



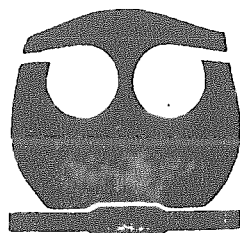
**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA

**AUTOASOCIACION DE I-ALCOHOLES EN
HIDROCARBUROS INSATURADOS**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:
**MAESTRA EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)**
P R E S E N T A :
SUSANA FIGUEROA GERSTENMAIER



MEXICO, D. F.

1997



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:

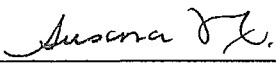
Presidente:	Dr. Raúl Cetina Rosado
Primer vocal:	Dr. Mauricio Castro Acuña
Secretaria:	Dra. Silvia Pérez Casas
Primer suplente:	Dr. Rolando Castillo Caballero
Segundo suplente:	Dr. Raúl Enríquez Habib

Lugar en donde se desarrolló el trabajo:

Laboratorio de Termofísica del Departamento de Física y Química Teórica de la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México.


Sustentante:

I.Q. Susana Figueroa Gerstenmaier



Asesor:

Dr. Miguel Costas Basín



Para Oleguer,

por todo lo que hemos vivido
juntos durante estos cuatro años

AGRADECIMIENTOS:

No estoy muy inspirada en estos momentos y además tengo muchísima prisa para llevar la tesis a la imprenta. Así que mil perdones si me olvido de alguien.

Primero que nada, mil gracias a Miguel por todo el apoyo que me ha dado a través de estos tres años. Y muy especialmente a Carlos, Silvia y Maru, que además de ayudarme muchísimo, son unos compañeros de laboratorio estupendos. Y por supuesto, a Alber, que tuvo mucho que ver en todo este trabajo. Y a mis otros compañeros de laboratorio, por hacer más agradable mi estancia por aquí, Augusto, Vladimir, Ernesto, Gonzalo y Bernardo.

Muy especialmente a mis compañeros, Francisco y Yuri, que no sé qué habría hecho sin ellos, y por supuesto que no me olvido de Juan Carlos, Enrique y el club de Toby. A Mayu, por todo el apoyo recibido durante toda la maestría, a Vicente, porque aunque no ha estado mucho por aquí, siempre ha sido una presencia muy importante en mi vida, a Gustavo por todas las asesorías técnicas y porque me cae muy bien, a Chuy y Carlos Amador, muchas gracias por todo. A mis amigas de la Universidad (o compañeras de lucha?), Estrella, Vanesaa, Kira, y aquí entran otra vez Maru, Silvia y Yuri, a las cuales quiero mucho, y les deseo lo mejor.

A los miembros del jurado por el tiempo que me han dedicado. A todos mis maestros de la maestría, cuya presencia ha sido muy importante, como José Antonio Chamizo y Germund.

A Adela, que me ha ayudado tanto en toda mi vida universitaria. A Oleguer por ayudarme en la edición de mi tesis, y por todo el apoyo que me ha dado en estos días difíciles. A mi madre, que ya sabe cuán importante es en mi vida, y por supuesto, todos mis recuerdos a mi padre. Tampoco me olvido del resto de mi familia, Oma, mis hermanos,

los peques, y de mis otros amigos, los de Barça, Alicia, Albert, Roberto, los de la carrera, Pilar, Cuquie, Vero, James, el club de PMI, muy especialmente, Sergio, Raúl y Rosy. Y de mis amigos que están lejos, Laura...

RESUMEN

Las propiedades de las disoluciones de alcoholes lineales con hidrocarburos son interesantes, ya que presentan un comportamiento altamente no ideal. El estudio de la autoasociación de las moléculas de alcohol por puentes de hidrógeno, y de la formación de complejos cruzados con el disolvente no inerte (hidrocarburo insaturado) en mezclas binarias nos puede ayudar a entender mejor las interacciones intermoleculares. Los sistemas experimentales que se midieron fueron mezclas de alcoholes lineales con alcanos, alquenos y alquinos, con el fin de estudiar el efecto de la presencia de la doble y triple ligadura en las propiedades del sistema; más específicamente, sobre el comportamiento de la capacidad calorífica de las mezclas. Se midieron y analizaron, tanto capacidades caloríficas molares aparentes a bajas concentraciones, como capacidades caloríficas de exceso en todo el intervalo de composición. Simultáneamente se obtuvieron datos experimentales de las densidades. Todas las propiedades se midieron a 25 °C y a presión atmosférica. Los sistemas que se estudiaron fueron: los alcoholes Metanol, Etanol, Propanol, Hexanol y Decanol en Octano, 1-Octeno y 1-Octino, las mezclas binarias de Hexanol en 4-Octino, Ciclohexano, Ciclohexeno y Benceno, Hexanol en 1-Hexeno y 1-Deceno, así como también los sistemas ternarios de Hexanol en una disolución equimolar de Octano y 1-Octeno, y Octano y 1-Octino. Se ajustaron los datos experimentales con dos modelos: TK y ERAS, obteniendo buenos resultados sólo en el caso del TK. Encontramos que el ERAS no da una buena secuencia en la reproducción de los datos de capacidades caloríficas de exceso. Se comprobó la existencia de la interacción cruzada entre la densidad electrónica del doble o triple enlace, y el hidrógeno ácido del alcohol, además de persistir la autoasociación entre las moléculas del alcohol. Se encontró un comportamiento de estados correspondientes para los diferentes alcoholes en un mismo solvente, así como también para la constante de equilibrio ajustada con el modelo TK.

INDICE

1.- INTRODUCCION.....	1
2.- MEZCLAS ASOCIADAS Y MODELOS.....	4
2.1 Capacidades caloríficas y volúmenes de exceso.....	4
2.1.1 Capacidades caloríficas molares aparentes y capacidades caloríficas molares de exceso.....	4
2.1.2 Volúmenes molares aparentes y volúmenes molares de exceso.....	6
2.2 Modelo TK.....	9
2.2.1 Modelo TK General.....	9
2.2.2 Modelo TK para autoasociación de un alcohol en un solvente inerte...15	
2.2.3 Modelo TK para autoasociación de un alcohol en un solvente no inerte.....	30
2.3 Modelo ERAS.....	40
3.- METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....	48
4.- RESULTADOS Y DISCUSION.....	55
4.1 Capacidades caloríficas.....	55
4.1.1 Capacidades caloríficas molares aparentes.....	55
4.1.1.1 Discusión cualitativa.....	55
4.1.1.2 Estados correspondientes.....	63
4.1.1.3 Aplicación del modelo TK.....	66
4.1.2 Capacidades caloríficas de exceso.....	74
4.1.2.1 Discusión cualitativa.....	74
4.1.2.2 Discusión cuantitativa con el modelo TK.....	82

4.1.2.3 Aplicación del modelo ERAS.....	91
4.2 Volúmenes molares.....	94
4.2.1 Volúmenes molares aparentes.....	94
4.2.2 Volúmenes de exceso.....	95
5.-CONCLUSIONES.....	102
6.-RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO.....	103
BIBLIOGRAFIA.....	104
APENDICE A: Descripción de equipos y técnicas experimentales.....	108
APENDICE B: Tablas de resultados experimentales.....	112
APENDICE C: Programas.....	120

1. INTRODUCCION

El comportamiento termodinámico de las soluciones siempre ha formado parte del interés de los científicos, ya sea por su importancia en el entendimiento de los procesos microscópicos que en ellas ocurren, como por su aplicación práctica. Cuando los componentes de una mezcla tienen la capacidad de asociación entre las moléculas que los constituyen, presentan características, muy distintas a las exhibidas en sistemas sin asociación.

Las propiedades de las soluciones de alcohol en disolventes no polares han sido extensamente estudiadas tanto experimental, como teóricamente, en términos de la formación de puentes de hidrógeno de autoasociación, o incluyendo también la formación de complejos entre el alcohol y las moléculas de un disolvente no inerte. Desde el punto de vista experimental se han utilizado una amplia variedad de técnicas y propiedades, tales como: absorción por especies enlazadas por puentes de hidrógeno¹, n.m.r.², momentos dipolares³; ahora, dentro de los estudios termodinámicos se han determinado: presiones de vapor⁴, entalpías y volúmenes de mezclado o de dilución⁵, capacidades caloríficas molares aparentes y de exceso, coeficientes de actividad y coeficientes osmóticos⁶, compresibilidades isentrópicas⁷ y coeficientes de Joule-Thompson en la fase gaseosa⁸, entre otros.

El comportamiento termodinámico de los alcoholes en disolventes no polares muestra desviaciones pronunciadas de la idealidad, debido a la formación de puentes de hidrógeno. La existencia de estos enlaces implica que tanto en el alcohol puro como en las disoluciones de éste, existe un cierto grado de organización molecular, que aleja a la solución de la situación donde ésta puede considerarse como una mezcla enteramente aleatoria. En este sentido, Costas y Patterson estudiaron la autoasociación de alcoholes en disolventes inertes y su variación con la temperatura⁹. Posteriormente, se estudió la influencia del tamaño de la cadena, tanto del alcohol como del disolvente sobre las propiedades del sistema, logrando unificar su comportamiento con una teoría de estados correspondientes¹⁰; después, se investigaron los efectos en la autoasociación al utilizar alcoholes ramificados y cíclicos¹¹, fenoles¹², ciclohexanoles¹³ y dioles¹⁴.

La autoasociación en alcoholes se ve altamente amortiguada por la formación de complejos entre el alcohol y un componente no inerte, como es el caso, por ejemplo, de la asociación del colesterol con tripalmitina y L- α -lecitina¹⁵; ó del 1-hexanol y el 2-metil-ciclohexanol con acetato de metilo¹⁶. A este respecto también se han hecho estudios de sistemas del tipo alcohol-éster¹⁷ y de las interacciones entre alcoholes lineales o ramificados y bis(2-etilhexil)sulfosuccinato de sodio (AOT), que forma micelas invertidas en n-decano¹⁸. Todos estos trabajos pertenecen a una misma línea de investigación, dentro de la cual podemos inscribir el presente estudio. Todos los trabajos citados en este párrafo y el

precedente tienen en común el marco teórico elegido para la interpretación de los resultados, el modelo "Treszczanowicz-Kehiaian" (TK)²⁷; que ha demostrado ser muy exitoso. Este modelo pertenece a un grupo de modelos de asociación química, entre los que se encuentran los propuestos por Redlich y Kister¹⁹, Kretschmer y Wiebe²⁰ y Renon y Prausnitz²¹.

Dentro del grupo de mezclas donde la autoasociación se ve modificada por la presencia de un disolvente no inerte, Tanaka y Toyama, estudiaron la formación de complejos en las mezclas binarias de etanol en benceno, tolueno, *o*-xileno y clorobenceno, midiendo volúmenes molares de exceso V^E y capacidades caloríficas molares de exceso C_p^E , e interpretando los resultados en términos de puentes de hidrógeno formados entre el etanol y el compuesto aromático²². Y finalmente, acercándonos más al tipo de sistemas estudiados aquí, Letcher y colaboradores aplicaron una versión ampliada del modelo "Extended Real Associated Solution" (ERAS)²³ para describir las mediciones experimentales de entalpías molares de exceso H^E y V^E para sistemas alcohol en alqueno y alcohol en alquino²⁴.

Uno de los indicadores más sensibles al cambio de organización o estructura en los líquidos, es la capacidad calorífica a presión constante, C_p . El cambio de C_p al mezclar un alcohol con un disolvente inerte produce una capacidad calorífica de exceso, de magnitud bastante considerable, positiva en casi todo el intervalo de concentraciones. Así mismo, el máximo en la capacidad calorífica molar aparente ϕ_c , el cual ocurre a muy bajas concentraciones de alcohol es mucho más grande que la capacidad calorífica del alcohol puro C_{p1}^0 . Estos dos hechos pueden ser interpretados como consecuencia de un aumento en estructura al pasar de la sustancia pura a la solución. Este incremento en la organización decrece el valor de la entropía, pero cuando esta organización se rompe al aumentar la temperatura, participa con una contribución positiva a dS/dT y por lo tanto al C_p ; es decir, a mayor estructura en solución, mayor incremento en entropía cuando esta se destruye y por lo tanto, mayor capacidad calorífica.

Un rasgo característico de la termodinámica de soluciones en las que participan los alcoholes, es la marcada asimetría de las funciones de exceso graficadas contra la fracción molar. Y otro hecho notable es ver como este comportamiento es fuertemente alterado cuando el disolvente puede competir contra la autoasociación del alcohol, mediante la formación de complejos. Por todo esto, resulta muy interesante estudiar las mezclas binarias de estos alcoholes con hidrocarburos insaturados.

En este contexto, nuestro trabajo pretende como objetivo fundamental, describir las mezclas de alcoholes lineales con hidrocarburos insaturados, postulando para ello la formación de un complejo cruzado entre estos dos componentes como hipótesis principal. Como se verá más adelante, el mecanismo mediante el cual se puede establecer esta asociación cruzada es el siguiente: entre la nube electrónica del doble o triple enlace y el

hidrógeno ácido del alcohol, mediante un puente de hidrógeno. Esto contrasta con la especulación, establecida en el trabajo de Letcher y colaboradores²⁴, de que el complejo alcohol-hidrocarburo insaturado se forma entre el oxígeno del alcohol, y uno de los hidrógenos ácidos de los carbonos participantes en el triple enlace (para el caso de los alquenos, Letcher et al no encuentran la formación de complejos). En este trabajo se encontró evidencia experimental de que la formación del complejo alcohol-hidrocarburo insaturado no ocurre como la describen Letcher et al.

Para realizar este estudio se midieron Cp volumétricos y densidades de sistemas del tipo alcoholes lineales en alcano, en alqueno y en alquino, además de algunos otros. Se realizaron dos tipos de experimentos, unos a concentraciones muy diluídas y otros a través de todo el intervalo de concentración. La interpretación de los datos experimentales se realizó con la ayuda de dos modelos de tipo termodinámico, obteniéndose parámetros de asociación. Los modelos son el TK y el ERAS. La razón principal para utilizar el primero, es la amplia experiencia que se tiene en este laboratorio en su manejo, además de los resultados bastante satisfactorios que ya se han mencionado. La motivación para usar el ERAS es tener una comparación directa con el trabajo de Letcher y colaboradores. En este sentido, como objetivo secundario hacemos una comparación entre las ventajas y limitaciones de ambos modelos.

Este trabajo está organizado en cinco capítulos, empezando con esta introducción. El segundo capítulo está dividido a su vez en tres partes. La primera define las propiedades termodinámicas que estamos interesados en estudiar. La segunda está centrada en las distintas versiones del modelo TK, en su planteamiento y en las expresiones finales para la capacidad calorífica, con una pequeña discusión de las propiedades que es capaz de modelar. La última parte de esta sección hace otro tanto para el segundo modelo utilizado en este trabajo, el ERAS, aunque no tan extensa y detallada.

En el capítulo tres damos los detalles de la técnica experimental utilizada y de los sistemas medidos. En el capítulo cuatro presentamos los resultados, experimentales y de la aplicación de los modelos, de manera simultánea. Para una mayor claridad en el análisis, se dividió este capítulo en dos secciones principales, una dedicada al estudio de las capacidades caloríficas y la segunda a los volúmenes molares.

Por último se presentan las conclusiones y recomendaciones para trabajo futuro y tres apéndices. El primero dedicado a la descripción de los equipos y la metodología experimental. En el segundo se enlistan todos los datos experimentales. Y finalmente, el último apéndice contiene los listados de los programas utilizados para la obtención de los parámetros de los modelos.

2. MEZCLAS ASOCIADAS Y MODELOS

La interpretación de las propiedades termodinámicas de las mezclas asociadas por medio de interacciones específicas presenta un doble interés, desde el punto de vista teórico, relacionado con la contribución de ciertos grupos activos al total de las fuerzas intermoleculares, y desde el punto de vista práctico, referente a la correlación y predicción de las propiedades termodinámicas de mezclas. Existe mucho trabajo al respecto, pero dentro de todos los modelos de asociación que se han propuesto destaca el Treszczanowicz-Kehiaian, por su sencillez y el éxito que ha tenido al explicar anteriormente capacidades caloríficas molares aparentes, al ser aplicado a diversos tipos de sistemas. Por otro lado, el modelo ERAS (Extended Real Associated Solution), es importante por varios hechos: a diferencia del TK no considera como cero los volúmenes de exceso; calcula tanto la parte correspondiente a interacciones de tipo “químicas” como también las “físicas”, y además la parte “química” se calcula también con parámetros que tradicionalmente se habían considerado “físicos”, y viceversa.

Antes de proceder al planteamiento de los modelos, veamos rápidamente las relaciones y significados de las propiedades termodinámicas que estudiaremos en este trabajo.

2.1 CAPACIDADES CALORÍFICAS Y VOLUMENES DE EXCESO

2.1.1 Capacidades caloríficas molares aparentes y capacidades caloríficas molares de exceso

Las propiedades de interés para nuestro análisis de las soluciones asociadas de alcoholes en hidrocarburos insaturados son esencialmente dos; para los experimentos realizados en la región diluída de alcohol (componente 1) utilizaremos la capacidad calorífica molar aparente ϕ_{c1} , y para los hechos a través de todo el intervalo de composición, la capacidad calorífica molar de exceso Cp^E .

La ϕ_{c1} se define como:

$$\phi_{c_1} = \frac{Cp_{(sol)} - x_2 Cp_2^{\circ}}{x_1} \quad (1)$$

en donde $Cp_{(sol)}$ y Cp_2° son las capacidades caloríficas de la solución y del componente 2 puro, que es el hidrocarburo que actúa como disolvente; x_1 y x_2 son las fracciones mol correspondientes. ϕ_{c1} representa la contribución del componente 1 a la capacidad calorífica de la solución en el supuesto de que las propiedades del componente 2 en solución son las mismas que éste presenta cuando está en el estado puro.

El Cp^E se expresa de la manera usual:

$$Cp^E = Cp_{(sol)} - x_1 Cp_1^o - x_2 Cp_2^o \quad (2)$$

Relacionando ambas ecuaciones (1) y (2) obtenemos:

$$Cp^E = x_1(\phi_{c_1} - Cp_1^o) \quad (3)$$

Dada la naturaleza del modelo TK es más útil emplear la capacidad calorífica molar aparente de asociación, definida por la siguiente ecuación:

$$\phi_{c(asoc)} = \phi_{c_1} - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_{c_1} \quad (4)$$

y de manera análoga, la capacidad calorífica de asociación del componente puro es:

$$Cp_{1(asoc)}^o = Cp_1^o - \lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_{c_1} \quad (5)$$

En la ecuación (4) $\phi_{c1(asoc)}$ es la contribución a la capacidad calorífica, debida a la autoasociación, que a veces se suele llamar también contribución química. El límite a dilución infinita $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_{c_1}$, representa la situación en la que tenemos una molécula de alcohol únicamente rodeada de moléculas de disolvente. Si éste es inerte, el $\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_{c_1}$ se toma como la contribución física, ya que en este límite tenemos ausencia de cualquier tipo de asociación. Se hace una consideración adicional; para datos en las regiones diluidas esta contribución física no dependerá de la concentración. Ahora, si el disolvente no es inerte, como es el caso cuando usemos hidrocarburos insaturados, en el límite tendremos la situación de una molécula de alcohol rodeada únicamente de moléculas de alqueno o alquino, con lo cual, además de las interacciones físicas, tendremos la contribución debida a la asociación cruzada alcohol-hidrocarburo insaturado.

Es importante observar que substituyendo las ecuaciones (4) y (5) en (3), se obtiene que:

$$Cp^E = x_1(\phi_{c_1(asoc)} - Cp_{1(asoc)}^o) \quad (6)$$

Las características de la capacidad calorífica de los sistemas de interés, no se presentan en esta sección, aunque la mayor parte de este trabajo está enfocado en esta propiedad, ya que se hará una explicación muy detallada en la secciones (2.2) y (2.3) cuando se presentan los modelos.

2.1.2 Volúmenes molares aparentes y volúmenes molares de exceso

Estas propiedades se definen al igual que sus análogos de la sección (2.1.1); es decir

$$V^E = V_{(sol)} - x_1 V_1^o - x_2 V_2^o \quad (7)$$

y

$$\phi_{v_1} = \frac{V_{(sol)} - x_2 V_2^o}{x_1} \quad (8)$$

En general, es difícil interpretar el volumen de exceso, ya que a diferencia del C_p^E , las contribuciones físicas son de la misma magnitud que las "químicas" y, además, ambas varían con la concentración. Pero podemos decir de manera simplista, que un V^E positivo significa una expansión del volumen debida a interacciones desfavorables o repulsivas, y un V^E negativo una contracción debida a una interacción atractiva, ya sea porque se formen puentes de hidrógeno o un complejo cruzado.

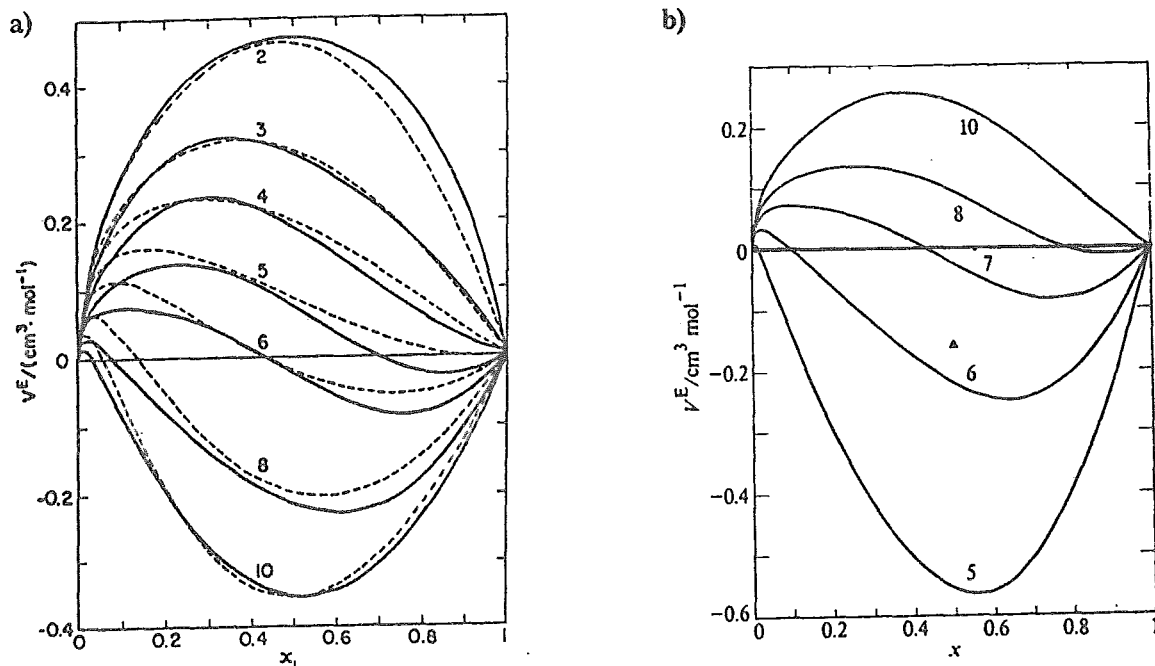


Figura 1. Volumen de exceso vs fracción mol de alcohol a 298.15°K, para (a)²⁵ 1-alcoholes en n-heptano y para (b)²⁶ 1-hexanol en n-alcenos, en donde los números indican el tamaño de la cadena hidrocarbonada, ya sea en el alcohol o en el alceno.

Como podemos ver en la figura (1a), para 1-alcóholes pequeños V^E es positivo en todo el intervalo de composición y disminuye de magnitud al aumentar el tamaño del alcohol. Al aumentar más el tamaño del alcohol se obtienen gráficas en forma de S, en donde V^E empieza positivo, siendo después, al aumentar la concentración de alcohol, negativo. En la figura (1b) está representada la situación inversa: un mismo alcohol en diferentes n-alcóhanos, en donde vemos que para alcanos largos el V^E es positivo, tras adoptar la forma S, se torna negativo para alcanos cortos.

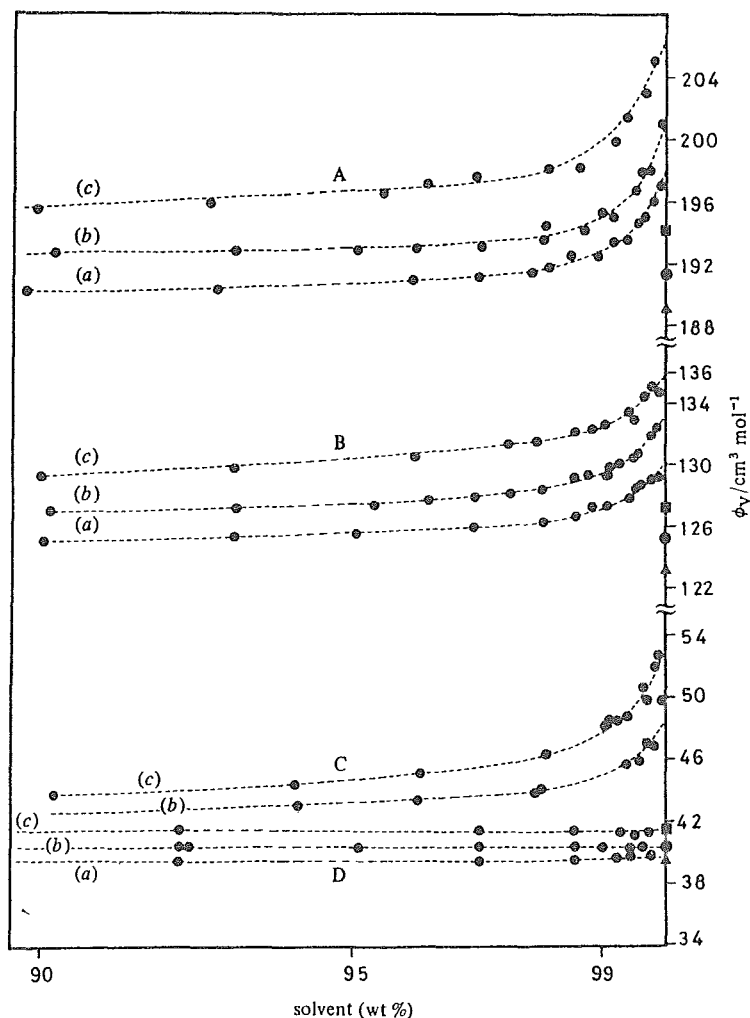


Figura 2.9 Volúmenes molares aparentes para diferentes sistemas binarios como función del porcentaje en peso del disolvente. También se indican en el lado derecho del eje de las abscisas los volúmenes molares para los alcoholes puros: (▲), 10; (●), 25 y (■), 40°C. (A) 1-decanol en n-decano, (B) 1-hexanol en n-dodecano, (C) metanol en n-hexano y (D) metanol en acetato de metilo; (a) 10, (b) 25 y (c) 40°C.

En cuanto al volumen molar aparente, en la figura (2) podemos ver varios sistemas representados. Los volúmenes de exceso son positivos y aumentan con la temperatura. La característica más notable de los resultados son los valores grandes para ϕ_v del alcohol a dilución infinita, que están de 7 a 9 cm³/mol arriba de los valores de los volúmenes molares de los alcoholes puros. Cuando se incrementa la concentración de alcohol, ϕ_v cae rápidamente, de acuerdo con la autoasociación del alcohol y el incremento de la cohesión molecular. La figura (2) muestra también los datos de ϕ_v para el metanol en acetato de metilo. El uso de un disolvente que es un aceptor de protones, es decir, un disolvente no inerte, tiene un efecto importante en esta propiedad, la cual es para esta mezcla, prácticamente independiente de la concentración. Este efecto se origina en el hecho de que la formación de un complejo cruzado alcohol-acetato de metilo compite contra la autoasociación del alcohol. El efecto neto es que aún a concentraciones muy bajas de alcohol, prácticamente no existen monómeros, ya que las moléculas de alcohol se encuentran enlazadas vía puentes de hidrógeno, con la moléculas de acetato de metilo que las rodean. En esta región extremadamente diluída las especies predominantes son los dímeros de fórmula AB, donde A es el alcohol y B representa al acetato de metilo.⁹

2.2 MODELO TK

A continuación, describiremos brevemente este modelo en su versión general, y después las modificaciones hechas hasta llegar al caso específico utilizado en este trabajo. Discutiremos además, las conclusiones más importantes de los trabajos en los que se han aplicado.

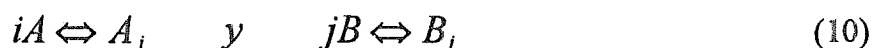
2.2.1 Modelo TK General²⁷

Este modelo fue originalmente planteado por A. Treszczanowicz y H. Kehiaian en 1969. Para ello, en primer lugar, se hace una distinción entre dos clases de componentes; una mezcla binaria que está constituida de dos componentes, a los que se llama "nominales": 1 y 2, y a su vez, cada uno de éstos puede estar formado por monómeros (componentes no asociados), y por polímeros (componentes asociados), a los que se llama componentes "reales", es decir, representan las especies que realmente tenemos en solución. A los monómeros de 1 y 2 se les designa por A y B, respectivamente, mientras que a las otras especies moleculares o complejos formados por dos o más monómeros se les denotará con la fórmula general $A_i B_j$, en donde $i, j = 0, 1, 2, \dots$ y $j + i \geq 2$. A los componentes nominales se les asignan masas molares iguales a las masas molares de las entidades monoméricas respectivas.

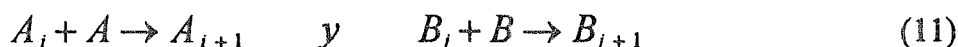
Se puede representar por medio de un conjunto de reacciones de tipo químico, caracterizadas, cada una, por medio de una constante de equilibrio fenomenológica, a todos los procesos de asociación que se lleven a cabo en solución:



De todas estas reacciones posibles, se distingue entre dos tipos: las reacciones fundamentales de autoasociación:



y las reacciones consecutivas de autoasociación:



Se elige trabajar en la representación termodinámica de la energía libre de Gibbs G , ya que generalmente, todos estos procesos se estudian a temperatura T y presión P constantes. El sistema queda caracterizado por medio de la siguiente ecuación fundamental:

$$G = G(P, T, n_A, n_B, \bar{n}_{A,B_j}) \quad (12)$$

donde n_A y n_B representan los número de moles de las especies monoméricas y \bar{n}_{A,B_j} a los números de moles de todas los complejos presentes en la mezcla.

Los potenciales químicos μ_A , μ_B , $\mu_{A_iB_j}$ y los coeficientes de actividad γ_A , γ_B , $\gamma_{A_iB_j}$ de los componentes reales están definidos de la manera usual:

$$\begin{aligned} \mu_A &= \mu_A^\circ + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \\ \mu_B &= \mu_B^\circ + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B \\ \mu_{A_iB_j} &= \mu_{A_iB_j}^\circ + RT \ln x_{A_iB_j} + RT \ln \gamma_{A_iB_j} \end{aligned} \quad (13)$$

donde las x_A , x_B , $x_{A_iB_j}$ son las fracciones molares y los μ_A° , μ_B° , $\mu_{A_iB_j}^\circ$, los potenciales químicos de los componentes reales puros.

La energía libre de exceso de Gibbs de la mezcla está dada por:

$$\frac{G^E}{RT} = x_A \ln \gamma_A + x_B \ln \gamma_B + \sum_{ij} x_{A_iB_j} \ln \gamma_{A_iB_j} \quad (14)$$

en donde la suma \sum_{ij} está hecha sobre todos los pares (ij), es decir, sobre todos los complejos efectivamente presentes en la mezcla.

Las energías libres estándares de Gibbs, de asociación ΔG_{ij}° (P,T) están dadas por:

$$\Delta G_{ij}^\circ = \mu_{A_iB_j}^\circ - i\mu_A^\circ - j\mu_B^\circ \quad (15)$$

Los balances de masa del sistema están descritos por las siguientes ecuaciones:

$$n_1 = n_A + \sum_{ij} i n_{A_iB_j} \quad (16)$$

$$n_2 = n_B + \sum_{ij} j n_{A_iB_j}$$

$$n_{A_iB_j} = \xi_{ij} \quad (17)$$

donde ξ_{ij} es la coordenada de reacción.

A partir de las ecuaciones (16) y (17), se puede establecer un cambio de variables para la ecuación fundamental (12), en donde se substituyen n_A , n_B y las $n_{A_iB_j}$, por n_1 , n_2 y ξ_{ij} :

$$G = G(p, T, n_1, n_2, \bar{\xi}_{ij}) \quad (18)$$

Las derivadas parciales de G , ecuación (18), con respecto a ξ_{ij} son las afinidades A_{ij} , de signo contrario a las reacciones respectivas de asociación. Las funciones A_{ij} se pueden escribir en función de los potenciales químicos de los componentes reales, de la siguiente manera:

$$A_{ij} = -\frac{\partial G}{\partial \xi_{ij}} = i\mu_A + j\mu_B - \mu_{A_iB_j} \quad (19)$$

$$\mu_1 = \frac{\partial G}{\partial n_1} = \mu_A \quad (20)$$

$$\mu_2 = \frac{\partial G}{\partial n_2} = \mu_B$$

La condición de equilibrio químico está dada por el sistema de ecuaciones:

$$A_{ij}(P, T, n_1, n_2, \bar{\xi}_{ij}) = 0 \quad (21)$$

$$(i, j = 0, 1, 2, \dots, i + j \geq 2)$$

Para P , T , n_1 y n_2 dadas se puede demostrar, en principio, que el sistema de ecuaciones (21) posee siempre una solución estable (correspondiente a un mínimo de la función G), denotada por ξ_{ij}^e .

A fin de encontrar la composición de equilibrio de la mezcla, es necesario resolver el sistema de ecuaciones (21). Haciendo uso de las ecuaciones (19), y con ayuda también de las ecuaciones (13) y (15), escribimos las ecuaciones (21) con el sistema de ecuaciones equivalentes:

$$\frac{x_{A_iB_j} \gamma_{A_iB_j}}{x_A^i \gamma_A^i x_B^j \gamma_B^j} = K_{ij} = e^{-\Delta G^e_{ij}/RT} \quad (22)$$

* De aquí en adelante, todas las relaciones son de equilibrio, y por simplificación en la notación, se omitirá un supraíndice e.

en donde K_{ij} son las constantes termodinámicas de asociación.

Los coeficientes de actividad γ_1 y γ_2 de los componentes nominales están definidos por:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_1^\circ + RT \ln x_1 + RT \ln \gamma_1 \\ \mu_2 &= \mu_2^\circ + RT \ln x_2 + RT \ln \gamma_2\end{aligned}\quad (23)$$

en donde x_1 y x_2 son las fracciones molares y μ_1° y μ_2° los potenciales químicos de los compuestos nominales puros.

Con las ecuaciones (20) y (13), tenemos que:

$$\begin{aligned}\mu_1 &= \mu_A^\circ + RT \ln x_A + RT \ln \gamma_A \\ \mu_2 &= \mu_B^\circ + RT \ln x_B + RT \ln \gamma_B\end{aligned}\quad (24)$$

Denotamos por x_A° y γ_A° los valores de x_A y γ_A en el componente 1 puro y por x_B° y γ_B° los valores de x_B y γ_B en el componente 2 puro. Entonces podemos escribir:

$$\begin{aligned}\mu_1^\circ &= \mu_A^\circ + RT \ln x_A^\circ + RT \ln \gamma_A^\circ \\ \mu_2^\circ &= \mu_B^\circ + RT \ln x_B^\circ + RT \ln \gamma_B^\circ\end{aligned}\quad (25)$$

Por eliminación de μ_A° y μ_B° entre las ecuaciones (24) y (25) y comparando con las ecuaciones (23) obtenemos finalmente:

$$\begin{aligned}\gamma_1 &= \frac{x_A \gamma_A}{x_1 x_A^\circ \gamma_A^\circ} \\ \gamma_2 &= \frac{x_B \gamma_B}{x_2 x_B^\circ \gamma_B^\circ}\end{aligned}\quad (26)$$

La energía libre molar de exceso de Gibbs g^E está dada por:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2 \quad (27)$$

Para las mezclas asociadas atérmicas; es decir, aquellas donde el calor de mezclado o entalpía de exceso proveniente de las interacciones físicas es cero, Flory⁴⁷ demostró que las ecuaciones para los coeficientes de actividad se expresan como:

$$\begin{aligned}\gamma_A &= \frac{\varphi_A}{x_A} \exp\left\{1 - \frac{\varphi_A}{x_A}\right\} \\ \gamma_B &= \frac{\varphi_B}{x_B} \exp\left\{1 - \frac{\varphi_B}{x_B}\right\} \\ \gamma_{A_iB_j} &= \frac{\varphi_{A_iB_j}}{x_{A_iB_j}} \exp\left\{1 - \frac{\varphi_{A_iB_j}}{x_{A_iB_j}}\right\}\end{aligned}\quad (28)$$

y para las ecuaciones (26) obtenemos entonces:

$$\gamma_1 = \frac{\varphi_A}{x_1 \varphi_A^\circ} \exp\left\{\frac{\varphi_A^\circ}{x_A^\circ} - \frac{\varphi_A}{x_A}\right\} \quad (29)$$

$$\gamma_2 = \frac{\varphi_B}{x_2 \varphi_B^\circ} \exp\left\{\frac{\varphi_B^\circ}{x_B^\circ} - \frac{\varphi_B}{x_B}\right\} \quad (30)$$

en donde φ_A , φ_B y $\varphi_{A_iB_j}$ son las fracciones volumétricas.

Podemos calcular ahora la entalpía molar de exceso h^E para nuestro equilibrio. La entalpía de la mezcla en el equilibrio es igual a:

$$H = n_A h_A + n_B h_B + \sum_{ij} n_{A_iB_j} h_{A_iB_j} \quad (31)$$

en donde por medio de las ecuaciones (16) y (17) podemos escribir la ecuación anterior en función del número de moles de los componentes nominales, en vez de los reales:

$$H = n_1 h_A + n_2 h_B + \sum_{ij} n_{A_iB_j} \Delta H_{ij} \quad (32)$$

en donde h_A , h_B y $h_{A_iB_j}$ son las entalpías molares parciales y $\Delta H_{ij} = h_{A_iB_j} - i h_A - j h_B$. Las correspondientes definiciones de las entalpías molares parciales de exceso h_A^E , h_B^E y $h_{A_iB_j}^E$ son:

$$\begin{aligned}h_A &= h_A^\circ + h_A^E \\ h_B &= h_B^\circ + h_B^E \\ h_{A_iB_j} &= h_{A_iB_j}^\circ + h_{A_iB_j}^E\end{aligned}\quad (33)$$

en donde h_A° , h_B° y h_{AiBj}° son las entalpías molares de los compuestos reales puros respectivos. Podemos substituir las entalpías molares parciales en la ecuación (32), dándonos como resultado:

$$H = n_1(h_A^\circ + h_A^E) + n_2(h_B^\circ + h_B^E) + \sum_{ij} [(h_{AiBj}^\circ + h_{AiBj}^E) - i(h_A^\circ + h_A^E) - j(h_B^\circ + h_B^E)] n_{AiBj} \quad (34)$$

Para las mezclas atómicas, todas las entalpías molares de exceso son iguales a cero, así que la ecuación anterior se reduce a:

$$H^{at} = n_1 h_A^\circ + n_2 h_B^\circ + \sum_{ij} \Delta H_{ij}^\circ n_{AiBj} \quad (35)$$

en donde $\Delta H_{ij}^\circ = h_{AiBj}^\circ - i h_A^\circ - j h_B^\circ$ son las entalpías estándares de asociación. La entalpía molar del sistema $h = H/(n_1 + n_2)$ está dada por:

$$h^{at} = x_1 h_A^\circ + x_2 h_B^\circ + \frac{\sum_{ij} \Delta H_{ij}^\circ x_{AiBj}}{1 + \sum_{ij} (i + j - 1) x_{AiBj}} \quad (36)$$

Las entalpías molares de equilibrio $h_1^{o,at}$ y $h_2^{o,at}$ para los compuestos nominales puros son iguales a:

$$h_1^{o,at} = h_A^\circ + \frac{\sum_{io} \Delta H_{io}^\circ x_{A_i}^\circ}{1 + \sum_{io} (i - 1) x_{A_i}^\circ} \quad (37)$$

$$h_2^{o,at} = h_B^\circ + \frac{\sum_{oj} \Delta H_{oj}^\circ x_{B_j}^\circ}{1 + \sum_{oj} (j - 1) x_{B_j}^\circ}$$

En consecuencia, la entalpía molar de exceso de equilibrio $h^E = h - x_1 h_1^{o,at} - x_2 h_2^{o,at}$ es, finalmente:

$$h^{E,at} = \frac{\sum_{ij} \Delta H_{ij}^\circ x_{AiBj}}{1 + \sum_{ij} (i + j - 1) x_{AiBj}} - \frac{\sum_{io} \Delta H_{io}^\circ x_{A_i}^\circ}{1 + \sum_{io} (i - 1) x_{A_i}^\circ} - \frac{\sum_{oj} \Delta H_{oj}^\circ x_{B_j}^\circ}{1 + \sum_{oj} (j - 1) x_{B_j}^\circ} \quad (38)$$

Es importante resaltar que en esta expresión para mezclas atómicas, todos los términos que contribuyen a la propiedad de exceso, son resultado únicamente de la asociación o formación de complejos en el sistema. Cualquier otro tipo de interacciones se desprecian al considerar que la mezcla es del tipo atómico, suposición fundamentada en el hecho de que la contribución química es mucho mayor que la contribución física. En el caso en que se considerara una solución no atómica tendríamos un término adicional en la ecuación (38), como resultado de los términos de las entalpías parciales molares de exceso, que hicimos cero en el paso precedente a la ecuación (35).

Del mismo modo al procedimiento descrito arriba, podemos obtener expresiones para todas las funciones de exceso de primer orden. Ahora, para obtener la expresión para la capacidad calorífica de exceso o para la capacidad calorífica molar aparente, que son, finalmente, las propiedades que a nosotros nos interesa estudiar, basta con hacer la derivada de la entalpía molar de exceso de la ecuación (38) con respecto a la temperatura, a presión constante.

A continuación veremos varios casos particulares derivados a partir de este modelo general.

2.2.2 Modelo TK para autoasociación de un alcohol en un solvente inerte⁹

Consideraremos primero el caso en el que tenemos la mezcla de un componente 1, el cual puede autoasociarse y un solvente inerte 2. Por lo tanto, las especies reales en solución son los monómeros A y B, y los polímeros del tipo A_i (en donde $i = 2, 3, 4, \dots, \infty$). Asimismo, supondremos que se trata de una mezcla del tipo atómico como la descrita arriba, con lo cual estamos en posición de utilizar las ecuaciones (29) y (30) para expresar los coeficientes de actividad de los componentes nominales, con la simplificación de la ecuación (30) en donde, como el compuesto 2 no está de ninguna manera asociado, es válido hacer $x_B^0 = \varphi_B^0 = 1$ y nos queda entonces:

$$\gamma_2 = \frac{\varphi_B}{x_2} \exp\left\{1 - \frac{\varphi_B}{x_B}\right\} \quad (39)$$

Tomaremos la razón de los volúmenes molares $r = v_B^0/v_A^0 = v_2^0/v_1^0$ como independiente de la temperatura. Las hipótesis concernientes a las funciones estándares para las reacciones sucesivas de autoasociación propuestas son:

1) las entalpías $\Delta H_{i,i+1}^0$ son independientes de i :

$$\Delta H_{i,i+1}^0 = \Delta H^0 \quad (40)$$

2) las entropías $\Delta S_{i,i+1}^\circ$ que sí dependen de i , son:

$$\Delta S_{i,i+1}^\circ = \Delta S^\circ + RLn \frac{i+1}{i} \quad (41)$$

en donde ΔS° es independiente de i . Esta expresión reduce el tratamiento al caso en donde sólo se consideran especies "lineales", es decir, aquellas en donde la especie A_i tiene $(i-1)$ puentes de hidrógeno. La notación especie "lineal" usada aquí, no se refiere a la geometría de la especie.

3) los volúmenes $\Delta V_{i,i+1} = \Delta V^\circ$ son iguales a cero, es decir, no hay ni contracción ni expansión al formarse o romperse un puente de hidrógeno, con lo cual, los volúmenes de exceso son, en este modelo, cero.

