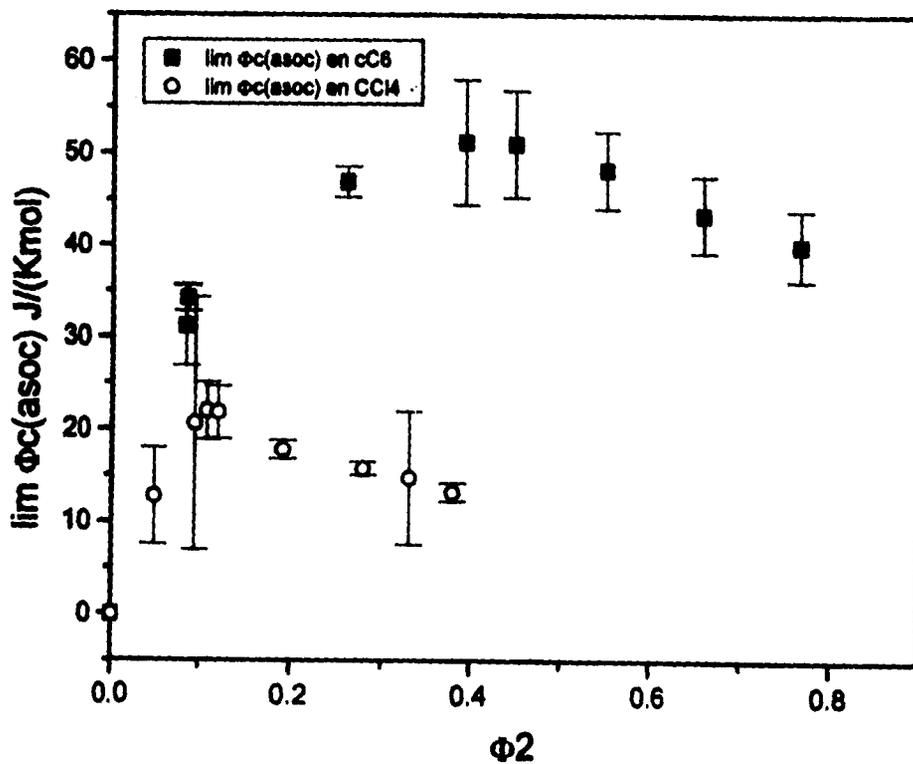
La diferencia entre las entalpías de formación para los complejos que forma la nma con el benceno depende del disolvente con que se haya trabajado. El modelo T.K. predice que el disolvente es inerte, entonces éste no debiera tener efecto alguno sobre el complejo; sin embargo queda claro que también para el caso del complejo nma-benceno, el  $CCl_4$  debilita la entalpía de formación del complejo. Esto puede fundamentarse con el diagrama de fases del sistema benceno- $CCl_4$ , en donde se puede observar la presencia de un mínimo, en donde coexisten dos fases sólidas con la fase líquida<sup>(20)</sup>. La disminución en la temperatura de congelación para la mezcla benceno- $CCl_4$  hasta un punto eutéctico apoya los resultados experimentales. La disminución de la temperatura es un reflejo de la disminución de la energía cinética, lo cual a su vez corresponde a una disminución de la entropía del sistema. Una disminución entrópica sólo puede ser causada por un ordenamiento del sistema. Por lo tanto el sistema benceno- $CCl_4$  debe presentar algún tipo de ordenamiento debido a una interacción intermolecular. El debilitamiento o desaparición (según el caso) de los complejos formados en  $CCl_4$  puede deberse a la interacción del benceno con  $CCl_4$  así como a la competencia que representa el  $CCl_4$  al benceno durante la formación del complejo. Otra observación que podemos hacer acerca de la interferencia del  $CCl_4$  en la formación de los



Gráfica 30. Límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación vs.  $\Phi_2^*$  para el sistema nra-benceno- $cC_6$ .



Gráfica 31. Límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación vs.  $\Phi_2^*$  para el sistema nma-benceno- $\text{CCl}_4$ .



Gráfica 32. Comparación del límite de la capacidad calorífica molar aparente de asociación vs.  $\Phi_2$  del sistema nma-benceno- $\text{cC}_6$  con el sistema nma-benceno- $\text{CCl}_4$ .

complejos, es que el efecto que tiene el disolvente sobre cada complejo es distinto. Para demostrarlo se realizaron los siguientes cálculos. Se determinó la razón en que disminuye la entalpía de formación para el complejo nma-benceno en ambos disolventes mediante la siguiente

expresión:  $\frac{\Delta H_{1(nma-cC_6)}}{\Delta H_{1(nma-CCl_4)}} = 1.55$  (de la tabla 7). Tomando esta razón como el efecto por el uso del

$CCl_4$  como disolvente inerte, podemos despejar el valor de la entalpía de formación del complejo dmf-benceno en  $CCl_4$  como función del valor de la entalpía de formación para el complejo dmf-benceno en  $cC_6$ . Es decir:

$$\Delta H_{1(dmf-CCl_4)} = \Delta H_{1(dmf-cC_6)} / 1.55$$

El resultado de esta operación es de 6.39 KJ/(K\* $mol$ ). Con este valor y despejando de la ecuación 8 se puede calcular el valor que debiera tener el máximo de la curva ( $\lim \Phi \alpha(\text{asoc})$  vs.  $\Phi 2$ ) para el sistema dmf-benceno en  $CCl_4$ . Este valor es de 14 kJ/(K\* $mol$ ). El máximo experimental para dicha curva es de 4 kJ/(K\* $mol$ ) (tomando en cuenta la incertidumbre). Este resultado hace evidente que el efecto del  $CCl_4$  sobre la formación del complejo es de mayor magnitud para el caso de dmf que para la nma.