A partir de las ecuaciones (40) y (41) llegamos a una relación entre las constantes de equilibrio para las reacciones consecutivas de autoasociación (ecuaciones 11), como función de una constante de equilibrio estándar o global $K = e^{-\Delta G^\circ / RT}$, que es independiente de i :

$$K_{i,i+1} = K \frac{i+1}{i} \quad (42)$$

Para las constantes de equilibrio de las reacciones fundamentales de autoasociación (ecuaciones 10) tenemos que:

$$K_i = iK^{i-1} \quad (43)$$

Las entalpías estándares de las reacciones fundamentales son:

$$\Delta H_i^\circ = (i-1)\Delta H^\circ \quad (44)$$

Y las entropías estándares para estas reacciones son:

$$\Delta S_i^\circ = (i-1)\Delta S^\circ + RLn(i) \quad (45)$$

Teniendo en cuenta las ecuaciones (28), y la condición de equilibrio químico (ecuación 22), las reacciones fundamentales de autoasociación están dadas por:

$$\frac{\varphi_{A_i}}{\varphi_A^i} = K_i^\varphi = K_i e^{i-1} \quad (46)$$

Entonces, con ésta última y la ecuación (43), llegamos a que:

$$\varphi_{A_i} = \frac{i}{K^\varphi} (K^\varphi \varphi_A)^i \quad (47)$$

en donde $K^\varphi = eK$ ($i=2, 3, 4, \dots, \infty$), y se le conoce como constante de equilibrio volumétrica.

El balance de masa correspondiente, en términos de fracciones volumétricas está dado por:

$$\varphi_1 = \varphi_A + \sum_i \varphi_{A_i} \quad (48)$$

donde $\varphi_1 = \frac{x_1}{x_1(1-r) + r}$. Con esta ecuación y utilizando la ecuación (47) y la serie de Taylor para $(1-x)^{-2}$ con $-1 < x < 1$, obtenemos:

$$\varphi_1 = \frac{\varphi_A}{(1 - K^\varphi \varphi_A)^2} \quad (49)$$

Resolviendo la ecuación cuadrática para φ_A y descartando la raíz mayor a uno, ya que se tiene que cumplir que $0 < \varphi_A < 1$:

$$\varphi_A = \frac{1 + 2K^\varphi \varphi_1 - \sqrt{(1 + 4K^\varphi \varphi_1)}}{2[K^\varphi]^2 \varphi_1} \quad (50)$$

Para el componente puro 1 con $\varphi_1=1$:

$$\varphi_A^0 = \frac{1 + 2K^\varphi - \sqrt{(1 + 4K^\varphi)}}{2[K^\varphi]^2} \quad (51)$$

Por otro lado, ya que $\Delta V=0$, la fracción volumétrica φ_B del compuesto no asociado B es independiente del estado de asociación del componente 1:

$$\varphi_B = \varphi_2 \quad (52)$$

Las fracciones molares correspondientes son iguales a:

$$x_A = \frac{r\varphi_A}{\varphi_2 + r\varphi_1(1 - K^\varphi\varphi_A)} \quad (53)$$

$$x_A^\circ = \frac{\varphi_A^\circ}{1 - K^\varphi\varphi_A^\circ} \quad (54)$$

$$x_B = \frac{\varphi_2}{\varphi_2 + r\varphi_1(1 - K^\varphi\varphi_A)} \quad (55)$$

Para obtener las ecuaciones anteriores se utilizaron las siguientes relaciones:

$$x_A = \frac{\varphi_A}{\varphi_A + \frac{\varphi_B}{r} + \sum_i \frac{\varphi_{A_i}}{i}} \quad x_B = \frac{\frac{\varphi_B}{r}}{\varphi_A + \frac{\varphi_B}{r} + \sum_i \frac{\varphi_{A_i}}{i}}$$

$$v_{A_i}^\circ = i v_A^\circ$$

y utilizando la serie de Taylor para $(1-x)^{-1}$ cuando $x < 1$, para reescribir la ecuación (47), dando como resultado:

$$\sum_i \frac{\varphi_{A_i}}{i} = \frac{K^\varphi\varphi_A^2}{1 - K^\varphi\varphi_A}$$

La energía libre molar de exceso de Gibbs puede ser escrita substituyendo en la ecuación (27), las ecuaciones (29), (39), (53), (54) y (55), para dar:

$$\frac{g^E}{RT} = \left(\frac{g^E}{RT} \right)_{no\ asoc} + \left[\ln \frac{\varphi_A}{\varphi_A^\circ \varphi_1} - K^\varphi(\varphi_A^\circ - \varphi_A) \right] x_1 \quad (56)$$

en donde:

$$\left(\frac{g^E}{RT} \right)_{no\ asoc} = x_1 \ln \frac{\varphi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\varphi_2}{x_2} \quad (57)$$

representa la energía libre molar de exceso de Gibbs de una mezcla atérmica tipo Flory, en ausencia de cualquier asociación. Ahora, se puede obtener la entalpía molar de exceso química, derivándola a partir de g^E utilizando para ello, la ecuación de Gibbs-Helmholtz, con lo cual obtenemos:

$$h^E / \Delta H^\circ = -K^\varphi \left\{ \frac{x_1 \partial \ln(\varphi_A / \varphi_A^\circ)}{\partial K^\varphi} + x_1(\varphi_A - \varphi_A^\circ) \right. \\ \left. + K^\varphi x_1 \left(\frac{\partial \varphi_A}{\partial K^\varphi} - \frac{\partial \varphi_A^\circ}{\partial K^\varphi} \right) \right\} \quad (58)$$

en donde las derivadas de φ_A y φ_A° con respecto a K^φ se obtienen a partir de la ecuación (49):

$$\frac{\partial \ln \varphi_A}{\partial K^\varphi} = \frac{1}{\varphi_A} \frac{\partial \varphi_A}{\partial K^\varphi} = \frac{-2\varphi_A}{1 + K^\varphi \varphi_A} \quad (59)$$

$$\frac{\partial \ln \varphi_A^\circ}{\partial K^\varphi} = \frac{1}{\varphi_A^\circ} \frac{\partial \varphi_A^\circ}{\partial K^\varphi} = \frac{-2\varphi_A^\circ}{1 + K^\varphi \varphi_A^\circ} \quad (60)$$

Substituyendo éstas en la ecuación (58) llegamos finalmente a:

$$h^E / \Delta H^\circ = K^\varphi x_1 (\varphi_A - \varphi_A^\circ) \quad (61)$$

En esta expresión, ΔH° y K^φ son los parámetros del modelo, la entalpía de formación por puente de hidrógeno y la constante de equilibrio involucrada, respectivamente. Finalmente, la expresión para la capacidad calorífica molar de exceso ($Cp^E = \left(\frac{\partial h^E}{\partial T} \right)_P$) es:

$$\frac{Cp^E}{R} = \left[\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right)^2 \left(\frac{1 - K^\varphi \varphi_A}{1 + K^\varphi \varphi_A} \varphi_A - \frac{1 - K^\varphi \varphi_A^\circ}{1 + K^\varphi \varphi_A^\circ} \varphi_A^\circ \right) \right. \\ \left. + \frac{\Delta Cp^\circ}{R} (\varphi_A - \varphi_A^\circ) \right] K^\varphi x_1 \quad (62)$$

$$\text{donde } \Delta C_p^\circ = \left(\frac{\partial \Delta H^\circ}{\partial T} \right)_P$$

Haciendo la simplificación de que el ΔC_p° sea cero, es decir, que el ΔH° no cambie con la temperatura (aproximación razonable si manejamos intervalos pequeños de temperatura), la ecuación (62) se reduce a:

$$\frac{C_p^E}{R} = \left[\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT} \right)^2 \left(\frac{1 - K^\varphi \varphi_A}{1 + K^\varphi \varphi_A} \varphi_A - \frac{1 - K^\varphi \varphi_A^\circ}{1 + K^\varphi \varphi_A^\circ} \varphi_A^\circ \right) \right] K^\varphi x_1 \quad (63)$$

Con esta expresión final y la relación de la capacidad calorífica molar aparente con el C_p^E , ($\phi_{c(\text{asoc})} = C_p^E/x_1 + C_{p1}^\circ(\text{asoc})$), podemos obtener la expresión para la capacidad calorífica molar aparente de asociación⁹:

$$\phi_{c(\text{asoc})} = \left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left(\frac{1 - K^\varphi \varphi_A}{1 + K^\varphi \varphi_A} K^\varphi \varphi_A \right) \quad (64)$$

en donde, si sustituimos φ_A por φ_A° , obtenemos $\phi_{c^\circ(\text{asoc})}$, la capacidad calorífica molar aparente de asociación del componente puro 1:

$$\phi_{c^\circ(\text{asoc})} = \left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left(\frac{1 - K^\varphi \varphi_A^\circ}{1 + K^\varphi \varphi_A^\circ} K^\varphi \varphi_A^\circ \right) \quad (65)$$

Los parámetros del modelo son K^φ y ΔH° , que pueden obtenerse a partir del ajuste a los datos experimentales, con ayuda de un método numérico de mínimos cuadrados.

Esta versión del modelo es consistente con el comportamiento general de los datos experimentales para sistemas del tipo alcohol en disolvente inerte, tales como alcanos. Sin embargo, como demostraron Costas y Patterson en 1985⁹, y como podemos ver en la figura (3), línea continua b), el modelo no es capaz de describir cuantitativamente los datos: a concentraciones de alcohol altas, los valores calculados son mayores que los experimentales y a concentraciones de alcohol más bajas, la diferencia es muy pronunciada. Además, en este caso, el modelo fué forzado para que reprodujera el valor del máximo experimental.

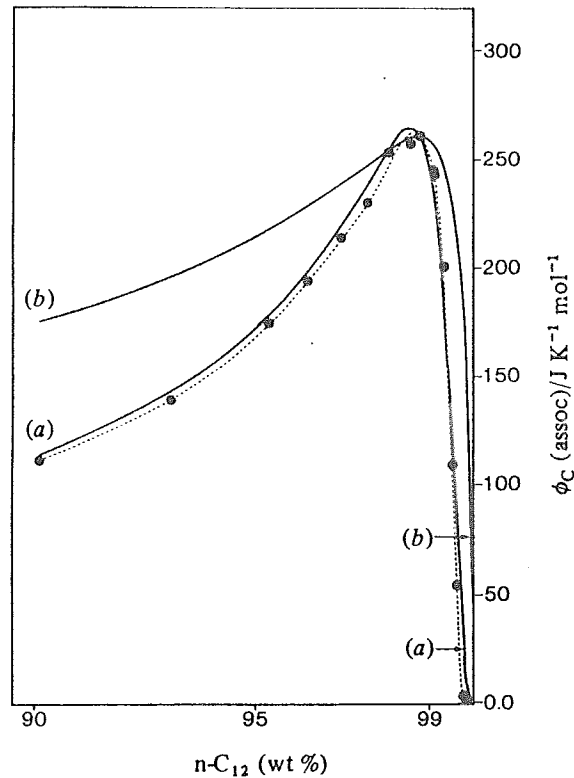


Figura 3^o. Parte debida a la asociación de la capacidad calorífica molar aparente, $\phi_{C(assoc)}$, para 1-hexanol en n-dodecano a 25°C (línea punteada). Las líneas continuas son la $\phi_{C(assoc)}$ usando la ecuación (67) (a) y la ecuación (64) (b).

Para subsanar estas deficiencias, Costas y Patterson propusieron una modificación importante al modelo. Se regresaron al punto 2) de las hipótesis, ecuación (41), y la eliminaron, permitiendo que la entropía estándar por enlace tome el valor que deba tomar después de que sean ajustadas las constantes de equilibrio. Es decir, eliminaron la constante de equilibrio global K^φ , y por lo tanto las ecuaciones (42) y (43), manteniendo las constantes de equilibrio de las reacciones fundamentales K_i^φ de la ecuación (46), y reescribieron el modelo a partir de esto. En este caso, las expresiones para la entalpía de exceso y para la $\phi_{C(assoc)}$ son:

$$H^E = \Delta H^\circ \left(\sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \frac{\varphi_A^i}{\varphi_1} - \sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^\varphi \varphi_A^{oi} \right) x_1 \quad (66)$$

$$\phi_{c(asoc)} = \frac{\left(\frac{\Delta H^{\circ}}{T}\right)^2 \frac{1}{R} \left[\sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i^{\circ} \frac{\phi_A^i}{\phi_1} \left(i-1 + \sum_{j \neq i} (i-j) K_j^{\circ} \phi_A^{j-1} \right) \right]}{1 + \sum_{j=2} j K_j^{\circ} \phi_A^{j-1}} \quad (67)$$

Una vez más la correspondiente capacidad calorífica molar aparente de asociación del componente puro 1 se obtiene por medio de las substituciones $\phi_1=1$ y $\phi_A=\phi_A^{\circ}$. En las ecuaciones (66) y (67) la fracción ϕ_A es la raíz más cercana a cero del balance de masa:

$$\sum_{i=2} K_i^{\circ} \phi_A^i + \phi_A - \phi_1 = 0 \quad (68)$$

el cual se puede resolver por medio del método numérico Newton-Raphson.

Debe notarse que estas ecuaciones fueron escritas para el caso en que las especies formadas mediante puentes de hidrógeno sean lineales en el sentido explicado en la ecuación (41). Se sabe²⁸ que en solución coexisten tanto las especies cíclicas como las lineales, y de hecho el modelo se puede extender al caso de las especies cíclicas, con la simple substitución de $\Delta H_i^{\circ}=i\Delta H^{\circ}$, en vez del $(i-1)\Delta H^{\circ}$ de la ecuación (44). Sin embargo, se ha visto⁹ que se explican los datos experimentales de manera bastante satisfactoria considerando únicamente especies lineales.

Utilizando las ecuaciones (67) y (68) se ajustaron los datos de la figura (3), obteniéndose la línea continua (a), en la que podemos apreciar que el ajuste es mucho mejor, resaltándose además que en este caso no se forzó el modelo a reproducir el máximo de $\phi_{c(asoc)}$. En resumen, vemos que el uso de varias constantes de equilibrio nos permite reproducir la complicada dependencia de la $\phi_{c(asoc)}$, con la concentración. Para este sistema se utilizaron 3 constantes de equilibrio K_2 , K_3 y K_4^{\diamond} , con lo que el sistema quedó bien representado considerando únicamente monómeros, dímeros, trímeros y tetrámeros como las especies existentes en solución. Teniendo las constantes de equilibrio para cada especie es posible calcular la fracción volumen para cada una de ellas ($\phi_{Ai}=K_i\phi_A^i$, $i=2-4$). Para el sistema hexanol + dodecano a 25°C, (fig. 4), calcularon⁹ la distribución de las distintas especies en solución en función del porcentaje en peso del disolvente. A cada concentración ϕ_1 , la fracción volumen verdadera de alcohol, representa el 100 %. El porcentaje de dímeros no se muestra, ya que el valor es tan pequeño que no se ve en esta escala. La característica más notable de los resultados mostrados en la figura (4) es que la concentración de tetrámeros es muy alta aún a bajas concentraciones, en donde se pensaría que los dímeros deberían ser la especie predominante.

[♦]Estas K son las K° , pero se hizo el cambio de notación $K_i=K_i^{\circ}$, simplificación que se usará de aquí en adelante.

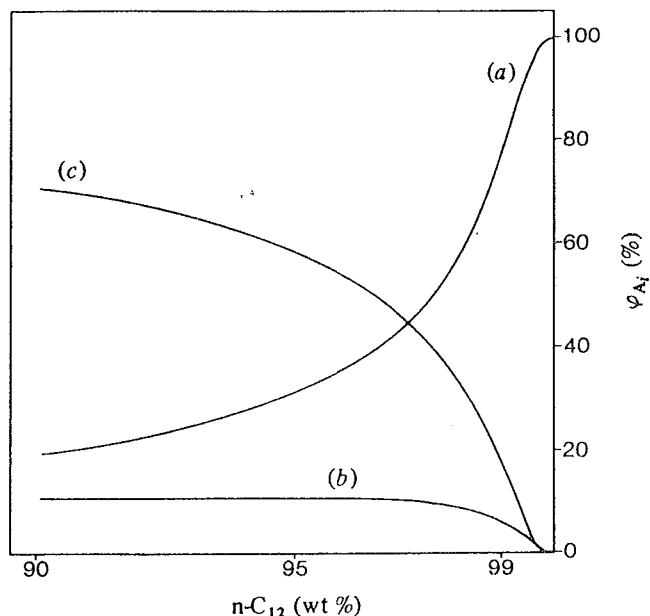


Figura 4.º Distribución en (a) monómeros, (b) trímeros y (c) tetrámeros del alcohol total presente en solución para el sistema 1-hexanol en n-dodecano a 25°C.

En este mismo trabajo⁹, estudiaron la dependencia de la capacidad calorífica molar aparente con la temperatura, cuyos resultados se esquematizan en la figura (5). Representaron tanto los datos experimentales, como el ajuste con el modelo correspondiente a la ecuación (67); en la gráfica podemos observar que cuando la temperatura se incrementa, la $\phi_{cl(asoc)}$ disminuye y el máximo se corre hacia concentraciones mayores de alcohol. Explicaron⁹ de la manera siguiente el comportamiento de esta propiedad:

1) Empezando a concentraciones de alcohol muy diluidas, las moléculas de alcohol se asocian unas con otras a través de puentes de hidrógeno formando diferentes especies moleculares. Se ve que existe una cierta concentración crítica, más allá de la cual, la creación de especies asociadas empieza a crecer muy rápido. Los tetrámeros son la especie predominante, los trímeros son menos numerosos y los dímeros están casi ausentes. Esta asociación de moléculas de alcohol es la causa del rápido incremento de $\phi_{cl(asoc)}$, es decir, se lleva a cabo un proceso de estructuramiento en la solución.

2) A concentraciones de alcohol un poco más altas, $\phi_{cl(asoc)}$ crece cuando la temperatura decrece, dado que a bajas temperaturas se favorece la formación de puentes de hidrógeno. Acorde con esto, cuando T se incrementa es necesario tener una concentración de alcohol más alta para tener el mismo nivel de estructura. De aquí que el máximo de estas curvas se desplace hacia concentraciones de alcohol mayores cuando se aumenta T.

3) Cuando aumentamos aún más la concentración de alcohol, la $\phi_{cI(assoc)}$ empieza a disminuir, ya que al incrementar mucho la cantidad de alcohol, la distancia que tienen que superar dos moléculas de alcohol para encontrarse, es menor, y por lo tanto, la contribución al orden también.

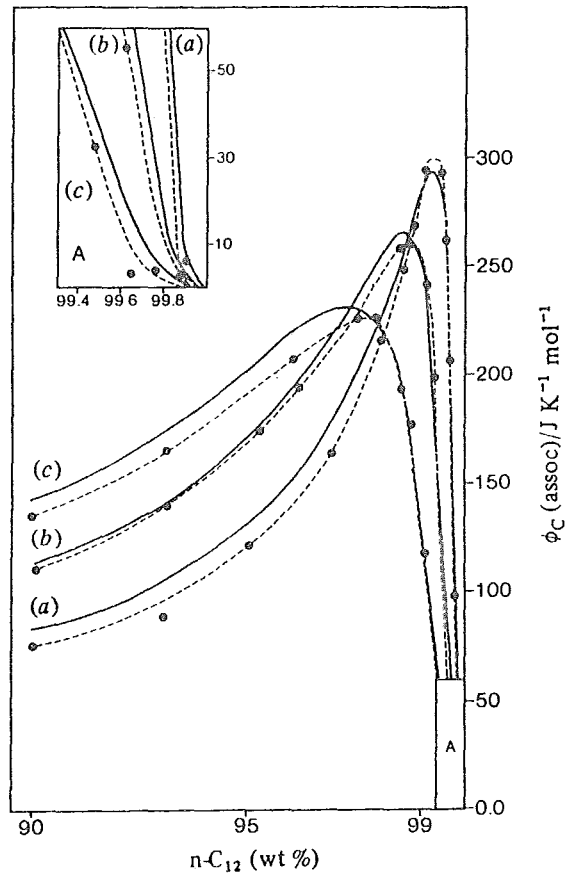


Figura 5.9 Parte debida a la asociación de la capacidad calorífica molar aparente para el 1-hexanol en n-dodecano a (a) 10, (b) 25 y (c) 40°C (líneas punteadas). Las líneas continuas son el ajuste por medio de la ecuación (67).

En la figura (6) se esquematizan las curvas de Schottky de la capacidad calorífica, las cuales son útiles para entender el comportamiento de esta propiedad, representada en la figura (7). Estos datos son los correspondientes en C_p^E a los representados para $\phi_{cI(assoc)}$ en la figura anterior (5).

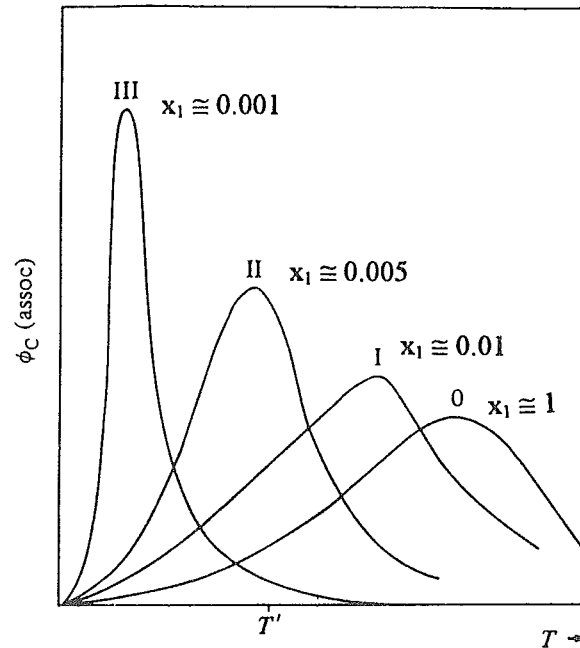


Figura 6.9 Curvas de Schottky de capacidad calorífica para diferentes concentraciones de alcohol.

La ecuación (6) de la sección (2.1.1), nos indica que el C_p^E corresponde a una diferencia entre dos curvas de Schottky, una para el alcohol en solución y la otra en el estado puro. A muy bajas concentraciones de alcohol, el máximo de la curva correspondiente a la solución cae a T muy baja (curva III en la fig. 6) y es claro que a temperatura experimental T' , $C_{p(\text{solución})} < C_p^0$, es decir, $C_p^E < 0$ y también que $dC_p^E/dT < 0$. El valor negativo de C_p^E corresponde a un decremento en estructura al pasar del alcohol puro a la solución, la cual está tan diluída que solo contiene alcohol monomérico. Cuando la concentración de alcohol se incrementa, el máximo de la curva de Schottky correspondiente a la solución, se mueve a una T mayor (curva II en la fig. 6), y entonces, a T' , $C_p^E > 0$ y dC_p^E/dT se mantiene negativo. El C_p^E positivo significa una solución extremadamente organizada. Finalmente, a concentraciones de alcohol más altas, la temperatura a la cual el pico de Schottky ocurre está arriba de la T' (curva I en la fig. 6), tal que el valor de la función a T' corresponde al lado en que esta función está creciendo, y de aquí que $C_p^E > 0$ y $dC_p^E/dT > 0$.

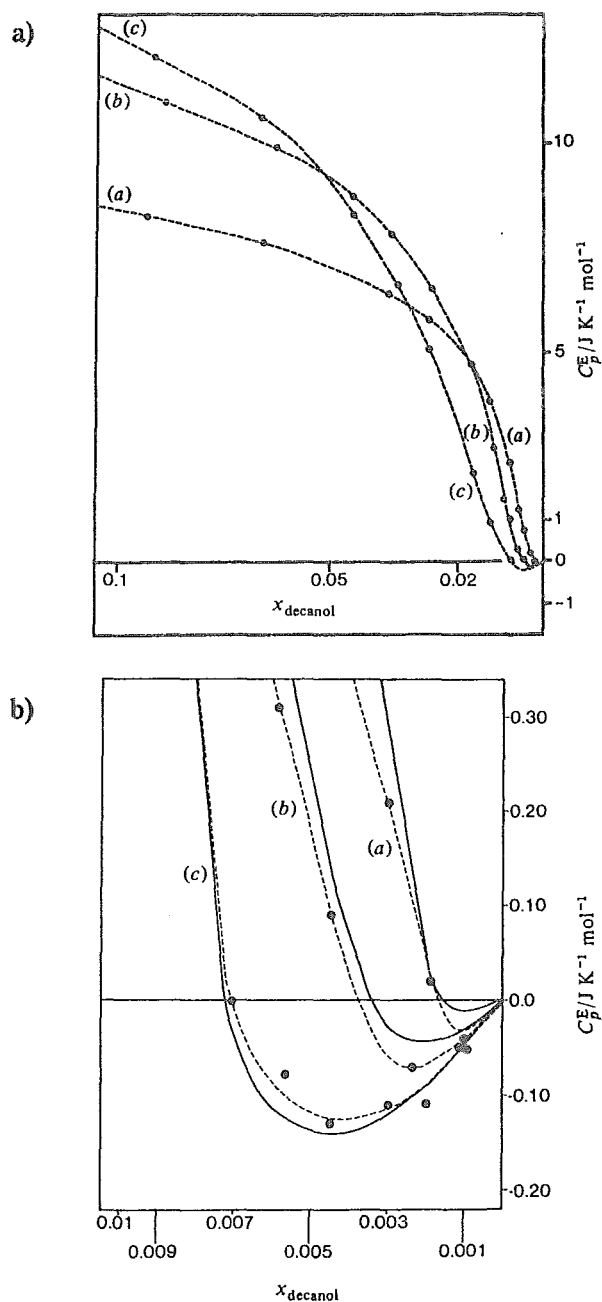


Figura 7.9 Capacidad calorífica de exceso para el sistema 1-decanol en n-decano a (a) 10, (b) 25 y (c) 40°C como función de la fracción mol de alcohol para dos escalas diferentes de concentración.

En este mismo trabajo⁹ se observó que el valor de la constante de equilibrio K_4^\ominus cambiaba rápidamente con la longitud de la cadena del alcohol. Entonces, Andreoli-Ball y colaboradores¹⁰ relacionaron esta constante con una constante de equilibrio intrínseca o fundamental para la formación de tetrámeros K_4 , a través de la teoría de malla de Flory.²⁹

Reescribieron el modelo TK en términos de una variable independiente del tamaño del alcohol, Ψ_1 , y demostraron que para un gran número de sistemas medidos se cumplían dos cosas:

La predominancia de los tetrámeros para cada alcohol.

La existencia de la misma constante de equilibrio K_4 para la formación de puentes de hidrógeno, independientemente de la longitud de la cadena del alcohol y del número de carbonos del alcano utilizado como disolvente. Únicamente para aquellos sistemas que contenían metanol o etanol encontraron desviaciones a esta generalidad.

Este comportamiento se muestra en la figura (8), en donde además vemos que dicho esquema se repite también para el caso de la autoasociación de los 1,2-dioles en 1-heptano y en CCl_4 ¹⁴.

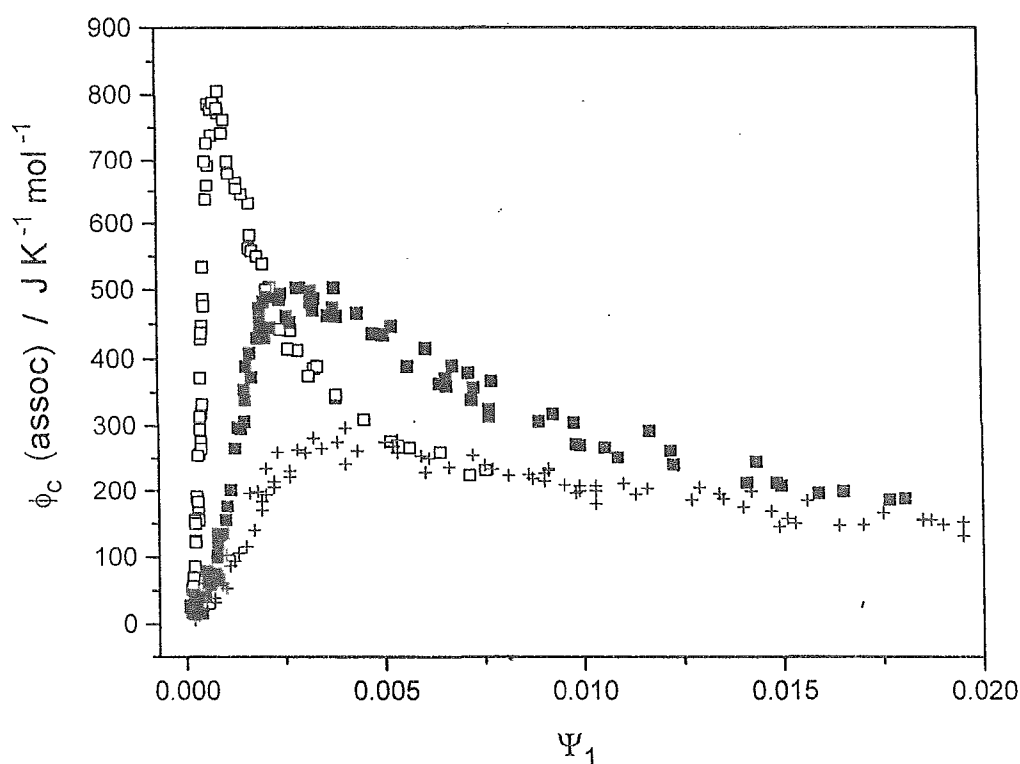


Figura 8.¹⁴ Capacidad calorífica molar aparente de asociación a 25°C vs Ψ_1 , para: (+), 1-alcóholes en n-alcános; (□), 1,2-dioles en heptano y (■), 1,2-dioles en CCl_4 .

En el mismo trabajo de Andreoli-Ball y colaboradores¹⁰, se estudió la capacidad calorífica de exceso para experimentos a través de todo el intervalo de composición, concluyendo lo siguiente:

El C_p^E para el mismo alcohol en diferentes disolventes, se incrementa junto con la longitud de la cadena de dicho disolvente, lo cual es una consecuencia de la adherencia al comportamiento de estados correspondientes. Lo anterior también está predicho por el modelo TK.

En el caso de un mismo alcano como disolvente y diferentes alcoholes, el C_p^E se incrementa cuando la cadena del alcohol disminuye, alcanzando un máximo para el 1-propanol, aquí al igual que para los experimentos a concentraciones diluídas, el metanol y etanol muestran desviaciones a la teoría de estados correspondientes. Esta situación se encuentra representada en las figuras (9) y (10).

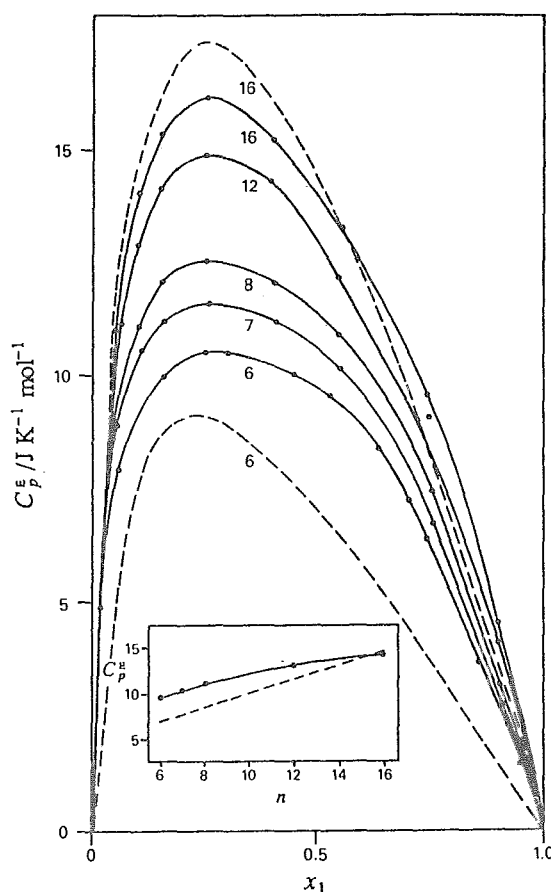


Figura 9.¹⁰ Capacidad calorífica de exceso vs fracción mol de alcohol a 25°C para 1-hexanol en una serie de n-alcenos. Las curvas punteadas son predicciones con el TK. La gráfica interior muestra los valores de C_p^E a concentración equimolar, experimentales (línea continua), y calculados (línea punteada).

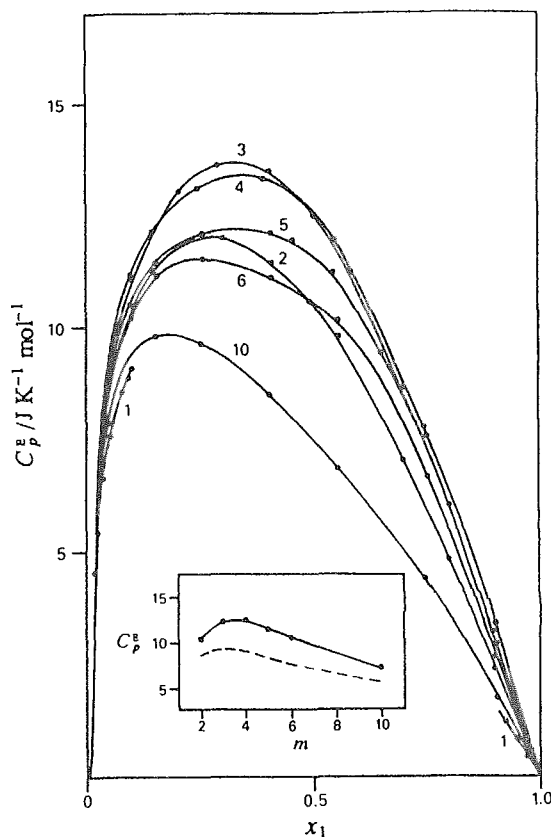


Figura 10.¹⁰ Capacidad calorífica de exceso vs fracción mol de alcohol a 25°C para 1-heptano en una serie de n-alcoholes. La gráfica interior muestra los valores de C_p^E a concentración equimolar, experimentales y calculados (línea punteada).

En la figura (9) para un alcohol en diferentes alcanos, vemos que el incremento de C_p^E tiene un origen distinto del incremento que normalmente manifestaría una cantidad de exceso con el tamaño molecular, encontrado en las mezclas no asociadas. En el caso de estas últimas, el incremento refleja una contribución al exceso por cada segmento de molécula, todas ellas interactuantes. Pero aquí, la interacción entre segmentos CH_2 tanto en los alcoholes como en los alcanos, constituyen interacciones físicas, las cuales no se han considerado. La contribución de la asociación o química proviene solamente de la interacción del grupo hidroxilo por molécula de alcohol, y por lo tanto, deberá ser considerada independiente del tamaño del alcano. Sin embargo, su contribución al C_p depende de su concentración total, y de aquí que dependa del número de segmentos por molécula de alcano. Es decir, conforme se aumenta el tamaño de la cadena del disolvente, la proporción de especies hidroxilo a una misma concentración en fracción mol, disminuye, luego entonces, al haber menos grupos activos en solución, aumenta el nivel de estructura en la misma, con la consecuente elevación en $\phi_{C(asoc)}$.

En la figura (10) está representada la situación inversa, una serie de alcoholes en un alcano dado, ahora vemos que al aumentar el tamaño de la cadena del alcohol a una x_1 constante se deberá elevar el nivel de estructura al disminuir la concentración real de especies hidroxilo, como en el caso anterior. Sólo que en este caso, el aumento de la capacidad calorífica del componente puro (del alcohol), al aumentar la cadena, es mayor que el correspondiente aumento en $\phi_{c(\text{asoc})}$, y dado que el C_p^E se obtiene a través de la resta de ambos valores (ver ecuación (6)), finalmente se obtiene una disminución en el C_p^E al aumentar el tamaño de la cadena del alcohol.

2.2.3 Modelo TK para autoasociación de un alcohol en un solvente no inerte¹⁵

Esta es la versión del modelo que usamos en este trabajo. En este caso particular consideramos que (i) el componente 1 (alcohol) se autoasocia, controlando la autoasociación por medio de las constantes de equilibrio por especie, del tipo K_i . Y (ij) el disolvente 2 no se autoasocia (monómero B), además de que no es inerte, es decir, se postula la existencia del complejo cruzado AB, regulada por la constante de equilibrio K_{11} . Las expresiones para las constantes de equilibrio son:

$$K_i = \frac{\varphi_{Ai}}{\varphi_A^i} \quad K_{11} = \frac{\varphi_{AB}}{\varphi_A \varphi_B} \quad (69)$$

Mientras que los balances de masa, para las especies nominales 1 y 2 son:

$$\varphi_1 = \varphi_A + \sum_{i=2} \varphi_{Ai} + \frac{1}{1+r} \varphi_{AB} \quad (70)$$

$$\varphi_2 = \varphi_B + \frac{r}{1+r} \varphi_{AB} \quad (71)$$

Una vez hechas estas hipótesis, las expresiones para esta versión del modelo son las siguientes; para la entalpía de exceso:

$$h^E = \Delta H^\circ x_1 \left[\sum_i \left(\frac{i-1}{i} \right) K_i \frac{\varphi_A^i}{\varphi_1} - \sum_i \left(\frac{i-1}{i} \right) K_i \varphi_A^{oi} \right] + \Delta H_{11}^\circ \frac{\varphi_{AB}}{1+r} \frac{x_1}{\varphi_1} \quad (72)$$

en donde:

$$\varphi_{AB} = K_{11} \varphi_A \varphi_B = \frac{\varphi_A \varphi_2}{1 + \frac{r}{1+r} K_{11} \varphi_A} \quad (73)$$

Para la capacidad calorífica molar aparente de asociación tenemos que:

$$\begin{aligned} \varphi_{c(asoc)} = & \left[\left(\frac{\Delta H^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left\{ \sum_{i=2} \frac{i-1}{i} K_i \frac{\varphi_A^i}{\varphi_1} \left[(i-1) \left(\frac{\varphi_2 X}{r} + 1 \right) + \sum_{j \neq i} (i-j) K_j \varphi_A^{j-1} \right] \right\} \right. \\ & - \frac{\Delta H^\circ \Delta H_{11}^\circ}{RT^2} \left(\frac{2\varphi_2 X}{r\varphi_1} \sum_{i=2} (i-1) K_i \varphi_A^i \right) \\ & \left. + \left(\frac{\Delta H_{11}^\circ}{T} \right)^2 \frac{1}{R} \left[\frac{\varphi_2 X}{r\varphi_1} (\varphi_A + \sum_{i=2} i K_i \varphi_A^i) \right] \right] / \left(1 + \sum_{j=2} j K_j \varphi_A^{j-1} + \frac{\varphi_2 X}{r} \right) \end{aligned} \quad (74)$$

con:

$$X = \frac{\frac{r}{r+1} K_{11}}{\left(\frac{r}{r+1} K_{11} \varphi_A + 1 \right)^2} \quad y \quad \varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + r x_2} \quad (75)$$

y el balance de masa, que también se resuelve para φ_A por medio de un método iterativo tipo Newton-Raphson; está dado por:

$$\sum_{i=2} \varphi_A^i K_i + \varphi_A + \frac{\varphi_2}{r} \frac{\frac{r}{1+r} K_{11} \varphi_A}{\frac{r}{1+r} K_{11} \varphi_A + 1} - \varphi_1 = 0 \quad (76)$$

En este caso, los parámetros del modelo son ΔH_{11}° y K_{11} , mientras que los parámetros para la autoasociación ΔH° y las K_i se deben tomar a partir del ajuste de datos experimentales para la mezcla del componente que se autoasocia en un disolvente inerte. El primer término de la ecuación (74) representa la parte de la asociación de la capacidad calorífica molar aparente del alcohol debida al proceso de autoasociación, el tercero corresponde a la formación de las especies AB en solución, mientras que el segundo es un término cruzado. El incluir los dos últimos términos debidos a la formación de los complejos AB en

solución que compiten contra la autoasociación del alcohol, afectarán el resultado neto de la capacidad calorífica molar aparente total, disminuyéndola.

Todas las ecuaciones de esta versión del modelo son totalmente equivalentes a las del caso de una mezcla ternaria para el componente 1 que se autoasocia, con posibilidad de formar un complejo con el segundo componente, ambos disueltos en un tercer compuesto inerte¹⁵, con la salvedad de la segunda ecuación en (75) que sería entonces:

$$\varphi_1 = \frac{x_1}{x_1 + r x_2 + r_1 x_3}, \quad \text{en donde:} \quad r_1 = \frac{v_C^0}{v_A^0} \quad (77)$$

Esta versión del modelo TK se ha aplicado con éxito a varios tipos de sistemas. El primero de ellos es un estudio de como se ve afectada la autoasociación de colesterol, un alcohol biológicamente relevante, cuando en solución, está en presencia de un aceptor de protones¹⁵.

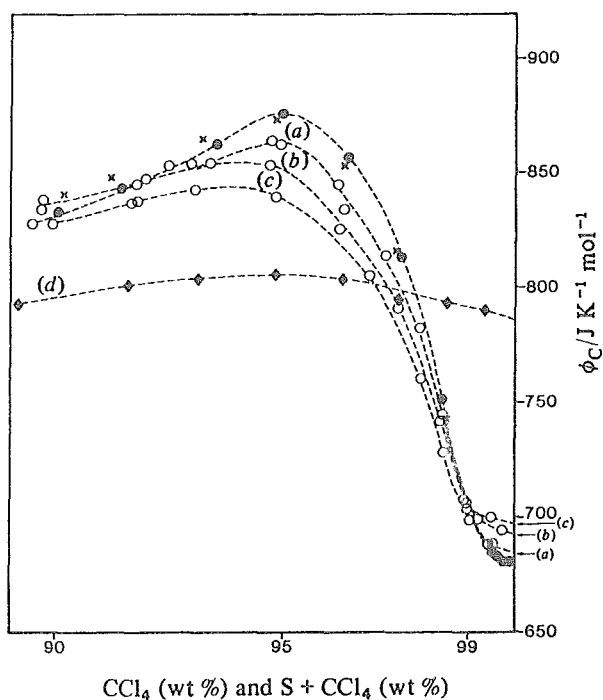


Figura 11.¹⁵ Capacidad calorífica molar aparente a 25°C de colesterol en CCl₄(●), en soluciones de tripalmitina [(a) 1, (b) 2.5 y (c) 3.5 wt %] en CCl₄, en soluciones de lecitina [(d) 2.5 wt %] en CCl₄ y en n-hexadecano (x, 2.5 wt %) en CCl₄.

La figura (11) muestra el estudio de la capacidad calorífica molar aparente, hecho por Costas y Patterson¹⁵, de una mezcla de colesterol en CCl_4 y en diferentes soluciones (mezclas ternarias) de tripalmitina (1.0, 2.5 y 3.5 wt %), de lecitina (2.5 wt %) y de n-hexadecano (2.5 wt %). Los cambios característicos en la ϕ_c ocurren cuando el ambiente cambia desde el pseudo-inerte CCl_4 al de CCl_4 que contiene un aceptor de protones. A concentraciones muy bajas de colesterol ϕ_c se incrementa, mientras que a concentraciones más altas el máximo en ϕ_c disminuye. Cuando la concentración de tripalmitina se incrementa, estas características son más evidentes, y para la lecitina son tan fuertes, que la curva de ϕ_c se achata totalmente. Es interesante comparar la ϕ_c del colesterol en soluciones de tripalmitina en CCl_4 con aquella en una solución 2.5 wt % de n-hexadecano en CCl_4 , ya que el n-hexadecano es parecido estructuralmente a la tripalmitina si omitimos el grupo carbonilo. En el caso del n-hexadecano, la autoasociación del colesterol no se ve afectada, ya que la ϕ_c es, dentro del error experimental, la misma que para el colesterol en CCl_4 . En cambio, en un ambiente de tripalmitina, ϕ_c decrece, indicándonos que la autoasociación es destruída parcialmente. Está entonces claro que el grupo carbonilo de la tripalmitina juega el papel principal en las interacciones colesterol-tripalmitina. La formación del complejo entre ellos por medio de un puente de hidrógeno es responsable del descenso de ϕ_c . De la misma manera, en un ambiente de lecitina, esta propiedad cae debido a la destrucción parcial de los puentes de hidrógeno entre las moléculas de colesterol y la correspondiente formación de enlaces entre el grupo OH del colesterol y los grupos carbonilo en la lecitina. Este descenso se debe al reemplazo de tetrámeros por dímeros AB; los tetrámeros involucran más estructura por enlace. Cuando la concentración de tripalmitina se incrementa, el cambio en ϕ_c es más pronunciado, ya que al aumentar la concentración del aceptor de protones alrededor de las moléculas del alcohol, la probabilidad de un contacto favorable es mayor. Este efecto se ve reflejado también en los límites a dilución infinita de ϕ_c (ver tabla 1). Estos valores son mayores que el límite correspondiente del pseudo-inerte CCl_4 , debido a que representan la situación en la cual una molécula de colesterol está rodeada de un ambiente incrementalmente más concentrado de aceptor de protones, capaz de establecer puentes de hidrógeno con el colesterol, y de aquí que se eleve la capacidad calorífica por arriba del valor para el colesterol rodeado por únicamente, moléculas de disolvente inerte. Para el caso de la lecitina, este límite es, a una concentración de aceptor de protones equivalente, mucho más alto que para los casos de la tripalmitina, lo cual nos indica que establece una unión más fuerte con el colesterol.