La constante de equilibrio  $K_{11}$  también se ve afectada por el disolvente utilizado. La constante de equilibrio está dada por la siguiente expresión:  $K_{11} = \Phi_{AB} / \Phi_A \Phi_B$  en donde  $\Phi_{AB}$  es la fracción volumétrica del complejo,  $\Phi_A$  es la fracción volumétrica del donador de protones y  $\Phi_B$  es la fracción volumétrica del aceptor de protones. Al cambiar de disolvente de  $cC_6$  a  $CCl_4$  en el sistema dmf-benceno la constante de equilibrio  $K_{11}$  decrece. Esto significa que en el sistema dmf-benceno tanto la  $\Delta H_{11}$  como la  $K_{11}$  disminuyen al utilizar al  $CCl_4$  como disolvente. Pero al cambiar de disolvente de  $cC_6$  a  $CCl_4$  en el sistema nma-benceno la  $K_{11}$  aumenta. La primera

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

explicación para este fenómeno es que la cantidad de complejo en disolución aumente, es decir, el sistema nma-benceno presenta más complejos en  $\text{CCl}_4$  (aunque con un  $\Delta H_{11}$  menor) que en  $\text{cC}_6$ . La conclusión anterior se alcanza suponiendo que no existe una interacción nma- $\text{CCl}_4$ , ya que la versión del modelo T.K. utilizada para este trabajo supone el disolvente se comporta como inerte. Sin embargo, los resultados de este trabajo muestran que es probable que el  $\text{CCl}_4$  sí interactúe con la nma. Por lo tanto la segunda explicación para el incremento de la constante de equilibrio cuando se utiliza  $\text{CCl}_4$  como disolvente inerte, es que dicho disolvente puede estar formando un complejo con la nma, teniendo en disolución a los complejos nma-benceno y nma- $\text{CCl}_4$ . El valor de la  $K_{11}$  aumenta como consecuencia de la aparición de un segundo complejo presente en disolución.

## 2.- Comparación de la interacción N-H- $\pi$ vs. la interacción C-H- $\pi$ .

Los resultados experimentales muestran que independientemente del disolvente que se utilice, la interacción N-H- $\pi$  es más fuerte que la interacción C-H- $\pi$ . Esto puede observarse al comparar la gráfica 17 con la gráfica 30 y la gráfica 18 con la 31. En el sistema dmf-benceno, la presencia del  $\text{CCl}_4$  impide la formación del complejo, pero el mismo disolvente es incapaz de evitar la formación del complejo nma-benceno. Para el caso en que se usó  $\text{cC}_6$  como disolvente inerte, los resultados son similares. El complejo dmf-benceno tiene una menor entalpía de formación que el complejo nma-benceno. De la comparación por parejas de los cuatro sistemas es evidente que la interacción de la nube  $\pi$  del benceno con el protón unido al nitrógeno en la acetamida, es más fuerte que la interacción C-H- $\pi$ . En la tabla 7 se resumen los valores de  $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  determinados tanto por el método gráfico como por el método analítico.

## Resultados finales:

	dmf-benceno-cC <sub>6</sub> Método Gráfico (+/-)		dmf-benceno-CCl <sub>4</sub>		nma-benceno-cC <sub>6</sub> (+/-)		nma-benceno-CCl <sub>4</sub> (+/-)	
	$\Delta H_{11}$ (kJ/mol)	12.32	0.36	0.00	0.00	12.32	0.36	7.92
$K_{11}$	8.33	0.00	0.00	0.00	8.33	0.00	18.66	0.00
$\Delta G$ (kJ/mol)	(-5.254)	0.00	0.00	0.00	(-5.25)	0.00	(-7.253)	0.00
TAS (kJ/mol)	17.58	0.36	0.00	0.00	17.58	0.36	15.18	0.24
	Método Analítico (+/-)							
$\Delta H_{11}$ (kJ/mol)	9.90	0.06	0.00	0.00	12.00	0.02	7.80	0.02
$K_{11}$	5.20	0.25	0.00	0.00	7.00	0.49	21.90	2.25
$\Delta G$ (kJ/mol)	(-4.09)	0.12	0.00	0.00	(-4.82)	0.17	(-7.65)	0.25
TAS (kJ/mol)	13.99	0.18	0.00	0.00	16.82	0.19	15.45	0.27

tabla 7

Como puede verse en la tabla 7, los métodos gráfico y analítico producen los mismos valores de los parámetros termodinámicos con la excepción del caso dmf-benceno-cC<sub>6</sub>; esto se debe a que para este caso en el método gráfico existe una mayor incertidumbre en la determinación del máximo en la curva del  $\lim \Phi(\text{asoc})$  vs.  $\Phi_2^*$  que en el caso nma-benceno-cC<sub>6</sub> (ver gráfica 30). Dadas las características de ambos métodos, se considera que los valores obtenidos por el método analítico son más adecuados o reales.

## 3.- Comparación de los valores reportados en la tabla 7.

Como se muestra en los datos de la tabla 7 al sustituir el cC<sub>6</sub> por CCl<sub>4</sub> en el sistema nma-benceno, la entalpía de formación disminuye y la constante de equilibrio aumenta. Existen dos fenómenos plausibles que explican esta observación. El primero es que aumenta la cantidad de nma y benceno formando complejo en relación a la cantidad de las especies monoméricas de las mismas sustancias, aunque la energía de formación del complejo decrezca. Este hecho se ajusta al