Colesterol en	$\lim_{x_1 \rightarrow 0} \phi_c$
CCl ₄	680
1.0 wt % tripalmitina en CCl ₄	685
2.5 wt % tripalmitina en CCl ₄	693
3.5 wt % tripalmitina en CCl ₄	698
2.5 wt % lecitina en CCl ₄	785

Tabla 1.¹⁵ Límites experimentales de ϕ_c (J°Kmol) para el colesterol en diferentes soluciones a 25°C.

Otro caso, muy interesante, en el cual se ha aplicado esta versión del modelo TK, es el estudio de mezclas ternarias del tipo alcohol-acetato de metilo-hidrocarburo¹⁶, en el cual se presenta también el fenómeno de la autoasociación del alcohol, afectado por la formación de un complejo entre el alcohol y el aceptor de protones (acetato de metilo).

Como ya dijimos antes, cuando un alcohol es colocado en un ambiente que no es inerte, las moléculas de alcohol no sólo se autoasocian, sino que además forman complejos con las moléculas del disolvente activo. La substitución de un disolvente como un hidrocarburo inerte por un aceptor de protones, tal como es el acetato de metilo, provoca cambios drásticos en la dependencia de $\phi_{c(\text{asoc})}$, por ejemplo, el máximo característico presente en las disoluciones de alcohol-hidrocarburo es casi completamente eliminado, dependiendo de la fuerza del complejo. La asociación entre el alcohol y el acetato de metilo, a través de puentes de hidrógeno entre el grupo OH del alcohol y el grupo carbonilo del acetato de metilo es la responsable de la caída en la capacidad calorífica molar aparente de asociación.

Mientras que el proceso de autoasociación en solución determina el comportamiento de $\phi_{c(\text{asoc})}$ en las mezclas de alcohol-inerte (OH-I), en las mezclas de alcohol-aceptor de protones (OH-AP) $\phi_{c(\text{asoc})}$ está dominado por una competencia entre la autoasociación del alcohol y la formación del complejo entre ambos tipos de moléculas. El cambio desde la autoasociación hacia la mezcla dominada por la competencia entre los dos fenómenos puede modularse a través del uso de mezclas ternarias del tipo OH-AP-I. Agregando cantidades incrementales de alcohol a una mezcla binaria AP-I es posible estudiar en detalle la importancia relativa de los dos procesos que se llevan a cabo en solución, además del cambio gradual de uno hacia el otro.

En el modelo TK para mezclas ternarias del tipo alcohol (componente 1)-aceptor de protones (componente 2)-disolvente inerte (componente 3), (ecuaciones 74, 75, 76 y 77), cada molécula de alcohol es capaz de tener tres niveles de energía correspondientes a la autoasociación (A₁), al complejo (AB) y al monómero disociado (A), como se indica en la figura (12). Para el alcohol puro (0 en la fig. 12), a muy baja temperatura la energía de asociación $U_{(\text{asoc})}$ será baja ya que todas las moléculas de alcohol estarán asociadas a través

de puentes de hidrógeno. En la figura (12), a temperatura ambiente (T'), la mayoría de las moléculas de alcohol permanecerán asociadas, formando puentes de hidrógeno. Para una mezcla binaria altamente diluída de un alcohol en un disolvente inerte, existe una fuerza impulsora entrópica grande hacia la dispersión aleatoria de las moléculas de alcohol, es decir, los puentes de hidrógeno se rompen con mayor facilidad que en el alcohol puro, dando la curva C de la figura (12). Cuando la mezcla binaria OH-I se convierte en la mezcla ternaria OH-AP-I al agregar un tercer componente aceptor de protones, aparece un nivel de energía intermedio en el diagrama $U_{(asoc)}$ vs T (AB en la fig. 12). La energía de asociación para una molécula de alcohol como función de la temperatura en la mezcla binaria está dada por las curvas C_1 , C_2 y C_3 , correspondientes a cantidades incrementales del componente AP, con una concentración de alcohol constante e igual a la de las mezclas binarias OH-I y OH-AP (curva C'). A bajas temperaturas una molécula de alcohol está en el estado de energía más bajo, es decir, asociada con otras moléculas formando especies A_i . Con un incremento de temperatura, las A_i se rompen y toma lugar la formación de complejos con las moléculas presentes en solución de AP; entonces, con un incremento adicional de temperatura, los dímeros AB se disocian. Cuando la concentración de AP se incrementa, las curvas de $U_{(asoc)}$ por arriba del nivel de energía AB se desplazan hacia temperaturas mayores y abajo del nivel AB hacia temperaturas menores, es decir, el nivel AB se ve favorecido a expensas de los niveles A_i y A.

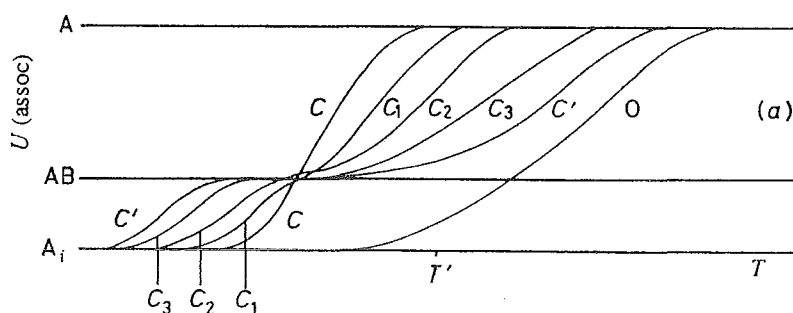


Figura 12.¹⁶ Representación esquemática de la energía contra temperatura para un alcohol en estado puro (0), a bajas concentraciones de alcohol en una mezcla binaria alcohol-disolvente inerte (C), a concentraciones incrementales de aceptor de protones (C_1 , C_2 , C_3) en mezclas ternarias alcohol-aceptor de protones-disolvente inerte y a bajas concentraciones de alcohol en una mezcla alcohol-aceptor de protones (C'). La concentración de alcohol es la misma en todas las mezclas. T' representa la temperatura experimental.

Tomando las pendientes de las curvas de energía, es decir $dU_{(asoc)}/dT$, se obtiene $\phi_{c(asoc)}$ del alcohol como función de T para mezclas binarias y ternarias a una concentración de alcohol dada. Esto se puede ver en la figura (13) para temperaturas más o menos altas. En la figura (13a), $\phi_{c(asoc)}$ vs T está representada para una concentración baja de alcohol, mientras que la figura (13b) corresponde a una concentración de alcohol más alta. En esta figura las curvas tienen la forma de un solo pico para la mezclas binarias OH-I y OH-AP,

mientras que para las ternarias OH-AP-I aparece un doble pico como consecuencia directa de la existencia del nivel de energía AB.

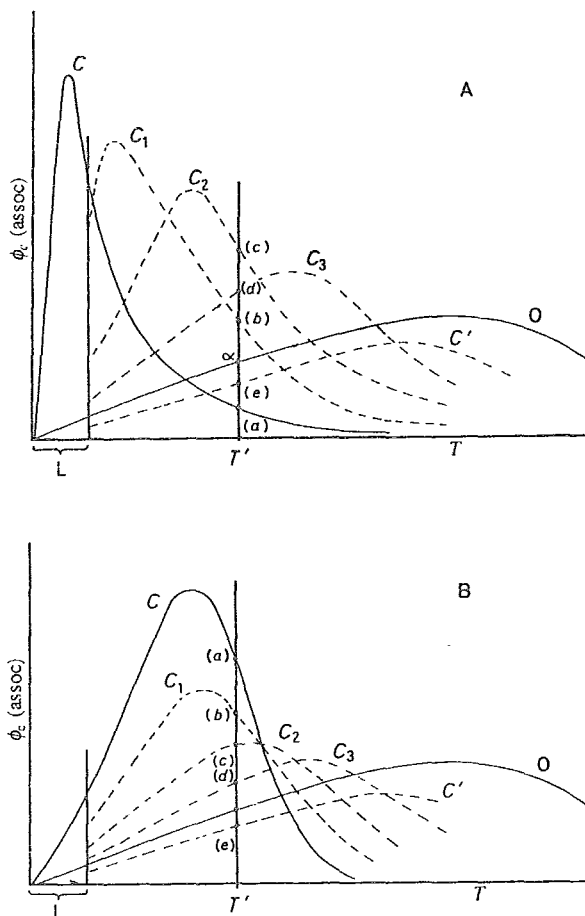


Figura 13.¹⁶ Representación esquemática de la capacidad calorífica molar aparente de asociación a temperaturas altas, contra T a baja (A) y a alta (B) concentración de alcohol.

La figura (14) representa los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente de asociación para soluciones de 1-hexanol en acetato de metilo-n-dodecano como función del porcentaje en peso de 1-hexanol. La variación de esta propiedad con la concentración de alcohol para la mezcla binaria OH-I se debe a la autoasociación de las moléculas de alcohol en el solvente inerte. Empezando a muy bajas concentraciones de alcohol, las moléculas de éste se asocian a través de puentes de hidrógeno, formando multímeros, como ya se explicó antes. Hay una concentración crítica después de la cual la creación de especies asociadas empieza a crecer muy rápidamente. Los cambios característicos en $\phi_{c(\text{assoc})}$ para el hexanol ocurren cuando el ambiente cambia del disolvente inerte n-dodecano a uno de dodecano conteniendo al aceptor de protones acetato de metilo. $\phi_{c(\text{assoc})}$ se incrementa a muy bajas concentraciones de hexanol, mientras que a

concentraciones más altas el máximo se achata. Cuando la concentración de acetato de metilo se aumenta, estas características se vuelven más evidentes hasta que para la mezcla binaria 1-hexanol-acetato de metilo la curva se vuelve totalmente plana.

A dilución infinita la capacidad calorífica molar aparente para el hexanol en dodecano, representa la contribución a la capacidad calorífica del alcohol en ausencia de cualquier asociación, cada molécula de alcohol se encuentra aislada en el disolvente inerte. De aquí que la $\phi_{c(\text{asoc})}$ que se representa en la figura (14) se obtuvo de la resta de la capacidad calorífica molar aparente total, menos este límite. Se asume, por supuesto, que las contribuciones físicas son muy pequeñas o que al menos no cambian con la concentración. En la figura (14) se ilustran también los resultados obtenidos a través de la aplicación del modelo TK. La información se obtuvo a partir de las mezclas binarias, sin embargo se puede ver que funciona muy bien en la predicción de las mezclas ternarias.

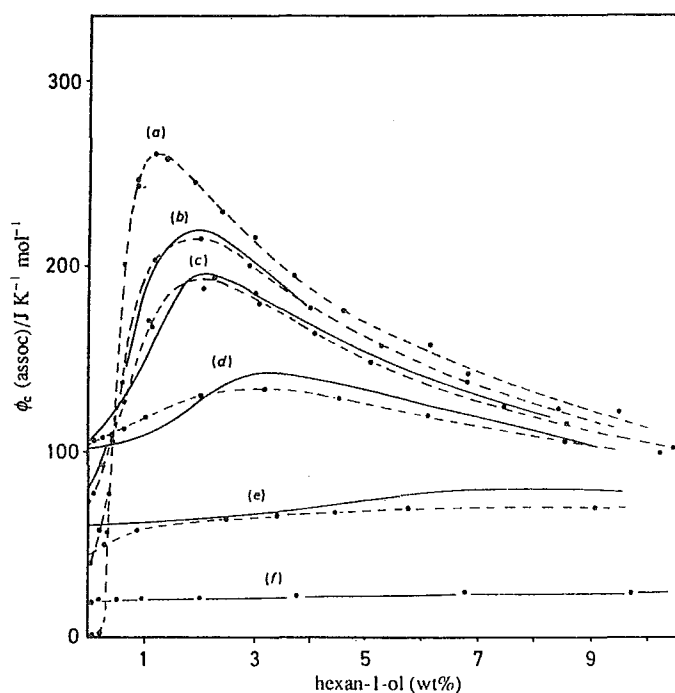


Figura 14.¹⁶ Parte correspondiente a la asociación de la capacidad calorífica molar aparente a 25°C para 1-hexanol en n-dodecano (a), 1-hexanol en soluciones de acetato de metilo en n-dodecano [(b) 2.0, (c) 4.3, (d) 10.2 y (e) 30.0 wt %] y 1-hexanol en acetato de metilo (f) (líneas punteadas). Las líneas continuas son los valores de $\phi_{c(\text{asoc})}$ predichos por el modelo TK.

Las predicciones cuantitativas del modelo TK pueden seguirse cualitativamente en la figura (13a), donde a la temperatura experimental T' y a una concentración de alcohol constante y baja se eleva desde su valor en la mezcla binaria OH-I (punto a) hasta un máximo (punto c) y entonces cae hasta el valor de la binaria OH-AP (punto e). Esto corresponde al

comportamiento a muy bajas concentraciones cuando la concentración de acetato de metilo se incrementa en la figura (14). A concentraciones de alcohol más altas, cuando la concentración de acetato de metilo se incrementa, $\phi_{c(assoc)}$ en la figura (14) disminuye de manera constante desde la curva de la binaria OH-I hasta la curva de la otra binaria OH-AP. Lo anterior es lo que se espera por las predicciones del modelo TK en la figura (13b), en donde a T' $\phi_{c(assoc)}$ decrece desde el punto (a) hasta el punto (e). Cualitativamente, la disminución en $\phi_{c(assoc)}$ al incrementar la concentración de acetato de metilo corresponde a una disminución del grado de estructura del alcohol en solución, a través del reemplazo de los multímeros de la autoasociación por complejos AB. Esto último involucra especies A y B que se asocian a través de cortas distancias, mientras que los monómeros A se unían para formar multímeros a través de distancias más largas, de aquí que les corresponda mayor estructura.

Las constantes de equilibrio para cada especie autoasociada y para el complejo AB permitieron el cálculo de la fracción volumétrica de cada uno de ellos. En la figura (15) se muestra la distribución de tetrámeros, monómeros y dímeros AB presentes en solución como función del porcentaje en peso de hexanol; el porcentaje de trímeros y dímeros no se muestra, dado que sus valores son muy pequeños. A cada concentración ϕ_1 , la fracción volumen verdadera es 100 %. Las cantidades de cada especie que están presentes en solución son un reflejo de las magnitudes relativas de las constantes de equilibrio. La figura (15) muestra que el cambio drástico al pasar de OH-I a OH-AP puede modularse a través del uso de mezclas ternarias OH-AP-I, lo cual a su vez nos permite el estudio de la importancia relativa de la autoasociación y formación de complejo en solución. Para la mezcla binaria hexanol-dodecano (fig. 15a) los tetrámeros son la especie dominante aún a bajas concentraciones de alcohol. Como ya se mencionó antes, esto es un fenómeno general para todas las mezclas de 1-alcoholes en hidrocarburos inertes. La introducción de una pequeña cantidad de acetato de metilo (4.3 wt %) cambia la distribución a la mostrada en la figura (15b). Aquí, a bajas concentraciones de alcohol, los monómeros y los dímeros AB son predominantes, y la creación de los tetrámeros de hexanol se retrasa a concentraciones de alcohol más altas, aunque su presencia en solución nunca alcanza los mismos niveles que para la binaria hexanol-dodecano. Al incrementar el acetato de metilo hasta 30 wt %, se obtiene la distribución mostrada en la figura (15c), en donde la especie dominante son los dímeros, con monómeros y tetrámeros en muy pequeñas cantidades. Teniendo en mente que en estos experimentos la cantidad total de acetato de metilo en solución es constante, es claro que únicamente cuando casi todo el acetato de metilo está unido con el alcohol a través de puentes de hidrógeno, permite que el alcohol empiece a formar especies autoasociadas. Finalmente en la figura (15d) la distribución de especies en la binaria hexanol-acetato de metilo muestra que en esta mezcla un gran número de moléculas de alcohol forman dímeros AB, siendo en este caso, la autoasociación de alcohol despreciable. Comparando las figuras (15a) y (15b) es posible explicar las diferencias de $\phi_{c(assoc)}$ entre OH-I y OH-AP de la figura (14). Para OH-AP, la concentración

relativa de todas las especies es prácticamente constante, es decir, el agregar más alcohol no cambia significativamente el porcentaje de especies AB o A_4 ; entonces, sobre el intervalo de concentración de la figura (15), la solución tiene el mismo nivel de estructura y de aquí que $\phi_{c(assoc)}$ sea constante. En contraste, para OH-I en la figura (15a), es la creación rápida de tetrámeros la que hace que $\phi_{c(assoc)}$ se incremente dramáticamente.

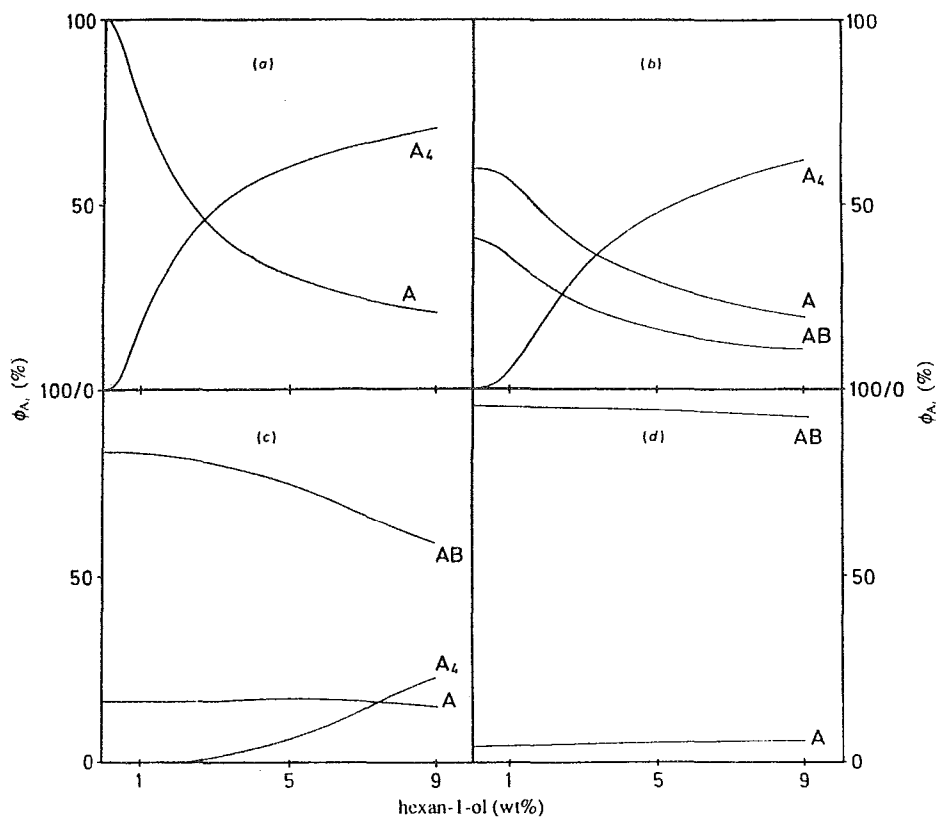


Figura 15.¹⁶ Distribución de monómeros (A), tetrámeros (A_4) y complejos (AB) a 25°C del alcohol total presente en solución para 1-hexanol en n-dodecano (a) hexanol en soluciones de acetato de metilo en dodecano [(b) 4.3 y (c) 30.0 wt %] y 1-hexanol en acetato de metilo (d).

2.3 MODELO ERAS²⁴

En esta sección presentaremos la versión extendida del modelo ERAS²³ (Extended Real Associated Solution), tal como se utilizó²⁴ para describir los datos experimentales de entalpías de exceso, H^E y V^E para sistemas binarios como los estudiados aquí, es decir, alcohol en alqueno o alcohol en alquino.

El modelo ERAS toma en cuenta los efectos de volumen libre, de acuerdo con la teoría Flory-Patterson, y también los efectos de asociación entre las moléculas involucradas. En el caso del tipo de mezclas estudiadas, los efectos de asociación provienen de la autoasociación de los alcoholes, y de la interacción entre el OH del alcohol y la región insaturada de hidrocarburo. Existen varias ecuaciones bien establecidas, tales como UNIQUAC, NRTL, etcétera, para describir las propiedades de exceso de mezclas líquidas de multicomponentes utilizando únicamente parámetros binarios. Sin embargo, las propiedades de exceso basadas en propiedades volumétricas, tales como el V^E , no pueden describirse por estos modelos, ya que están basados en la suposición de un modelo de malla rígida. Para calcular propiedades de tipo volumétrico es necesaria la introducción de una ecuación de estado adecuada. El modelo ERAS combina la versión extendida del modelo de asociación de Kretschmer-Wiebe con la ecuación de estado de Flory. Una propiedad especial del modelo ERAS es su habilidad para predecir simultáneamente H^E , V^E y G^E de mezclas con autoasociación y con complejos cruzados. Datos experimentales de las propiedades de exceso para los sistemas alcohol en alcano, amina en alcano y alcohol en amina son descritos de manera casi cuantitativa, ajustando unos cuantos parámetros de interacción tales como los de van der Waals, constantes de asociación, entalpías de enlace y volúmenes de enlace.^{23,30,31,32,33} Para mezclas binarias alcohol en alcano, los resultados experimentales muestran que H^E es generalmente positiva sobre todo el intervalo de concentraciones. También ya vimos como son los V^E y como cambian dependiendo, tanto del tamaño de la cadena de alcohol, como la del alcano. Estos efectos han sido estudiados sistemáticamente por el modelo ERAS.^{34,32} El modelo se ha extendido también para mezclas ternarias de dos componentes asociados (alcohol, éter, amina) con un componente inerte (alcano).^{31,33}

El modelo ERAS entonces, combina los efectos de asociación provenientes de los puentes de hidrógeno, con los efectos de volumen libre alcanzados por las diferencias de las interacciones de tipo van der Waals entre moléculas de diferente naturaleza en la mezcla. Se asume que el alcohol se autoasocia en cadenas lineales:



El equilibrio está descrito cuantitativamente por la constante de asociación:

$$K_A = \frac{C_{A_{m+1}}}{C_{A_m} C_{A_1}} \cdot \frac{1}{V_A^*} \quad (79)$$

donde C_{A_m} es la concentración molar de las especies asociadas y V_A^* es el volumen molar de coraza dura de las moléculas de alcohol monoméricas. Se tiene una expresión correspondiente para el segundo componente asociante B, en este caso, el 1-alqueno o el 1-alquino. K_A y K_B se asumen independientes de la longitud de la cadena m . Podría argumentarse que al menos la primera constante de asociación K_1 debería ser diferente de las siguientes K_m ($m \geq 2$). Dado que no existe una teoría que nos proporcione la razón K_1/K_m , se introduciría un parámetro ajustable más, de significado físico desconocido, haciendo la derivación teórica considerablemente más complicada, sin obtener mayor información.

La asociación cruzada se toma en cuenta por medio del siguiente equilibrio:



El número de especies asociadas distinguibles se restringe por medio de la ecuación (80), ya que solamente un contacto entre A y B es considerado en cada especie $A_m B_n$ para todas las combinaciones posibles de m y n . El equilibrio se representa por:

$$K_{AB} = \frac{C_{A_m B_n}}{C_{A_m} \cdot C_{B_n}} \cdot \frac{1}{V_A^*} \quad (81)$$

También se asume K_{AB} independiente de m y n . Esta simplificación será correcta si la autoasociación del componente B es muy débil, como es el caso de los alquenos y alquinos. El modelo ERAS introduce este concepto de asociación simplificado y adicionalmente toma en cuenta los efectos de volumen libre de la ecuación de estado de Flory:

$$\frac{\tilde{P} \cdot \tilde{V}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V} \cdot \tilde{T}} \quad (82)$$

en donde \tilde{P} , \tilde{V} y \tilde{T} son las cantidades reducidas para la presión P , el volumen molar V y la temperatura T , respectivamente. Los parámetros reducidos correspondientes están definidos por $P^* = P / \tilde{P}$, $V^* = V / \tilde{V}$ y $T^* = T / \tilde{T}$. La ecuación (82) es válida para componentes puros además de también para mezclas, siempre y cuando se tenga una regla de mezclado apropiada para las cantidades reducidas. P^* , V^* y T^* se obtienen para los

componentes puros a través de datos termodinámicos experimentales, como la densidad, los coeficientes de expansión térmica y los coeficientes de compresibilidad.

Los V_i^* ($i=A, B$) se calculan de datos de coeficientes de expansión térmica α_i de las sustancias puras, utilizando las siguientes dos ecuaciones:

$$V_i^* = V_i^{mol} \cdot \left(\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T}{1 + 4/3 \cdot (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T} \right)^3 \quad (83)$$

con

$$\alpha_i^* = \Delta V_i^* \cdot \Delta H_i^* \cdot \frac{(4 \cdot K_i + 1)^{1/2} - 2 \cdot K_i \cdot (4 \cdot K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2 \cdot K_i \cdot V_i^* \cdot R \cdot T} \quad (84)$$

donde K_i , ΔV_i^* y ΔH_i^* son la constante, el volumen y la entalpía de autoasociación, respectivamente. Para los alquenos o alquinos (B) K_B , α_B^* , ΔV_B^* y ΔH_B^* se hacen cero, ya que no se considera que puedan autoasociarse. Para el alcohol, α_A^* y V_A^* se evalúan resolviendo las ecuaciones (83) y (84).

P_A^* y P_B^* se relacionan con la compresibilidad térmica κ_i de la siguiente manera;

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) \cdot T \cdot \tilde{V}_i^2 \cdot \left(\kappa_i - \alpha_i^* \cdot T \cdot \frac{\Delta v^*}{\Delta H^*} \right)^{-1} \quad (85)$$

Las cantidades reducidas \tilde{P}_i , \tilde{V}_i y \tilde{T}_i salen de la ecuación (84) por medio de:

$$T_i^* = \frac{\tilde{V}_i^{4/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} \quad (86)$$

Una característica esencial del modelo es que las propiedades de exceso se pueden separar en dos partes: un término debido a las interacciones físicas (X_{fis}^E) y otro debido a las químicas (X_{quim}^E) con $X^E = H^E$, V^E , G^E , para describir las diferentes contribuciones de las interacciones intermoleculares que ocurren en la mezcla.

La entalpía molar de exceso H^E está dada por:

$$H^E = H_{fis}^E + H_{quim}^E \quad (87)$$

con

$$H_{fis}^E = (x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*) \cdot \left\{ \frac{\Phi_A \cdot P_A^*}{\tilde{V}_A} + \frac{\Phi_B \cdot P_B^*}{\tilde{V}_B} - \frac{P_M^*}{\tilde{V}_M} \right\} \quad (88)$$

en donde

$$P_M^* = \Phi_A \cdot P_A^* + \Phi_B \cdot P_B^* - \Phi_A \cdot \nu_B \cdot X_{AB} \quad (89)$$

y

$$H_{quím}^E = x_A \cdot \Delta H_A^* \cdot K_A \cdot (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B \cdot \Delta H_B^* \cdot K_B \cdot (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A \cdot \Delta H_{AB}^* \cdot K_{AB} \cdot \frac{\phi_{B1} \cdot (1 - K_A \cdot \phi_{A1})}{(V_B / V_A) \cdot (1 - K_B \cdot \phi_{B1}) + K_{AB} \cdot \phi_{B1}} - \frac{P_M^* \cdot V_{quím}^E}{(\tilde{V}_M)^2} \quad (90)$$

H_{fis}^E contiene los parámetros reducidos de las sustancias puras, P_i^* , V_i^* y T_i^* . Φ_i son las fracciones volumen de coraza dura definidos por:

$$\Phi_i = V_i^* \cdot x_i / \sum_j V_j^* \cdot x_j \quad (91)$$

donde x_i , x_j son las fracciones mol de la mezcla. La superficie para la relación de volúmenes s_i del componente i debe ser conocida calculando la fracción de superficie:

$$\nu_i = S_i \cdot \Phi_i / \sum_j S_j \cdot \Phi_j \quad (92)$$

Los valores S_i se pueden estimar utilizando el método de Bondi.³⁵ Los parámetros X_{ij} toman en cuenta las interacciones de van der Waals no polares y deben ser ajustados de los datos de la mezcla binaria, H^E . $H_{quím}^E$ contiene las constantes de asociación K_A , K_B y K_{AB} y las entalpías correspondientes de asociación ΔH_A^* , ΔH_B^* y ΔH_{AB}^* . ϕ_{A1} y ϕ_{B1} son las fracciones volumen de coraza dura de los monómeros A y B, respectivamente. Se calculan a una Φ_A y Φ_B resolviendo las siguientes ecuaciones acopladas, no lineales:

$$\Phi_A = \frac{\phi_{A1}}{(1 - K_A \cdot \phi_{A1})^2} \cdot \left\{ 1 + \frac{V_A \cdot K_{AB} \cdot \phi_{B1}}{V_B \cdot (1 - K_B \cdot \phi_{B1})} \right\} \quad (93)$$

$$\Phi_B = \frac{\phi_{B1}}{(1 - K_B)^2} \cdot \phi_{B1} \cdot \left\{ 1 + \frac{K_{AB} \cdot \phi_{A1}}{(1 - K_A \cdot \phi_{A1})} \right\} \quad (94)$$

Las fracciones volumen de coraza dura en el líquido puro ϕ_{A1}^0 y ϕ_{B1}^0 aparecen en la ecuación (90), resultado de las soluciones de ϕ_{A1} y ϕ_{B1} de las ecuaciones (93) y (94) para $\Phi_A \rightarrow 1$ y $\Phi_B \rightarrow 1$, respectivamente. En las mezclas ternarias las ecuaciones (93) y (94) son válidas todavía, siempre y cuando se cumpla la condición $(\Phi_A + \Phi_B + \Phi_C) = 1$ en vez de $(\Phi_A + \Phi_B) = 1$, el cual es válido para mezclas binarias únicamente.

Los primeros tres términos en la ecuación (90) se obtienen de la diferencia del número total de puentes de hidrógeno en la mezcla y en los componentes puros. El cuarto término proviene de un efecto combinado entre las contribuciones de la asociación y del volumen libre. \tilde{V}_M que aparece en las ecuaciones (88) y (90), se obtiene resolviendo numéricamente la ecuación de estado (82) asumiendo que la temperatura reducida de la mezcla T_M^* está dada por:

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{P_A^* \cdot \Phi_A / T_A^* + P_B^* \cdot \Phi_B / T_B^*} \quad (95)$$

Una expresión similar a la ecuación (90) se obtiene para el volumen molar de exceso V^E :

$$V^E = V_{fis}^E + V_{quim}^E \quad (96)$$

con

$$V_{fis}^E = (x_A \cdot V_A^* + x_B \cdot V_B^*) \cdot \{ \tilde{V}_M - \Phi_A \cdot \tilde{V}_A - \Phi_B \cdot \tilde{V}_B \} \quad (97)$$

y

$$V_{quim}^E = \tilde{V}_M \left\{ \frac{x_A \cdot \Delta V_A^* \cdot K_A \cdot (\phi_{A1} - \phi_{A1}^0) + x_B \cdot \Delta V_B^* \cdot K_B \cdot (\phi_{B1} - \phi_{B1}^0) + x_A \cdot \Delta V_{AB}^* \cdot K_{AB}}{(V_B/V_A) \cdot (1 - K_B \cdot \phi_{B1}) + K_{AB} \cdot \phi_{B1}} \cdot \frac{\phi_{B1} \cdot (1 - K_A \cdot \phi_{A1})}{(V_B/V_A) \cdot (1 - K_B \cdot \phi_{B1}) + K_{AB} \cdot \phi_{B1}} \right\} \quad (98)$$

en donde ΔV_A^* , ΔV_B^* y ΔV_{AB}^* son los volúmenes de reacción para la autoasociación y la asociación cruzada, respectivamente. En este caso, en la ecuación (98) no aparece ningún término acoplado entre las contribuciones físicas y químicas.

Los parámetros de los componentes puros V_i^* y P_i^* se obtienen ajustando la ecuación ERAS de estado a la densidad ρ_i , el coeficiente de expansión térmica α y la

compresibilidad κ de los líquidos puros. Los parámetros de mezcla que aparecen en la expresión teórica de las funciones de exceso son: X_{AB} , K_A , K_B , K_{AB} , ΔH_A^* , ΔH_B^* , ΔH_{AB}^* , ΔV_A^* , ΔV_B^* y ΔV_{AB}^* . Todos los parámetros se pueden obtener ajustándolos a los datos de H^E y V^E de los sistemas binarios.

De todos estos parámetros podemos eliminar algunos: al igual que en el caso del TK, los parámetros de autoasociación para los alcoholes se obtuvieron de estudios previos, hechos con mezclas alcohol en alcano. Los parámetros de autoasociación para los alquenos y alquinos se hacen cero, ya que esta interacción es muy pequeña o nula.

K_A depende del tamaño y estructura del alcohol considerado. Existen valores en la literatura. Valores de K a otras temperaturas se pueden obtener a través de la relación:

$$K_A(T) = K_{A, 298.15K} \cdot \exp\left\{-\frac{\Delta H_A^*}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{298.15}\right)\right\} \quad (99)$$

El intervalo de valores de X_{AB} permitido para ajustar es 4-19 Jcm⁻³. Generalmente, se encuentran valores dentro de este intervalo en la literatura para mezclas no polares, tales como mezclas de hidrocarburos.

Los parámetros restantes ajustables a las propiedades de exceso H^E y V^E son: K_{AB} , ΔH_{AB}^* , ΔV_{AB}^* y X_{AB} .

En el trabajo de Letcher y colaboradores²⁴ ajustaron parámetros para los siguientes 24 sistemas binarios: metanol/etanol/1-propanol/2-propanol en 1-hexeno/1-hepteno/1-octeno y las correspondientes combinaciones con los alquinos, obteniendo un buen ajuste, la mayoría dentro de las desviaciones totales menores al 10 %. Sin embargo, el resultado más sorprendente es que el procedimiento de ajuste hace cero K_{AB} , ΔH_{AB}^* y ΔV_{AB}^* para las mezclas alcohol en alqueno, mientras que para los sistemas alcohol en alquino no. Este resultado implica que, de acuerdo a la interpretación obtenida a través del modelo ERAS, no existe asociación cruzada entre los alcoholes y los alquenos.

En la figura (16) podemos ver uno de los sistemas alcohol en alqueno estudiados, el resto presenta la misma forma, básicamente, el signo y la forma de las propiedades de exceso son típicas para mezclas con un componente autoasociado en un inerte. Los puentes de hidrógeno de los multímeros del alcohol se rompen durante el proceso de mezclado (estamos hablando de concentraciones a través del intervalo de composición, no de diluidas, como en el TK). Esto da como resultado valores positivos de H^E en donde domina la contribución química del ERAS. En el caso del V^E los pesos son comparables para ambas contribuciones.

En la figura (17) se esquematiza un resultado típico para un sistema alcohol en alquino. Aquí esperaríamos que la contribución química fuera más pequeña, ya que al haber una interacción más fuerte, tendríamos dos partes sumadas para dar la química: una con signo positivo como resultado del rompimiento de los enlaces de la autoasociación del alcohol, y una negativa proveniente de la formación de enlaces cruzados entre el alcohol y el alquino. Sin embargo, el ERAS no da estos resultados. Da en cambio, una contribución química muchísimo más grande que la física.

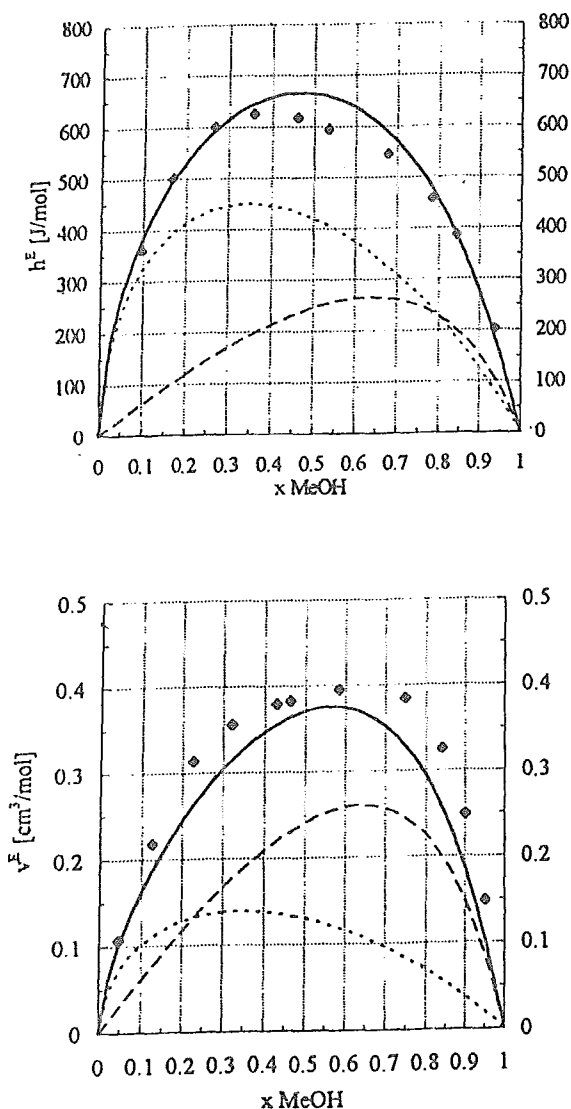


Figura 16.²⁴ Ajuste del modelo ERAS al H^E y V^E del metanol en 1-octeno a 298.15°K: \blacklozenge , datos experimentales; — modelo ERAS; , contribución química; ---- contribución física.

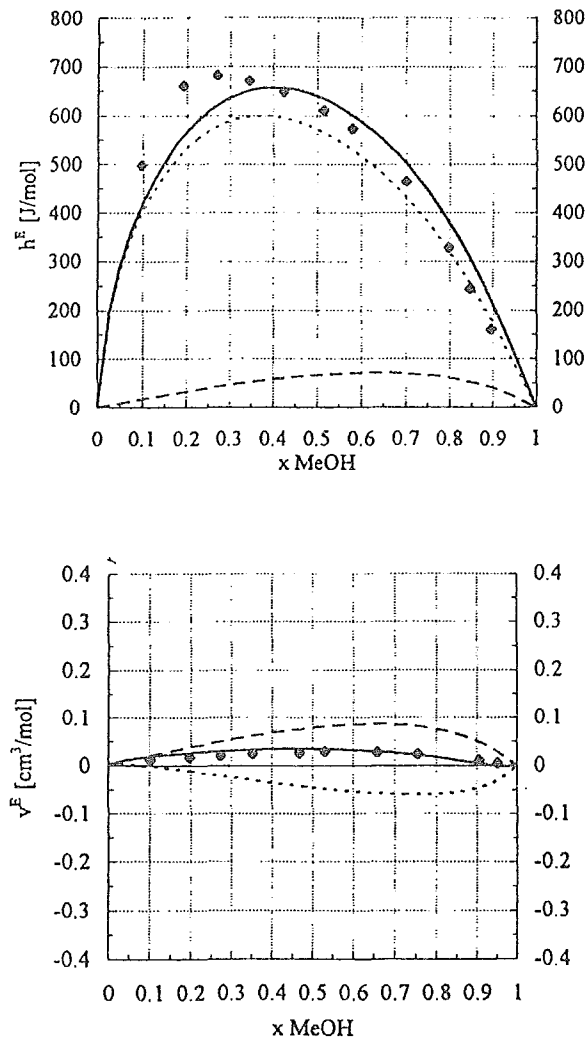


Figura 17.²⁴ Ajuste del modelo ERAS al H^E y V^E del metanol en 1-octino a 298.15°K: \blacklozenge , datos experimentales; — modelo ERAS; , contribución química; --- contribución física.

Es importante resaltar que este modelo, a diferencia del TK, calcula la entalpía de exceso como resultado de dos contribuciones, una física y una química. El TK por otro lado, aunque sólo considera la parte química, bajo la suposición de que para soluciones en donde existe algún tipo de asociación, la parte física es muy pequeña, funciona muy bien cuando la propiedad que interesa es la capacidad calorífica. En el caso del modelo TK es posible obtener expresiones analíticas para la capacidad calorífica, según se vió en las secciones anteriores, sin embargo, en el caso del modelo ERAS, a partir de la expresión final que se obtiene para la entalpía, (ecuaciones 87-90), no es posible obtener una expresión analítica. En este caso es necesario entonces, hacer una derivada numérica.

3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

En este trabajo se midieron las capacidades caloríficas volumétricas y las densidades a 25°C y presión atmosférica de las siguientes mezclas binarias: los alcoholes lineales, metanol, etanol, 1-propanol, 1-hexanol y 1-decanol en 1-octano, 1-octeno y 1-octino, hexanol en ciclohexano, ciclohexeno, benceno, 4-octino y hexeno^v. Todos los sistemas mencionados se hicieron para dos tipos de experimentos, el primero midiendo en un intervalo de concentraciones muy diluidas, con fracciones mol de alcohol (1) menores a 0.1, y el segundo tipo para concentraciones que comprenden todo el intervalo, es decir, para fracciones mol entre 0 y 1. Se midió también 1-hexanol en 1-decano a través de todo el intervalo de composición, y las mezclas ternarias a concentraciones diluidas de 1-hexanol en soluciones equimolares de 1-octano y 1-octeno, y de 1-octano y 1-octino.

Se utilizó un microcalorímetro diferencial de flujo Picker (Sodev), que permite la determinación de las capacidades caloríficas volumétricas, por comparación con un sistema de referencia de capacidad conocida. Para poder calcular la capacidad en una base molar, se miden simultáneamente las densidades de las muestras, para lo cual, se encuentra acoplado a la salida del calorímetro, un densímetro de celda vibrante (Sodev, Sherbrooke, P. Q., Canadá). Los detalles de los dispositivos experimentales se encuentran en el apéndice A. Todas las sustancias empleadas son reactivos de la compañía Aldrich y sus purezas respectivas se encuentran reportadas en la primera tabla del apéndice B.

Los cálculos para las propiedades termodinámicas de interés se hicieron con las ecuaciones que se detallaron en la sección (2.1). Para la capacidad calorífica se empleó 1-octano como referencia, excepto para algunos experimentos, en donde el reactivo utilizado fué 1-heptano. Para las densidades, en donde se necesitan dos referencias, se usó 1-octano ó 1-heptano y el alcohol respectivo. Una vez hechos todos los cálculos, se sacaron medias y desviaciones estándar (reportadas en la tabla 2), del disolvente de cada sistema en particular, y se recalculó todo, empleando esta vez, los promedios de los C_p^o de los disolventes. Para los alcoholes, dado que en cada experimento a través del intervalo se midió su capacidad calorífica, se usó este número para el cálculo de las capacidades caloríficas de exceso en los experimentos diluidos, para que fueran completamente comparables, al utilizarse las mismas referencias para los componentes puros.

Las soluciones fueron preparadas con extremo cuidado para evitar pérdidas por evaporación y errores en la fracción mol, un momento antes de llevar a cabo las mediciones. La capacidad calorífica volumétrica de cada muestra, para los experimentos a través de todo el intervalo de composición, se midió tomando cada vez como referencia, la solución anterior, con el fin de minimizar el error, ya que en este caso, los cambios de un C_p de una muestra con respecto al del puro, son muy grandes. En el otro tipo de

^v Excepto el sistema metanol en 1-octano, ya que no es soluble.

experimentos, a concentraciones muy diluidas, las primeras cinco o seis soluciones se midieron contra el disolvente puro. Aquí los saltos son tan pequeños que si no se hace así, puede ser que no se detecte el cambio, con la ventaja adicional de que cada medición se hace dos veces. La precisión en las determinaciones de la capacidad calorífica volumétrica y de la densidad que proporcionan los equipos son $0.0001 \text{ J}^\circ\text{Kcm}^3$ y 0.00001 g/cm^3 , respectivamente, dando como resultado una incertidumbre en los cálculos de la capacidad calorífica molar aparente en el intervalo de concentraciones diluidas ($0.001 < x_1 < 0.1$) de $\pm 5 \text{ J}^\circ\text{Kmol}$, y de $\pm 10 \text{ J}^\circ\text{Kmol}$ en la estimación de los límites. La incertidumbre para C_p^E a composición equimolar es de $\pm 0.2 \text{ J}^\circ\text{Kmol}$.

Todos los resultados de los experimentos (fracción mol, capacidad calorífica de exceso, volumen de exceso, capacidad calorífica molar aparente y volumen molar aparente) se encuentran en el apéndice B, con el objeto de no romper la continuidad de esta tesis.

	n	densidad	s ²	Cp mol	s ²	PM	Cp vol	V mol	r
1-octano	ref.26	0.69867	0	255.68	0	114.2327	1.5638	163.50	4.01
1-octeno	12	0.71120	1.E-04	242.92	0.09	112.2167	1.5396	157.79	3.87
1-octino	7, 6	0.74610	5.E-04	242.14	0.30	110.2008	1.6394	147.70	3.63
ciclohexano	3	0.77440	1.E-04	156.84	0.02	84.1625	1.4431	108.68	2.67
benceno	2, 1	0.87500	4.E-05	136.87	-	78.1147	1.5331	89.27	2.19
4-octino	1	0.74752	-	233.64	-	110.2008	1.5848	147.42	3.62
1-heptano	ref.10	0.67980	0	224.64	0	100.2056	1.5240	147.40	3.62
1-hexeno	2	0.66881	7.E-06	182.79	1.36	84.1625	1.4526	125.84	3.09
1-deceno	1	0.73787	-	300.53	-	140.2709	1.5809	190.10	4.67
ciclohexeno	2	0.80585	7.E-05	149.65	0.16	82.1466	1.4681	101.94	2.50
Binaria: 1-octano y 1-octeno equim.	1	0.70457	-	249.10	-	113.2295	1.5500	160.71	3.94
Binaria: 1-octano y 1-octino equim.	1	0.71974	-	247.41	-	112.2150	1.5869	155.91	3.83
metanol	ref.10	0.7865	0	80.24	0	32.0424	1.9696	40.74	1
etanol	ref.10	0.7852	0	111.53	0	46.0695	1.9010	58.67	1.44
1-propanol	ref.48	0.7995	0	144.77	0	60.0966	1.9259	75.17	1.85
1-hexanol	ref.10	0.8159	0	241.32	0	102.1779	1.9269	125.23	3.07
1-decanol	ref.10	0.8265	0	372.98	0	158.2862	1.9476	191.51	4.70

Tabla 2. Datos de los componentes puros utilizados, de la literatura o promedios de los medidos en este trabajo. n es el número de datos utilizados para el promedio de las propiedades para el caso de los disolventes medidos, o la fuente de los datos para el caso de los puros utilizados como referencia; s² es la desviación estándar de la muestra, para el caso en que se haya sacado la media, y para las referencias, la propia desviación reportada por la literatura; PM es el peso molecular; r es la razón entre el volumen molar de cada uno entre el volumen molar del metanol.

Con el objeto de comprobar la reproductibilidad de nuestras mediciones, hicimos comparaciones para todos aquellos casos en los que existen datos en la literatura. A continuación se muestran algunas de éstas: en primer término, para la capacidad calorífica de exceso; en seguida para un caso de las capacidades caloríficas molares aparentes; después para los volúmenes de exceso. En este último caso, se presenta además, una gráfica en la que podemos ver un resumen de los valores del volumen de exceso a concentración equimolar para nuestros datos y para los sistemas de la literatura, y también presentamos algunas comparaciones directas para el V^E . Como podemos ver en todas estas gráficas, existe concordancia entre nuestros datos y los de la literatura.

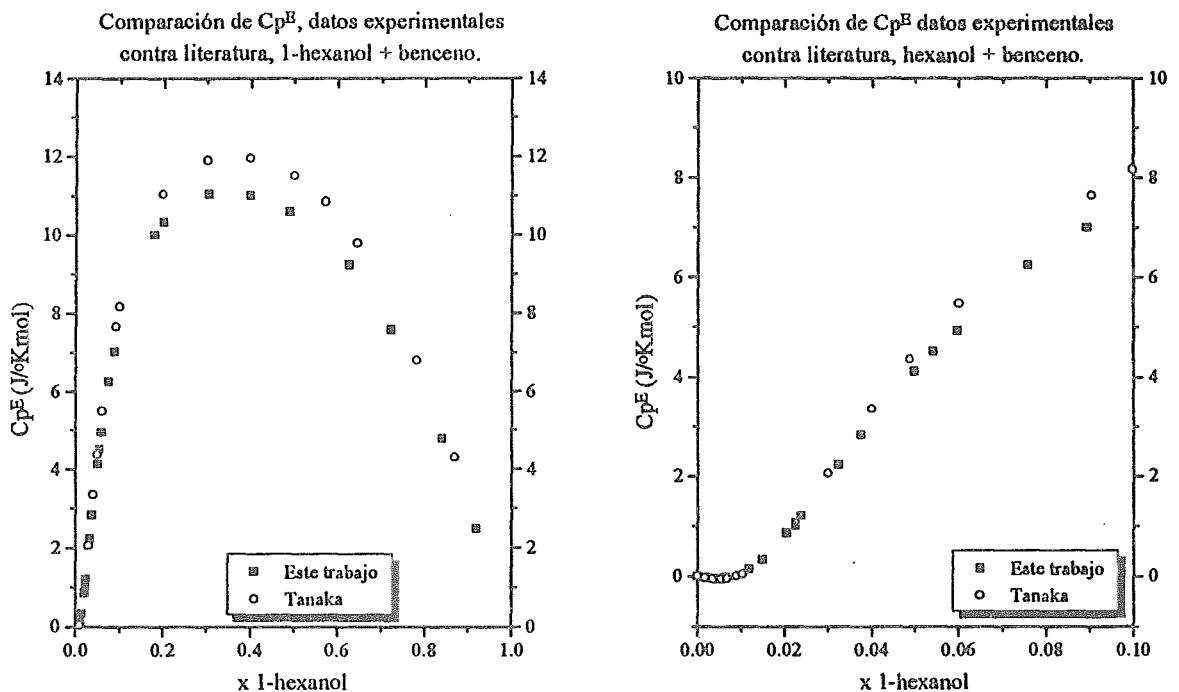


Figura 18. Capacidad calorífica de exceso, comparación contra datos de la literatura⁴⁰, para dos intervalos de concentración.

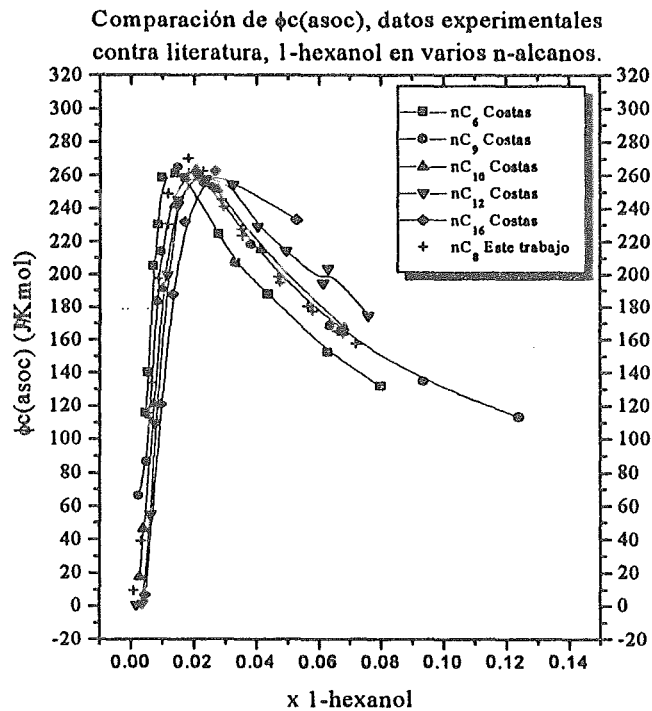


Figura 19. Capacidad calorífica molar aparente, comparación contra datos de la literatura¹⁰, para l-hexanol en varios n-alcános.

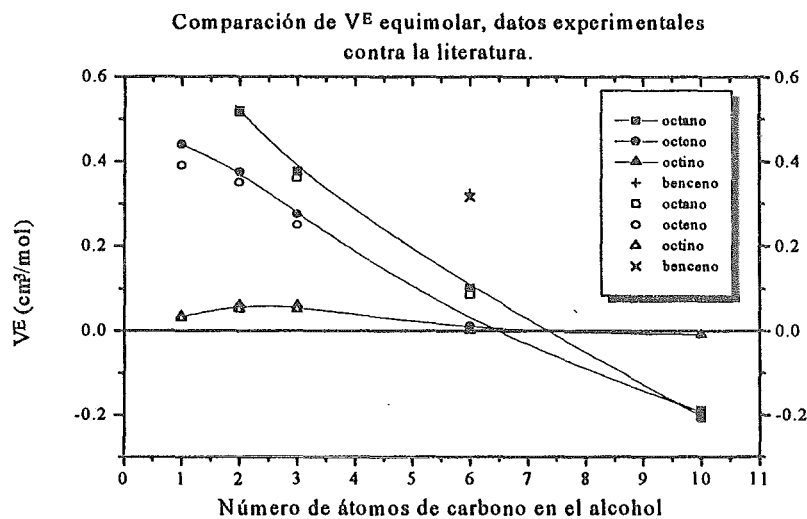


Figura 20. Volumen de exceso, comparación contra datos de la literatura, n-alcóholes en varios disolventes; las primeras tres series de datos corresponden a las mediciones hechas en este trabajo, las líneas sólo se trazaron para ayudar a la visualización; el resto de puntos son de la literatura: etanol³⁶, propanol³⁷, hexanol^{10,26,38} y decanol³⁹ en octano, metanol⁴¹, etanol⁴¹ y propanol⁴² en octeno, metanol⁴³, etanol⁴³ y propanol⁴⁴ en octino, hexanol en benceno⁴⁰.

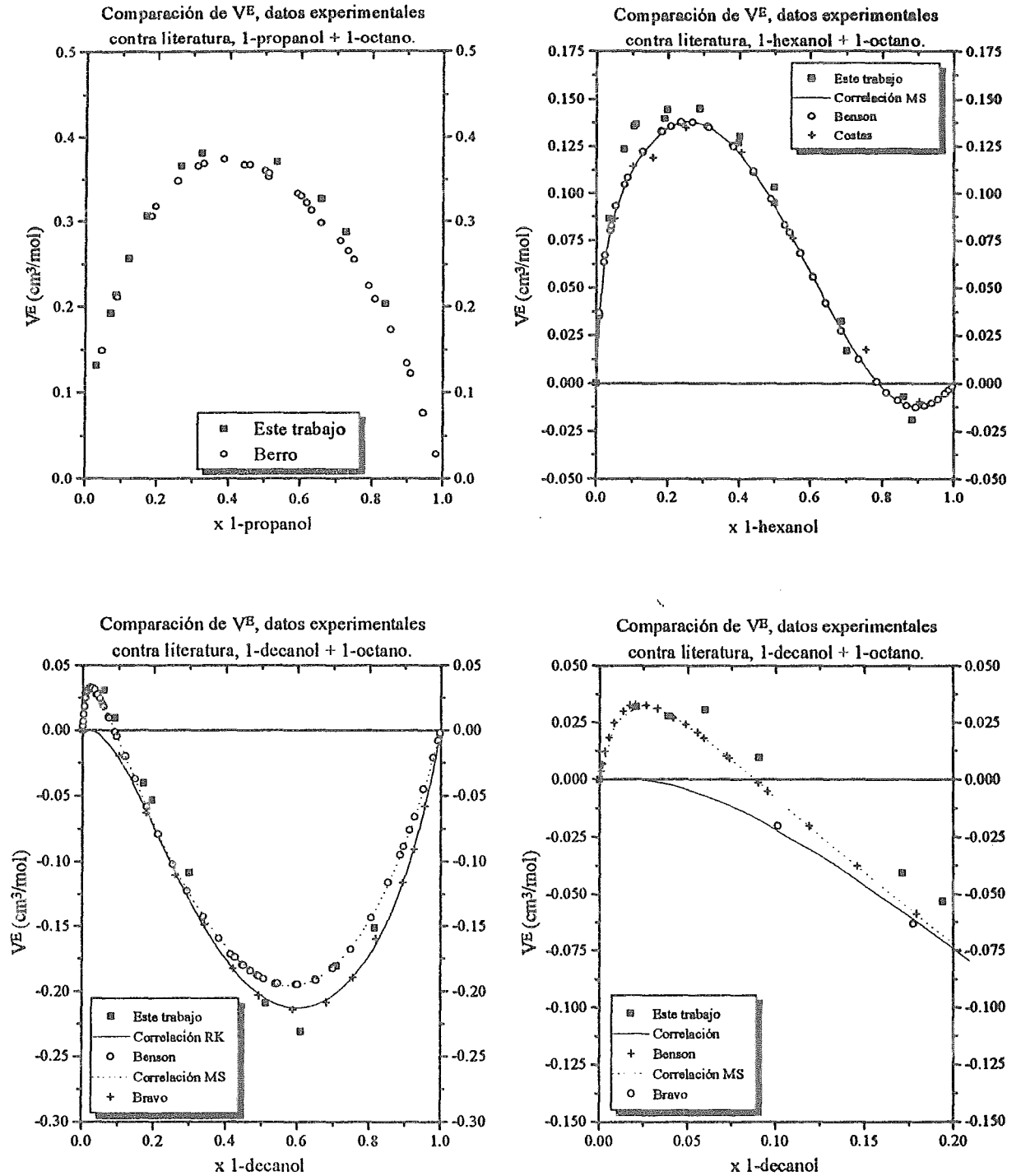


Figura 21. Volumen de exceso, comparación contra datos de la literatura, 1-propanol³⁷, 1-hexanol^{10,26,38}, y 1-decanol³⁹, todos en 1-octano. El decanol se muestra en dos escalas. Las líneas continuas son correlaciones de la literatura.

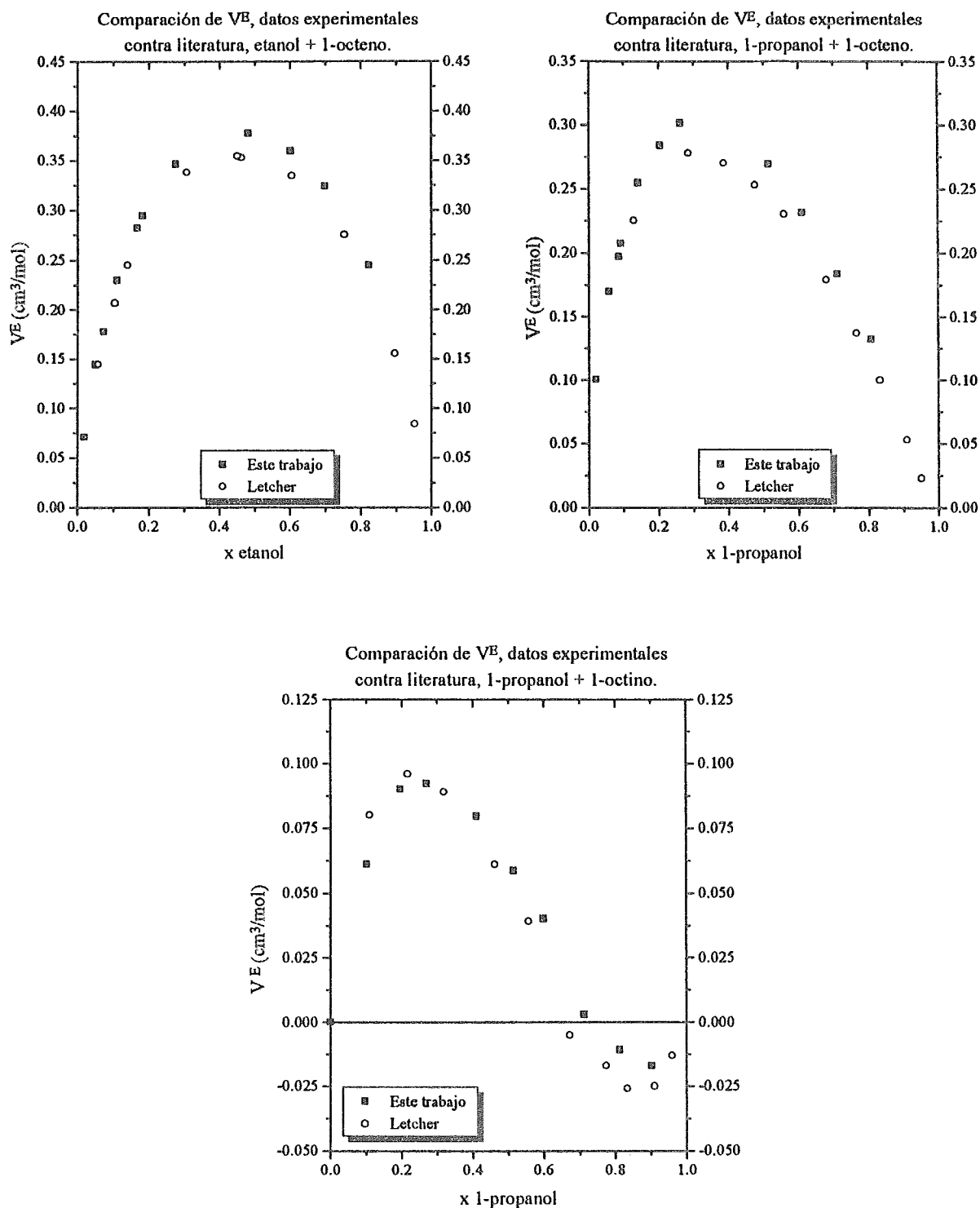


Figura 22. Volumen de exceso, comparación contra datos de la literatura, 1-etanol en 1-octeno⁴¹, 1-propanol en 1-octeno⁴² y 1-propanol en 1-octino⁴⁴.

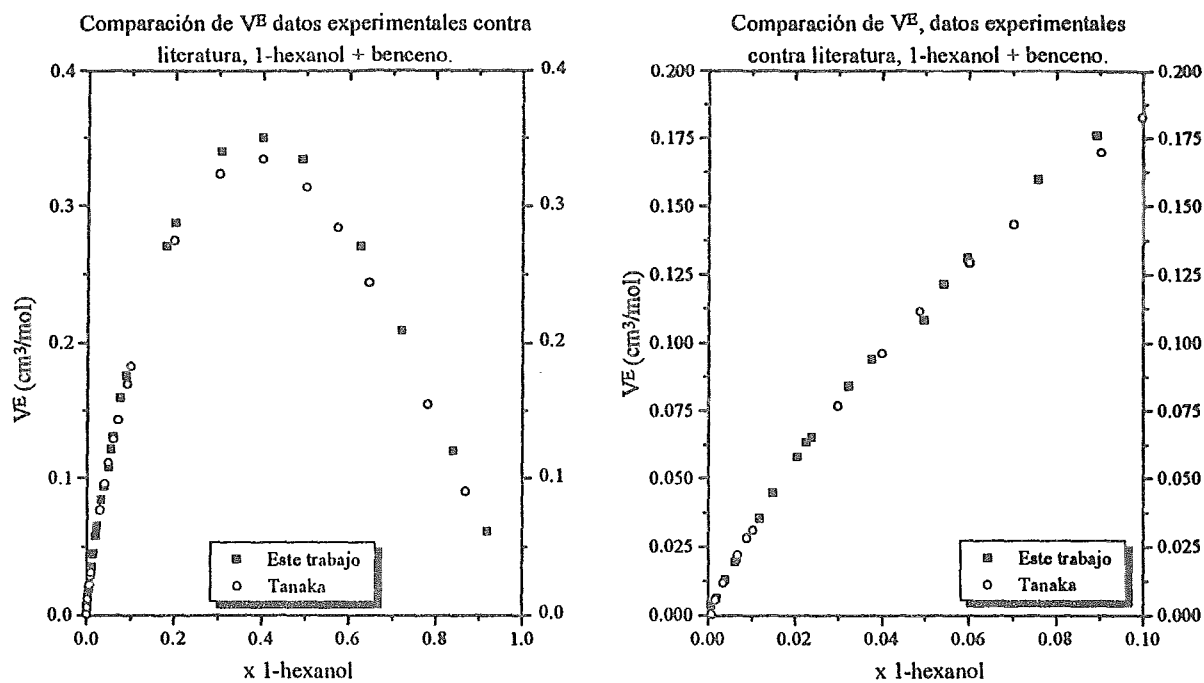


Figura 23. Volumen de exceso, comparación contra datos de la literatura⁴⁰, para dos intervalos de concentración.

4. RESULTADOS Y DISCUSION

A continuación se presentan todos los resultados obtenidos en este trabajo. Para ser más claros, hemos dividido el capítulo en dos partes, la primera corresponde a los resultados de capacidades caloríficas y la segunda a los de volúmenes molares. En cada sección discutimos primero los resultados de los experimentos realizados a concentraciones diluídas y en segundo término los hechos a través de todo el intervalo. Presentamos también, los resultados y el análisis obtenidos mediante la utilización de los modelos.

4.1 CAPACIDADES CALORIFICAS

4.1.1 Capacidades caloríficas molares aparentes

4.1.1.1 Discusión cualitativa

Para el análisis de los datos obtenidos a bajas concentraciones, que se presentan en esta sección, añadimos algunos puntos (los más diluídos) de los experimentos realizados a través de todo el intervalo de concentración. Lo anterior se hizo con el objeto de tener más datos experimentales para los ajustes de los parámetros de los modelos, especialmente en el caso del modelo TK, en donde se hace un estudio detallado a concentraciones diluídas, y también para poder establecer una comparación directa entre los dos tipos de experimentos y corroborar así, su validez.

En la figura (24) se muestra el resultado de la capacidad calorífica molar aparente de asociación, para los sistemas etanol y decanol en octano, octeno y octino. Como se explicó en la sección 2.1, para obtener la $\phi_{c(assoc)}$, a la ϕ_c total se le debe restar el límite, cuando la x_1 tiende a cero. Los límites para el caso de cada alcohol en octano coinciden con los obtenidos en el estudio de estados correspondientes en sistemas 1-alcohol en 1-alcanos¹⁰. En la tabla (3) vemos estos valores, además de los límites para los demás sistemas. Para calcular la $\phi_{c(assoc)}$ para los casos en los que el disolvente es activo, se emplea el límite para el alcohol en un disolvente inerte, ya que suponemos que las contribuciones físicas son similares entre el octano, el octeno y el octino, dado que excepto por el enlace insaturado, su estructura, tamaño y composición molecular son prácticamente iguales. Además, sólo en el caso del disolvente inerte se pueden aislar estas contribuciones.

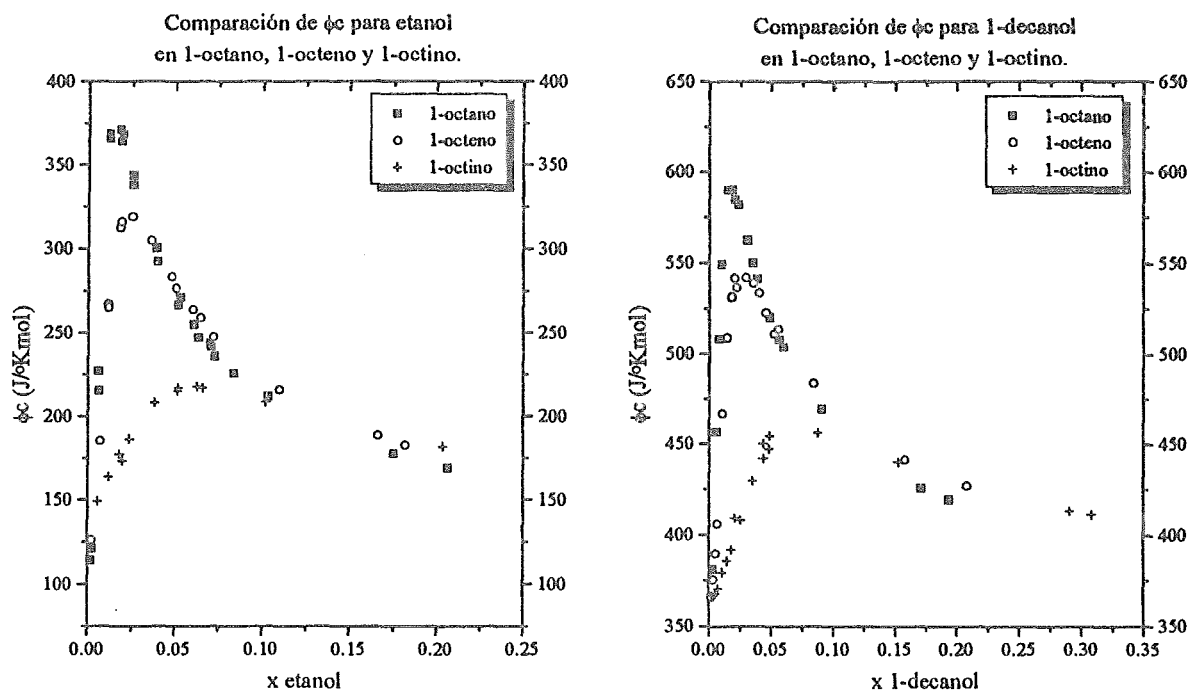


Figura 24.

Los demás sistemas no se muestran, pero el comportamiento es totalmente análogo al mostrado en la figura (24); para el alcohol en octano, la autoasociación del alcohol produce un gran máximo a concentraciones muy diluidas para $\phi_{c(\text{asoc})}$. Es tan grande, que por ejemplo, en el caso del etanol en octano, la diferencia entre la ϕ_c total en el máximo (375 J/°Kmol), y la capacidad calorífica del etanol puro (111.53 J/°Kmol) es de aproximadamente 263 J/°Kmol, es decir, de más del doble de la magnitud del C_{p1}° . Como ya se explicó antes, a una mayor estructura en solución, le corresponde una capacidad calorífica mayor. En seguida, para el alcohol en octeno, la forma de la curva es esencialmente la misma; mas el máximo disminuye aproximadamente entre 50 y 75 J/°Kmol, y se recorre, ligeramente, a concentraciones de alcohol más altas. Ahora, cuando el disolvente es octino, la curva se achata considerablemente, el máximo cae aproximadamente 150 unidades, y además se presenta a una concentración de OH mayor que en octeno y en octano.

Este comportamiento se debe a la existencia de una interacción entre el enlace insaturado del octeno ó del octino, y el hidrógeno ácido del alcohol. Puede entenderse como un puente de hidrógeno, aunque en este caso sea con la nube electrónica de un enlace, y no con los electrones libres de algún átomo muy electronegativo. Entonces, que el máximo decaiga se debe a la competencia que se establece entre la autoasociación del alcohol, y los

dímeros AB formados entre el alcohol y el disolvente, a través de la interacción que mencionamos. De aquí en adelante, para abreviar, le llamaremos a esta clase de interacción, complejo, asociación o interacción cruzada, para distinguirla de la autoasociación. La caída de $\phi_{c(ASOC)}$, entonces, se debe a una disminución de especies altamente organizadas (tetrámeros de la autoasociación) que son substituídos por complejos AB que implican menor estructura.

$Lím \phi_c$ $x_1 \rightarrow 0$	octano	octeno	hexeno	octino	octano+ octeno	octano+ octino	ciclohe- xano	ciclohe- xeno	bence- no	4-octino
metanol	72	100		105						
etanol	100	120		130						
1-propanol	130	145		150						
1-hexanol	215	235	222	247	220	272	215	227	218	250
1-decanol	338	360		365						

Diferencias con respecto al alcano										
metanol		28		33						
etanol		20		30						
1-propanol		15		20						
1-hexanol		20	7	32				12	3	35
1-decanol		22		27						

Tabla 3. Límites de ϕ_c cuando la fracción mol de alcohol tiende a cero, y diferencias entre los límites del alcohol en un disolvente no inerte y el inerte correspondiente. Todos los datos están en $J^\circ Kmol$.

Si analizamos los resultados de los límites en la tabla (3) vemos que tanto para el caso del octeno como el del octino, el límite es siempre mayor que el correspondiente al octano. Esto nos indica que cuando a dilución infinita del alcohol, donde tenemos la situación de una molécula de alcohol rodeada sólo de disolvente se establece un complejo entre ambas especies. Es decir, mientras que en el caso del límite de un alcohol en disolvente inerte lo que estamos evaluando son las interacciones físicas, y en el caso de un alcohol en un disolvente activo, además de las interacciones físicas, tenemos también la contribución del complejo cruzado.

La tabla (3) muestra también la resta entre estos dos límites, obteniendo con ello un estimado de la contribución a la capacidad calorífica debida a la interacción cruzada. En el caso del octeno, el promedio de estas diferencias es $21 J^\circ Kmol$ y para el octino de $28.4 J^\circ Kmol$.

De aquí puede concluirse que la interacción alcohol-octino es ligeramente más fuerte que para alcohol-octeno. Como se verá más adelante, esto se ve confirmado por los valores de ΔH_{11} que se obtienen de aplicar el modelo TK a los datos de $\phi_{c(ASOC)}$.

Con el fin de comprobar que la disminución en la capacidad calorífica molar aparente se debe a la presencia de octeno o de octino, se prepararon mezclas ternarias de hexanol en una solución equimolar de octano y octeno y otra solución también equimolar en octano y octino. En la figura (25) se muestran los resultados de estos experimentos. Se puede ver que efectivamente, la presencia del octeno o del octino provocan una disminución en la $\phi_{c(\text{asoc})}$, pero como en la ternaria estos disolventes se encuentran en menor cantidad, la disminución no es tan drástica como en el caso del sistema binario correspondiente. Con lo anterior comprobamos que en efecto ocurre una competencia entre la autoasociación y la formación del complejo AB.

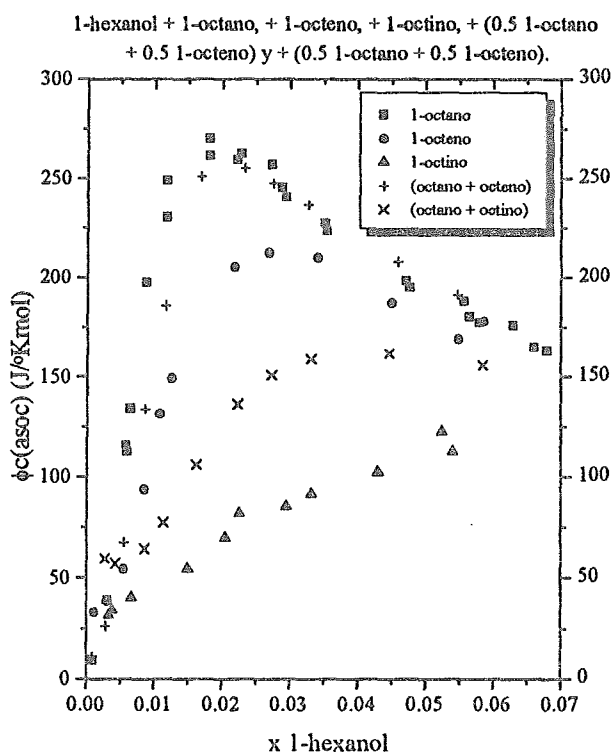


Figura 25.

En la figura (25) se observa que la disminución en el máximo no es proporcional a la concentración agregada, es decir, con la mitad de octeno y la mitad de octano, no obtenemos un valor máximo de $\phi_{c(\text{asoc})}$ a la mitad, si no que en vez de esto, el valor está mucho más próximo al del octano. Para el caso del octino, el efecto es mucho más dramático, aunque tampoco proporcional; ahora los valores de $\phi_{c(\text{asoc})}$ de la solución equimolar están más cercanos a los valores de la binaria con octino. Esto indica que en las mismas condiciones de concentración y temperatura, se forman más complejos OH/triple ligadura que OH/doble ligadura.

Como iremos remarcando a lo largo de nuestra discusión, es quizás ésta una de las razones por las que en el trabajo de Letcher y colaboradores²⁴ encontraron que los parámetros de asociación cruzada para el caso de los alquenos eran cero, (ver sección 2.3), pensando que su comportamiento estaba muy cercano al de los alcanos inertes. Al ser el efecto del alqueno mucho menos marcado que el del alquino, es posible que a través de los estudios calorimétricos con H^E , éste no sea visible. Para poder establecer una distinción más fina entre los alcanos y alquenos es necesario recurrir a un método mucho más sensible a los cambios de estructura, como es el caso de la capacidad calorífica.

Además cabe remarcar que los estudios que Letcher et al²⁴ hicieron con H^E fueron realizados con experimentos a través de todo el intervalo de composición, y que realmente existe una mayor riqueza de información, a concentraciones más diluídas, ya que en esta región ocurre prácticamente todo el fenómeno.

Siguiendo la discusión con respecto al trabajo de Letcher y colaboradores²⁴, ellos especulan que el complejo se establece a través del OH del alcohol y el hidrógeno de uno de los carbonos que unen el triple enlace (ver fig. 26 c). Sin embargo, como ya dijimos arriba, nosotros postulamos la unión entre el hidrógeno ácido del alcohol y la nube electrónica del doble o triple enlace (fig. 26 a). Para corroborar esto, hicimos un experimento en el cual la triple ligadura está en el centro de la molécula, con lo cual ya no existen hidrógenos vecinos, factibles para establecer la unión que proponen Letcher y colaboradores (fig. 26 b).

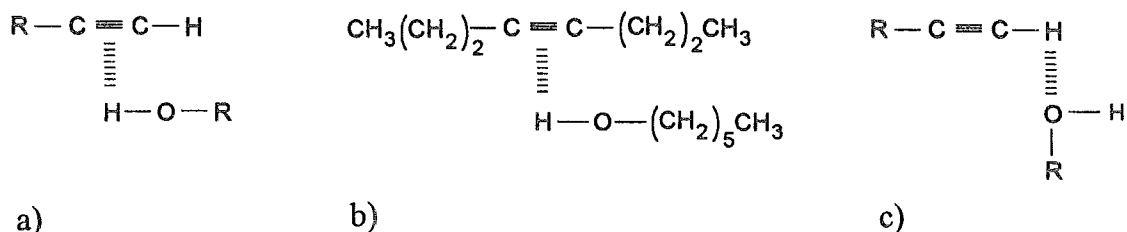


Figura 26. a) nuestra hipótesis, b) nuestra hipótesis con 1-hexanol en 4-octino, c) hipótesis Letcher²⁴.

Para ello, medimos hexanol en 4-octino, y el resultado se muestra en la figura (27). Es decir, si la asociación ocurriera a través del hidrógeno del carbono de la triple ligadura, al no haber hidrógenos, no habría unión posible, con lo cual la $\phi_{c(asoc)}$ debería ser muy parecida a la obtenida para la autoasociación pura, esto es, para el hexanol en octano. Sin embargo, por lo que se ve en la figura (27) la curva es muy parecida al 1-octino, con lo que corroboramos nuestra hipótesis; al existir la triple ligadura en el 4-octino y el OH del hexanol, se forma una unión entre ellos, análoga a la del 1-octino.

También notamos que la $\phi_{c(\text{asoc})}$ para el caso del 4-octino es ligeramente más grande que aquella para el 1-octino. Esto se explica como en el caso de los alcoholes ramificados¹¹; en donde se comparan los resultados de los alcoholes lineales contra alcoholes ramificados, ambos en los mismos disolventes inertes. En el caso de los alcoholes ramificados se observó que al existir un impedimento estérico mayor que en el caso de los alcoholes lineales, era más difícil establecer un puente de hidrógeno, con la consecuente disminución en la autoasociación y en la $\phi_{c(\text{asoc})}$. En este caso estamos hablando de un impedimento estérico en el disolvente, no en el alcohol, sin embargo la interpretación es la misma, al existir un impedimento estérico mayor por parte de alguno de los participantes del complejo, repercutirá en una disminución del número de complejos formados. Así que en este sistema, la autoasociación del alcohol es un poco más alta, y la asociación cruzada un poco más baja, que las correspondientes para el caso del hexanol en 1-octino.

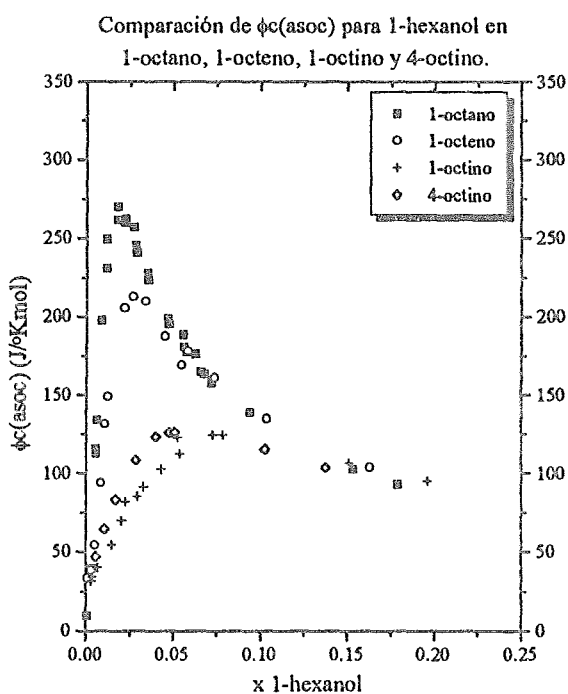


Figura 27.

Si representamos las $\phi_{c(\text{asoc})}$ de todos los alcoholes en octeno y todos en octino, observamos que el máximo ocurre prácticamente a la misma concentración de OH (fig. 28), independientemente de su tamaño. Con el objeto de ver si este valor es también independiente del alqueno o alquino empleado, fue necesario medir otros sistemas, cambiando el disolvente. Los resultados de esto se muestran en la figura (29), en donde vemos que efectivamente esto es cierto. En la primera gráfica el hexanol en hexeno tiene el mismo máximo en $\phi_{c(\text{asoc})}$ que para el hexanol en octeno. También se presenta la

comparación del hexanol en hexeno contra hexanol en ciclohexeno. En este caso, los máximos no son exactamente los mismos, como es el caso para el hexanol en octano comparado con el mismo alcohol en ciclohexano.

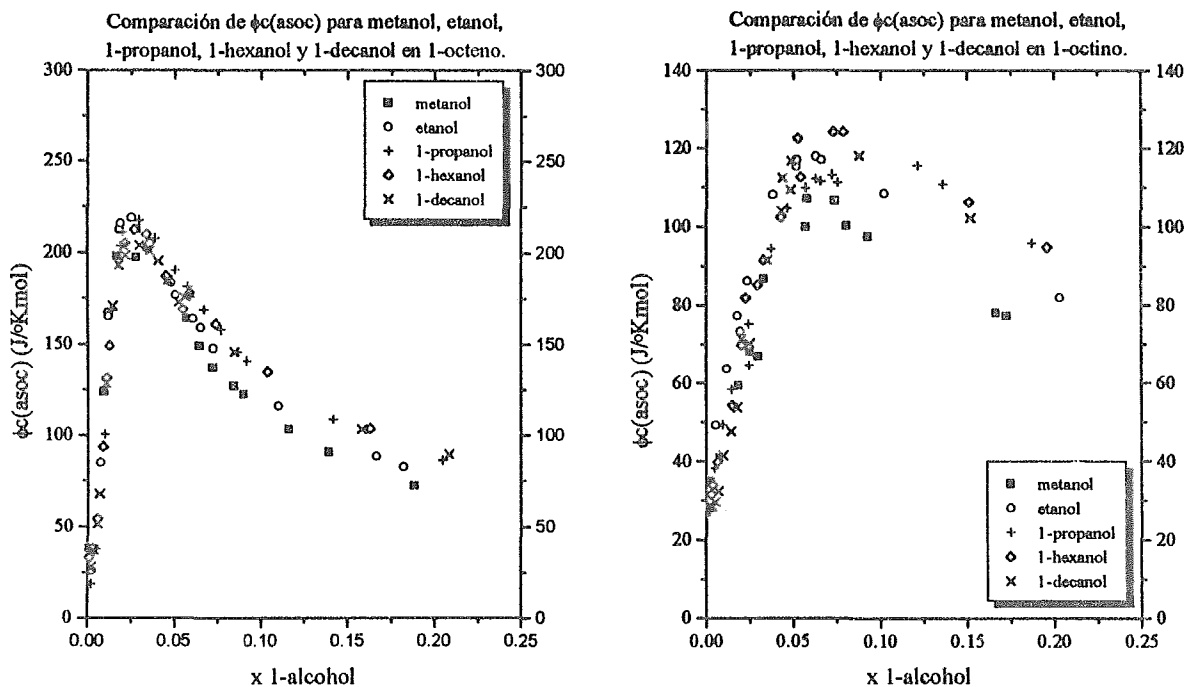


Figura 28.

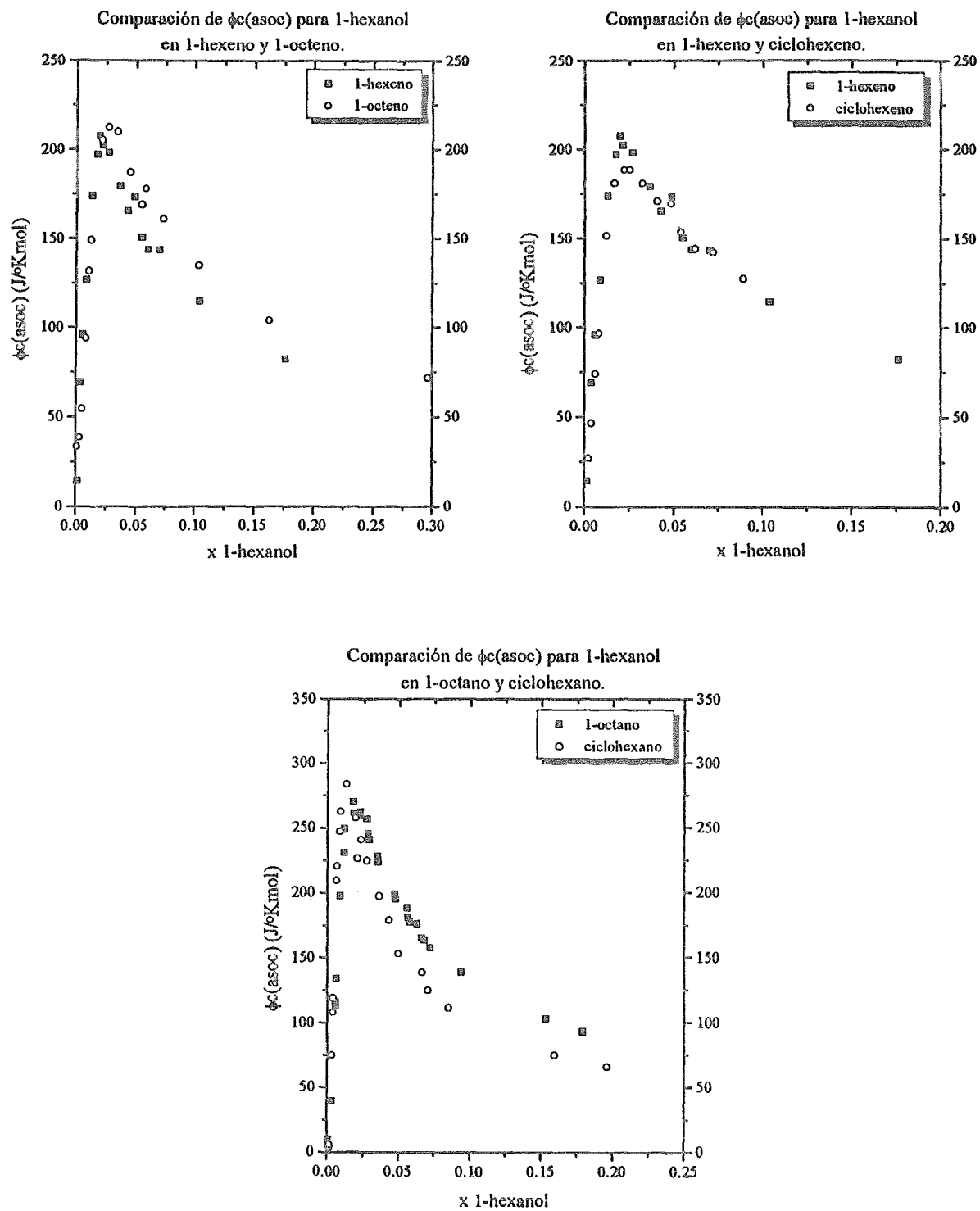


Figura 29.

Por último, para hacer comparaciones de grado de asociación cruzada en términos de densidad electrónica, también es interesante comparar la $\phi_{c(\text{asoc})}$ de hexanol en ciclohexano, en ciclohexeno y en benceno (fig. 30); en donde vemos que el esquema descrito para un alcohol en un alcano, en un alqueno y en un alquino de la figura (24), se repite en este caso. La disminución que se observa en $\phi_{c(\text{asoc})}$ para el ciclohexano y para el ciclohexeno es similar a la que se tiene en el caso del octano y del octeno correspondiente. En cambio con el benceno que tiene una nube electrónica negativa grande, resultado de tres dobles enlaces, la caída de $\phi_{c(\text{asoc})}$ es semejante a la del octino, más no igual. Está claro que la disminución de $\phi_{c(\text{asoc})}$ no depende tanto de la geometría del solvente, sino de la capacidad que tenga éste para establecer puentes de hidrógeno. Profundizaremos sobre esto cuando abordemos la interpretación de estos resultados apoyados por el modelo TK.