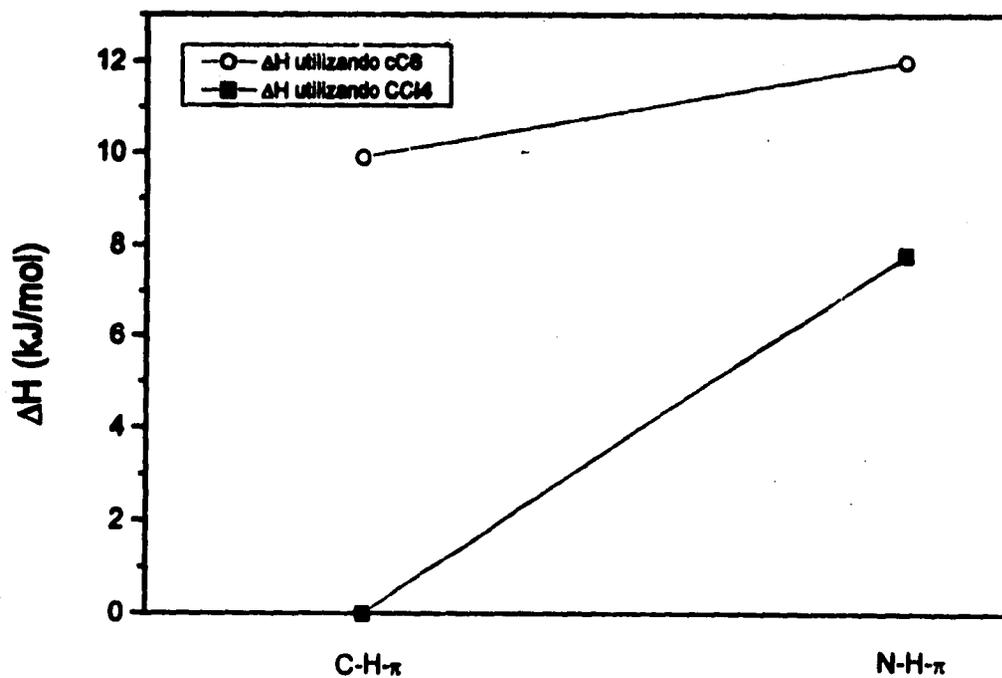
modelo T.K. y además, es completamente factible. El otro fenómeno que explica este comportamiento es la interferencia del disolvente inerte en la formación del complejo estudiado. Esta interferencia puede deberse a la competencia del  $\text{CCl}_4$  con el benceno durante la formación del complejo. Es decir, podrían estarse formando dos complejos: nma-benceno y nma- $\text{CCl}_4$ . Esto es congruente con un decremento en la fuerza del complejo y un aumento en la cantidad de complejo. El modelo T.K. es incapaz de describir este fenómeno sin las modificaciones necesarias. Por otro lado, es imposible definir cuál de estos fenómenos es el que está ocurriendo sin información adicional. La información necesaria para poder discernir entre ambos fenómenos está incluida en el capítulo VII.

El objetivo de presentar de manera esquemática los resultados obtenidos es dejar claro al lector el efecto del disolvente sobre los complejos estudiados, así como evidenciar las distintas características de los mismos. Las gráficas 33, 34 y 35 se construyeron utilizando los datos calculados por el método analítico. En dichas gráficas, el eje de las abscisas corresponde al complejo estudiado. La línea que une los puntos entre un complejo y otro especifica el disolvente utilizado en la determinación experimental de los valores correspondientes al eje de las ordenadas. Los valores de la tabla 7 indican que la formación de los complejos dmf-benceno y nma-benceno es espontánea ( $\Delta G < 0$ ). Estos valores negativos de  $\Delta G$  provienen de un cambio de entropía  $T\Delta S$  negativo asociado con la formación de orden o estructura en el bufo de la disolución que es producido por la formación del complejo.

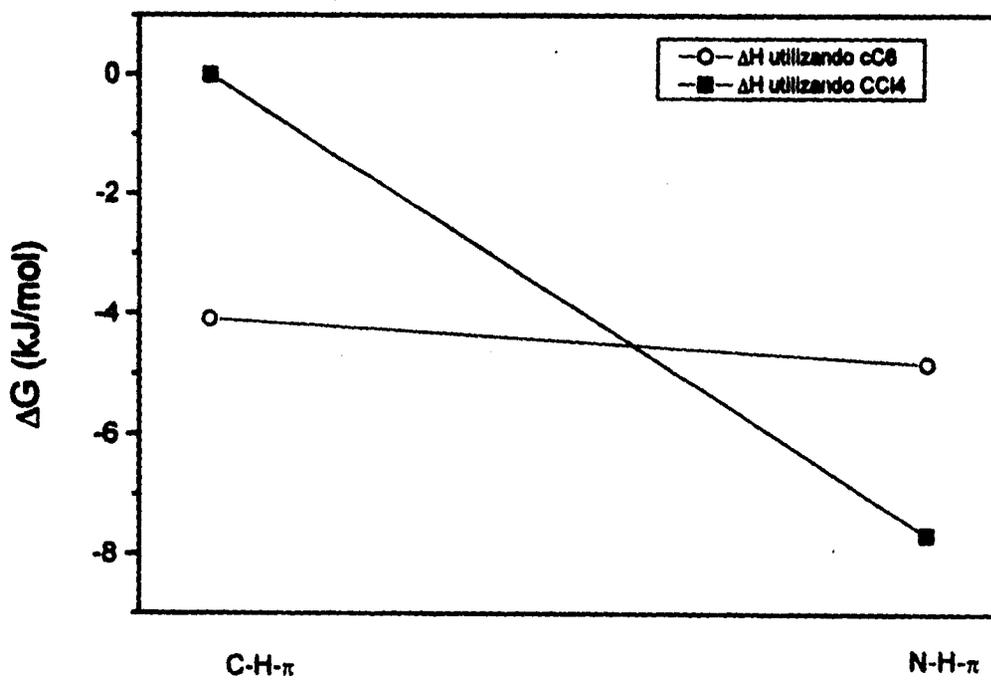
#### 4.- Comparación de resultados experimentales vs. resultados encontrados en la literatura.

Uno de los artículos encontrados en la literatura describe el comportamiento de la ciclohexilformamida al formar un complejo con distintos aceptores de protones, el benceno entre ellos<sup>(9)</sup>. El estudio de dicha interacción se realizó en  $\text{CCl}_4$ . En este trabajo se demostró que dicho disolvente interfiere e inclusive destruye la formación de este tipo de complejos. Además de que el