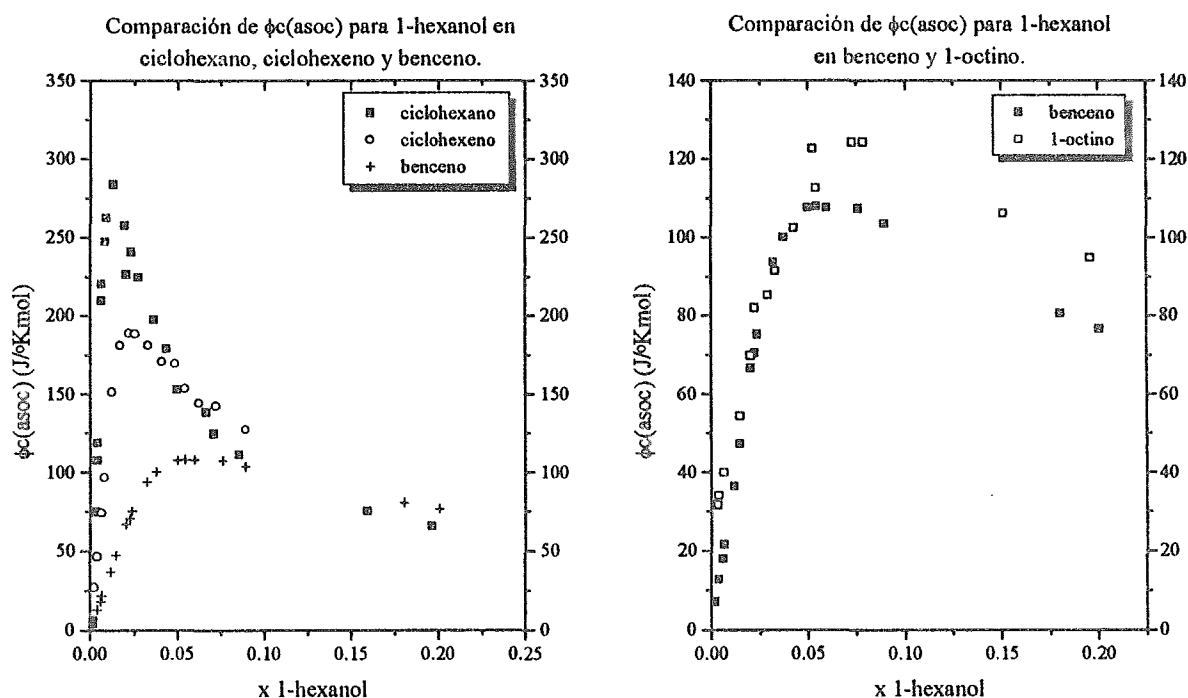


Figura 30.

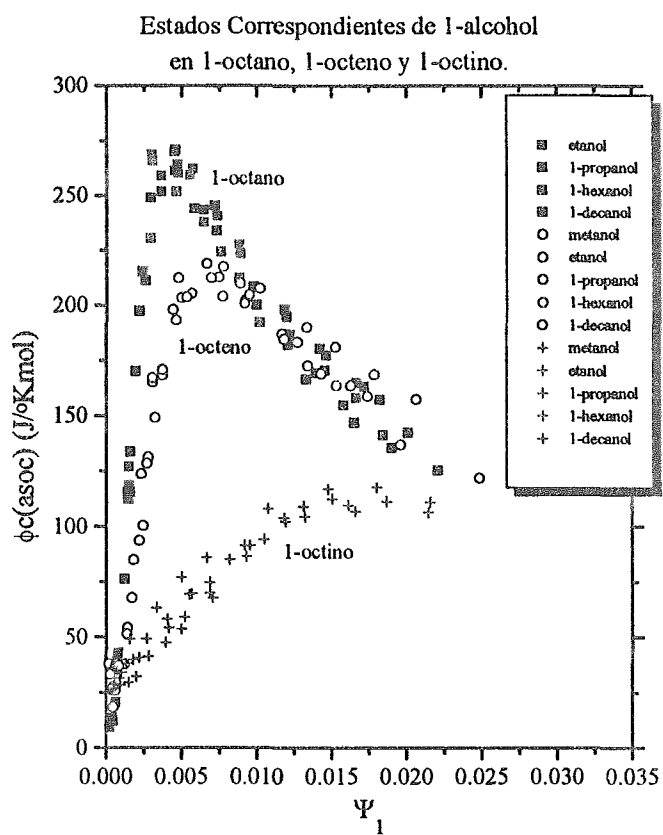
4.1.1.2 Estados correspondientes

Como ya explicamos en la sección (2.2.2), Andreoli-Ball y colaboradores¹⁰, encontraron que las capacidades caloríficas molares aparentes de asociación de 1-alcoholes en 1-alcanos seguían estados correspondientes si se les graficaba contra la variable de concentración adecuada. Decidimos probar si esto también era válido para el caso de los 1-alcoholes en alquenos y alquinos. Para ello graficamos las $\phi_{c(\text{asoc})}$ de todos los sistemas

medidos (alcoholes en octano, octeno y octino), contra la variable de concentración ψ_1 definida de la siguiente manera:

$$\Psi_1 = \frac{x_1}{(x_1 r_A + x_B r_B)} \quad (100)$$

que por tanto, representa la concentración de grupos hidroxilos en la solución. Aquí, r_A y r_B son los números de segmentos en las moléculas del alcohol y de los disolventes, respectivamente, definidos al dividir los volúmenes molares entre el volumen molar de un segmento, tomado en este caso, como el volumen molar del metanol. Los resultados se muestran en la figura (31), en donde se observa que, efectivamente, para todos los alcoholes en un mismo tipo de disolvente (lineal), todos los datos (dentro del error experimental), caen en una sola curva. Nótese que el sistema hexanol en hexeno, cae dentro de la curva de los alcoholes en octeno. Sin embargo, los puntos del hexanol en ciclohexano, ciclohexeno y benceno no concuerdan con las curvas de estados correspondientes respectivas. Esto se debe probablemente a que en estos casos, la geometría distinta del disolvente (son moléculas cíclicas) juega un papel importante en las interacciones. La mezcla hexanol en 4-octino también sufre desviaciones de la curva correspondiente a todos los alcoholes en 1-octino, debido a que al tener el triple enlace más impedido, no tiene la misma capacidad para establecer complejos, con lo cual, la competencia contra la autoasociación del alcohol no es tan fuerte, y por lo tanto, la disminución en la curva de $\phi_{c(asoc)}$ no es tan pronunciada.



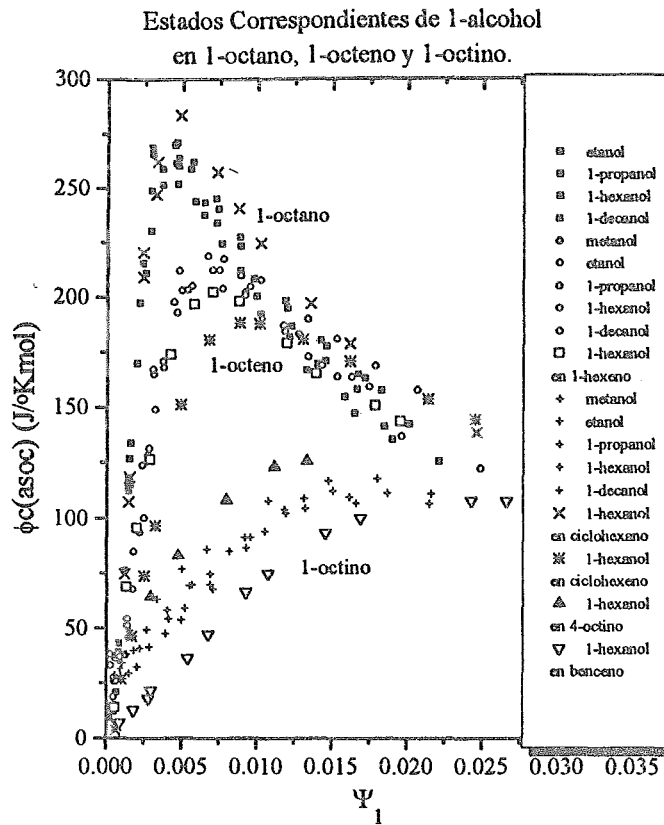


Figura 31. Comparación de todos los alcoholes medidos en este trabajo en disolventes diferentes; (■), 1-octano; (○), 1-octeno; y (+), 1-octino; 1-hexanol en (×), ciclohexano; (*), ciclohexano; (□), 1-hexeno; (△), 4-octino; y (▽), benceno.

De lo anterior podemos concluir que ϕ_c , y por lo tanto la autoasociación y la formación de complejos entre los grupos OH/doble ligadura y OH/triple ligadura dependen únicamente de la concentración de especies OH y no de los tamaños moleculares de los componentes de las mezclas binarias.

4.1.1.3 Aplicación del modelo TK

Para el análisis de resultados con el modelo se utilizaron las expresiones descritas en la sección (2.2.3), que definen la versión del TK para una mezcla binaria, es decir, con la posibilidad de que el primer componente se autoasocie, controlando esta asociación por medio de diferentes K_i , dependiendo del número de monómeros que se unan para formar un i -mero. Y extendido a la formación de un complejo AB entre ambos componentes. En cuanto al segundo componente, no se permite ninguna clase de autoasociación. Como

también ya se explicó en dicha sección, la mayoría de los parámetros de las ecuaciones son constantes o datos conocidos. Los únicos parámetros desconocidos son K_{11} y ΔH_{11}° , que son los que caracterizan la interacción OH/doble ligadura y OH/triple ligadura y los que fueron ajustados en este trabajo. Para hacer el ajuste se utilizó una rutina de mínimos cuadrados. En el apéndice C se encuentra un listado del programa utilizado para ello, además de un ejemplo del formato de las entradas y salidas.

Para los parámetros de la autoasociación, consideramos únicamente la formación de tetrámeros. Utilizamos información de la literatura¹⁰ en algunos casos (metanol, hexanol y decanol). Para el caso del etanol, en la referencia (10) se obtuvo una curva que se desviaba de estados correspondientes, (haciendo un sólo experimento); en este trabajo hicimos dos experimentos y obtuvimos valores que si concuerdan con los estados correspondientes: se ajustaron los parámetros ΔH° y K_4 para estos datos (etanol en octano). Los valores de ΔH° y K_4 así obtenidos concuerdan con los valores que se obtienen por interpolación con la correlación reportada en el referencia (10). Para ello, se usó el mismo programa de ajuste con nuestro modelo, considerando la asociación cruzada como cero. Todos estos parámetros se encuentran listados en la tabla (4).

	1-octano		1-octeno ^a		1-octino ^a	
	ΔH°	K_4	ΔH_{11}°	K_{11}	ΔH_{11}°	K_{11}
metanol	27,900 ^b	31,390,000 ^b	10,360	2.22	13,150	14.06
etanol	28,100 ^a	8,716,100 ^a	9,070	1.45	13,640	8.12
1-propanol	28,100 ^a	3,420,000 ^a	7,380	1.52	12,580	7.96
1-hexanol	28,400 ^b	690,000 ^b	11,030	1.07	12,480	5.47
1-decanol	28,100 ^b	240,000 ^b	10,150	0.94	11,660	4.76
promedio			9,600		12,700	

	4-octino ^a		benceno ^a		1-hexeno ^a		ciclohexeno ^a	
	ΔH°	K_4	ΔH°	K_4	ΔH°	K_4	ΔH°	K_4
1-hexanol	13,780	4.41	11,400	6.08	12,150	1.07	9,450	1.52

Tabla 4. Parámetros obtenidos tras ajustar el modelo TK para experimentos a concentraciones diluidas de alcohol, (a) en este trabajo y (b) en la referencia (10). Todos los ΔH° y los ΔH_{11}° están en $J^\circ Kmol$.

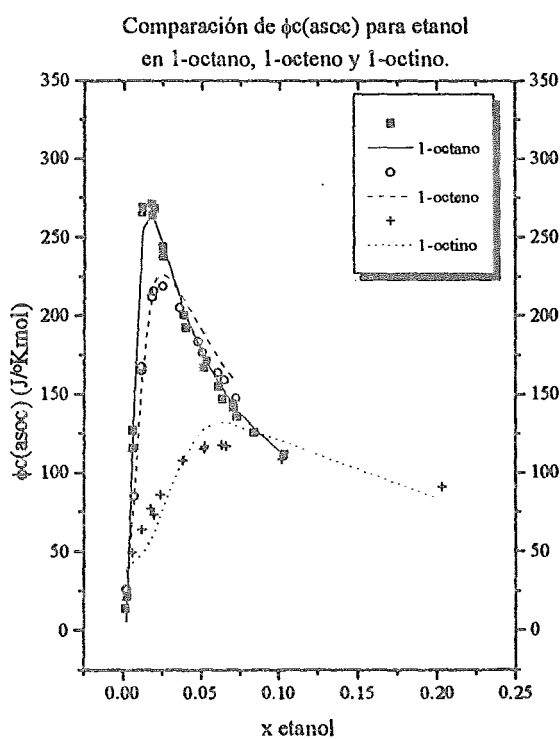
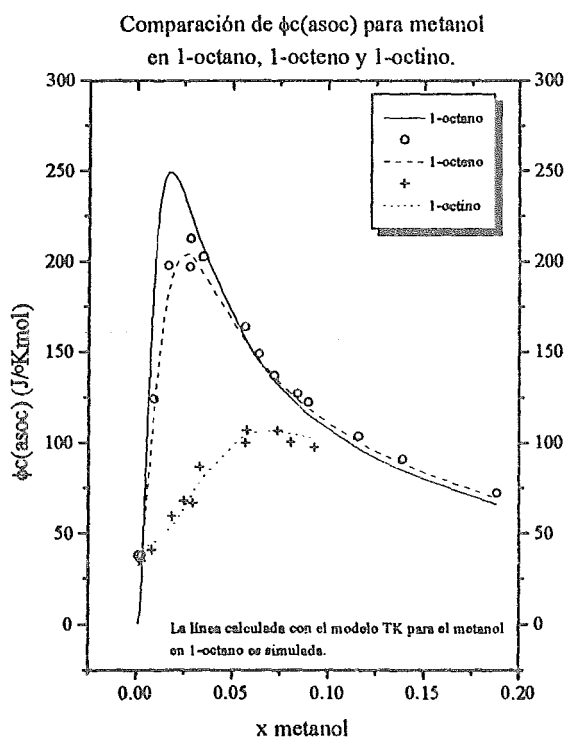
Una vez hechos los ajustes de ΔH_{11}° y K_{11} a los datos de $\phi_{c(assoc)}$ para los alcoholes en alquenos y alquinos y los demás sistemas, obtuvimos el conjunto de valores mostrado también en la tabla (4). Como podemos ver, para los diferentes alcoholes, en un mismo solvente, encontramos un valor de ΔH_{11}° muy parecido, mientras que los valores de K_{11} van disminuyendo conforme aumenta la cadena del alcohol. A partir de los valores de la tabla (4), se tomó el promedio de ΔH_{11}° para la interacción alcohol-alqueno y otro para la interacción alcohol-alquino. Fijados estos ΔH_{11}° para la interacción específica según el

caso, se ajustó sólo el parámetro restante: K_{11} . Los resultados se pueden ver en la siguiente tabla (5). Podemos observar que el resultado no cambió significativamente, y estos son los valores de los ΔH_{11}° y K_{11} que se tomaron como definitivos.

	1-octeno	1-octino
ΔH_{11}°	9,600	12,700
	K_{11}	K_{11}
metanol	2.21	14.04
etanol	1.43	8.06
1-propanol	1.44	7.96
1-hexanol	1.07	5.50
1-decanol	0.94	4.83

Tabla 5. Parámetros obtenidos tras ajustar el modelo TK (K_{11}), con ΔH_{11}° fijo, para experimentos a concentraciones diluídas de alcohol, en este trabajo. ΔH_{11}° están en $J^{\circ}Kmol$.

En las siguientes figuras se muestra la bondad de los ajustes. Para el caso específico del metanol en octano, la curva es simulada, ya que sabemos que experimentalmente no es posible obtener la curva, debido a que son insolubles. Las otras dos curvas, para el alqueno y el alquino representan los resultados de los ajustes.



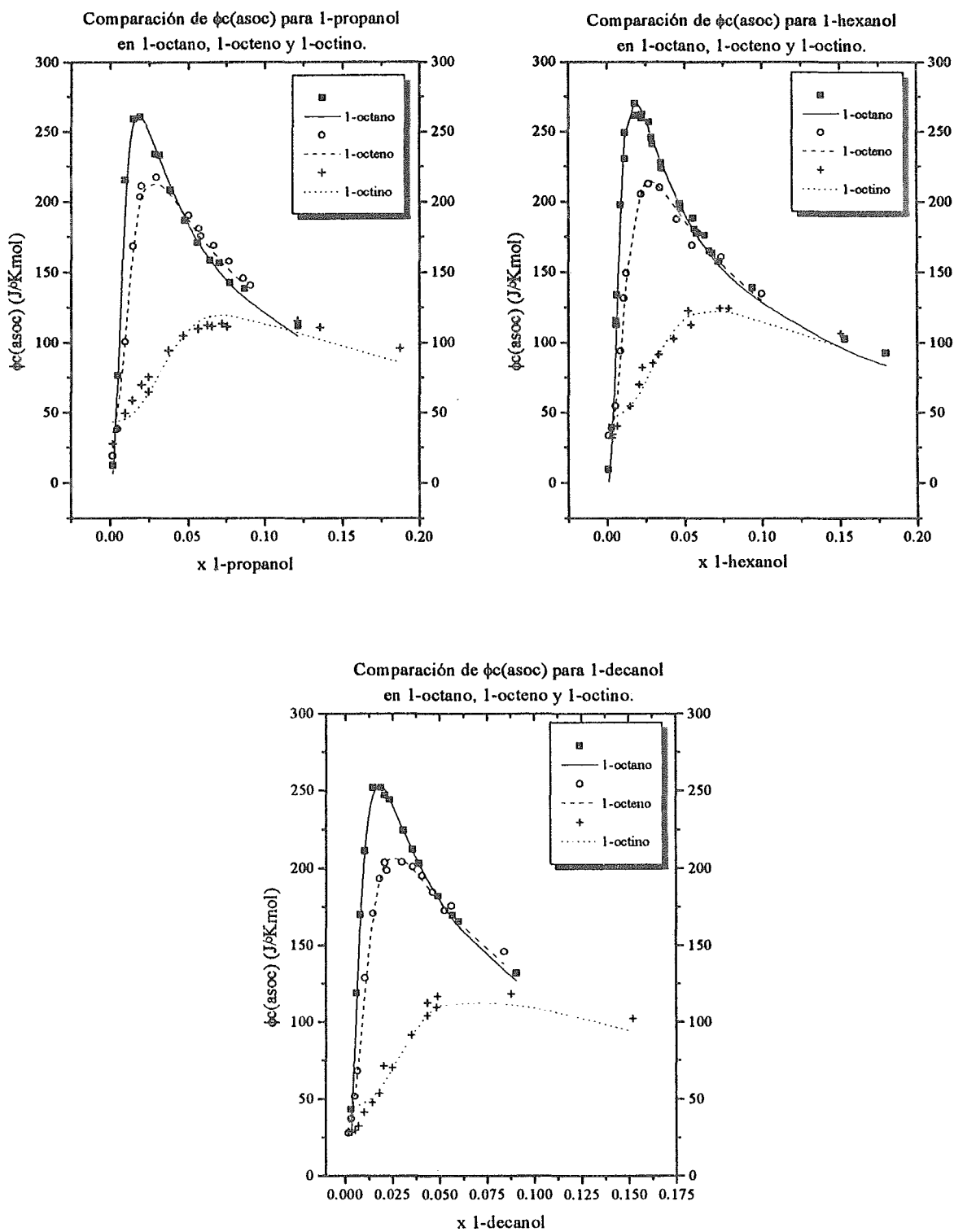


Figura 32. Los puntos son experimentales y las líneas son ajustes o cálculos con el modelo TK.

Vemos que en general, los ajustes son buenos. El modelo reproduce de manera cualitativa los límites a dilución infinita, algunos dentro del error experimental y otros con desviaciones un poco más altas, aunque esto, dada la escala, no se puede apreciar muy bien en las gráficas. En la figura (33) mostramos el caso para el hexanol en 4-octino, con los otros disolventes, y para el caso en ciclohexano, ciclohexeno y benceno. En el primer caso podemos decir que comparando el 4-octino contra el 1-octino, se obtiene un límite más alto, y un $|\Delta H_{11}^{\circ}|$ más grande, ambos indicativos de una interacción más fuerte. Además la constante de equilibrio es más pequeña para el primero, con lo cual vemos que el equilibrio está menos desplazado hacia la formación del complejo cruzado, lo cual también es lógico si pensamos en términos de impedimentos estéricos.

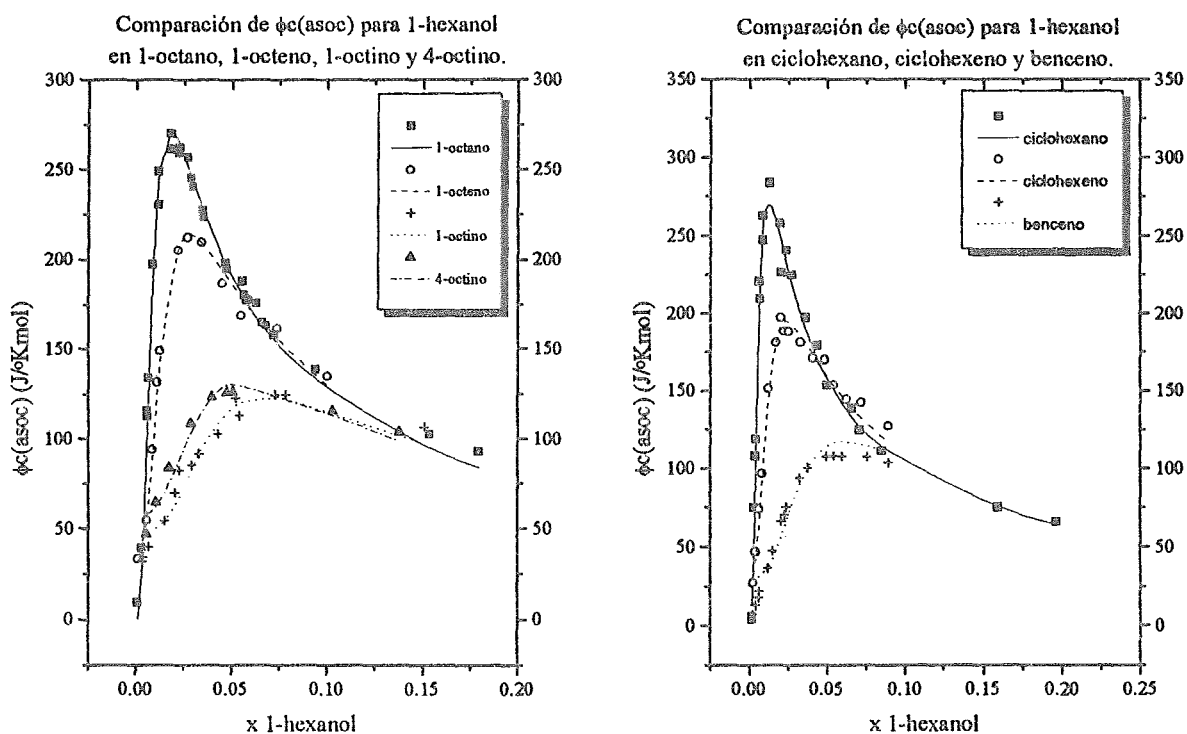


Figura 33. Los puntos son experimentales y las líneas son ajustes o cálculos con el modelo TK.

Para el caso del benceno, el modelo da la tendencia adecuada en cuanto a la forma de la curva y el valor del máximo. El ΔH_{11}° de asociación tiene un valor intermedio entre el promedio para los alquenos y para los alquinos, aunque más cercano al primero que al segundo, indicando una interacción de fuerza similar a la de los alquenos. Pero con una constante mucho más grande que para su análogo alqueno (ciclohexeno), casi 4 veces mayor, lo cual es bastante lógico si pensamos que tiene 3 dobles enlaces (aunque estén

deslocalizados), teniendo con ello una capacidad para establecer un mayor número de puentes acomplejantes, por molécula.

Ahora bien, como ya explicamos en la figura (31) de la sección anterior, de manera cualitativa, nos damos cuenta de que las curvas de $\phi_{c(assoc)}$ son independientes del tamaño de la cadena, tanto de disolvente como del alcohol involucrados. En este momento, ya cuantificamos las constantes de equilibrio volumétricas K_{11}° por medio del modelo TK, en donde vimos que disminuían de magnitud al aumentar el tamaño del alcohol. Por lo tanto, estamos en posición de intentar obtener una constante de equilibrio intrínseca o termodinámica, K_{11} , que no dependa del tamaño molecular.

En la referencia (17) encontramos la relación entre estas dos constantes para el complejo cruzado, dada por la siguiente ecuación:

$$K(\varphi)_{11} = K_{11} \left(\frac{1}{r_A + r_B} \right) \frac{\sigma_A \sigma_B}{\sigma_{AB}} \left(\frac{\omega^2}{z} \right) \quad (101)$$

en donde ω es el parámetro de flexibilidad del complejo, que para los sistemas de alcohol en alcano es igual a 1.69, en este caso se tomó el mismo valor; σ_A y σ_B , que son los números de simetría, para las moléculas de alcohol y del disolvente no inerte se toman iguales a 2, y $\sigma_{AB}=1$, para reflejar la asimetría del complejo; z es el número de coordinación de la malla y se toma como 10. r_B es el número de segmentos en las moléculas de disolvente y se calcula de la misma manera que r_A , dividiendo el volumen molar entre el volumen del segmento, tomado como el volumen molar del metanol. La ecuación (101) nos indica que si graficamos las constantes de equilibrio volumétricas contra $1/(r_A+r_B)$, encontraremos una línea recta, con ordenada al origen de cero y cuya pendiente es directamente proporcional a la constante de equilibrio intrínseca. En la tabla (6) podemos ver los resultados después de hacer esto, y en la figura (34), las correlaciones graficadas para el caso de diferentes alcoholes en octeno y en octino.

	r_B	3.87		r_B	3.63		
	r_A	$1/(r_A+r_B)$	K_{11}°	$K_{11}^{\circ}corr$	$1/(r_A+r_B)$	K_{11}°	$K_{11}^{\circ}corr$
		1-octeno	1-octeno	1-octeno	1-octino	1-octino	1-octino
metanol	1.00	1.26	2.21	2.15	1.28	14.04	12.77
etanol	1.44	0.95	1.43	1.64	0.97	8.06	9.61
1-propanol	1.85	0.80	1.44	1.38	0.82	7.96	8.03
1-hexanol	3.07	0.58	1.07	1.02	0.60	5.50	5.79
1-decanol	4.70	0.47	0.94	0.84	0.49	4.83	4.63
			ord. orig. =	0.0551			-0.4229
			pendiente =	1.6616			10.3380
			coef. corr. =	0.9756			0.9596

Tabla 6. Correlación de K_{11}° por medio de estados correspondientes para 1-octeno y 1-octino. K_{11}° corr es la constante volumétrica que se obtiene al calcularse con la correlación lineal obtenida. En el ajuste se incluyó el punto (0,0).

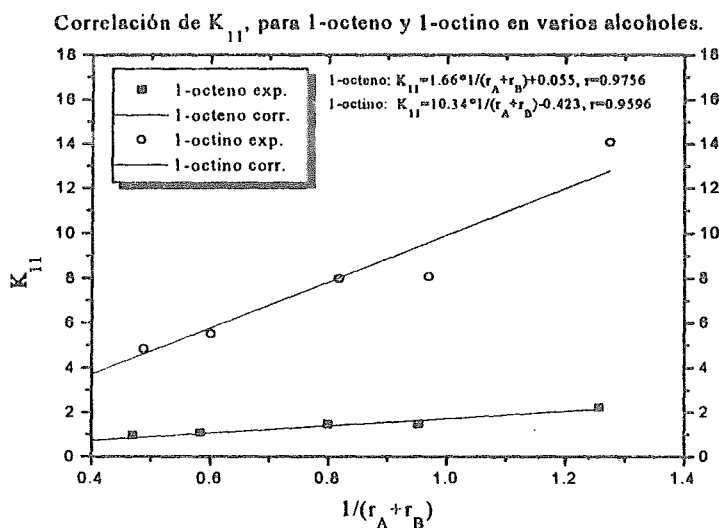


Figura 34. Correlación de K_{11} con estados correspondientes para 1-octeno y 1-octino.

Encontramos, entonces, una constante de equilibrio para la interacción específica OH-doble enlace y OH-triple enlace, independiente del tamaño molecular del alcohol y del disolvente; obteniéndose una constante de equilibrio para el octino aproximadamente diez veces mayor que la del octeno. Además, a partir de esta constante es posible calcular también el $T\Delta S_{11}^\circ$ y ΔG_{11}° de asociación del complejo, mismos que se muestran en la tabla (7).

Propiedad	1-octeno	1-octino
K_{11}	1.4544	9.0491
$T\Delta S_{11}^\circ$	-9.5706	-7.5432
ΔG_{11}°	-0.9280	-5.4600

Tabla 7. Los valores de $T\Delta S_{11}^\circ$ y ΔG_{11}° están en kJ/mol.

El ΔG_{11}° al ser más negativo para el caso del octino, como resultado de una constante de equilibrio más grande, nos indica que el equilibrio está mucho más desplazado hacia la formación de este complejo. El $T\Delta S_{11}^\circ$ más pequeño indica que el número de configuraciones accesibles para la formación del complejo en el alquino es mucho mayor. Esto se ve fácilmente si vemos que el $T\Delta S_{11}^\circ$ es el cambio de entropía involucrado al pasar del desorden errático de moléculas A mezcladas con B, $T(S_A + S_B)$, proporcional al número de configuraciones compatibles con las restricciones impuestas al sistema, al orden de

tener una estructura organizada con complejos AB, $T(S_{AB})$. Este último número es menor que el primero, por lo tanto el cambio nos da un número negativo. Al ser el TS_{AB} más grande para el octino, que para el octeno, este cambio es menos negativo.

Esta diferencia entre número de configuraciones que nos pueden dar como resultado la formación de un complejo, se explica en términos del volumen de carga alrededor de un doble y un triple enlace. En el doble enlace carbono-carbono, el traslape de orbitales p, genera un enlace π , cuya nube se encuentra sobre y bajo el plano. Por otro lado, en el triple enlace, dos orbitales p de un carbono que al traslaparse con los otros dos correspondientes al otro carbono, generan una nube π en forma de envoltura cilíndrica, (ver fig. 35).

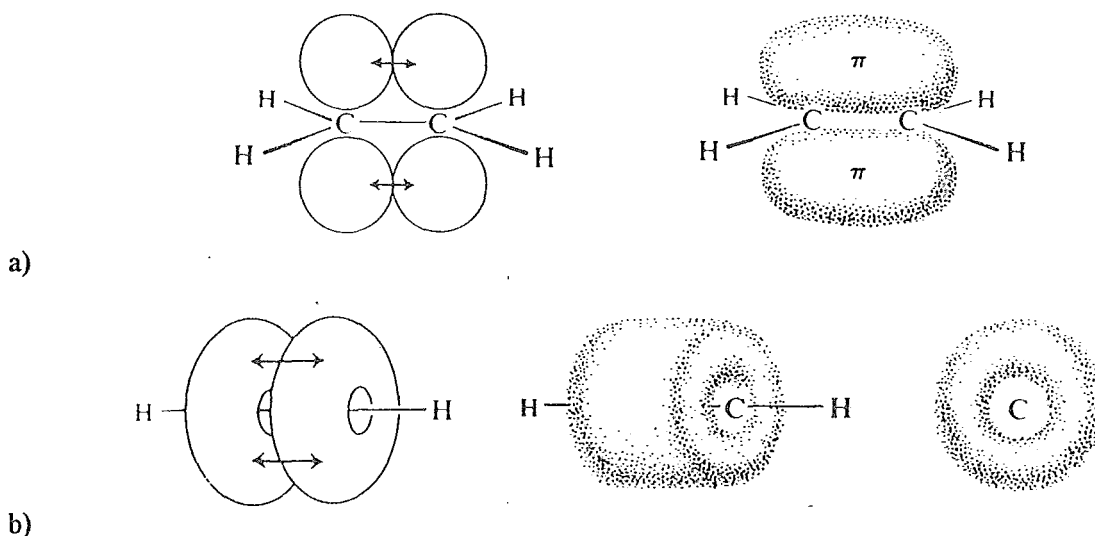


Figura 35. Geometría de la nube electrónica del enlace π para un doble (a) y un triple (b) enlace carbono-carbono.

También resulta interesante comparar los valores de las constantes termodinámicas contra las obtenidas en otros trabajos de este laboratorio. Esta comparación se ilustra en la tabla (8):

Propiedad	OH/doble enlace	OH/triple enlace	OH/AOT $R=10^{18}$	OH/AOT $R=0^{18}$	OH/ésteres ¹⁷
pendiente	1.66	10.34	51	510	65
K_{11}	1.45	9.05	45	446	57
ΔH_{11}°	-10.5	-13	-22	-25	-20
ΔS_{11}°	-32.1	-25.3	-42	-33.5	-33.5
ΔG_{11}°	-0.93	-5.46	-9.4	-15.1	-10

Tabla 8. Valores para las constantes termodinámicas de asociación para interacciones específicas, de varios trabajos. Los ΔH_{11}° y ΔG_{11}° están en kJ/mol, mientras que los ΔS_{11}° están en J/°Kmol. R es la relación agua-AOT.

Vemos que mientras las interacciones éster/OH y sulfosuccinato de sodio (AOT)/OH tienen magnitudes similares (ΔH_{11}^0), las del doble y triple enlace con OH son más débiles. En el caso del sistema OH/AOT, R es la razón de concentraciones molares agua/AOT. En el caso de R=0 no hay agua en solución y por lo tanto el tensoactivo AOT está libre, mientras que para R=10, al haber agua en solución, el AOT forma micelas invertidas. En ausencia de micelas invertidas (R=0), todos los alcoholes estudiados forman complejos con el AOT libre, compitiendo este proceso con la autoasociación del alcohol. En presencia de micelas (R=10), se forman complejos entre las moléculas de alcohol y el agua atrapada en las micelas, y entre las moléculas del alcohol y las moléculas de AOT libres, que provienen de la destrucción parcial de las micelas¹⁸. De la tabla (8) puede verse que las interacciones estudiadas en este trabajo son las más débiles.

4.1.2 Capacidades caloríficas de exceso

4.1.2.1 Discusión cualitativa

Los resultados de las capacidades caloríficas de exceso, medidas a través de todo el intervalo de concentración se presentan en esta sección. Los puntos experimentales fueron correlacionados por medio de una función de tipo Redlich-Kister (RK, ecuación 102) en la mayoría de los casos. Sin embargo, este tipo de ecuación no resulta adecuada para aquellos sistemas que presentan una alta asimetría en las propiedades de exceso, es decir, para todas aquellas mezclas, en las cuales el máximo de la curva está entre 0 y 0.25 de fracción molar de alcohol. Por lo tanto, para todos los alcoholes en alcano y para el decanol-octeno, se utilizó una función SSF (ecuación 103). En la tabla (9) se muestran los resultados de las correlaciones para todos los sistemas medidos en este trabajo.

$$Cp^E = x_1 x_2 \sum_i C_i (x_1 - x_2)^{(i-1)} \quad (102)$$

$$Cp^E = \sum_i \frac{C_{2i-1} x_1 x_2}{(x_1 + C_{2i} x_2)^2} \quad (103)$$

	1-octano	1-octeno	1-octino	4-octino	1-hexeno	1-deceno	ciclohexa- no	ciclohexe- no	bence- no
metanol									
grado y ec.		8 RK	3 RK						
desviación estándar		0.07	0.52						
C ₁		44.45	48.62						
C ₂		-15.88	-28.76						
C ₃		27.82	30.02						

C ₄		-63.18							
C ₅		-39.92							
C ₆		78.08							
C ₇		105.07							
C ₈		110.53							
etanol									
grado y ec.	4 SSF	7 RK	3 RK						
desviación estándar	0.06	0.13	0.46						
C ₁	1.68	49.01	60.90						
C ₂	0.07294	-28.48	-28.80						
C ₃	24.46	30.57	27.95						
C ₄	0.64663	7.22							
C ₅		-33.24							
C ₆		-77.89							
C ₇		97.83							
1-propanol									
grado y ec.	4 SSF	6 RK	3 RK						
desviación estándar	0.03	0.20	0.74						
C ₁	2.09	58.36	69.53						
C ₂	0.08295	-27.38	-27.69						
C ₃	32.08	5.93	26.16						
C ₄	0.73055	5.17							
C ₅		65.98							
C ₆		-77.07							
C ₇									
1-hexanol									
grado y ec.	4 SSF	7 RK	3 RK	4 RK	7 RK	6 RK	4 SSF	6 RK	4 RK
desviación estándar	0.13	0.09	0.49	0.20	0.15	0.17	0.10	0.18	0.41
C ₁	2.52	48.80	57.30	49.62	39.72	53.50	1.78	39.23	41.84
C ₂	0.08923	-22.73	-26.24	-20.09	-18.06	-20.61	0.08188	-18.11	-15.44
C ₃	28.59	31.41	28.36	30.42	30.11	19.40	16.72	5.05	24.16
C ₄	0.82506	-0.78		24.55	8.61	-18.45	0.77973	-10.22	-20.97
C ₅		-28.05			-58.64	64.26		60.58	
C ₆		-71.07			-82.73	63.87		-59.58	
C ₇		94.21			124.45				
C ₈									
1-decanol									
grado y ec.	4 SSF	3 SSF	3 RK						
desviación estándar	0.07	0.22	0.49						
C ₁	3.08	6.49	42.62						
C ₂	0.10736	0.17710	-28.31						

C_3	9.18	12.77	27.47						
C_4	0.64882								
C_5									
C_6									

Tabla 9. Constantes de las correlaciones de los datos experimentales de C_p^E ($J/^\circ Kmol$) contra x_1 , utilizando las ecuaciones (102) y (103).

El número de constantes empleadas para la ecuación SSF fué, en general, de 4. Mientras que las de RK, para los alcoholes en octeno fueron muchas, entre 6 y 8, para los alcoholes en octino, fueron sólo 3. Las desviaciones estándar obtenidas en todos los casos fueron razonables.

Como se puede ver en la figura (36), el C_p^E para un mismo alcohol en distinto disolvente, aumenta cuando pasamos de octano, a octeno, a octino, en este caso para etanol y decanol. En todos los demás alcoholes estudiados se presentó el mismo patrón de comportamiento.

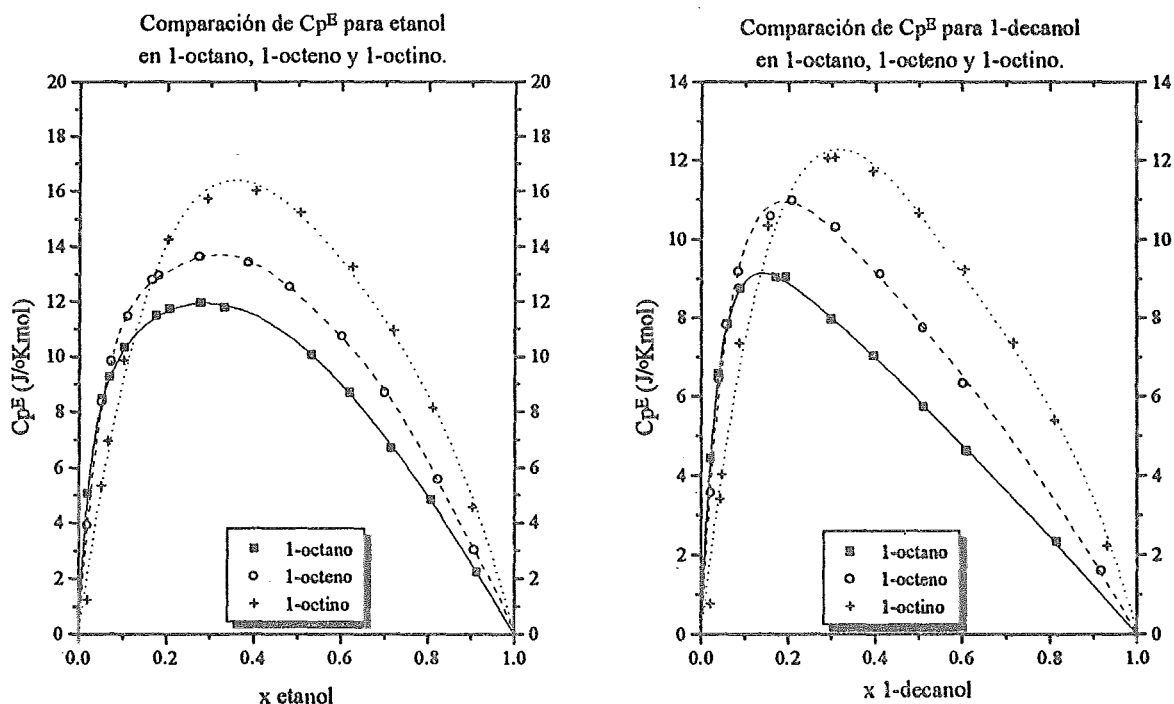


Figura 36. Las líneas fueron trazadas con correlaciones empíricas (ecuaciones 102 y 103).

A bajas concentraciones de alcohol, el C_p^E del sistema correspondiente al octano, crece mucho más rápido, y el correspondiente al octino, mucho más lento, estando el octeno en medio de estos dos. Estos resultados se pueden apreciar mejor en la figura (37) en donde se presentan los casos para el etanol y el decanol. Esto se debe claramente a la

autoasociación, como ya dijimos, mucho más fuerte para el caso del disolvente inerte. En otras palabras, la formación del complejo retarda el inicio de la autoasociación. En estas gráficas es claro que, a diferencia de lo reportado por Letcher et al²⁴, sí existe una diferencia entre tener octano y tener octeno, es decir, el octeno no es inerte, ya que como podemos deducir de la diferencia en el C_p^E entre estos dos disolventes, el grado de autoasociación no es el mismo.

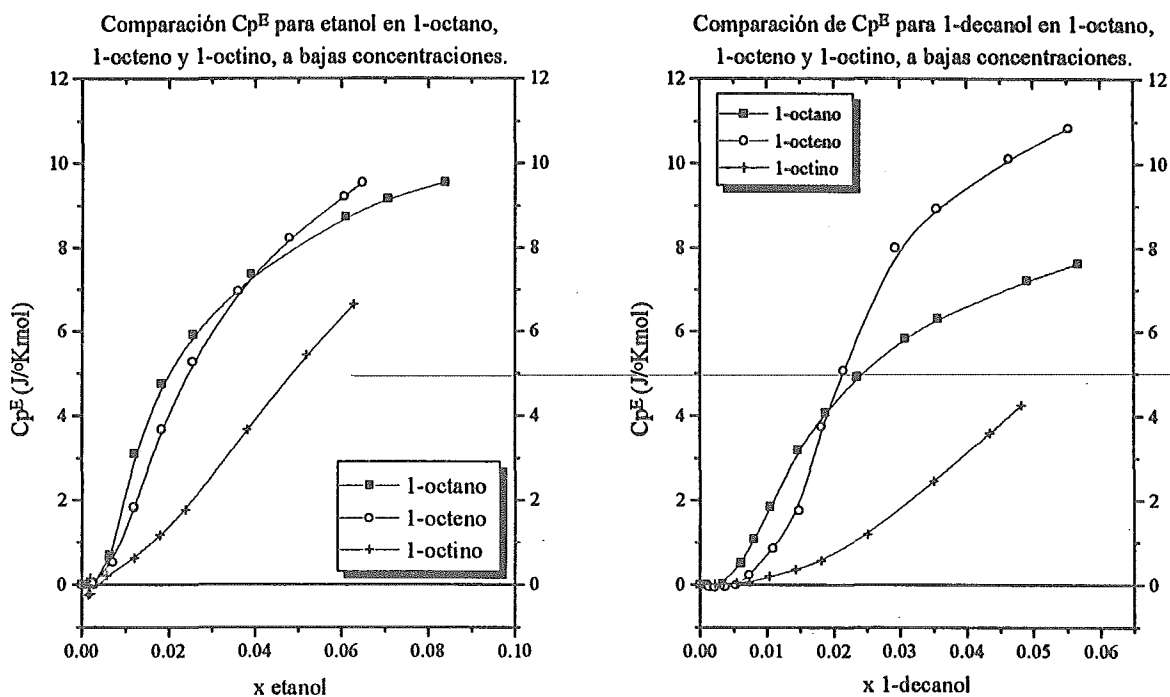


Figura 37. Las líneas fueron trazadas solo para ayudar a la visualización.