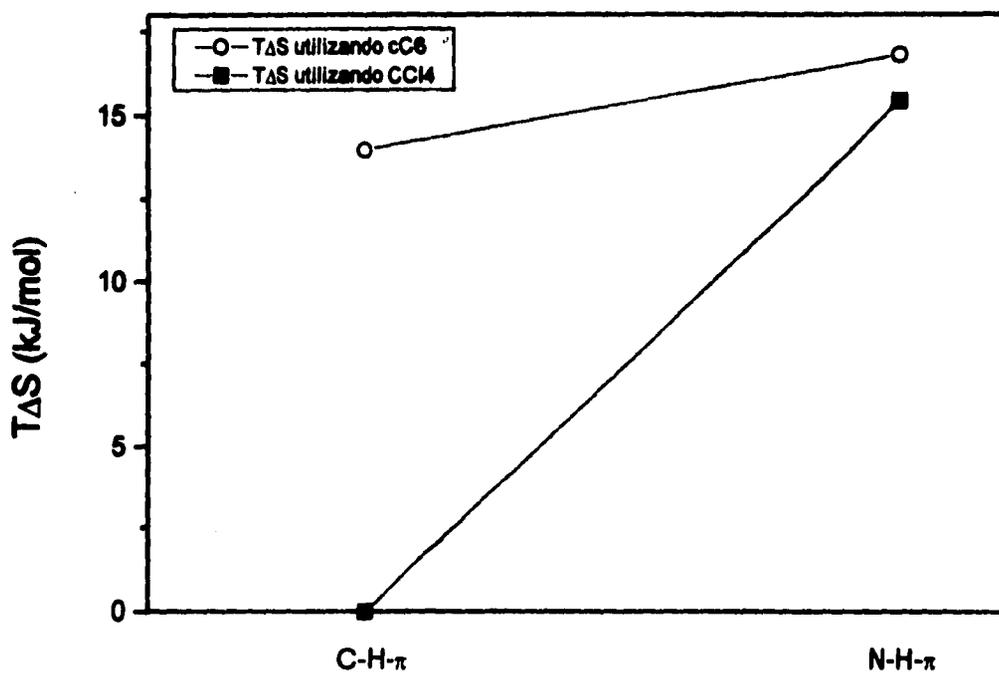
estudio se realizó en un disolvente que se ha probado que no es inerte, el autor sólo menciona la interacción N-H- $\pi$  cuando hipotéticamente es posible encontrar tanto esta interacción como la interacción C-H- $\pi$ . Con base en los resultados obtenidos en esta tesis, la ciclohexilformamida podría asociarse con un aceptor de protones mediante dos protones, uno de ellos unido al resto de la molécula por un átomo de nitrógeno y el otro unido al resto de la molécula por medio de un átomo de carbono. Analizando entonces la estructura de la ciclohexilformamida así como los resultados de este trabajo cualquier estudio de esta molécula como donador de protones debiera tomar en cuenta la posibilidad de que la ciclohexilformamida puede asociarse a un aceptor de protones vía dos protones diferentes. Esta cuestión fue ignorada por Nikolic en el estudio que publicó acerca del comportamiento de esta amida como donador de protones en presencia de diferentes aceptores de protones.



Gráfica 33. Tabla comparativa de la entalpía de formación de los complejos C-H- $\pi$  y N-H- $\pi$  en los distintos disolventes utilizados.



Gráfica 34. Tabla comparativa de la energía libre de Gibbs de los complejos C-H- $\pi$  y N-H- $\pi$  en los disolventes utilizados.



Gráfica 35. Tabla comparativa del término  $T\Delta S$  de los complejos C-H- $\pi$  y N-H- $\pi$  en los disolventes utilizados.

## **VI.- Conclusiones:**

1.- El modelo T.K. para mezclas asociadas es muy útil como modelo de análisis de los resultados experimentales. En particular, se demostró que este modelo predice adecuadamente el comportamiento de la capacidad calorífica de mezclas en las que se forman complejos 1:1.

2.- En este trabajo se demostró que es posible obtener los parámetros termodinámicos básicos ( $\Delta H_{11}$  y  $K_{11}$  midiendo capacidades caloríficas volumétricas) para la formación de complejos débiles, utilizando mediciones muy precisas de capacidad calorífica de mezclas ternarias del tipo A+B+C donde A y B forman un complejo AB y C es un disolvente inerte.

El funcionamiento del equipo utilizado en las determinaciones experimentales es excelente, lo que es fácilmente comprobable si se observan las gráficas 8,9,10 y 11 que reproducen los resultados de otros investigadores. Esto da una mayor confiabilidad a los datos experimentales y por ende a las conclusiones alcanzadas en el trabajo.

3.- Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la interacción N-H- $\pi$  es más fuerte que el complejo C-H- $\pi$ . De esto se concluye que el protón de la acetamida que interviene en la formación del complejo, es más ácido que el protón de la formamida que interactúa con el benceno en la formación del otro complejo.

4.- Tal y como se esperaba, encontramos que el tetracloruro de carbono no se comporta como un disolvente inerte. No sólo compite con el benceno en la interacción con el donador de protones sino que además interactúa con el mismo benceno debilitando la capacidad del benceno como aceptor de protones.

Estas conclusiones validan las hipótesis planteadas.

## **VII.- Sugerencias para nuevos trabajos:**

1.- En realidad este trabajo es parte de un proyecto en el que se pretende medir algunos sistemas más del tipo amida-benceno en ciclohexano (que es el disolvente que probó comportarse como inerte). Las amidas que hasta el momento hemos considerado para que formen parte del proyecto además de las estudiadas en este trabajo son: ciclohexilformamida y terbutilformamida. Ambas amidas presentan la ventaja de haber sido estudiadas por Nikolic utilizando como técnica la espectroscopía. Resulta muy interesante poder comparar datos experimentales obtenidos con diferentes técnicas. Estos deben de coincidir al menos cualitativamente. Por otro lado existe la posibilidad de determinar una constante de equilibrio y una entalpía de formación general para cualquier interacción N-H- $\pi$ .

2.- Otro sistema que resulta interesante estudiar es benceno-tetracloruro de carbono-ciclohexano. Estudiando este sistema se podría estimar la magnitud entre el benceno y el tetracloruro de carbono. Los sistemas nma- $\text{CCl}_4$ - $\text{cC}_6$  y dmf- $\text{CCl}_4$ - $\text{cC}_6$  proporcionarían información acerca de la probable interacción entre el  $\text{CCl}_4$  y el donador de protones en cuestión. El estudio del sistema dimetilacetamida-benceno corroboraría que la variación de la capacidad calorífica aparente para los sistemas estudiados se debe a la presencia de un protón libre capaz de interactuar con el anillo electrónico del benceno.

3.- Caracterizar el comportamiento de los complejos seleccionados en este trabajo utilizando como técnica a la espectroscopía (infrarrojo).

4.- Un ejercicio que resultaría útil es realizar cálculos cuánticos acerca de las interacciones estudiadas. Esto permitiría comparar los resultados teóricos obtenidos de los cálculos cuánticos con los resultados experimentales ajustados a un modelo teórico con bases termodinámicas.

**Bibliografía:**

- 1.- Deahpande D., Patterson D. and Andreoli-Ball and Costas M., Trejo L. Heat capacities, self association and complex formation in alcohol-ester systems. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1133-1139.
- 2.- Vinogradov S., Linnel R. *Hydrogen Bonding*. Ed. Van Nostrand Reinhold Company., New York, 1971.
- 3.- Salcedo D. Autoasociación de 1,2 dioles en heptano y tetracloruro de carbono. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM 1994.
- 4.- Pérez S. Autoasociación de fenoles en disolventes inertes. Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM. 1989.
- 5.- Costas M., Yao Z., Patterson D. Complex formation and self-association in ternary mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1989, 85(8), 2211-2227.
- 6.- *Comprehensive Organic Chemistry*. Ed. J.F. Stoddart, University of Sheffield.
- 7.- Gardiner D., Alistair L., A study of intermolecular hydrogen bonding in formamide by vibrational spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 53, (1979) 15-24.
- 8.- Costas M., and Patterson D. Thermodynamics of cholesterol self-association and its interaction with tripalmitin and L- $\alpha$ -Lecithin. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1985, 8, 655-671.
- 9.- Nikolic A., Kobilarov N., Brzic A. N-H- $\pi$  Hydrogen Bonding: Infrared study of n-cyclohexylformamide-aromatic donor systems. *Journal of Molecular Structure* 99 (1983), 179-188.
- 10.- Venkatachalapathi, Balaram. Temperature dependence of peptide NH chemical shifts in benzene. Delineation of solvent shielded and exposed amide protons. *Biopolymers*, 20(3), 625-8 (Eng) 1981.

**Bibliografía:**

- 1.- Deshpande D., Patterson D. and Andreoli-Ball and Costas M., Trejo L. Heat capacities, self association and complex formation in alcohol-ester systems. *J. Chem Soc. Faraday Trans.* 1991, 87, 1133-1139.
- 2.- Vinogradov S., Linnel R. *Hydrogen Bonding*. Ed. Van Nostrand Reinhold Company., New York, 1971.
- 3.- Salcedo D. Autoasociación de 1,2 dioles en heptano y tetracloruro de carbono. Tesis de licenciatura. Facultad de Química, UNAM 1994.
- 4.- Pérez S. Autoasociación de fenoles en disolventes inertes. Tesis de maestría. Facultad de Química, UNAM. 1989.
- 5.- Costas M., Yao Z., Patterson D. Complex formation and self-association in ternary mixtures. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 1989, 85(8), 2211-2227.
- 6.- *Comprehensive Organic Chemistry*. Ed. J.F. Stoddart, University of Sheffield.
- 7.- Gardiner D., Alistair L., A study of intermolecular hydrogen bonding in formamide by vibrational spectroscopy. *Journal of Molecular Structure*, 53, (1979) 15-24.
- 8.- Costas M., and Patterson D. Thermodynamics of cholesterol self-association and its interaction with tripalmitin and L- $\alpha$ -Lecithin. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1985, 8, 655-671.
- 9.- Nikolic A., Kobilarov N., Brzic A. N-H- $\pi$  Hydrogen Bonding: Infrared study of n-cyclohexylformamide-aromatic donor systems. *Journal of Molecular Structure* 99 (1983), 179-188.
- 10.- Venkatachalapathi, Balaram. Temperature dependence of peptide NH chemical shifts in benzene. Delineation of solvent shielded and exposed amide protons. *Biopolymers*, 20(3), 625-8 (Eng) 1981.

- 11.- Kehiaian H., Treszczanowicz A.J. Sur la Thermodynamic des melanges associés. Bull, Acad, Chim. Fr. 5, 1969.
- 12.- Costas M., Patterson D. Order destruction and creation of binary mixtures of non-electrolytes. Thermochem. Acta, 120, 161 (1987).
- 13.- Pouchly J. Journal Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 1986.82, 1605.
- 14.- Patrick Picker. Consulta personal.
- 15.- Tekanaka M., Tanaka R. and Murakami. Determination of excess volumes of (cyclohexane+benzene) between 293.15 and 303.15 K by use of a vibrational densimeter. J. Chem. Thermodynamics 1980, 12, 849-855.
- 16.- Bottomley G. A., Scott R. L. A grease-free continuous dilution dilatometer; excess volumes for benzene+carbon tetrachloride. J. Chem. Thermodynamics 1974, 6, 973-981.
- 17.- Tanaka R. Determination of excess heat capacities of (benzene+tetrachloromethane and cyclohexane) between 293.15 and 303.15 K by use of a Picker flow calorimeter. J. Chem. Thermodynamics 1982, 14 259-268.
- 18.- Fortier J.L., Benson G. Excess heat capacities of binary mixtures of tetrachloromethane with some aromatic liquids at 298.15 K. J. Chem. Thermodynamics 1977, 9, 1181-1188.
- 19.- Cáceres-Alonso M. Costas M. and Andreoli-Ball L. and Patterson D. Steric effects on the self-association of branched and cyclic alcohols in inert solvents. Apparent heat capacities of secondary and tertiary alcohols in hydrocarbons. J. Chem. 66, 989 (1988).
- 20.- Rastogi, Nigam. Thermodynamic properties of binary mixtures of benzene, cyclohexane and carbon tetrachloride. Faraday Soc. Trans. 1959, 55, 2005.
- 21.- CDATA: database of thermodynamic and transport properties for chemistry and engineering, Department of Physical Chemistry, Prague Institute of Chemical Technology, 1991.