En la figura (38), la curva correspondiente al 4-octino, es prácticamente idéntica a la del 1-octeno, por arriba de la del octano y por debajo de la del 1-octino. Al dar una interpretación microscópica de sus resultados, Letcher et al²⁴ especularon que la asociación se establece entre el hidrógeno ácido del alcohol y uno de los hidrógenos de los carbonos que soportan la triple ligadura. Nosotros probamos la hipótesis de que la asociación ocurre entre el OH del alcohol y la nube electrónica del enlace insaturado, ya sea de un alqueno o de un alquino. Para ello utilizamos una molécula donde la triple ligadura está en el centro de la molécula (4-octino), de manera que ya no existe ningún hidrógeno en los carbonos del enlace insaturado. Si el mecanismo a través del cual se establece el puente fuera el postulado por Letcher et al, al no existir ninguno de estos hidrógenos, se esperaría que no se formara ningún complejo, reflejándose en una capacidad calorífica del tipo alcohol en un inerte como la del hexanol en octano. Sin embargo, el resultado de nuestro experimento no fué ese, si no por el contrario, tuvo una capacidad calorífica comparable a la del octeno. No es tan alta como la del octino, debido al impedimento estérico que existe al estar la

triple ligadura al centro de la molécula. La simetría de la curva es más parecida a la del 1-octino, por lo que la constante de equilibrio debe ser más parecida a la de éste y no a la del octeno, resultados de los que se habló en la sección anterior.

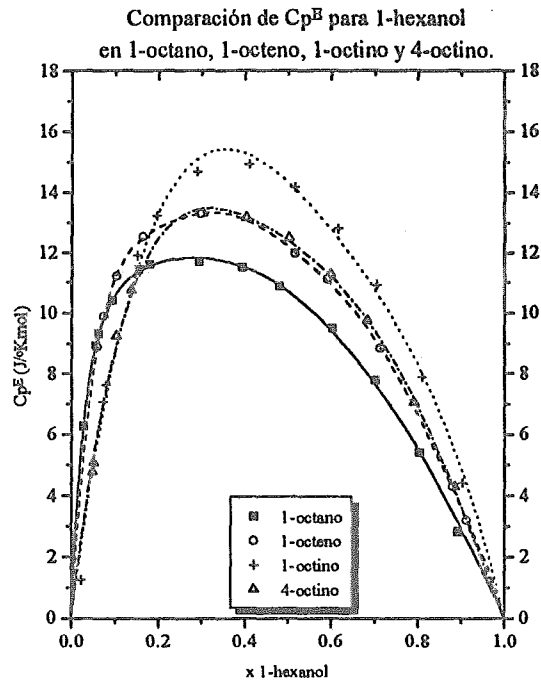


Figura 38. Las líneas fueron trazadas con correlaciones empíricas (ecuaciones 102 y 103).

Por otro lado, en la figura (39) podemos ver el resultado de un alcohol en diferentes alquenos; hexanol en hexeno, octeno y deceno. El resultado es el típico para un alcohol en una serie de diferentes alcanos; al aumentar el tamaño de la cadena, disminuye la concentración de OH del alcohol, y por lo tanto aumenta la capacidad calorífica molar aparente, debido a un nivel mayor de estructura.

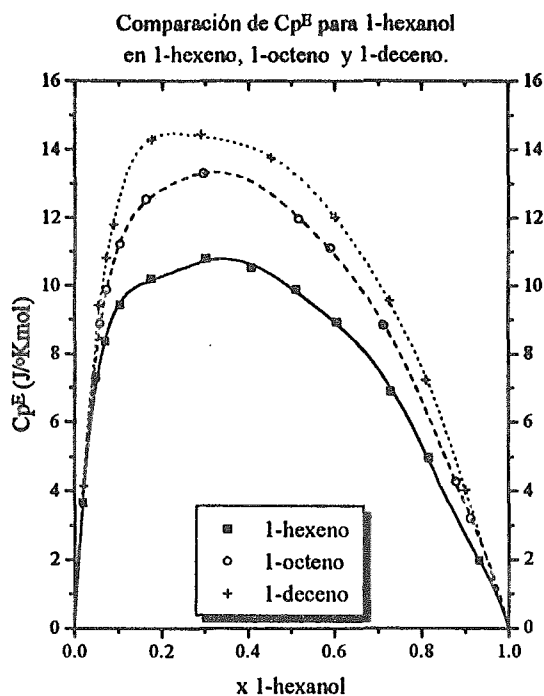
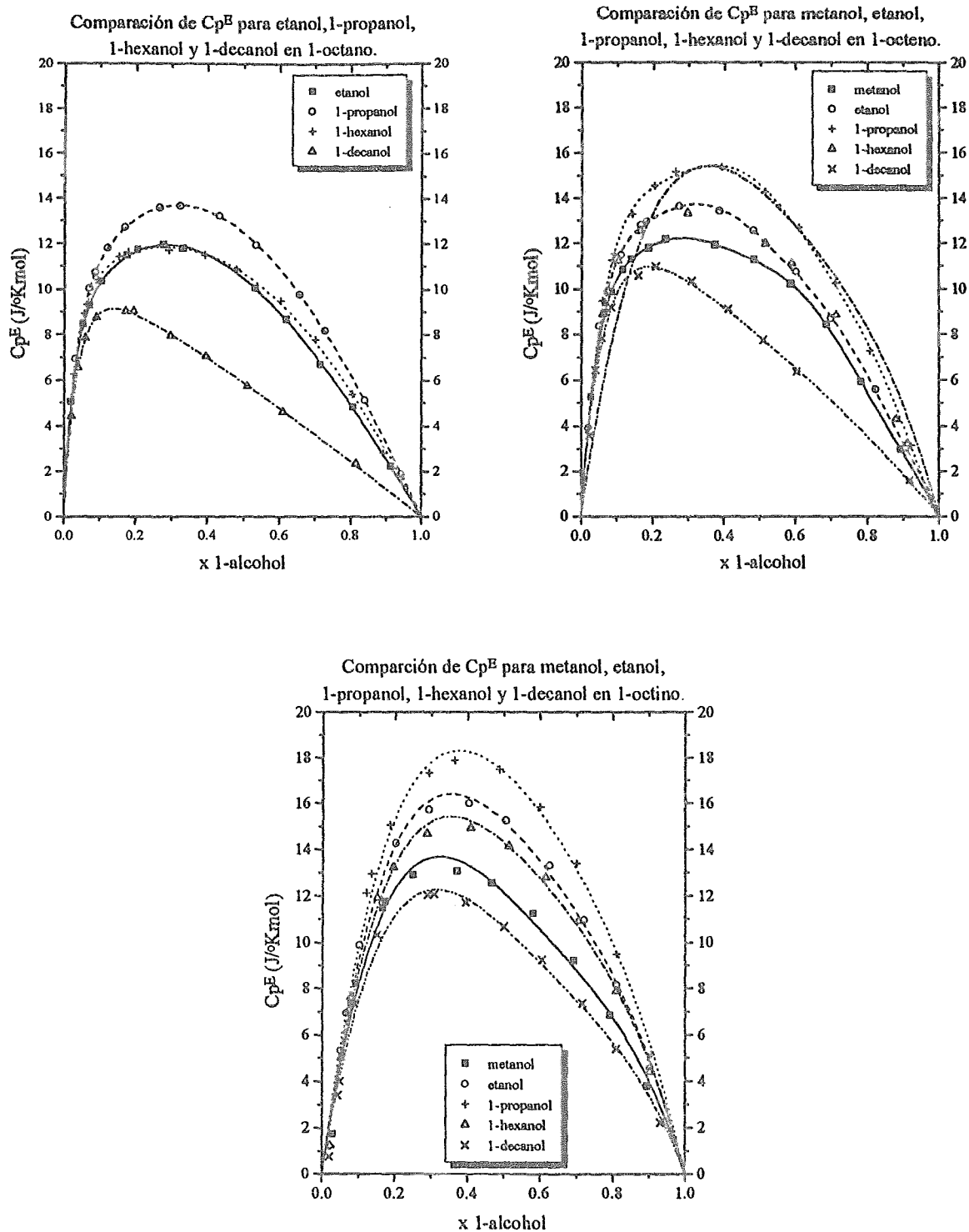


Figura 39. Las líneas fueron trazadas con correlaciones empíricas (ecuaciones 102 y 103).

En la figura (40) tenemos todos los alcoholes medidos en este trabajo en cada uno de los tres disolventes empleados. En la primera gráfica vemos una serie de alcoholes en un mismo alcano, cuyo comportamiento es el esperado para este tipo de sistemas; un incremento de la cadena del alcohol, con el consecuente aumento de r_A , produce un aumento de la capacidad calorífica molar aparente de la solución, pero también de la capacidad calorífica molar del alcohol puro, siendo el aumento de esta última cantidad mayor. Como el C_p^E es la diferencia entre estas dos cantidades, finalmente, C_p^E disminuye al aumentar la cadena del alcohol.



Todos estos resultados se resumen en las siguientes gráficas. En la primera gráfica de la figura (41), tenemos los C_p^E a fracción equimolar, en donde vemos, como ya se explicó antes, que al aumentar la capacidad acomplejante del disolvente, esta propiedad aumenta. Si seguimos diferentes alcoholes en un mismo disolvente, vemos que C_p^E va disminuyendo al aumentar el tamaño de la cadena del alcohol, excepto para metanol y etanol, en donde se observa un comportamiento anómalo. Este esquema se repite para cualquiera de los tres disolventes. En la segunda gráfica vemos la situación graficada de manera inversa.

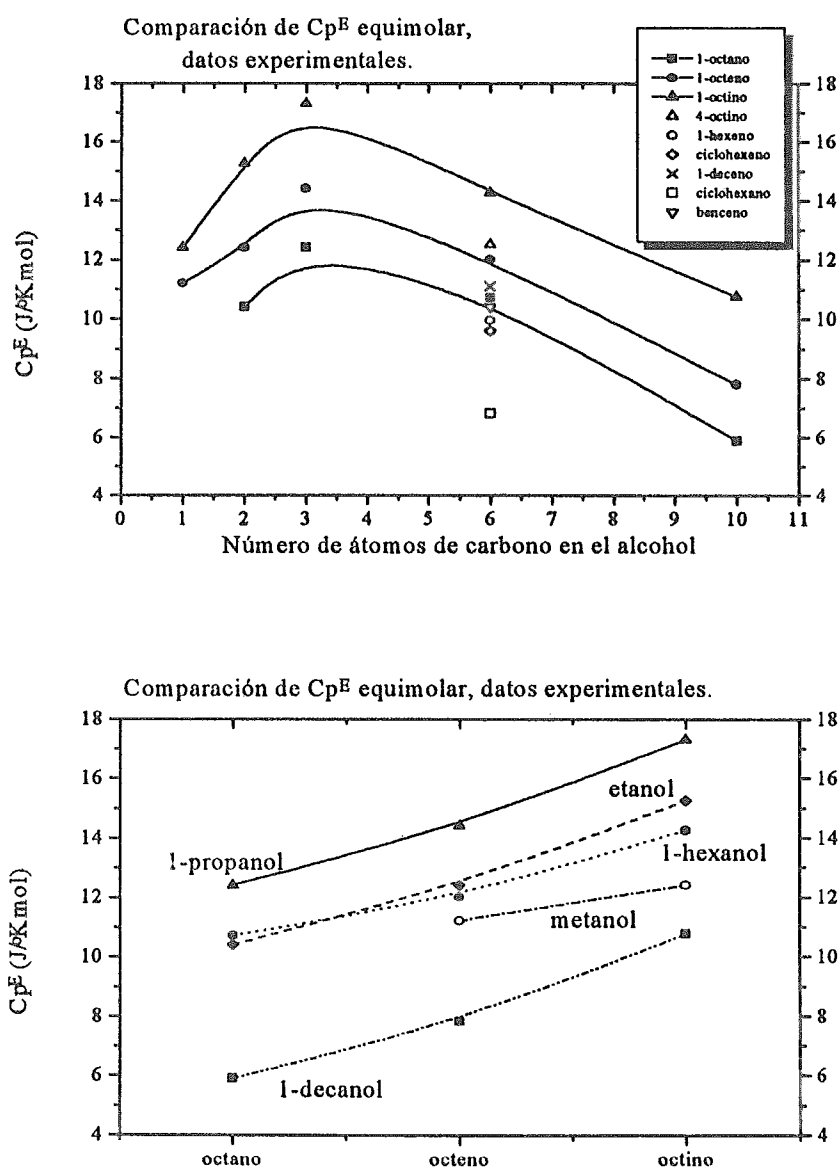
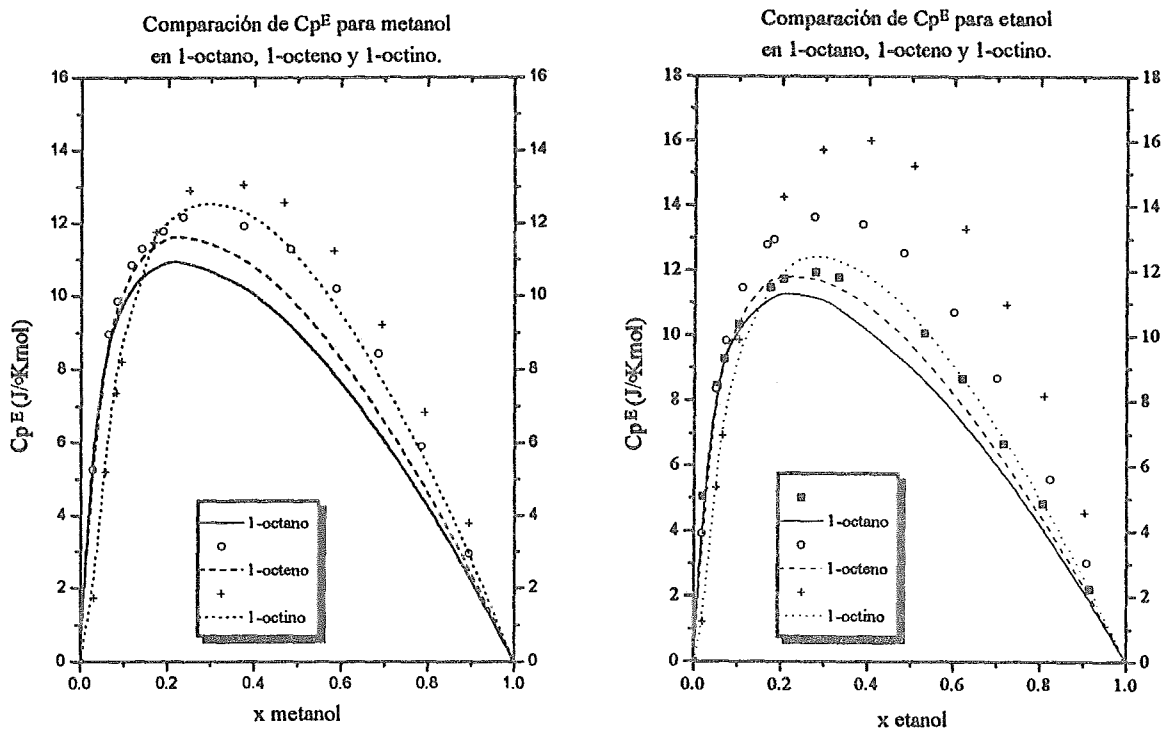


Figura 41. Datos de C_p^E equimolar para diferentes sistemas, las líneas se trazaron únicamente para ayudar a la visualización.

4.1.2.2 Discusión cuantitativa con el modelo TK

Una vez que hemos encontrado los parámetros que regulan el comportamiento de la mezcla a concentraciones diluidas, en la sección (4.1.1.3), tablas (4) y (5), podemos predecir el comportamiento a través de todo el intervalo de concentración. En la figura (42) podemos ver los resultados mostrando la capacidad calorífica de exceso.



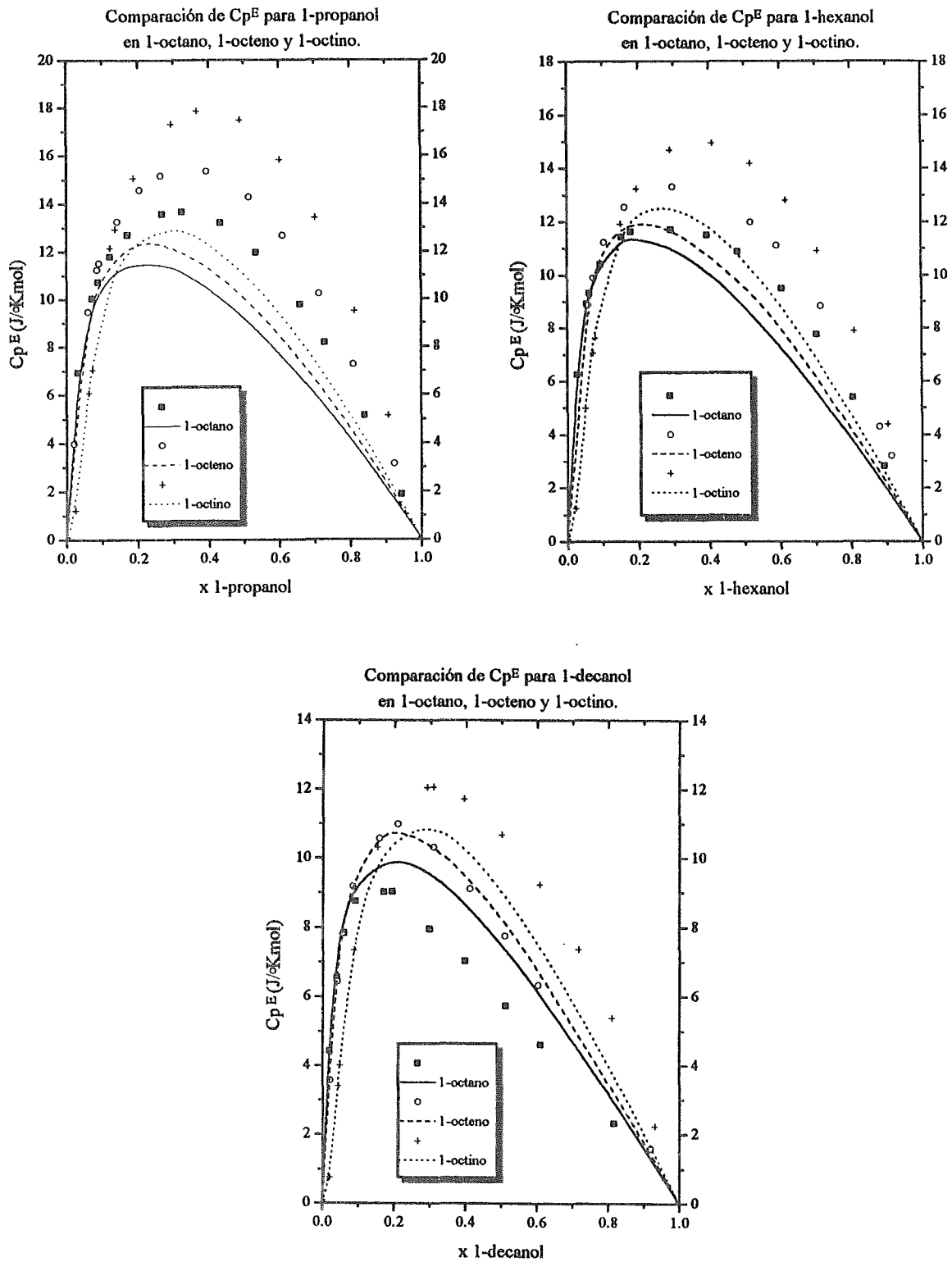


Figura 42. Los puntos son experimentales y las líneas son cálculos con el modelo TK.

Podemos notar que para algunos sistemas la predicción se acerca más a la realidad, como es el caso para el metanol y decanol. En todas las mezclas binarias, la secuencia predicha es la correcta; la curva para el octino alcanza siempre valores más altos de Cp^E , que el octeno, y a su vez éste, mayores que el octano. También el máximo de Cp^E para el octino obtenido por el TK, es más simétrico con respecto a la composición que los otros dos, y el octano es siempre el más asimétrico. Además, la autoasociación mucho más fuerte para el disolvente inerte que para los otros dos, hace que la curva a bajas concentraciones crezca mucho más rápido. En todos los casos, las curvas predichas por el TK siempre se quedan por abajo de los valores experimentales. En este contexto, debe recordarse que el modelo TK no incluye las contribuciones físicas del Cp^E que, aunque pequeñas son positivas. Sin embargo, en general podemos decir que, la predicción a toda concentración es excelente, considerando que los parámetros se ajustaron a concentraciones muy diluídas.

En la figura (43) podemos ver lo que pasa con los otros sistemas. En el caso del hexanol en 4-octino comparado con los otros tres disolventes, el resultado también es correcto cualitativamente, ya que da una curva de una magnitud similar a la del octeno, pero más asimétrica como es el caso para el 1-octino. Para el hexanol en benceno y ciclohexano tenemos lo mismo, la curva teórica no alcanza los niveles de los puntos experimentales del aromático, pero ésta sí reproduce la asimetría del máximo, la subida más lenta a bajas concentraciones y desde luego, que el máximo sea mayor que el correspondiente al ciclohexano.

Y por último, para el hexanol en hexeno y ciclohexeno, las curvas son similares en cuanto a simetría se refiere, el ciclohexeno ligeramente más asimétrico, ya que la K_{11} ajustada a concentraciones diluídas resultó un poco más grande. Y al igual que en el experimento, los parámetros reproducen curvas casi iguales para todo el intervalo de composición como se observa experimentalmente, no obstante que los parámetros fueron ajustados a concentraciones diluídas, región en la cual las curvas no son iguales.

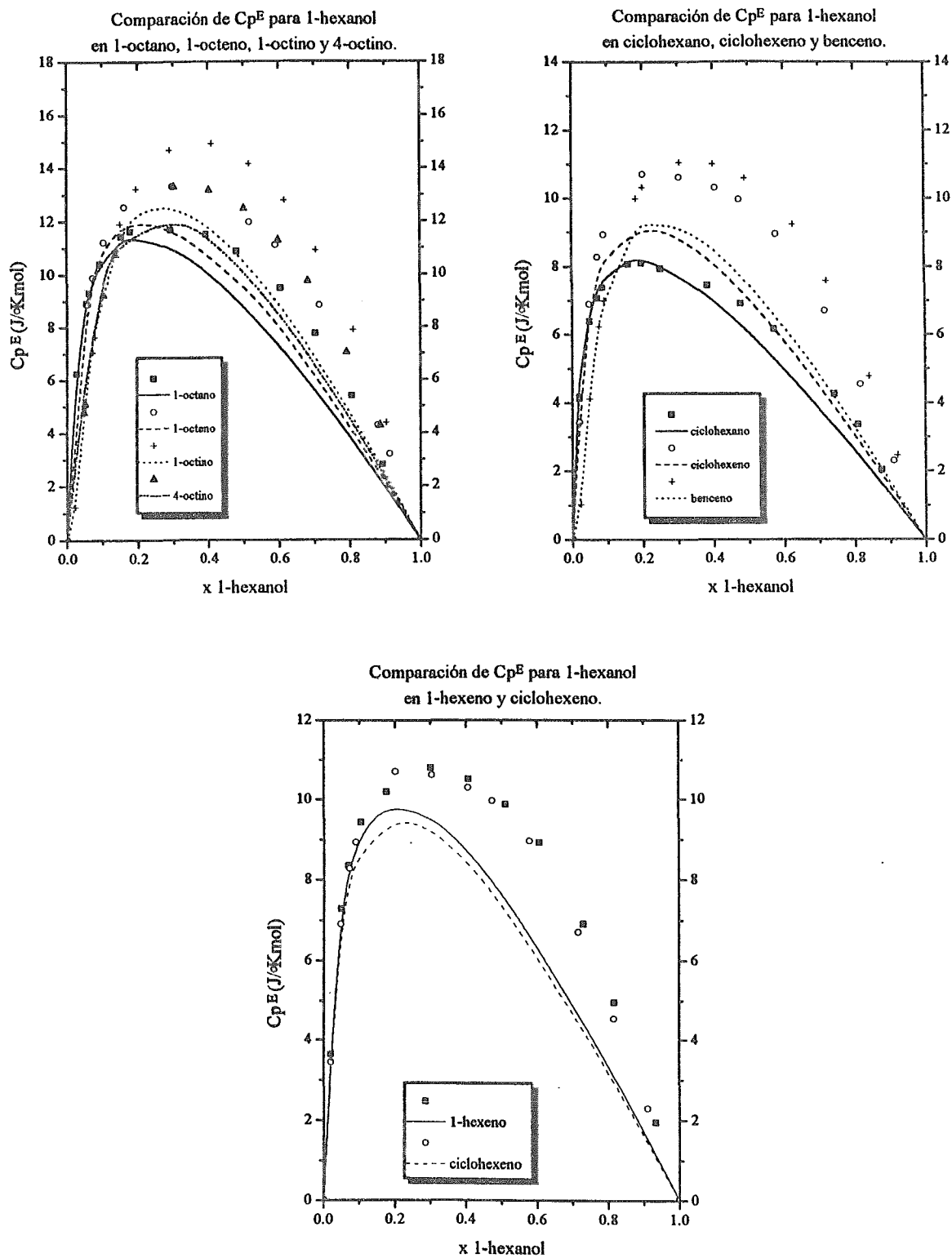


Figura 43. Los puntos son experimentales y las líneas son cálculos con el modelo TK.

En la figura (44) se resumen los resultados de las predicciones del modelo TK para todos los sistemas medidos en este trabajo, comparados contra los datos experimentales. En general, las predicciones reproducen los datos experimentales de manera cualitativa, aunque el punto correspondiente al metanol-octino aparece un poco desviado, y los saltos entre un punto y otro son mucho más pequeños. En los tres disolventes empleados el C_p^E aumenta para un mismo solvente, cuando disminuye el tamaño de la cadena del alcohol, este hecho, como ya se había comentado antes, se debe a que la disminución de la cadena del alcohol conlleva un aumento neto en la concentración de grupos OH, con la consecuente elevación del orden en la solución. El comportamiento anómalo del etanol y metanol en el caso del octano se debe a que por razones probablemente de geometría, presentan constantes de equilibrio más altas de lo que se esperaría¹⁰, dando como consecuencia un mayor número de puentes de hidrógeno con el correspondiente aumento de estructura en solución. Dado que en la sección (4.1.1.3) encontramos una constante de equilibrio intrínseca para la formación del complejo AB para todos los alcoholes estudiados en este trabajo, creemos que el comportamiento anómalo del metanol y del etanol para el caso del octeno y del octino, está regido principalmente por la parte correspondiente a la autoasociación.

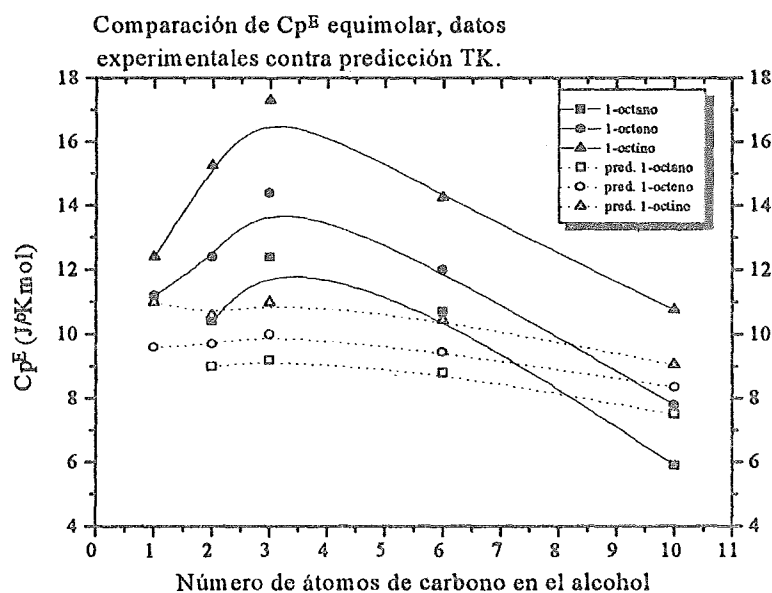


Figura 44. Las líneas continuas y los símbolos llenos representan a los datos experimentales, las líneas punteadas y los símbolos vacíos a las predicciones hechas con el modelo TK. Las líneas se trazaron únicamente para ayudar a la visualización.

Para entender de una manera más clara lo que está ocurriendo en el seno de la solución y comprender las distintas contribuciones a la capacidad calorífica, es posible a través de la ecuación (76) del balance de masa del alcohol, según el modelo TK, calcular la

distribución de especies en porcentaje, como función de la concentración. En la figura (45) se presenta el resultado de hacer esto para las regiones más diluidas para el caso decanol en octano y en octino. Como se puede ver en la gráfica para el decanol-octano, a concentraciones de alcohol muy diluidas, casi todo el alcohol está como monómero, conforme se aumenta la concentración rápidamente se eleva la producción de tetrámeros. Finalmente a una concentración de alcohol, de apenas 0.09 en fracción mol, tenemos ya un esquema correspondiente a una concentración volumétrica de tetrámeros de aproximadamente 20 %. En el caso del decanol en octino, en donde se postula la formación del complejo AB, el panorama es muy distinto; a concentraciones de alcohol cercanas a cero, ya existe una alta proporción de complejo formado (aproximadamente 70 %), mientras que el resto son monómeros, y además en este caso se retrasa el inicio de formación de tetrámeros. Al incrementar la concentración de alcohol, la proporción de monómeros se mantiene prácticamente constante, mientras que los tetrámeros empiezan a formarse a costa de los complejos.

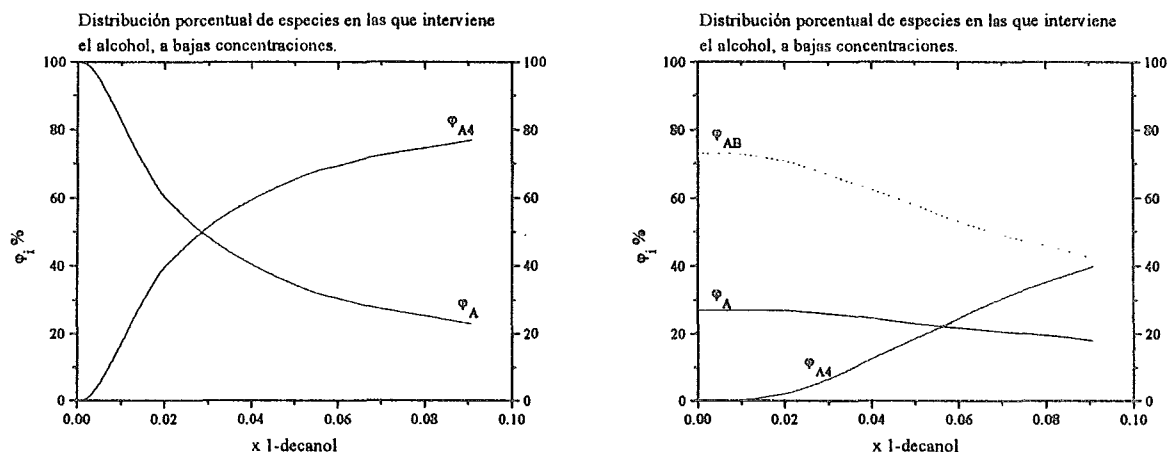


Figura 45. Distribución de las distintas especies entre las que se reparte el alcohol en solución, a una región de bajas concentraciones, según cálculos con el modelo TK.

Si estudiamos ahora la situación a concentraciones de alcohol sobre todo el intervalo de composición (fig. 46), vemos que en el caso del disolvente inerte (octano), al ir creciendo la concentración de alcohol (en este caso etanol), la autoasociación formando tetrámeros sigue creciendo de manera continua, de tal forma, que al final del intervalo, cuando tenemos cien por ciento de alcohol, todo se encuentra prácticamente asociado, con una concentración de monómeros mínima. Por otro lado, en el caso de etanol en octino, la producción de complejos sigue disminuyendo hasta llegar al final del intervalo a cero, mientras que la autoasociación sigue aumentando, presentado también una cantidad mínima de monómeros.

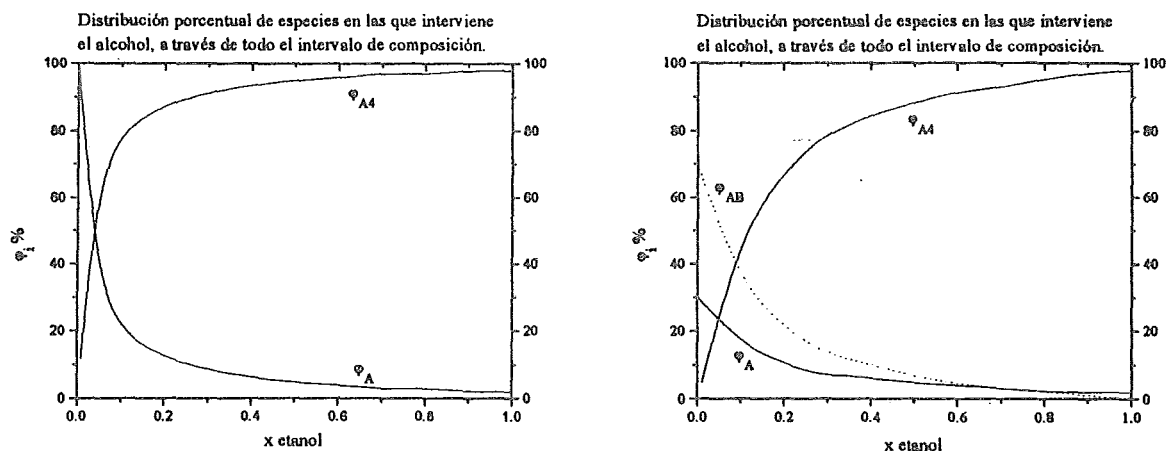


Figura 46. Distribución de las distintas especies entre las que se reparte el alcohol en solución, a través de todo el intervalo de composición, según cálculos con el modelo TK.

Para el caso del Cp^E también es posible a través del modelo TK calcular cada una de sus contribuciones, como se puede ver en la figura (47). En la primera gráfica se presentan los resultados para el sistema decanol-octano y decanol-octino, en un intervalo de concentraciones diluídas. Para el decanol en el inerte solo existe una contribución, debida toda a la autoasociación del alcohol, la cual aumenta al ir creciendo la concentración. Para el alcohol en el disolvente activo existen tres contribuciones; la primera debida a la formación de tetrámeros de alcohol; la segunda es un término cruzado que depende tanto de los parámetros de la autoasociación como de los de la formación de complejos; y el tercero que depende únicamente de la complejación. Aquí la autoasociación empieza a concentraciones más altas de alcohol, comparando con el caso del disolvente inerte, y crece más, ya que tiene que competir contra la complejación. El término correspondiente al complejo contribuye positivamente, aunque con una magnitud menor, pero finalmente el término cruzado es grande y negativo, dando como resultado neto, un Cp^E menor que el del alcohol en inerte.

En la segunda gráfica de la figura (47) se muestra el comportamiento predicho por el modelo para el etanol-octano y etanol-octino, en este caso, para todo el intervalo de composición. El Cp^E para el inerte tiene otra vez una sola componente, un término positivo debido a la autoasociación, mientras que el alcohol en octino tiene tres contribuciones, cuya suma dan como resultado un Cp^E que es mayor al del octano, ya que además de los niveles altos de la autoasociación también tenemos el complejo AB. Esta diferencia casi no se nota en la gráfica debido a la escala, pero también puede apreciarse en la segunda gráfica de la figura (42).

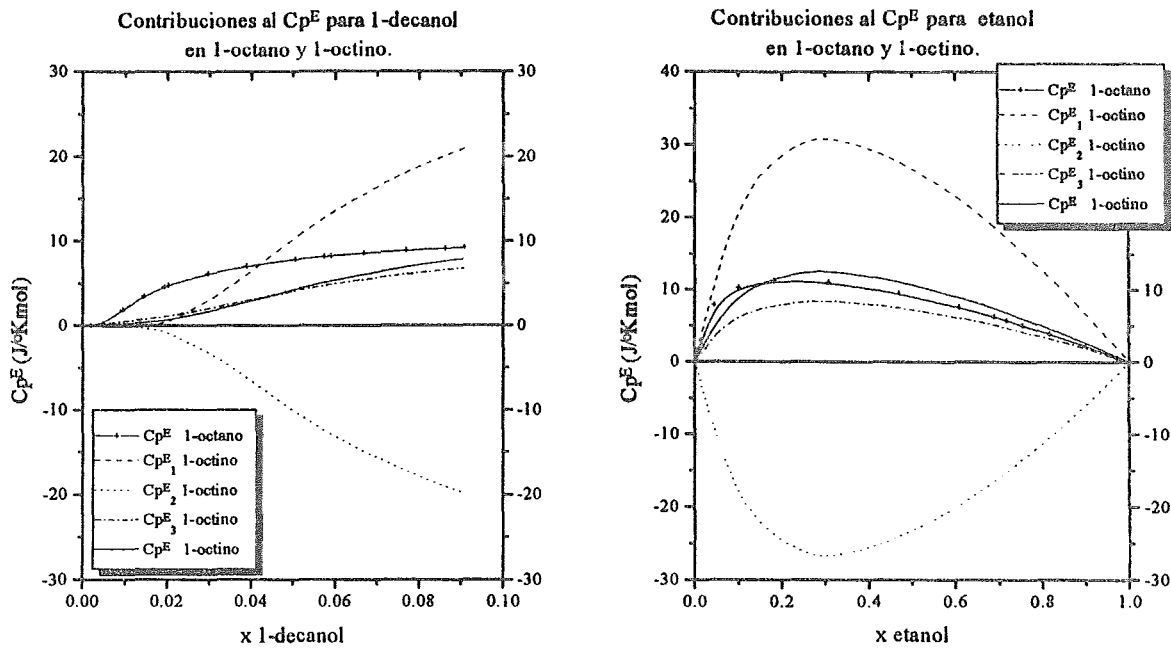


Figura 47. Distintas contribuciones al Cp^E calculadas con el modelo TK para dos intervalos de composición diferentes.

Con el modelo TK también es posible predecir la entalpía de exceso a través de la ecuación (72), y poder así compararla contra datos experimentales de la literatura. En la figura (48) se muestra una de estas comparaciones. Para los demás sistemas los resultados son análogos. Los resultados predichos con el modelo TK son cualitativamente correctos, en el sentido de que describen la secuencia de las curvas de manera correcta, es decir, cuando pasamos del alcohol en un disolvente inerte a uno no inerte, H^E aumenta. Esto se debe a que en el primer caso tenemos una gran cantidad de enlaces de la autoasociación que se rompen en el proceso de mezclado, mientras que en el segundo tenemos un término de formación de complejos que contribuye negativamente. Sin embargo, en el segundo caso aunque se compensa un poco por la formación de complejos AB, finalmente se destruye una mayor cantidad de tetrámeros, dando como resultado neto una H^E mayor para el octino que para el octano.

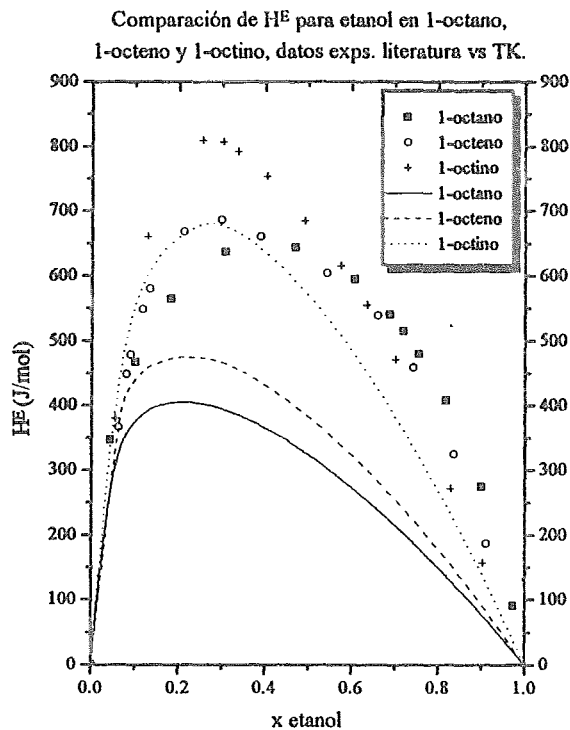


Figura 48. Las líneas son predicciones con el modelo TK, mientras que los puntos son experimentales obtenidos de la literatura^{41,43,50}.

La obtención de los parámetros K_{11} y ΔH_{11}° , que se ha presentado hasta aquí, puede hacerse de dos maneras más. Una de ellas consiste en ajustar los parámetros a los datos experimentales medidos a través de todo el intervalo de composición, con el inconveniente de que se combina con información de los parámetros de la autoasociación obtenidos en las regiones diluídas, perdiendo consistencia. Sin embargo, no es posible ajustar los parámetros de la autoasociación a datos a través de todo el intervalo de composición, ya que el modelo converge entonces a varias soluciones, dependiendo de los valores iniciales. Por otro lado, existe una mayor riqueza de información a concentraciones diluídas, además de que para poder establecer comparaciones con otros trabajos es necesario trabajar en este intervalo de concentración, ya que en la mayoría de los casos, los alcoholes, como el colesterol y la mayoría de los dioles, no son solubles más que a concentraciones extremadamente diluídas. La segunda manera de obtener los parámetros, consiste en ajustar a todos los puntos, tanto los medidos a muy bajas concentraciones, como los medidos a través de todo el intervalo de composición. En este caso, los parámetros se ajustan algunas veces al comportamiento a bajas concentraciones y en otras al de altas.

4.1.2.3 Aplicación del modelo ERAS

Como ya se explicó en la sección (2.3) el modelo ERAS es un modelo escrito para propiedades de exceso, y por lo tanto los parámetros obtenidos por el modelo son ajustados a experimentos de ese tipo. En el trabajo de Letcher et al²⁴, obtuvieron parámetros para 24 mezclas binarias del tipo alcohol-alqueno y alcohol-alquino. En este modelo para poder calcular C_p^E es necesario hacer la derivada numérica de H^E con respecto a la temperatura. Haciendo lo anterior fué posible predecir C_p^E para algunos de nuestros sistemas utilizando los parámetros obtenidos en el trabajo de Letcher et al²⁴ ajustados a H^E y V^E simultáneamente. Al hacer dH^E/dT aparece un término que depende de dX_{AB}/dT que afecta únicamente a la contribución física de H^E y por lo tanto de C_p^E . No hay ninguna expresión analítica para obtener dX_{AB}/dT , haciéndose necesario tener experimentos a diferentes temperaturas para ver cómo cambia este parámetro. En este trabajo se hicieron cálculos suponiendo dos valores de la variación de este parámetro con T: 0 y $0.5 \text{ J}^\circ\text{Kcm}^3$; estos valores son los que han sido estimados (o ajustados) en otras mezclas⁴⁹ para reproducir valores experimentales de V^E , H^E y C_p^E . Los demás parámetros requeridos por el ERAS (ΔH_{11} , K_{11} y X_{AB}) fueron obtenidos²⁴ a partir de ajustar datos experimentales de H^E y V^E . En las gráficas de la figura (49) se muestran los resultados para propanol en octano, octeno y octino. El efecto de mover este parámetro (dX_{AB}/dT) sólo se ve reflejado en el término debido a las interacciones físicas, al aumentarlo de 0 a $0.5 \text{ J}^\circ\text{Kcm}^3$, las contribuciones físicas aumentan, y por lo tanto el C_p^E total. Los otros parámetros utilizados son los que se muestran en la tabla (10). Como se puede ver en las gráficas de la figura (49), el modelo ERAS no resulta exitoso en predecir el C_p^E de estos sistemas ni siquiera de manera cualitativa. Al pasar del disolvente inerte octano al no inerte, la secuencia resulta invertida, es decir el C_p^E del octano resulta mayor que el del octino, contrario a lo que se observa experimentalmente. El C_p^E del octeno resulta casi de la misma magnitud que el del octano, ya que en los parámetros obtenidos por el modelo ERAS²⁴ para describir V^E y H^E , los alquenos quedaron descritos apropiadamente considerando los parámetros de la interacción del complejo AB como cero.

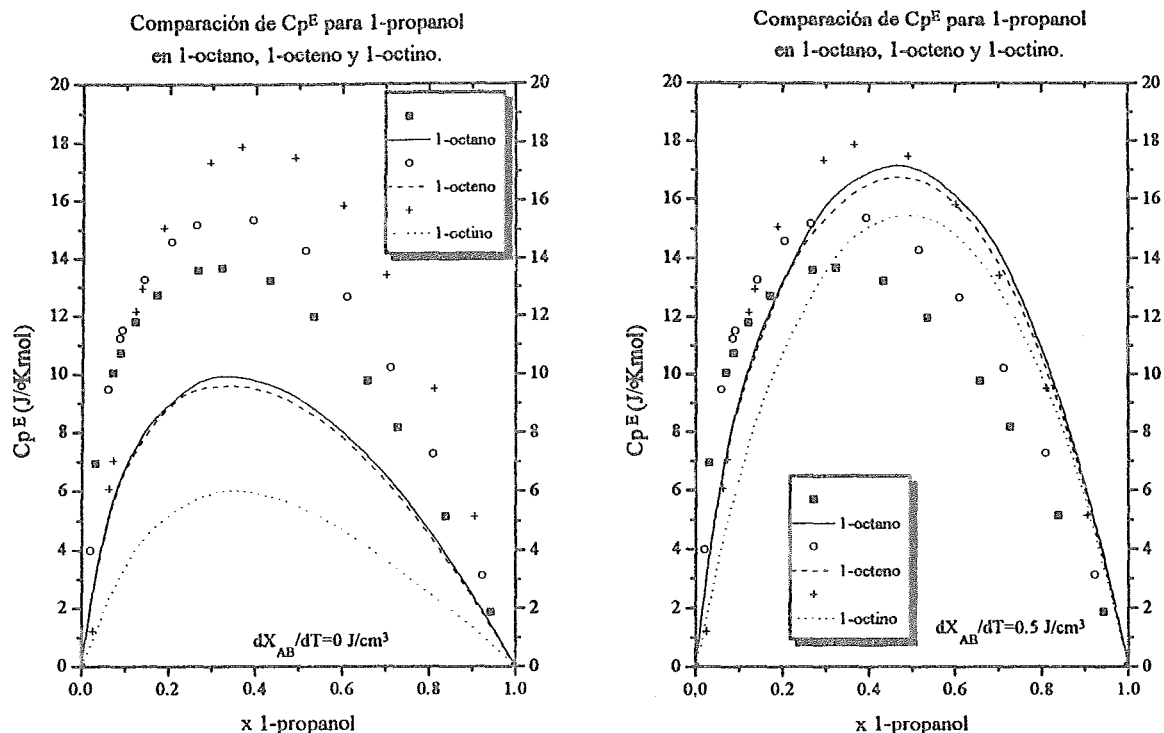


Figura 49. Las líneas son predicciones hechas con el modelo ERAS, los puntos son datos experimentales de este trabajo.

Parámetros obtenidos de datos H^E y V^E de la literatura ²⁴							
1-propanol en:							
1-octano		1-octeno			1-octino		
K	ΔH°	K_{11}	ΔH_{11}°	X_{AB}	K_{11}	ΔH_{11}°	X_{AB}
197	-25,100	0	0	6.0	10	-12,900	4.0

Tabla 10. Las entalpías de autoasociación y de complejación están en $J^\circ\text{Kmol}$, X_{AB} está en J/cm^3 .

Los parámetros para el modelo ERAS se obtienen tras ajustar datos experimentales de H^E y de V^E a través de todo el intervalo de composición. Es posible predecir el comportamiento a concentraciones de alcohol muy diluidas. En la figura (50) se puede ver un ejemplo de este nivel de predicción, otra vez para el sistema propanol en octano, octeno y octino, para dos valores del parámetro dX_{AB}/dT . En este caso, el modelo sí logra predecir de manera cualitativa el comportamiento de la capacidad calorífica molar aparente, aunque los valores se quedan muy por abajo de los experimentales. Además, como se puede ver, la curva para el octano y para el octeno resultan las mismas, dado que según el modelo ERAS²⁴, el octeno se comporta como un disolvente inerte. En este caso, al igual que para la figura (49), el incremento del parámetro dX_{AB}/dT aumenta la contribución física, dando como

resultado un desplazamiento de la curva total hacia arriba. A diferencia del modelo TK, este modelo calcula la capacidad calorífica molar aparente total (química más física), por lo que después es necesario restarle el límite de esta propiedad cuando la concentración de alcohol tiende a cero. Este límite no se calcula de manera explícita a través del modelo, así que se utilizó el valor del límite experimental.

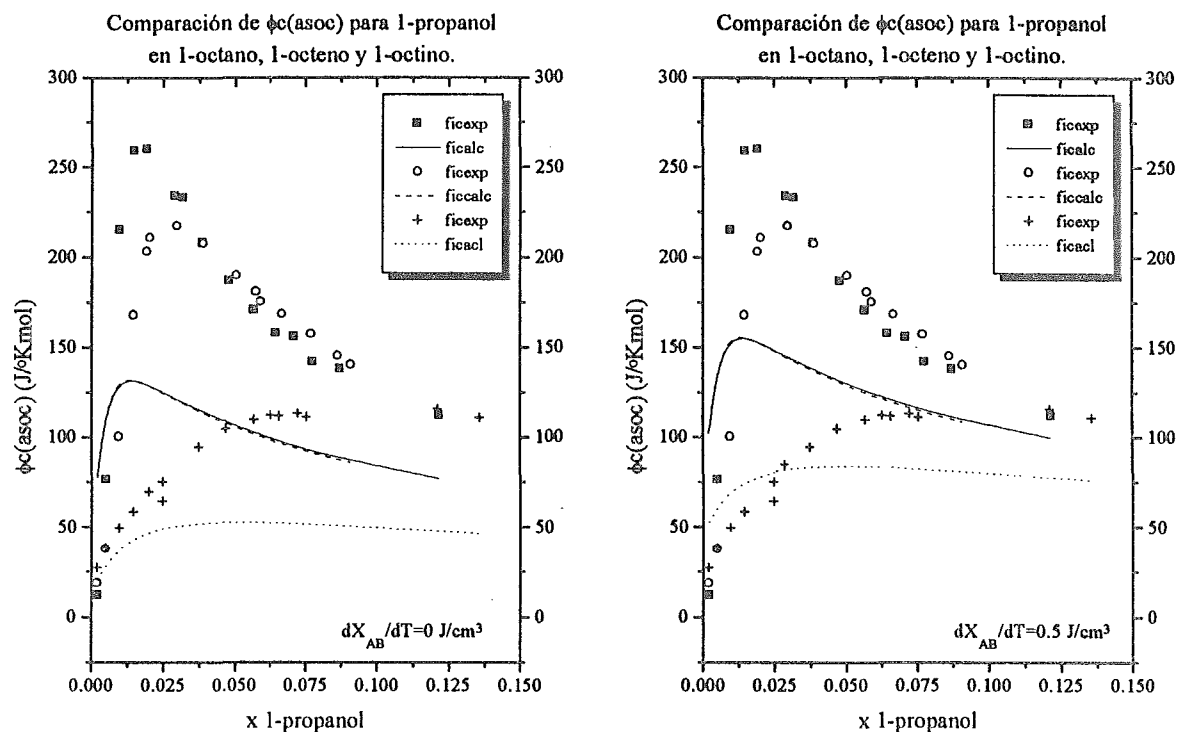


Figura 50. Las líneas son predicciones hechas con el modelo ERAS, los puntos son datos experimentales de este trabajo.

4.2 VOLUMENES MOLARES

4.2.1 Volúmenes molares aparentes

En la figura (51) se presenta el comportamiento de los volúmenes molares aparentes para un mismo alcohol (etanol) en los tres solventes: octano, octeno y octino. Se puede ver que en el límite cuando x_1 tiende a cero (en donde este límite representa la situación de las moléculas de alcohol tan diluídas, que están totalmente rodeadas del disolvente) el volumen molar aparente para el etanol en octano, es mayor que el volumen molar del alcohol puro ($58.67 \text{ cm}^3/\text{mol}$). A estas concentraciones las moléculas de alcohol están tan separadas que no es posible que se encuentren autoasociadas. En cuanto empieza a aumentar ligeramente la concentración, las moléculas de alcohol empiezan a autoasociarse, dándose con esto, una contracción del volumen, que se ve reflejado en una disminución del volumen molar aparente.

A diferencia del comportamiento anterior, el etanol en octeno y en octino tienen un valor de volumen molar aparente, en el límite, menor que el del octano. Esto es un indicio de que aún a concentraciones cercanas a cero tenemos la asociación entre una molécula de alcohol y una de disolvente, con la consecuente contracción del volumen molar total. Para el octino este efecto es aún más pronunciado.

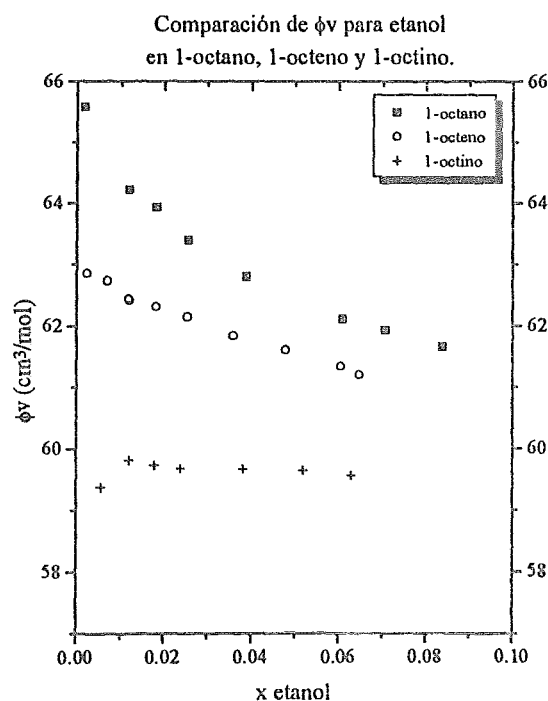


Figura 51.

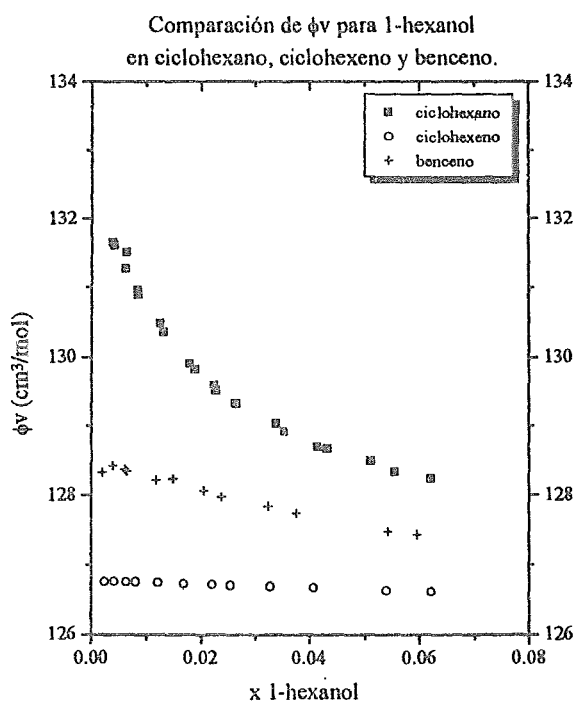


Figura 52.

En la figura (52) se muestra el caso análogo para un alcohol en disolventes de diferente fuerza complejante; hexanol en ciclohexano, que es inerte, en ciclohexeno, y en benceno. El comportamiento es el mismo, aunque en el sistema hexanol-ciclohexeno es claro que desde el principio no hay monómeros.

En la tabla (11) se resumen los resultados de todos los sistemas estudiados en este trabajo; se calculó la diferencia entre el valor del volumen molar aparente en el límite de concentración de alcohol cero, y el valor del volumen molar del alcohol puro. Se observa que la diferencia va disminuyendo sistemáticamente al pasar del octano, al octeno, al octino, siendo consistente con nuestra interpretación. Sin embargo, al aumentar el tamaño del alcohol la diferencia entre tener octeno o tener octino, se va volviendo menos importante, ya que la concentración efectiva de grupos OH que pueden interactuar con la doble o triple ligadura va disminuyendo, con lo cual, el efecto es menor.

	volumen	1-octano	1-octeno	1-octino
metanol	40.74		2	-0.7
etanol	58.67	7	4	1
1-propanol	75.17	8	4	2
1-hexanol	125.37	4	5	3
1-decanol	191.51	13.5	6.5	6.5

Tabla 11.

4.2.2. Volúmenes de exceso

Los volúmenes de exceso también fueron ajustados a través de una correlación empírica de tipo Redlich-Kister (ecuación 102, para V^E) en la mayoría de los casos. Sólo hubo dos, el sistema propanol-octino y el etanol-octino, para los cuales no fue posible utilizar esta función, así que se ajustaron con una función de tipo SSF (ecuación 103, para V^E). En la siguiente tabla (12) se presentan los resultados de todos los ajustes. El número de constantes necesarias para ajustar los datos de V^E fueron menos que para los correspondientes casos de C_p^E .

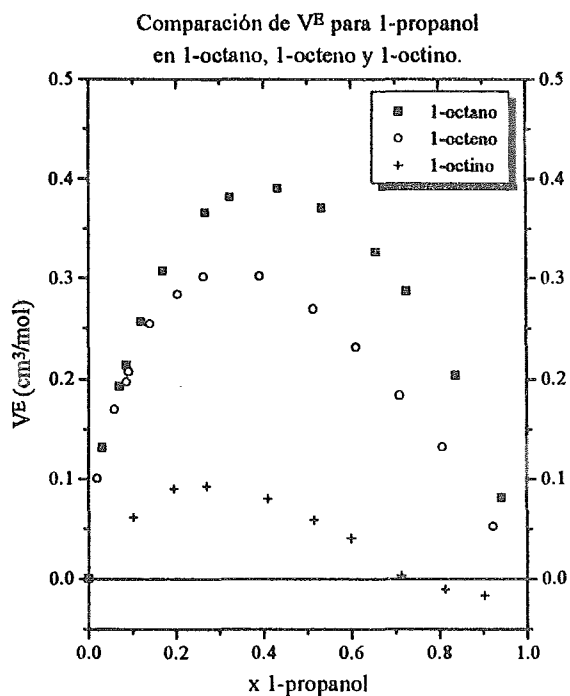
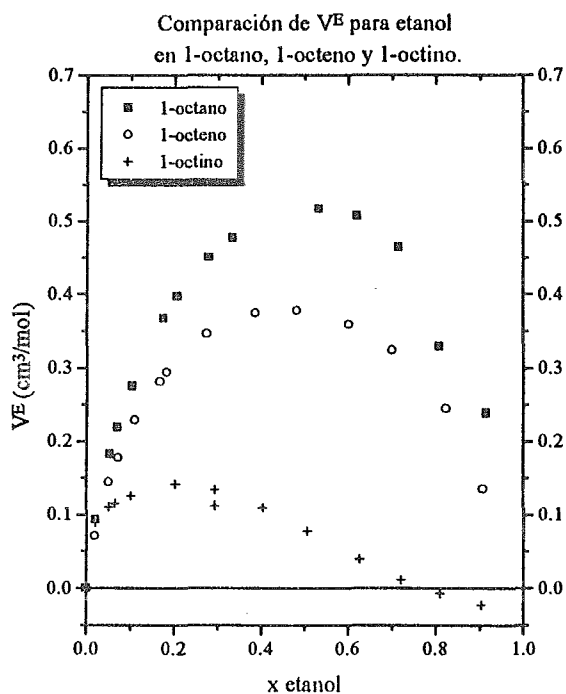
	1-octano	1-octeno	1-octino	4-octino	1-hexeno	1-deceno	ciclohexa- no	ciclohexe- no	bence- no
metanol									
grado y ec.		5 RK	6 RK						
desviación estándar		0.0128	0.00207						
C1		1.80716	0.0972						
C2		0.31202	-0.20706						
C3		0.42115	0.35422						

C4		-0.11144	6.62355						
C5		2.07694	15.3088						
C6			10.2070						
etanol									
grado y ec.	5 RK	4 RK	4 SSF						
desviación estándar	0.0172	0.0093	0.01537						
C1	2.13033	1.49183	0.11971						
C2	0.01481	-0.00471	0.19305						
C3	-0.10714	0.83033	-1.6960						
C4	-0.35487	-0.77442	11.1241						
C5	2.08832								
1-propanol									
grado y ec.	4 RK	4 RK	6 SSF						
desviación estándar	0.01431	0.01614	0.00134						
C1	1.49686	1.06703	0.01789						
C2	-0.27642	-0.46563	0.02294						
C3	0.84161	0.77557	0.38561						
C4	-0.7153	-0.9939	0.39335						
C5			-0.74665						
C6			2.65573						
1-hexanol									
grado y ec.	6 RK	5 RK	2 RK	6 RK	5 RK	3 RK	5 RK	5 RK	4 RK
desviación estándar	0.00427	0.00527	0.00507	0.00169	0.00708	0.01205	0.00948	0.00452	0.00591
C1	0.39426	0.01956	0.02636	0.59655	-1.23591	0.64691	1.79510	0.81683	1.30987
C2	-0.80734	-0.56060	-0.2869	-0.4684	-0.59492	-0.66899	-0.66334	-0.52019	-0.60667
C3	-0.13282	-0.23665		-0.1845	-0.15047	0.44593	-0.28648	-0.01177	0.23235
C4	1.08003	-0.32985		0.37623	-0.17578		-0.41806	0.26515	-0.32117
C5	0.80806	0.74878		0.52359	0.71797		1.28162	0.55003	
C6	-2.34225			-0.7284					
1-decanol									
grado y ec.	3 RK	2 RK	2 RK						
desviación estándar	0.01744	0.02063	0.00302						
C1	-0.82944	-0.90519	-0.00261						
C2	-0.60116	-0.6755	-0.09322						
C3	0.57354								

Tabla 12. Constantes de las correlaciones de los datos experimentales de V^E (cm^3/mol) contra x_1 , utilizando las ecuaciones (102) y (103) escritas para V^E .

En las siguientes gráficas podemos ver las comparaciones de los resultados de V^E para un mismo alcohol en diferentes disolventes. En el primer caso, primera gráfica de la figura

(53), tenemos etanol en octano, en octeno y en octino. Conforme aumenta la capacidad de formación de complejos, vemos que hay una contracción en el volumen de exceso, debida al mayor empaquetamiento por la asociación. El mismo esquema se repite para todos los demás alcoholes en los tres disolventes, como es el caso del propanol, (segunda gráfica, fig. 53), y del hexanol (tercera gráfica, fig. 53). En la cuarta gráfica de la figura (53) tenemos otro caso análogo, hexanol en ciclohexano, que juega el papel del inerte, en benceno y en ciclohexeno. Para estos dos últimos hay otra vez una contracción debida a la asociación, sin embargo, la experimentada por el ciclohexeno fue mayor que la del benceno; pero dado que las contribuciones a el V^E son un balance entre interacciones debidas a la asociación e interacciones físicas, la interpretación no es tan simple. En este caso, es evidente que hay una mayor afinidad física entre el hexanol-ciclohexeno y que entre el hexanol-benceno.



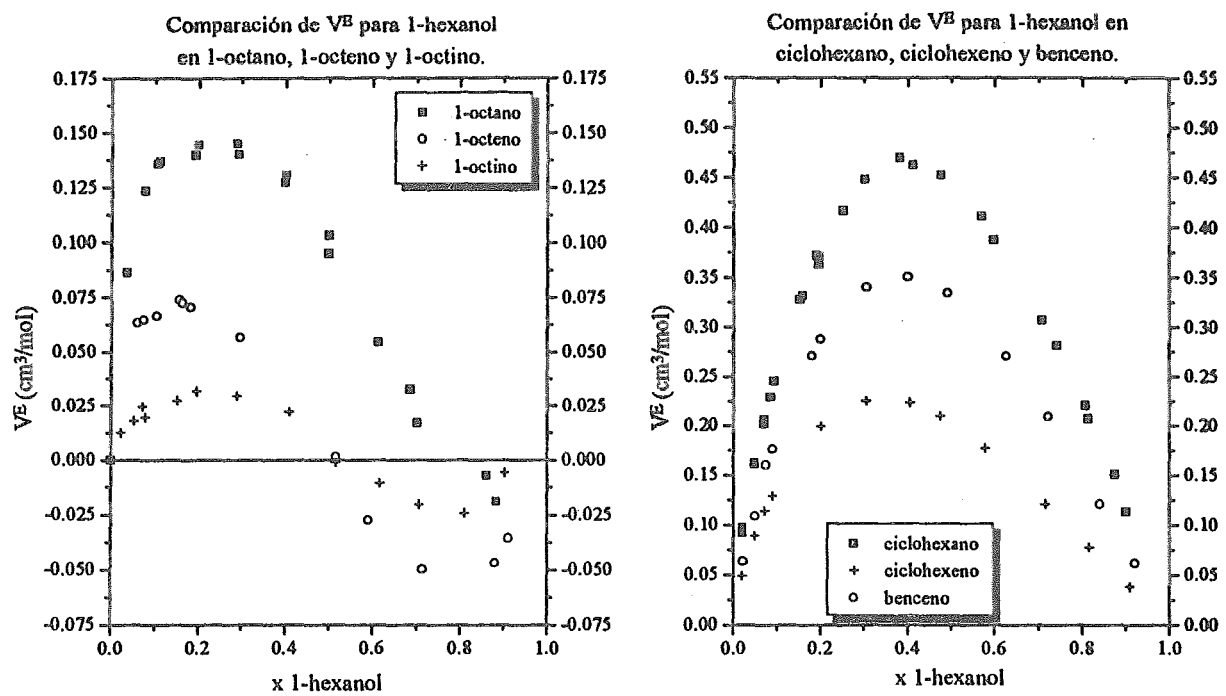


Figura 53.

En la figura (54) mostramos el caso de un alcohol en una serie de alquenos; hexanol en hexeno, octeno y deceno. Este es el esquema típico presentado por un alcohol en una serie de disolventes; conforme disminuye el tamaño de la cadena del disolvente para un alcohol dado, pasa de positivo, por la forma S, hasta ser negativo. Esto se debe probablemente, a que conforme vamos disminuyendo el tamaño de la cadena del disolvente, la concentración de OH del alcohol aumenta, habiendo una interacción neta mayor de asociación.

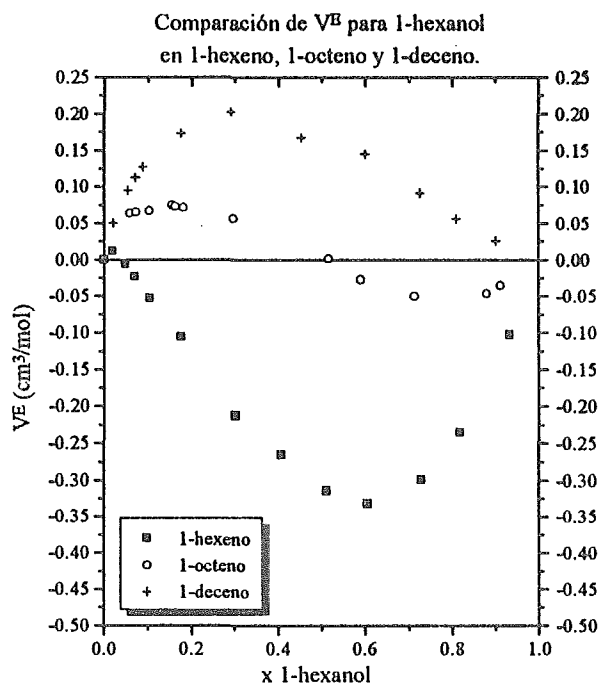


Figura 54.

En la figura (55) se presenta el caso de una serie de alcoholes en dos disolventes dados; en la primera gráfica vemos etanol, propanol, hexanol y decanol en octano, mientras que en la segunda tenemos metanol, etanol, propanol, hexanol y decanol en octeno. En ambos casos, conforme aumenta el tamaño de la cadena del alcohol, el V^E pasa de ser positivo, por la forma S, hasta ser casi completamente negativo. Por ejemplo, que el etanol en octano tenga un V^E muy positivo, se debe, a que las moléculas de etanol y octano son muy poco afines, por la diferencia de tamaños y por la polaridad, el etanol es una molécula muy polar, mientras que el octano, no. Así, cuando empezamos a aumentar el tamaño de la molécula de alcohol, se van volviendo más afines.

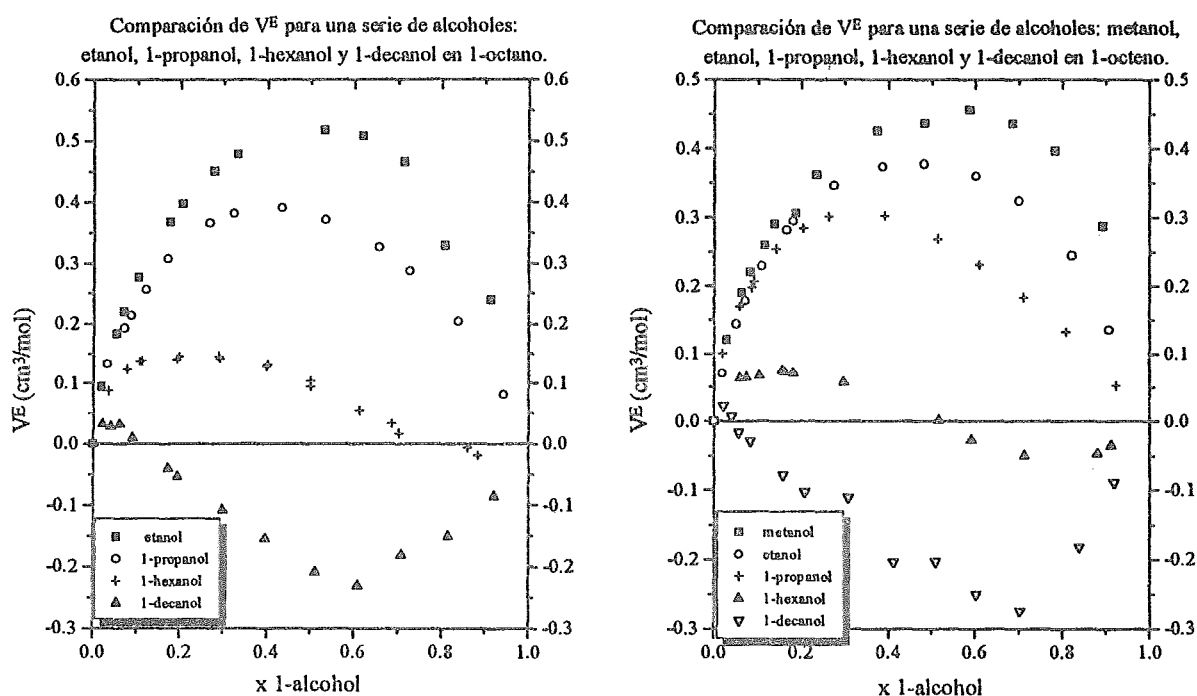


Figura 55.

En la figura (56) se resumen los resultados obtenidos para esta propiedad (V^E), para todos los sistemas medidos en este trabajo. En la primera gráfica vemos como cambia el V^E equimolar para diferentes alcoholes en un mismo disolvente; como ya dijimos antes, al disminuir el tamaño de la cadena del alcohol, aumenta. El esquema se repite para los dos disolventes empleados, estando la curva del octano por arriba de la del octeno y ésta por arriba de la del octino. En la segunda gráfica se muestran los mismos resultados, pero ahora graficados en función del disolvente empleado, es decir, un mismo alcohol en los tres disolventes; los V^E equimolares pasan de positivos a negativos, yendo de metanol a decanol.

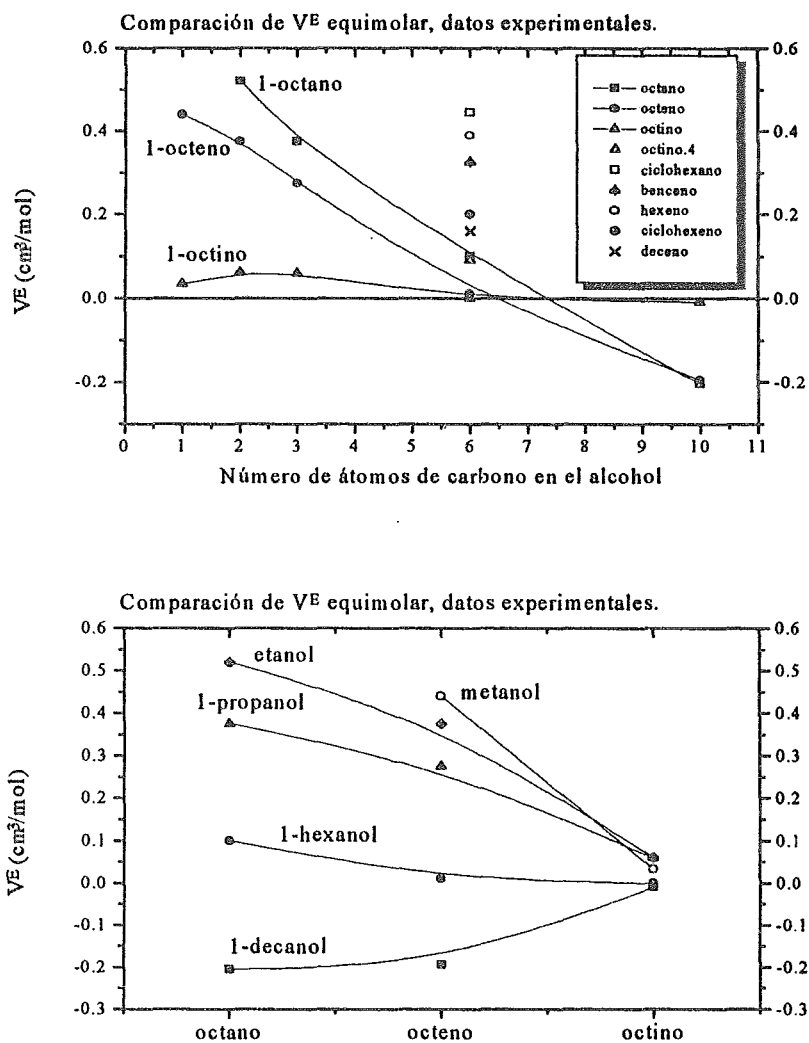
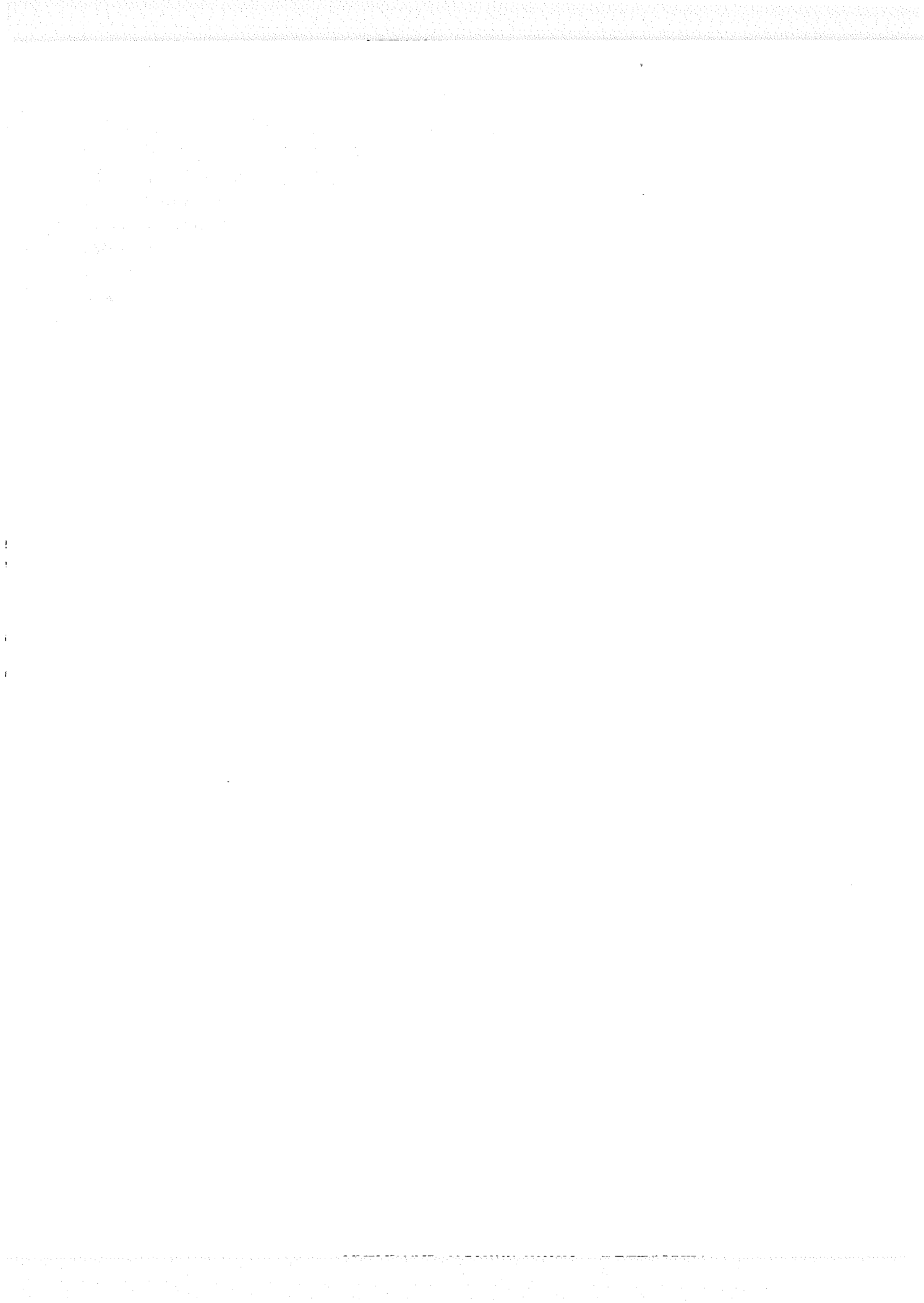


Figura 56.



5.- CONCLUSIONES

Del presente trabajo se puede concluir lo siguiente:

Se comprobó que la autoasociación de alcoholes lineales se ve altamente amortiguada cuando el disolvente es un hidrocarburo insaturado, debido a la formación de complejos entre el alcohol y el disolvente, estableciéndose una competencia entre la autoasociación y la complejación.

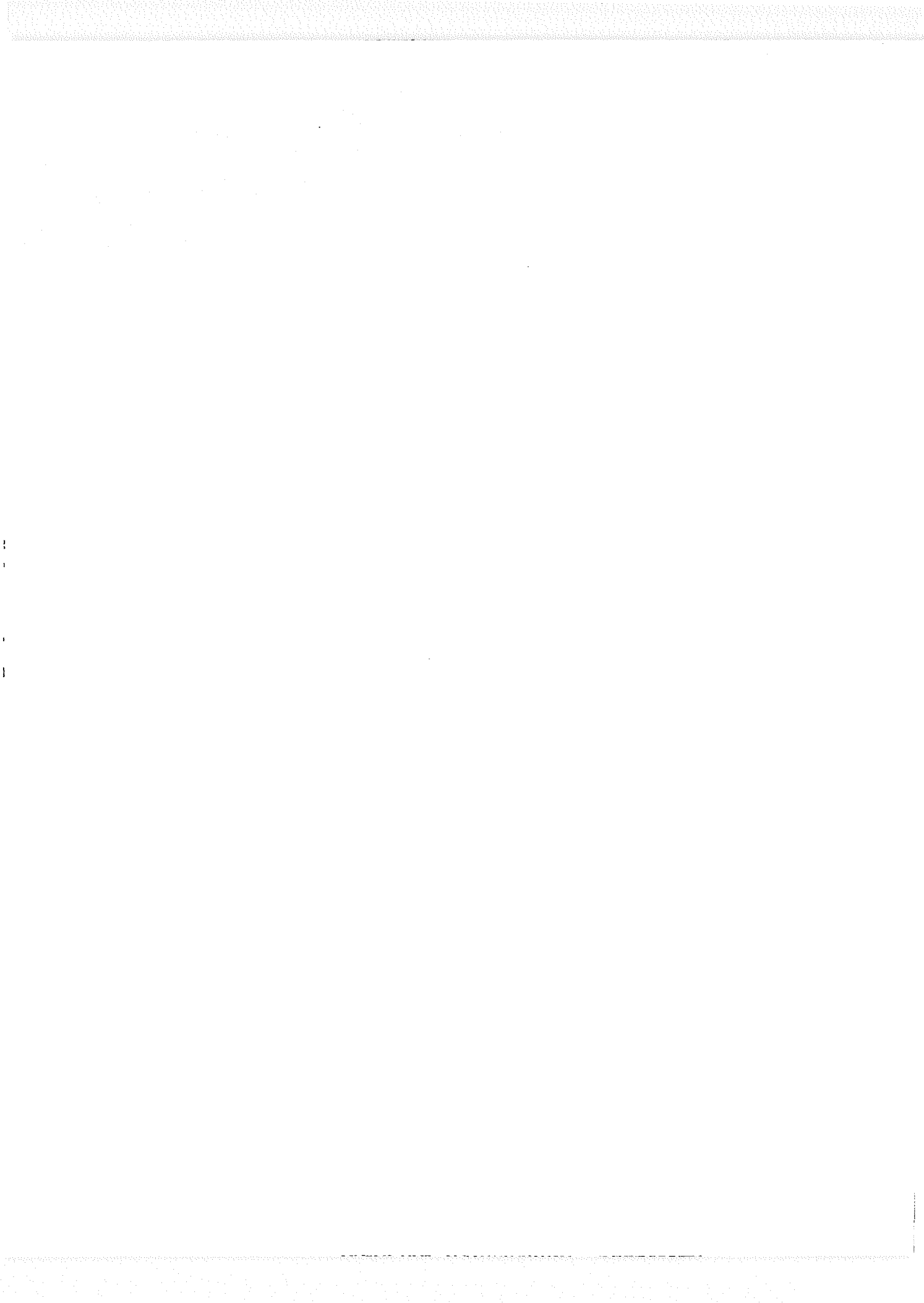
Se encontró que la formación de los complejos se presenta tanto en los alquenos como en los alquinos. Esto contrasta con lo publicado por Letcher et al²⁴, donde no se detectó formación de complejo con los alquenos.

El mecanismo mediante el cual se establece la asociación es: entre el grupo hidroxilo, OH del alcohol y la nube electrónica de la doble o triple ligadura del disolvente insaturado. Esto está en contraposición con la interpretación microscópica del trabajo de Letcher et al²⁴, en la cual especularon que la formación del complejo se da entre uno de los hidrógenos ácidos de los carbonos unidos por el doble o triple enlace, el grupo OH del alcohol.

El modelo TK resultó muy útil para la interpretación de los resultados experimentales, en particular, para explicar el comportamiento de la capacidad calorífica de las mezclas estudiadas, explicando su comportamiento en términos de parámetros de autoasociación del alcohol y de la formación de complejos cruzados entre el alcohol y el disolvente no inerte, alquenos y alquinos.

El modelo ERAS, que describe adecuadamente datos de V^E y H^E , para este tipo de mezclas, no puede predecir adecuadamente los datos experimentales de capacidades caloríficas.

Se encontró un comportamiento de estados correspondientes para las mezclas estudiadas en este trabajo. Es decir la interacción OH del alcohol-nube electrónica del hidrocarburo insaturado no depende del tamaño molecular de cada componente. Además se determinó una constante de equilibrio intrínseca que describe esta interacción.



6. RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

Dado que la capacidad calorífica ha demostrado ser capaz de medir interacciones moleculares débiles, a partir de este trabajo se puede continuar con el estudio de varios sistemas que presentan interacciones débiles, auxiliándose con el modelo TK para la interpretación de resultados.

Por ejemplo, se podría estudiar cómo son afectadas la autoasociación de alcohol y la interacción con la nube electrónica del benceno, cambiando los sustituyentes de compuestos derivados del benceno. Los sustituyentes podrían ser donadores y aceptores de electrones, los cuales modificarían la fuerza de la nube electrónica del anillo bencénico.

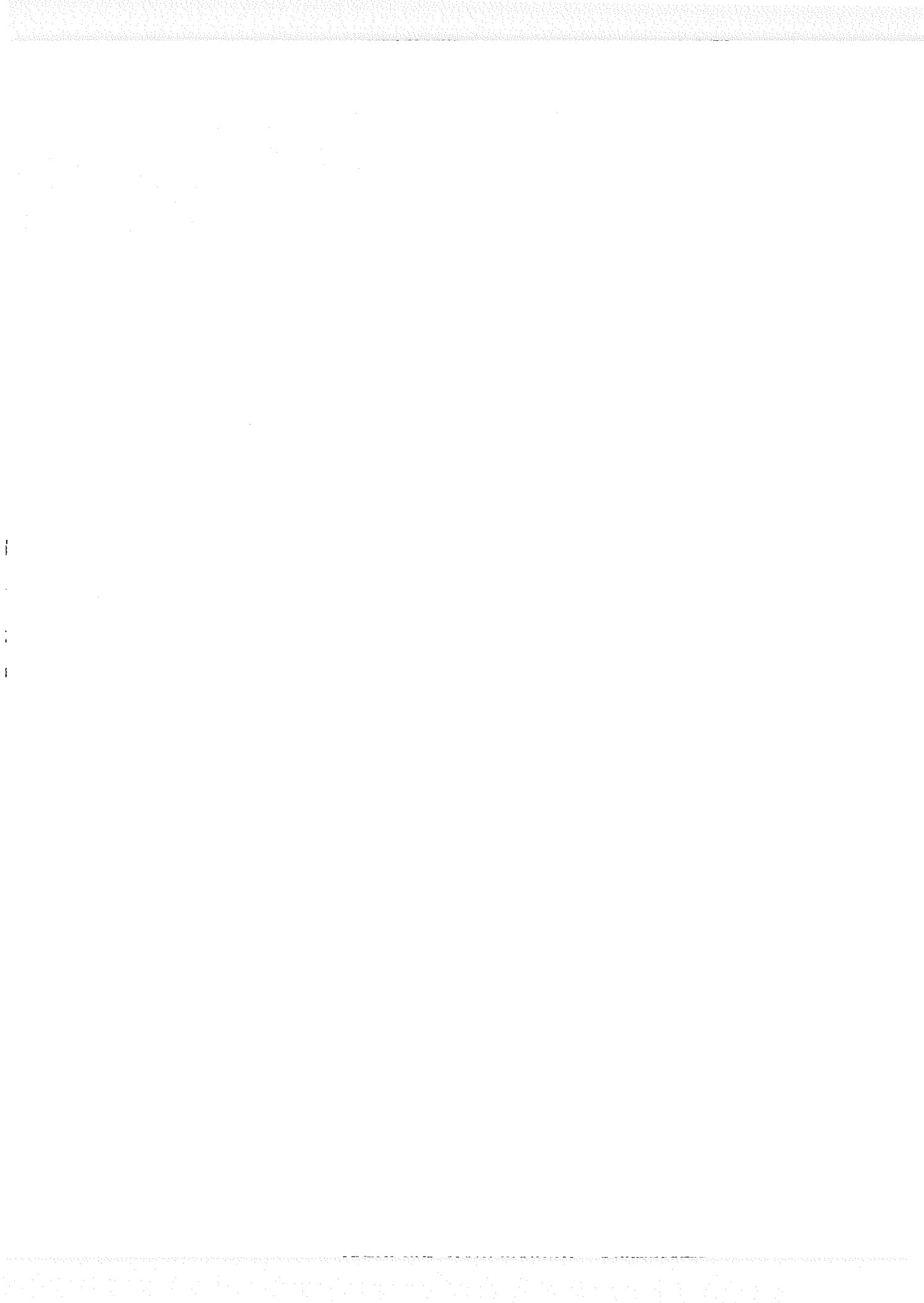
También se podría estudiar cómo se ve afectada la autoasociación de alcoholes cuando el disolvente es cloruro de metilo, dicloruro de metilo, cloroformo, y tetracloruro de carbono, además de halotano, con lo cual se estaría viendo la interacción del grupo OH del alcohol, con protones cada vez más ácidos de los halogenuros de alquilo.

Finalmente, también se podría medir la interacción de alcoholes con éteres, entre el grupo OH y la densidad de carga del oxígeno del éter, con compuestos como dietiléter, dioxano, tetrahidropirano y tetrahidrofurano.