**Apéndice I.- Resultados experimentales para el sistema dmf-benceno-cC<sub>6</sub>.**

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00217	0.77910	1.43081	151.565
0.00423	0.77927	1.43162	155.996
0.00612	0.77941	1.4324	158.193
0.00808	0.77960	1.43328	159.655
0.01211	0.77992	1.43502	161.325
0.01544	0.78020	1.43668	163.419
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.07582	0.7789	1.43009
lim $\Phi_c$	151.97		
sd	1.26		
dmf-benc-	cC <sub>6</sub>		

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00216	0.78505	1.42861	164.444
0.00403	0.78518	1.42948	166.317
0.00604	0.78538	1.43037	164.487
0.00816	0.78557	1.43118	162.341
0.01214	0.78591	1.43284	161.724
0.01672	0.78629	1.43532	165.028
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.16014	0.78485	1.4276
lim $\Phi_c$	160.56		
sd	0.72		
dmf-benc-	cC <sub>6</sub>		

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00213	0.78825	1.42812	166.473
0.00412	0.78852	1.42941	170.261
0.00624	0.78869	1.4303	167.374
0.00835	0.78885	1.4311	164.997
0.01222	0.78922	1.43328	167.484
0.01638	0.7896	1.43526	166.839
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.20578	0.78805	1.42706
lim $\Phi_c$	166.58		
sd	1.09		
dmf-benc-	cC <sub>6</sub>		

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00207	0.79562	1.42764	171.484
0.00416	0.79581	1.42871	169.042
0.00612	0.796	1.42968	167.535
0.01004	0.79638	1.43154	165.395
0.01434	0.79679	1.43319	161.608
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.29723	0.79542	1.42648
lim $\Phi_c$	172.61		
sd	0.43		
dmf-benc-	cC <sub>6</sub>		

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.0041	0.80368	1.43102	171.106
0.00624	0.80389	1.4322	170.141
0.01021	0.80426	1.43438	169.656
0.01419	0.80464	1.43637	167.903
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.38973	0.80329	1.42868
lim $\Phi_c$	172.24		
sd	0.46		
dmf-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00215	0.81386	1.43676	175.017
0.00405	0.81403	1.43791	174.003
0.00626	0.81424	1.43908	170.924
0.00823	0.81443	1.43992	167.05
0.01213	0.81481	1.44209	166.979
0.01473	0.81507	1.4433	165.326
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.50033	0.81363	1.43537
lim $\Phi_c$	176.17		
sd	1.27		
dmf-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00424	0.82369	1.44173	172.337
0.00534	0.82379	1.44232	170.821
0.00682	0.82395	1.44331	171.593
0.01235	0.82483	1.44776	174.947
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.59552	0.82328	1.43908
lim $\Phi_c$	169.37		
sd	1.43		
dmf-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00208	0.82344	1.44036	169.775
0.0041	0.82365	1.44157	169.113
0.00614	0.82383	1.44278	169.636
0.00826	0.824	1.44372	166.43
0.01219	0.82439	1.45038	201.84
0.01602	0.82477	1.45307	196.439
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.59481	0.82324	1.43912
lim $\Phi_c$	171.13		
sd	1.44		
dmf-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00227	0.83458	1.4569	167.748
0.00419	0.83475	1.4581	169.714
0.00612	0.83492	1.45921	169.301
0.00813	0.83509	1.46027	167.729
0.01223	0.83547	1.46241	165.827
0.0164	0.83586	1.46471	165.492
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.69642	0.83441	1.45565
lim $\Phi_c$	169.84		
sd	0.9		
dmf-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>dmf</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00217	0.7791	1.43081	151.565
0.00423	0.77927	1.43162	155.996
0.00612	0.77941	1.4324	158.193
0.00808	0.7796	1.43328	159.655
0.01211	0.77992	1.43502	161.325
0.01544	0.7802	1.43668	163.419
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.8026	0.84703	1.47303
lim $\Phi_c$	165.62		
sd	1.14		
dmf-benc- cC <sub>6</sub>			

**Apéndice II.- Resultados experimentales para el sistema nma-benceno-cC<sub>6</sub>.**

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00048	0.78064	1.42939	187.451
0.00072	0.78065	1.42959	196.084
0.00102	0.78067	1.42991	208.119
0.00114	0.78067	1.43005	212.933
0.0015	0.78069	1.43056	227.636
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.10098	0.78062	1.42911
lim Φ <sub>c</sub>	170.45		
sd	1.21		
nma-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00036	0.7808	1.43993	193.521
0.00073	0.78083	1.44013	212.228
0.00099	0.78086	1.44041	230.287
0.00122	0.7809	1.44078	249.225
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.10313	0.78077	1.43978
lim Φ <sub>c</sub>	173.4		
sd	1.73		
nma-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00022	0.79548	1.42631	195.188
0.0003	0.79547	1.42636	198.057
0.00048	0.79547	1.42653	217.696
0.00087	0.79554	1.42701	230.904
0.00108	0.79555	1.42736	260.175
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.20585	0.78818	1.42643
lim Φ <sub>c</sub>	178		
sd			
nma-benc- cC <sub>6</sub>			

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv int</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00022	0.79547	1.42631	195.188
0.0003	0.79548	1.42636	198.057
0.00048	0.7955	1.42653	217.696
0.00087	0.79554	1.42701	230.904
0.00108	0.79556	1.42736	260.175
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.30016	0.79546	1.42614
lim Φ <sub>c</sub>	186.1		
sd	4.33		
nma-benc- cC <sub>6</sub>			

xnma	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$
0,00043	0,80802	1,4314	198,642
0,00089	0,80807	1,43188	207,233
0,00134	0,80811	1,43246	218,939
0,0019	0,80817	1,43337	234,665
0,00231	0,80822	1,43415	246,533
Binaria			
xbenc =	0,44081		
lim $\Phi_c$	190,4		
sd	1,63		
nma-benc-cC6			

xnma	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$
0,00041	0,81347	1,43604	203,173
0,00074	0,8135	1,43641	211,24
0,00098	0,81353	1,43674	219,504
0,00127	0,81358	1,43714	224,144
Binaria			
xbenc =	0,49769		
lim $\Phi_c$	190,2		
sd	6,5		
nma-benc-cC6			

xnma	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$
0,00099	0,82339	1,43989	210,668
0,00127	0,82342	1,44024	215,286
0,00149	0,82344	1,44057	222,289
Binaria			
xbenc =	0,59579		
lim $\Phi_c$	187,41		
sd	5,5		
nma-benc-cC6			

xnma	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$
0,00037	0,83508	1,45721	184,924
0,00051	0,83511	1,45746	206,21
0,00093	0,83514	1,45772	192,55
0,00123	0,83516	1,45796	191,627
0,00146	0,83519	1,45921	259,881
Binaria			
xbenc =	0,70217		
lim $\Phi_c$	182,5		
sd	3,89		
nma-benc-cC6			

x <sub>uma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00171	0.84701	1.47374	187.539
0.00183	0.84704	1.47394	191.227
0.00241	0.8471	1.47452	193.887
0.003	0.84717	1.47512	196.103
0.00358	0.84722	1.4787	275.938
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.80045	0.84684	1.47234
lim Φ <sub>c</sub>	179.21		
sd	3.62		
nma-benc- cC6			

**Apéndice III.- Resultados experimentales para el sistema dmf-benceno- $\text{CCl}_4$ .**

$x_{\text{nma}}$	$\rho$	$C_{\text{pv int}}$	$\Phi_{\text{c nma}}$
0.00057	1.55212	1.36477	213.065
0.00098	1.55193	1.36541	230.954
0.00134	1.55177	1.36608	244.981
0.00168	1.55161	1.36679	257.472
0.00238	1.55128	1.36854	283.064
0.00271	1.55113	1.36948	294.942
Binaria		$\rho$	$C_{\text{pv}}$
$x_{\text{benc}} =$	0.04834	1.55242	1.36415
lim $\Phi_{\text{c}}$	193.05		
sd	1.19		
nma-benc- $\text{CCl}_4$			

$x_{\text{nma}}$	$\rho$	$C_{\text{pv}}$	$\Phi_{\text{c nma}}$
0.00057	1.51656	1.37434	205.304
0.00111	1.51633	1.37493	208.645
0.00147	1.51616	1.37565	229.903
0.00198	1.51596	1.37671	247.941
0.00247	1.51575	1.37799	269.471
Binaria		$\rho$	$C_{\text{pv}}$
$x_{\text{benc}} =$	0.10192	1.51684	1.37376
lim $\Phi_{\text{c}}$	197.29		
sd	13.3		
nma-benc- $\text{CCl}_4$			

$x_{\text{nma}}$	$\rho$	$C_{\text{pv}}$	$\Phi_{\text{c nma}}$
0.00057	1.51656	1.37434	205.304
0.00111	1.51633	1.37493	208.645
0.00147	1.51616	1.37565	229.903
0.00198	1.51596	1.37671	247.941
0.00247	1.51575	1.37799	269.471
Binaria		$\rho$	$C_{\text{pv}}$
$x_{\text{benc}} =$	0.10192	1.51684	1.37376
lim $\Phi_{\text{c}}$	197.29		
sd	13.3		
nma-benc- $\text{CCl}_4$			

$x_{\text{nma}}$	$\rho$	$C_{\text{pv}}$	$\Phi_{\text{c nma}}$
0.00064	1.50687	1.37353	202.837
0.00112	1.50667	1.37413	211.382
0.00146	1.50655	1.37465	219.802
0.00198	1.50628	1.37566	240.6
0.00254	1.50606	1.37714	265.882
Binaria		$\rho$	$C_{\text{pv}}$
$x_{\text{benc}} =$	0.11616	1.50718	1.3729
lim $\Phi_{\text{c}}$	198.63		
sd	2.72		
nma-benc- $\text{CCl}_4$			

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.0004	1.49877	1.3797	203.336
0.00083	1.49859	1.38019	208.452
0.00126	1.49842	1.3806	219.274
0.00161	1.49827	1.38139	229.199
0.00208	1.49807	1.38229	242.931
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.12849	1.49898	1.37933
lim Φ <sub>c</sub>	198.47		
sd	2.45		
nma-benc- CCl <sub>4</sub>			

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00058	1.44782	1.39283	195.263
0.0011	1.44761	1.39333	195.94
0.00159	1.44746	1.39386	198.587
0.00205	1.44728	1.39474	218.723
0.00251	1.44708	1.39579	238.732
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.20401	1.44803	1.39227
lim Φ <sub>c</sub>	194.5		
sd			
nma-benc- CCl <sub>4</sub>			

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00108	1.41213	1.39997	213.352
0.00151	1.41199	1.40044	212.788
0.00206	1.41177	1.40115	217.642
0.00267	1.41152	1.4025	241.732
0.0285	1.41142	1.40309	249.021
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.25613	1.41249	1.39872
lim Φ <sub>c</sub>	200		
sd			
nma-benc- CCl <sub>4</sub>			

x <sub>nma</sub>	ρ	C <sub>pv</sub>	Φ <sub>c nma</sub>
0.00051	1.38477	1.40736	196.953
0.00098	1.3846	1.40785	202.734
0.00183	1.38429	1.40895	216.283
0.00237	1.38411	1.40986	227.485
Binaria		ρ	C <sub>pv</sub>
x <sub>benc</sub> =	0.29684	1.38499	1.40693
lim Φ <sub>c</sub>	192.45		
sd	0.35		
nma-benc- CCl <sub>4</sub>			

x <sub>nma</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ nma
0.00208	1.34774	1.4191	215.908
0.00252	1.34766	1.41974	218.964
0.00294	1.34749	1.42041	225.805
Binaria	$\rho$	C <sub>pv</sub>	
xbenc =	0.34946	1.3484	1.41673
lim $\Phi_c$	191.39		
sd	6.83		
nma-benc- CCl <sub>4</sub>			

x <sub>nma</sub>	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ nma
0.0015	1.31288	1.42823	207.231
0.00193	1.31273	1.42876	212.49
0.00243	1.31262	1.4295	218.056
Binaria	$\rho$	C <sub>pv</sub>	
xbenc =	0.40039	1.31332	1.42667
lim $\Phi_c$	189.88		
sd	0.63		
nma-benc- CCl <sub>4</sub>			

**Apéndice IV.- Resultados experimentales para el sistema nms-benceno-CCl<sub>4</sub>.**

x dmf	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$ dmf
0.00197	1.51831	1.37455	177.754
0.00383	1.51748	1.37588	175.697
0.00595	1.51657	1.37743	174.921
0.0099	1.51483	1.38044	175.728
0.01431	1.5129	1.38366	174.793
Binaria		$\rho$	Cpv
xbenc =	0.09881	1.51918	1.37305
lim $\Phi_c$	176.96		
sd			
dmf-benc- CCl <sub>4</sub>			

x dmf	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$ dmf
0.0021	1.45001	1.39318	177.944
0.0041	1.44923	1.39466	180.312
0.00605	1.4485	1.39597	176.005
0.00973	1.44702	1.39892	177.5
0.01398	1.44545	1.40127	175.023
0.01844	1.4437	1.4049	176.248
Binaria		$\rho$	Cpv
xbenc =	0.20077	1.45082	1.39161
lim $\Phi_c$	178.87		
sd	1.25		
dmf-benc- CCl <sub>4</sub>			

x dmf	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$ dmf
0.00228	1.38259	1.41035	176.365
0.00383	1.38206	1.41149	176.72
0.00635	1.38123	1.4133	175.598
0.00986	1.38002	1.41594	176.638
0.02367	1.37539	1.42646	177.725
0.02754	1.37409	1.42916	176.952
Binaria		$\rho$	Cpv
xbenc =	0.29826	1.38334	1.40865
lim $\Phi_c$	176.125		
sd	0.36		
dmf-benc- CCl <sub>4</sub>			

x dmf	$\rho$	Cpv	$\Phi_c$ dmf
0.0021	1.31537	1.42755	174.119
0.00407	1.31479	1.42885	172.406
0.00632	1.31414	1.43043	173.278
0.01009	1.31308	1.43294	172.082
0.0151	1.31166	1.43615	170.701
0.01953	1.31042	1.43899	169.989
0.02427	1.30907	1.44205	169.663
0.02782	1.30807	1.44433	169.331
Binaria		$\rho$	Cpv
xbenc =	0.39638	1.31594	1.42605
lim $\Phi_c$	173.82		
sd	2.72		
dmf-benc- CCl <sub>4</sub>			

**Apéndice V.- Resultados experimentales para los sistemas dmf-CCl<sub>4</sub> y dmf-cC<sub>6</sub>.**

$x_{dmf}$	$\rho$	$C_{pv}$	$\Phi_c$ dmf
0.001988	1.5833	1.357458	176.0194
0.005106	1.581782	1.359851	176.8414
0.007742	1.580502	1.361806	176.0773
0.010211	1.579443	1.363827	176.3578
0.015656	1.57666	1.368118	177.9299
0.024618	1.573007	1.370234	156.3162
lim $\Phi_c$	176.57		
sd	0.36		
dmf-CCl <sub>4</sub>			

$x_{dmf}$	$\rho$	$C_{pv}$	$\Phi_c$ dmf
0.001296	0.773939	1.434573	139.9473
0.002421	0.774047	1.434827	141.6213
0.007608	0.774474	1.436266	146.1046
0.010538	0.774729	1.437321	149.1218
0.013036	0.774948	1.438383	151.9804
0.015886	0.775173	1.439556	153.9681
0.018191	0.775362	1.440634	156.0472
0.020212	0.775564	1.441774	158.0538
lim $\Phi_c$	139.08		
sd	0.23		
dmf-CCl <sub>4</sub>			

**Glosario:**

A continuación se explicará el significado de las abreviaturas de las tablas reportadas en los apéndices. Para sistemas ternarios:

$x_{dmf}$	$\rho$	C <sub>pv</sub>	$\Phi_c$ dmf
0.00217	0.77910	1.43081	151.565
0.00423	0.77927	1.43162	155.996
0.00612	0.77941	1.4324	158.193
0.00808	0.77960	1.43328	159.655
0.01211	0.77992	1.43502	161.325
0.01544	0.78020	1.43668	163.419
Binaria		$\rho$	C <sub>pv</sub>
$x_{benc} =$	0.07582	0.7789	1.43009
lim $\Phi_c$	151.97		
sd	1.26		
dmf-benc-	$cC_6$		

En el encabezado de la tabla:

$x_{dmf}$ : Fracción molar del donador de protones en la solución ternaria.

$\rho$ : Densidad de las soluciones ternarias.

C<sub>pv</sub>: Capacidad calorífica volumétrica de las soluciones ternarias.

$\Phi_c$ : Capacidad calorífica molar aparente de las soluciones ternarias.

En el pie de la tabla:

Binaria: Mezcla aceptor de protones-disolvente inerte.

$x_{benc}$ : Fracción molar del aceptor de protones en la mezcla binaria.

$\rho$ : Densidad de la mezcla binaria.

C<sub>pv</sub>: Capacidad calorífica volumétrica de la mezcla binaria.

lim  $\Phi_c$ : Extrapolación a concentraciones muy bajas de la capacidad calorífica molar aparente del experimento en cuestión.

**sd:** Desviación estándar del  $\lim \Phi_c$ .

**dmf-benceno-cC<sub>6</sub>:** Sistema para el cual se reportan los datos.

Para sistemas binarios (apéndice V):

<b>x<sub>dmf</sub></b>	<b><math>\rho</math></b>	<b>C<sub>pv</sub></b>	<b><math>\Phi_c</math> dmf</b>
0.001296	0.773939	1.434573	139.9473
0.002421	0.774047	1.434827	141.6215
0.007608	0.774474	1.436266	146.1046
0.010538	0.774729	1.437321	149.1218
0.013036	0.774948	1.438383	151.9804
0.015886	0.775173	1.439556	153.9681
0.018191	0.775362	1.440634	156.0472
0.020212	0.775564	1.441774	158.0538
<b>lim <math>\Phi_c</math></b>	139.08		
<b>sd</b>	0.23		
<b>dmf-cC<sub>6</sub></b>			

En el encabezado de la tabla:

**x<sub>dmf</sub>:** Fracción molar del donador de protones en la solución binaria donador de protones disolvente inerte.

**$\rho$ :** Densidad de las solución binaria.

**C<sub>pv</sub>:** Capacidad calorífica volumétrica de las solución binaria.

**$\Phi_c$ :** Capacidad calorífica molar aparente de las solución binaria.

En el pie de la tabla:

**lim  $\Phi_c$ :** Extrapolación a concentraciones muy bajas de la capacidad calorífica molar aparente del experimento en cuestión.

**sd:** Desviación estándar del  $\lim \Phi_c$ .

**dmf-cC<sub>6</sub>:** Sistema para el cual se reportan los datos.