BIBLIOGRAFIA

1. (a) A. N. Fletcher y C. A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 3742.
(b) A. N. Fletcher, *J. Phys. Chem.*, 1969, 73, 2217.
(c) A. N. Fletcher y C. A. Heller, *J. Phys. Chem.*, 1968, 72, 1839.
(d) H. C. van Ness, J. van Winkle, H. H. Richtol y H. B. Hollinger, *J. Phys. Chem.*, 1967, 71, 1483.
2. (a) W. B. Dixon, *J. Phys. Chem.*, 1970, 74, 1396.
(b) H. Fujiwara y E. D. Ikenoue, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1976, 72, 2375.
3. (a) G. Brink y L. Glasser, *J. Phys. Chem.*, 1978, 82, 1005.
(b) C. Campbell, G. Brink y L. Glasser, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 666.
(c) C. Campbell, G. Brink y L. Glasser, *J. Phys. Chem.*, 1976, 80, 686.
(d) M. Kunst, D. van Duijn y P. Bordewijk, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1976, 80, 839.
(e) R. H. Stokes y K. N. Marsh, *J. Chem. Thermodyn.*, 1976, 8, 709.
4. E. E. Tucker y E. D. Becker, *J. Phys. Chem.*, 1973, 77, 1783.
5. (a) R. H. Stokes y M. Adamson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1976, 8, 683
(b) B. D. Anderson, H. H. Rytting, S. Lindenbaum y T. Higuchi, *J. Phys. Chem.*, 1975, 79, 2340.
(c) C. G. Savini, D. R. Winterhalter y H. C. van Ness, *J. Chem. Eng. Data*, 1965, 10, 171.
(d) M. K. Woycicka y W. M. Recko, *Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1972, 20, 783.
(e) F. Kimura y G. C. Benson, *J. Chem. Eng. Data*, 1981, 26, 317.
(f) M. K. Kumaran, C. J. Halpin y G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1983, 15, 249.
(g) I. Brown, I. Fock y F. Smith, *Aust. J. Chem.*, 1964, 17, 1106.
6. R. H. Stokes, *J. Solution Chem.*, 1974, 3, 671.
7. (a) A. J. Treszczanowicz, Y. P. Handa y G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1982, 14, 871.
(b) Y. P. Handa, C. J. Halpin y G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1981, 13, 875.
(c) M. K. Kumaran, G. C. Benson y C. J. Halpin, *J. Chem. Eng. Data*, 1983, 28, 66.
8. P. G. Francis y R. C. Phutela, *J. Chem. Thermodyn.*, 1979, 11, 747.
9. M. Costas y D. Patterson, "Self-association of Alcohols in Inert Solvents", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985, 81, 635.
10. L. Andreoli-Ball, D. Patterson, M. Costas y M. Cáceres-Alonso, "Heat Capacity and Corresponding States in Alkan-1-ol-n-Alkane Systems", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1988, 84(11), 3991.
11. M. Cáceres-Alonso, M. Costas, L. Andreoli-Ball y D. Patterson, "Steric Effects on the Self-association of Branched and Cyclic Alcohols in Inert Solvents. Apparent Heat Capacities of Secondary and Tertiary Alcohols in Hydrocarbons", *Can. J. Chem.*, 1988, 66, 989.



12. (a) S. Pérez-Casas, L. M. Trejo y M. Costas, "Self-association of Phenols in Inert Solvents", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87(11), 1733.

(b) S. Pérez-Casas, R. Moreno-Esparza, M. Costas y D. Patterson, "Effect of Steric Hindrance and π Electrons on Alcohol Self-association", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87(11), 1745.

13. L. M. Trejo, S. Pérez-Casas, D. Patterson y M. Costas, "Self-association of Cyclohexanols in Inert Solvents", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87(11), 1739.

14. D. Salcedo y M. Costas, "Self-association of 1,2-Diols, Apparent Heat Capacities of 1,2-Diols in n-Heptane and Carbon Tetrachloride", enviado a *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*

15. M. Costas y D. Patterson, "Thermodynamics of Cholesterol Self-association and its Interaction with Tripalmitin and L- α -Lecithin", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1985, 81, 655.

16. M. Costas, Z. Yao y D. Patterson, "Complex Formation and Self-association in Ternary Mixtures", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 1989, 85(8), 2211.

17. D. D. Deshpande, D. Patterson, L. Andreoli-Ball, M. Costas y L. M. Trejo, "Heat Capacities, Self-association and Complex Formation in Alcohol-Ester Systems", *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 1991, 87(8), 1133.

18. S. Pérez-Casas, R. Castillo y M. Costas, "The Effect of Alcohols in AOT Reverse Micelles. A Heat Capacity and Light Scattering Study", *J. Phys. Chem.*, en prensa

19. O. Redlich y A. T. Kister, *J. Chem. Phys.*, 1947, 15, 849.

20. C. B. Kretschmer y R. Wiebe, *J. Chem. Phys.*, 1954, 22, 1697.

21. H. Renon y J. M. Prausnitz, *Chem. Eng. Sci.*, 1967, 22, 299; errata, 1967, 22, 1891.

22. R. Tanaka y S. Toyama, "Excess Molar Volumes and Excess Molar Heat Capacities for Binary Mixtures of (Ethanol + Benzene, or Toluene, or o-Xylene, or Chlorobenzene) at a Temperature of 298.15 K", enviado a *Chem. Eng. Data*.

23. H. Funke, M. Wetzels y A. Heintz, "New Applications of the ERAS model. Thermodynamics of Amine + Alkane and Alcohol + Amine Mixtures", *Pure Appl. Chem.*, 1989, 61, 1429.

24. T. M. Letcher, J. Mercer-Chalmers, S. Schnabel y A. Heintz, "Application of the ERAS Model to H^E and V^E of 1-Alkanol + 1-Alkene and 1-Alkanol + 1-Alkyne Mixtures", *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 112, 131.

25. A. J. Treszczanowicz y G. C. Benson "Excess Volumes of Alkanol + Alkane Binary Systems in terms of an Association Model with a Flory Contribution term", *Fluid Phase Equilibria*, 1985, 23, 117.

26. A. J. Treszczanowicz y G. C. Benson, "Excess Volumes for n-Alkanols + n-Alkanes. III. Binary mixtures of Hexan-1-ol + n-Pentane, + n-Hexane, + n-Octane, and + n-Decane", *J. Chem. Thermodynamics*, 1980, 12, 173.

27. H. Kehiaian y A. Treszczanowicz, "Sur la Thermodynamique des Mélanges Associés", *Bull. Acad. Chim. Fr.*, 1969, 5, 1561.

28. S. N. Vinogradov y R. H. Linnell, *Hydrogen Bonding*, Van Nostrand, New York, 1971.

29. (a) P. J. Flory, *J. Chem. Phys.*, 1944, 12, 425.
(b) P. J. Flory, *Proc. R. Soc. London, Ser. A.*, 1956, 234, 60.
30. R. Reimann and A. Heintz, "Thermodynamics Excess Properties of Alkanol + Amine Mixtures and Application of the ERAS model", *J. Sol. Chem.*, 1991, 20, 29.
31. M. Bender, J. Hauser y A. Heintz, "Thermodynamics of the Ternary Mixture (Propan-1-ol + Triethylamine + n-Heptane). Experimental Results and ERAS Model Calculations", *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 1991, 95, 801.
32. M. Bender y A. Heintz, "Thermodynamics of 1-Alkanol + n-Alkane Mixtures based on Predictions of the ERAS Model", *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 89, 197.
33. M. Keller, S. Schnabel y A. Heintz, "Thermodynamics of the Ternary Mixture Propan-1-ol + Tetrahydrofuran + n-Heptane at 298.15 K. Experimental Results and ERAS Model Calculations of G^E , H^E and V^E ", *Fluid Phase Equilibria*, 1995, 110, 231.
34. H. Kaur, N. S. Samra, B. S. Mahl, J. R. Khurma, M. Bender y A. Heintz, "Excess Volumes of n-Alkanols and Cycloalkanols with n-Alkanes and the Theoretical Treatment using the ERAS Model", *Fluid Phase Equilibria*, 1991, 67, 241.
35. A. Bondi, "Physical Properties of Molecules, Liquids and Gases", Wiley, New York, 1968.
36. M. Ruel, "Volumes of Mixing for Systems of Ethanol and n-Alkanes", *Anales de Química*, 1973, 69, 821.
37. C. Berro, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 1987, 1, 64.
38. G. C. Benson, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 1986, 4, 274.
39. (a) G. C. Benson, *Int. Data Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A*, 1986, 4, 278.
(b) A. J. Treszczanowicz, O. Kiyohara y G. C. Benson, *J. Chem. Thermodyn.*, 1981, 13, 253.
(c) R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo y M. García, 1991, *Phys. Chem. Liq.*, 1991, 22, 245.
40. R. Tanaka, comunicación personal.
41. T. M. Letcher, F. E. Z. Schoonbaert, J. Mercer-Chalmers y A. K Prasad, "Excess Enthalpies and Volumes of Binary Mixtures of 1-Alkenes with Methanol and with Ethanol", *Thermochim. Acta*, 1990, 171, 147.
42. T. M. Letcher, J. Mercer-Chalmers, U. P. Govender y S. Radloff, "Excess Molar Enthalpies and Excess Molar Volumes of Binary Mixtures of 1-Alkenes with 1-Propanol and 2-Propanol", *Thermochim. Acta*, 1993, 224, 33.
43. T. M. Letcher, F. E. Z. Schoonbaert y B. Bean, "The Molar Excess Enthalpies and Volumes of 1-Alkyne + Methanol and + Ethanol Mixtures at 298.15 K", *Fluid Phase Equilibria*, 1990, 61, 111.
44. T. M. Letcher, J. D. Mercer Chalmers y P. U. Govender, "The Molar Excess Enthalpies and Volumes of Three 1-Alkynes + 1-Propanol and + 2-Propanol Mixtures at 298.15 K", *Fluid Phase Equilibria*, 1993, 91, 313.
45. S. Pérez-Casas, "Autoasociación de Fenoles en Disolventes Inertes", Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 1989.

46. P. Picker, E. Tremblay y Jolicoeur, "High Precision Digital Redout Flow-densimeter for Liquids", *J. Soln. Chem.*, 1974, 3, 377.
47. T. L. Hill, "Introducción a la Termodinámica Estadística", Paraninfo, Madrid, 1970.
48. CDATA: *Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering*. (Departament of Physical Chemistry. Institute of Chemical Technology, Praga, 1991). Distribuido por FIZ Chemie GmbH, Berlín.
49. A. Cabañas, comunicación personal.
50. V. Ragaini, R. Santi y S. Carrá, *Lincei-Rend. Sc. Fis. Mat. e Nat.*, 1968, 45, 540,



APENDICE A: DESCRIPCION DE EQUIPOS Y TECNICAS EXPERIMENTALES

CAPACIDADES CALORIFICAS

Las capacidades caloríficas volumétricas fueron determinadas utilizando un microcalorímetro de flujo Picker (Sodev), descrito en la figura (A.1). Los líquidos 1 y 2 fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia. Este flujo constante se logró utilizando para ello, una bomba de tipo peristáltico de alta presión (Sodev, Sherbrooke, P. Q., Canadá).

Antes de entrar a las celdas, el líquido de referencia 1 y el líquido 2, cuya capacidad calorífica se desea determinar, se mantienen a temperatura constante, mediante un control de temperatura. Al entrar en las celdas, ambos líquidos son calentados con la misma potencia W_0 disipada por los diodos z_1 y z_2 . Los termistores T_{e1} y T_{e2} miden el aumento diferencial de temperatura ΔT que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas de los dos líquidos. Esta diferencia de temperatura se anula mediante un control proporcional de temperatura (retroalimentado) aplicando una cantidad de energía ΔW . Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas de los líquidos 1 y 2, mediante la expresión:

$$Cp_2 = Cp_1 \left(1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \right) \quad (A.1)$$

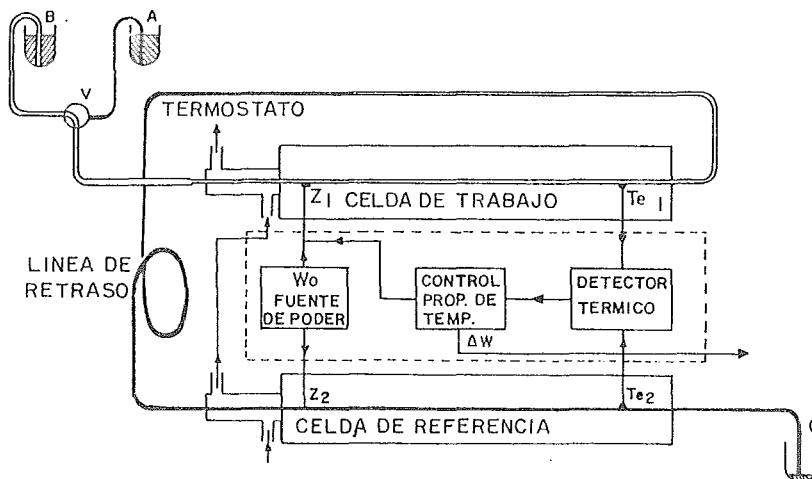
Entre las dos celdas existe una línea de retraso, que tiene como objeto, permitir que el sistema alcance el equilibrio con cada líquido en cada una de las celdas. Con la finalidad de que no existan pérdidas de energía, las celdas operan con un vacío cercano a 0 mmHg. La señal de salida, ΔW , se registra por medio de un registrador de pluma. La figura (A.2) muestra esquemáticamente la salida que se obtiene en el graficador, en una corrida experimental típica.

Para calibrar el equipo, se llenan ambas celdas con el mismo líquido y se simula una diferencia de capacidades caloríficas con la aplicación de un ΔW_{cal} perfectamente conocido. Esto provoca una desviación h_{cal} en el graficador con respecto a la línea base. Al comparar los líquidos 1 y 2 en el calorímetro, se refleja en el registrador una desviación h_x y el ΔW correspondiente es entonces $\Delta W = \Delta W_{cal} (h_x / h_{cal})$. Con esto, la ecuación (A.1) se transforma en:

$$Cp_2 = Cp_1 \left(1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_0 h_{cal}} \right) \quad (A.2)$$



El volumen mínimo necesario para cada determinación es de 9 cm^3 .



A: LIQUIDO DE REFERENCIA
 B: LIQUIDO A MEDIR
 C: DESECHOS

Z_{1,2}: DIODOS
 T_{e1,2}: TERMISTORES
 V: VALVULA

Figura A.1⁴⁵ Representación esquemática del microcalorímetro diferencial de flujo Picker.

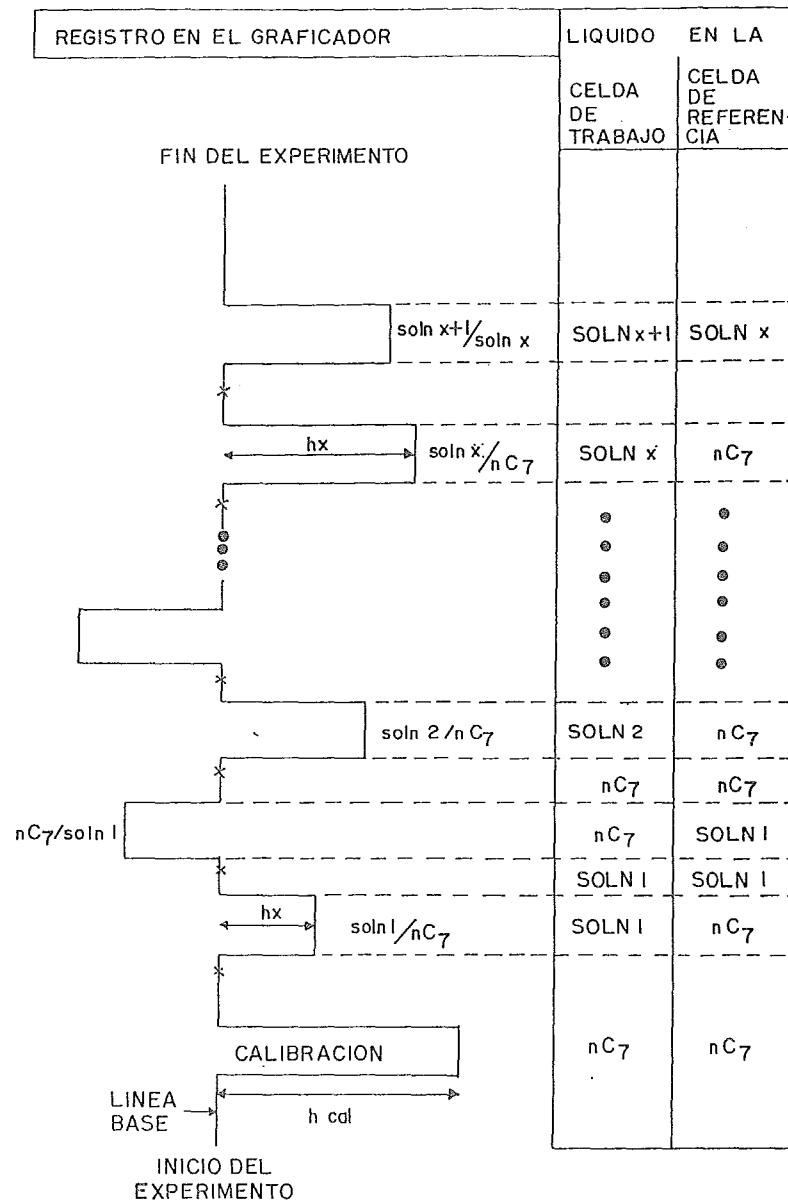


Figura A.2⁴⁵ Diagrama esquemático del registro obtenido en una corrida experimental típica. A la derecha se indica el contenido de cada celda a lo largo del experimento. Las cruces (x) indican el momento en que un líquido dado se introduce al calorímetro.

DENSIDADES

La densidad la medimos con un densímetro de celda vibratoria modelo 03D (Sherbrooke, P. Q., Canadá). El funcionamiento de este densímetro⁴⁶ está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La densidad de este fluido ρ , se obtiene con la siguiente ecuación:

$$\rho = a + b\tau^2 \tag{A.3}$$

donde a y b son constantes del instrumento y se calculan midiendo el período de resonancia τ de dos fluidos de densidad conocida. En este trabajo las constantes a y b se midieron cada vez. Las soluciones para cada experimento se prepararon con extrema precaución, utilizando para ello una balanza analítica Mettler de precisión ± 0.0001 g. Para todas las mediciones se tomaron varias lecturas de τ , haciéndose un promedio de las mismas, para, por medio de la ecuación A.3, calcular la densidad de cada mezcla. La cantidad de solución empleada para determinar la densidad es de aproximadamente 1 cm^3 . Las fluctuaciones en la temperatura se moderan por medio de un control de temperatura modelo CT-L de la marca Sodev (Sherbrooke, P. Q., Canadá).

Por último, en la figura (A.3) se presenta un esquema de las partes de las que consta el equipo descrito en este apéndice.

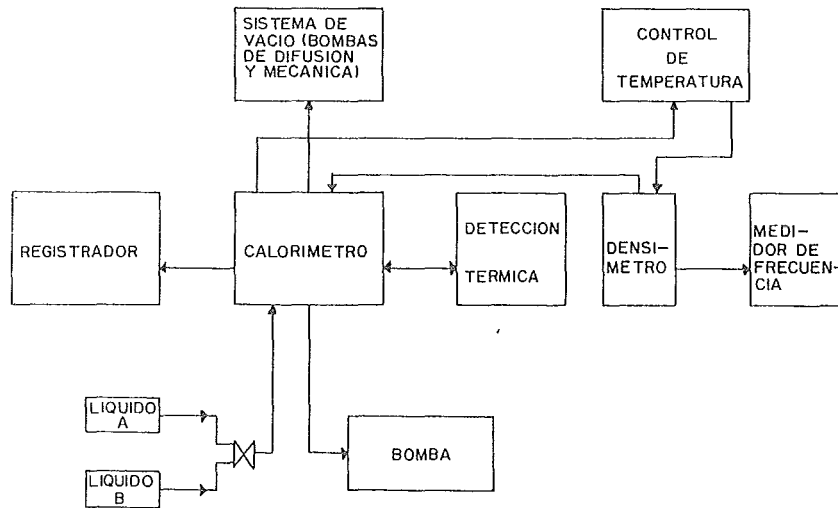


Figura A.3⁴⁵ Representación esquemática del equipo utilizado en la medición de densidades y capacidades caloríficas en este trabajo.



APENDICE B: TABLAS DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

Todos los datos de las siguientes tablas están en las unidades correspondientes: ϕ_c y C_p^E en $J^\circ Kmol$; ϕ_v y V^E en cm^3/mol .

Datos de las purzas de las sustancias utilizadas para todos los experimentos:

substancia	pureza %
1-octano	99+
1-octeno	98
1-octino	97
4-octino	99
1-heptano	99
1-hexeno	99
1-deceno	94
ciclohexano [◊]	99.9
ciclohexeno	99
benceno	99.8
metanol	99.8
etanol	99
1-propanol	99.5
1-hexanol	98
1-decanol	99

Datos de las mezclas binarias medidas en el intervalo de concentración $0 < x_1 < 0.1$:

metanol en 1-octeno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0009	110.12	
0.0023	108.07	
0.0026	109.72	
0.0091	195.75	41.91
0.0170	269.78	42.52
0.0283	284.47	42.43
0.0347	274.27	42.39
0.0569	235.71	42.43
0.0719	208.83	42.26
0.0899	194.13	42.21

metanol en 1-octino

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0027	106.96	
0.0080	112.79	
0.0186	131.18	39.66
0.0251	139.89	40.05
0.0330	158.56	40.26
0.0577	178.94	40.53
0.0737	178.46	40.61

[◊] Es el único reactivo que no es marca Aldrich, si no Mallinckrodt.



etanol en 1-octano

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0018	113.78	65.58
0.0026	120.76	
0.0061	226.86	
0.0064	215.41	
0.0121	368.63	64.21
0.0122	365.74	
0.0183	370.96	63.93
0.0188	363.97	
0.0256	343.44	63.38
0.0256	337.63	
0.0391	300.13	62.79
0.0400	292.20	
0.0517	266.68	
0.0610	254.71	62.10
0.0636	246.92	
0.0707	241.22	61.92
0.0727	235.55	
0.0839	225.44	61.65

etanol en 1-octeno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0020	125.88	
0.0025	125.96	62.85
0.0071	185.04	62.72
0.0119	264.96	62.41
0.0118	267.13	62.43
0.0183	312.12	62.30
0.0255	318.72	62.14
0.0360	304.78	61.82
0.0479	283.30	61.60
0.0607	263.60	61.34
0.0648	258.95	61.20

etanol en 1-octino

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0057	149.16	59.37
0.0120	163.41	59.80
0.0179	177.14	59.73
0.0238	186.06	59.67
0.0382	208.01	59.66
0.0519	216.93	59.64
0.0629	217.76	59.55

1-propanol en 1-octano

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0020	142.12	82.54
0.0049	206.31	81.61
0.0096	345.22	81.00
0.0146	388.95	79.68
0.0190	390.29	79.35
0.0289	363.75	78.82
0.0385	338.20	78.39
0.0479	316.80	78.23
0.0566	300.63	78.01
0.0645	288.11	77.95
0.0774	272.33	77.68

1-propanol en 1-octeno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0019	148.66	
0.0048	167.78	79.26
0.0095	230.30	79.03
0.0145	298.06	79.02
0.0192	333.17	78.73
0.0296	347.35	78.35
0.0388	337.60	78.02
0.0505	319.98	77.75
0.0574	310.92	77.61
0.0668	298.67	77.47
0.0769	287.51	77.34

1-propanol en 1-octino

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0019	157.10	76.69
0.0049	168.16	76.22
0.0096	179.26	76.08
0.0145	188.24	76.02
0.0198	199.36	76.04
0.0246	204.96	76.02
0.0374	224.23	76.02
0.0468	234.53	75.92
0.0568	239.72	75.90
0.0656	241.46	75.86
0.0754	241.11	75.85

1-hexanol en 1-octano

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0009	224.31	
0.0032	254.11	129.50
0.0058	330.48	129.07
0.0059	327.35	129.49
0.0065	348.80	129.37

1-hexanol en 1-octeno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0012	248.22	
0.0030	253.34	
0.0055	269.32	
0.0086	308.76	129.22
0.0109	346.35	128.67

1-hexanol en 1-octino

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0011		128.02
0.0033	246.52	126.80
0.0039	248.94	126.65
0.0066	254.85	126.31
0.0150	269.29	125.90

0.0088	412.29	129.19
0.0117	445.31	129.23
0.0117	463.92	128.98
0.0181	484.88	128.92
0.0182	476.34	128.30
0.0222	474.30	127.87
0.0229	477.23	128.32
0.0288	460.16	127.96
0.0294	455.46	127.21
0.0351	442.35	127.67
0.0354	438.30	127.15
0.0471	413.20	127.25
0.0476	409.70	126.99
0.0564	395.32	127.16
0.0579	392.30	126.81
0.0660	379.83	126.90
0.0679	378.14	126.70
0.0720	372.44	126.86

0.0125	363.90	128.55
0.0219	420.20	127.65
0.0269	427.35	127.24
0.0341	424.75	127.04
0.0450	402.05	126.79
0.0549	383.85	126.60

0.0206	284.65	125.74
0.0295	300.13	125.71
0.0332	306.42	125.69
0.0430	317.32	125.73
0.0541	327.51	125.44

1-decanol en 1-octano

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0034	381.04	201.94
0.0061	456.51	197.91
0.0080	507.91	196.95
0.0105	548.97	196.17
0.0147	589.71	194.58
0.0188	589.82	194.33
0.0236	581.96	193.67
0.0308	562.31	193.13
0.0357	550.02	192.86
0.0491	519.96	192.48
0.0567	507.47	192.36

1-decanol en 1-octeno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0012		196.01
0.0020	365.85	195.15
0.0035	375.15	194.33
0.0054	389.47	193.28
0.0067	405.89	192.54
0.0106	466.46	192.19
0.0146	508.68	192.52
0.0181	531.12	192.29
0.0208	541.48	191.95
0.0301	541.86	192.14
0.0358	538.82	191.39
0.0463	522.70	191.48
0.0526	510.73	191.30

1-decanol en 1-octino

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0014		197.49
0.0022	366.86	198.26
0.0036	366.39	194.53
0.0055	367.58	193.73
0.0073	370.32	192.97
0.0103	379.42	192.61
0.0144	385.61	192.37
0.0182	391.71	192.13
0.0251	408.14	191.93
0.0350	429.50	191.82
0.0435	441.94	191.68
0.0483	447.25	191.70

1-hexanol en ciclohexano

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0017	218.75	
0.0018	220.61	
0.0033	289.76	
0.0040	322.70	131.65
0.0042	333.70	131.60
0.0063		131.27

1-hexanol en ciclohexeno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0025	241.85	126.76
0.0042	261.46	126.75
0.0063	288.87	126.75
0.0081	311.64	126.74
0.0122	366.32	126.73
0.0169	395.82	126.72

1-hexanol en benceno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0020	222.01	128.32
0.0040	227.74	128.43
0.0061	232.92	128.36
0.0065	236.52	128.34
0.0118	251.32	128.21
0.0149	262.22	128.23

0.0064	435.34	131.50
0.0065	424.25	
0.0085		130.95
0.0085		130.90
0.0086	461.99	
0.0089	477.38	
0.0126		130.48
0.0130	498.51	
0.0132		130.35
0.0180		129.90
0.0190		129.81
0.0196	472.54	
0.0224		129.59
0.0228		129.51
0.0234	455.54	
0.0263		129.32
0.0265		129.32
0.0273	439.48	
0.0338		129.03
0.0353		128.91
0.0364	412.10	
0.0415		128.70
0.0433		128.67
0.0434	393.74	
0.0511		128.49
0.0556		128.33
0.0622		128.23
0.0663	353.38	

0.0221	403.29	126.71
0.0255	403.22	126.70
0.0328	395.88	126.68
0.0409	385.63	126.66
0.0541	368.58	126.62
0.0622	359.20	126.60

0.0205	281.49	128.06
0.0238	290.09	127.97
0.0323	308.64	127.84
0.0376	315.00	127.73
0.0543	322.90	127.47
0.0597	322.61	127.43

1-hexanol en 1-hexeno

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0017	229.10	
0.0041	283.93	
0.0061	310.79	
0.0088	341.37	121.58
0.0131	388.76	122.57
0.0179	411.94	123.21
0.0217	417.14	123.48
0.0271	413.10	123.94
0.0369	394.02	124.16
0.0430	380.09	124.29
0.0551	365.50	
0.0603	358.60	124.64

1-hexanol en 4-octino

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0057	261.81	126.94
0.0106	279.40	126.94
0.0172	298.21	126.78
0.0287	323.34	126.59
0.0400	338.09	126.51
0.0477	340.67	126.55

Datos de las mezclas ternarias medidas en el intervalo de concentración $0 < x_1 < 0.1$:

**1-hexanol en equimolar de
1-octano y 1-octeno**

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0009	225.93	128.49
0.0028	241.20	
0.0055	282.38	
0.0087	348.67	128.17
0.0116	400.63	128.11
0.0168	465.79	
0.0233	470.00	127.24
0.0275	462.36	
0.0327	451.30	127.07
0.0459	422.87	126.75
0.0547	406.43	126.69

**1-hexanol en equimolar de
1-octano y 1-octino**

x_1	ϕ_c	ϕ_v
0.0027	274.63	125.45
0.0043	272.24	
0.0086	279.37	
0.0114	292.36	125.68
0.0162	321.14	
0.0224	351.09	126.21
0.0273	365.70	126.34
0.0332	373.76	126.66
0.0446	376.63	126.84
0.0585	370.67	126.89

Datos de las mezclas binarias medidas en el intervalo de concentración $0 < x_1 < 1$:

metanol en 1-octeno

x_1	C_p^E	V^E
0.0280	5.251	0.1209
0.0643	8.950	0.1899
0.0841	9.855	0.2202
0.1160	10.840	0.2595
0.1392	11.283	0.2901
0.1884	11.765	0.3059
0.2350	12.156	0.3616
0.3749	11.909	0.4250
0.4831	11.267	0.4366
0.5878	10.198	0.4552
0.6861	8.426	0.4356
0.7835	5.890	0.3961
0.8936	2.941	0.2873

metanol en 1-octino

x_1	C_p^E	V^E
0.0299	1.725	-0.0155
0.0572	5.187	-0.0085
0.0807	7.350	-0.0022
0.0929	8.203	0.0000
0.1728	11.748	0.0149
0.1666	11.463	0.0142
0.2507	12.889	0.0201
0.3728	13.051	0.0267
0.4681	12.549	0.0277
0.5819	11.232	0.0277
0.6934	9.199	
0.7931	6.828	
0.8958	3.777	

etanol en 1-octano

x_1	C_p^E	V^E
0.0197	5.055	0.0938
0.0532	8.453	0.1826
0.0702	9.265	0.2195

etanol en 1-octeno

x_1	C_p^E	V^E
0.0192	3.912	0.0707
0.0507	8.353	0.1442
0.0724	9.826	0.1777

etanol en 1-octino

x_1	C_p^E	V^E
0.0198	1.219	0.0883
0.0514	5.322	0.1101
0.0659	6.930	0.1147

0.1036	10.334	0.2758
0.1755	11.486	0.3675
0.2065	11.735	0.3969
0.2785	11.944	0.4505
0.3329	11.785	0.4773
0.5319	10.064	0.5168
0.6203	8.684	0.5071
0.7154	6.691	0.4646
0.8071	4.833	0.3289
0.9142	2.224	0.2387

0.1100	11.464	0.2295
0.1667	12.800	0.2817
0.1821	12.949	0.2943
0.2749	13.642	0.3461
0.3864	13.423	0.3739
0.4819	12.534	0.3774
0.6016	10.720	0.3593
0.6995	8.691	0.3238
0.8229	5.576	0.2448
0.9070	3.012	0.1349

0.1021	9.859	0.1253
0.2036	14.253	0.1416
0.2943	15.713	0.1339
0.4040	16.002	0.1089
0.5063	15.229	0.0774
0.6259	13.281	0.0391
0.7216	10.952	0.0113
0.8105	8.148	-0.0078
0.9027	4.550	-0.0232

1-propanol en 1-octano

x_1	C_p^E	V^E
0.0318	6.936	0.1313
0.0709	10.041	0.1924
0.0869	10.715	0.2133
0.1216	11.794	0.2562
0.1709	12.707	0.3069
0.2677	13.570	0.3657
0.3237	13.662	0.3813
0.4337	13.216	0.3900
0.5346	11.950	0.3705
0.6586	9.772	0.3262
0.7272	8.177	0.2868
0.8386	5.135	0.2030
0.9437	1.861	0.0805

1-propanol en 1-octeno

x_1	C_p^E	V^E
0.0202	3.960	0.1003
0.0590	9.469	0.1695
0.0862	11.241	0.1971
0.0918	11.508	0.2068
0.1415	13.255	0.2544
0.2049	14.557	0.2839
0.2638	15.159	0.3014
0.3922	15.359	0.3018
0.5151	14.263	0.2689
0.6099	12.651	0.2312
0.7109	10.211	0.1834
0.8084	7.252	0.1321
0.9227	3.130	0.0519

1-propanol en 1-octino

x_1	C_p^E	V^E
0.0247	1.208	0.2477
0.0627	6.069	0.2621
0.0722	7.051	0.2649
0.1018		0.0610
0.1212	12.134	0.2715
0.1358	12.936	0.2727
0.1874	15.051	0.2716
0.1959		0.0900
0.2705		0.0921
0.2935	17.315	0.2490
0.3660	17.864	0.2236
0.4105		0.0796
0.4893	17.467	0.1671
0.5150		0.0585
0.5989		0.0401
0.6016	15.822	0.1073
0.7009	13.388	0.0578
0.7130		0.0028
0.8122	9.486	0.0115
0.8137		-0.0108
0.9023		-0.0170
0.9060	5.132	-0.0076

1-hexanol en 1-octano

x_1	C_p^E	V^E
0.0274	6.258	
0.0353		0.0864
0.0557	8.904	
0.0630	9.307	
0.0776		0.1233

1-hexanol en 1-octeno

x_1	C_p^E	V^E
0.0587	8.867	0.0635
0.0736	9.872	0.0648
0.1038	11.215	0.0665
0.1629	12.532	0.0725
0.1813		0.0704

1-hexanol en 1-octino

x_1	C_p^E	V^E
0.0226	1.231	0.0123
0.0523	4.981	0.0178
0.0728	7.059	0.0246
0.0786	7.620	0.0193
0.1509	11.902	0.0273

0.0939	10.400	
0.1060		0.1357
0.1119		0.1366
0.1535	11.430	
0.1796	11.609	
0.1922		0.1396
0.1990		0.1444
0.2894		0.1449
0.2924		0.1401
0.2934	11.694	
0.3943	11.498	
0.3997		0.1270
0.4022		0.1303
0.4814	10.866	
0.4993		0.0948
0.4995		0.1031
0.6044	9.482	
0.6127		0.0544
0.6854		0.0324
0.7027		0.0169
0.7028	7.758	
0.8054	5.391	
0.8613		-0.0072
0.8838		-0.0191
0.8933	2.809	

0.2967	13.298	0.0566
0.5170	11.963	0.0013
0.5908	11.102	-0.0274
0.7138	8.825	-0.0499
0.8804	4.277	-0.0470
0.9125	3.196	-0.0359

0.1961	13.218	0.0316
0.2894	14.674	0.0293
0.4104	14.917	0.0220
0.5153	14.152	-0.0013
0.6161	12.778	-0.0107
0.7064	10.919	-0.0204
0.8102	7.887	-0.0245
0.9024	4.385	-0.0059

1-decanol en 1-octano

x_1	Cp^E	V^E
0.0209	4.431	0.0318
0.0390	6.550	0.0278
0.0600	7.829	0.0306
0.0906	8.746	0.0094
0.1712	9.029	-0.0408
0.1941	9.037	-0.0534
0.2985	7.956	-0.1092
0.3971	7.025	-0.1552
0.5113	5.738	-0.2091
0.6097	4.613	-0.2312
0.7090		-0.1809
0.8162	2.317	-0.1513
0.9212		-0.0861

1-decanol en 1-octeno

x_1	Cp^E	V^E
0.0220	3.566	0.0225
0.0406	6.436	0.0070
0.0562	7.812	-0.0163
0.0843	9.182	-0.0296
0.1582	10.567	-0.0786
0.2087	10.976	-0.1026
0.3086	10.311	-0.1111
0.4118	9.109	-0.2042
0.5096	7.738	-0.2035
0.6032	6.334	-0.2505
0.7025		-0.2750
0.8395		-0.1824
0.9187	1.596	-0.0890

1-decanol en 1-octino

x_1	Cp^E	V^E
0.0206	0.761	0.0048
0.0436	3.400	0.0032
0.0488	4.014	
0.0877	7.347	
0.1521	10.320	
0.3081	12.056	0.0072
0.2907	12.045	0.0051
0.3952	11.706	0.0051
0.5006	10.671	-0.0004
0.6066	9.233	-0.0055
0.7179	7.350	-0.0042
0.8103	5.384	-0.0144
0.9311	2.224	

1-hexanol en ciclohexano

x_1	C_p^E	V^E
0.0205	4.139	0.0914
0.0209	4.182	0.0970
0.0496		0.1611
0.0497	6.389	0.1608
0.0707	7.070	0.2009
0.0712		0.2053
0.0852	7.385	0.2284
0.0938		0.2444
0.1529		0.3276
0.1595	8.063	0.3316
0.1916		0.3718
0.1964	8.093	0.3628
0.1964		0.3709
0.2511	7.930	
0.3024		0.4478
0.3824	7.443	0.4692
0.4124		0.4621
0.4773	6.912	0.4520
0.5707	6.171	0.4107
0.5976		0.3869
0.7080		0.3063
0.7426	4.254	0.2811
0.8080	3.353	0.2199
0.8137		0.2064
0.8758	2.034	0.1499
0.9004		0.1129

1-hexanol en ciclohexeno

x_1	C_p^E	V^E
0.0202	3.434	0.0485
0.0485	6.902	0.0883
0.0720	8.280	0.1137
0.0892	8.929	0.1283
0.2012	10.699	0.1985
0.3047	10.610	0.2246
0.4053	10.298	0.2230
0.4736	9.960	0.2091
0.5784	8.954	0.1767
0.7162	6.706	0.1206
0.8164	4.535	0.0773
0.9101	2.297	0.0377

1-hexanol en benceno

x_1	C_p^E	V^E
0.0226	1.021	0.0635
0.0498	4.113	0.1081
0.0758	6.241	0.1598
0.0893	7.003	0.1757
0.1805	9.994	0.2705
0.2007	10.319	0.2874
0.3056	11.037	0.3400
0.4006	11.004	0.3504
0.4904	10.589	0.3341
0.6262	9.224	0.2707
0.7220	7.577	0.2088
0.8412	4.776	0.1202
0.9204	2.463	0.0613

1-hexanol en 1-hexeno

x_1	C_p^E	V^E
0.0199	3.644	0.0116
0.0489	7.291	-0.0061
0.0702	8.348	-0.0231
0.1045	9.422	-0.0532
0.1764	10.194	-0.1057
0.3018	10.794	-0.2126
0.4075	10.515	-0.2656
0.5118	9.876	-0.3140
0.6062	8.918	-0.3320
0.7299	6.903	-0.2993
0.8170	4.958	-0.2356
0.9327	1.952	-0.1032

1-hexanol en 1-deceno

x_1	C_p^E	V^E
0.0209	4.135	0.0501
0.0549	9.399	0.0942
0.0723	10.806	0.1124
0.0889	11.782	0.1264
0.1759	14.271	0.1722
0.2913	14.416	0.2026
0.4540	13.747	0.1668
0.6006	12.013	0.1441
0.7267	9.564	0.0911
0.8105	7.229	0.0557
0.9019	4.033	0.0255

1-hexanol en 4-octino

x_1	C_p^E	V^E
0.0477	4.783	0.0629
0.0507	5.096	0.0651
0.1029	9.238	0.1027
0.1377	10.749	0.1164
0.3017	13.305	0.1584
0.4031	13.157	0.1626
0.5015	12.486	0.1486
0.5982	11.280	0.1223
0.6829	9.748	0.0893
0.7910	7.038	0.0588
0.8852	4.277	0.0285



APENDICE C: PROGRAMAS

En este apéndice se encuentran los listados de los dos programas utilizados para la obtención de los parámetros de los modelos TK y ERAS. El lenguaje utilizado es FORTRAN, y fueron programados por la estudiante de doctorado Albertina Cabañas de la Universidad Complutense de Madrid, que estuvo colaborando con nosotros en una estancia, de agosto a octubre de 1996.

También se anexan ejemplos de las entradas y salidas para cada programa. En el caso del modelo TK, el programa puede tanto ajustar parámetros, como calcular $\phi_{c(ASOC)}$ y Cp^E , a partir de parámetros dados; mientras que en el caso del ERAS, el programa sólo calcula.

PROGRAMA DEL MODELO TK

PROGRAM TK_MODEL

c Programa que ajusta FHIC(FC) o cpE por el Modelo Treszczanowicz-Kehiahian

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

c -----

INTEGER CNTROL(10),BDIM
REAL*8 B(24,5),Z(8,200),A(24,24)
REAL*8 YC(200)

REAL*8 K(4),K11
COMMON/PARAMETROS/K,AH,K11,AH11,NASOC
COMMON/VOLUMENES/V(2),RC
COMMON/CPR/CPR1
COMMON/ENTALPIA/HE(200),NFIN

COMMON/FICHERONEW/NAME3,NFILE3
CHARACTER*50 SIST, NAME, NAME1,NAME3

c -----

MDIM = 8
NDIM = 200
BDIM = 24

c -----

C ESTOS CNTROL CONTROLAN LOS CALCULOS DE AJUSTE Y RESOLUCION DE
C ECUACIONES CONTENIDOS EN LA SUBROUTINA GAUSS

c

c CNTROL(1) = numero de parametros.

c CNTROL(2) = numero de puntos

c CNTROL(3) = numero de variables z(observables) (4)

c cpE o phic, Xa, T, control de cpE o Phic

CNTROL(3) = 4

c CNTROL(4) = numero maximo de iteraciones = 2000

CNTROL(4) = 2000

c CNTROL(4) = 1

c CNTROL(5) = determina que es lo que queremos que vaya saliendo por



```

c      pantalla
c      CNTR0L(5) = 0
c      CNTR0L(6) = determina que es lo que minimizamos
c      = 0 suma de los cuadrados de las desviaciones
c      = 1 suma de los cuadrados de las desviaciones relativas a
c      los valores computados
c      = -1 suma de los cuadrados de las desviaciones relativas
c      a los valores observados
c      CNTR0L(6) = 0
c      CNTR0L(7) = valor dado por el programa (n.de iteraciones usadas)
c      CNTR0L(7) = 0
c      CNTR0L(8) = valor dado por el programa (tipo de terminacion)
c      CNTR0L(8) = 0
c      CNTR0L(9) = Parametro libre
c      CNTR0L(10) = Si las correcciones son demasiado largas las escala(-1)
c      CNTR0L(10) =-1
c -----
c VARIABLES:
c (1) Alcohol.
c (2) Inerte.
c (N) Numero de punto.
c
c T(K) - Temperatura
c np - numero de puntos
c
c V(i) - volumen molar, en el sistema internacional.
c RC - V(2)/V(1)
c -----
c PARAMETROS DEL MODELO
c
c Z(3,i)- Parametro que selecciona si se calcula:
c (=1)- FC (capacidad calorifica aparente molar de asociacion)
c (=2)- cpE (capacida calorifica de exceso)
c
c Si (z(4,i).LT.0) FHIC(N) - Capacidad calorifica aparente molar de
c asociacion.
c Si (z(4,i).GT.0) CpEXP(N) - capacidad calorifica experimental (J/mol-1)
c
c K(I) - I=2,4 Constantes de equilibrio de autoasociacion.
c K11 - Constantes de equilibrio de asociacion cruzada.
c
c Ah - Entalpia reaccion del enlace de hidrogeno.
c Proceso de autoasociacion.
c Ah11- Entalpia reaccion del enlace de hidrogeno.
c Asociacion cruzada.
c -----
c Variables requeridas por los ficheros de entrada y salida
c
c SIST- variable caracter nombre del sistema
c NAME- nombre fichero entrada
c NAME1- nombre fichero salida
c NSIST- no de sistema (se refiere al numero que precede al fichero)
c -----
c ELECCION DEL TIPO DE ASOCIACION:

```

C (1) SENCILLA

c (2) CRUZADA

C Determina los parametros a ajustar.

```
WRITE(*,522)
```

```
522 FORMAT(/5x,'TIPO DE ASOCIACION: ',
```

```
* //5x, '1...sencilla',/5x,'2...cruzada')
```

```
READ(*,*) NASOC
```

C -----

```
WRITE(*,200)
```

```
200 FORMAT(5x,'NUMERO DE PARAMETROS A AJUSTAR')
```

```
READ(*,*)CNTROL(1)
```

C -----

c Abrimos fichero de datos donde se escriben las phia calculadas

c por NEWTON.

```
CLOSE(NFILE3)
```

```
NFILE3=3
```

```
NAME3='FICHA.DAT'
```

```
OPEN(unit=NFILE3,file=NAME3)
```

C -----

c FICHERO DE ENTRADA

```
NFILE=2
```

```
WRITE(*,500)
```

```
500 FORMAT(/5x, 'NOMBRE DE FICHERO')
```

```
READ(*,501) NAME
```

```
501 FORMAT(A12)
```

```
10 CLOSE(NFILE)
```

```
OPEN(unit=NFILE,file=NAME)
```

```
NSIST=0
```

```
WRITE(*,505)
```

```
505 FORMAT(/5x, 'NUMERO DE SISTEMA')
```

```
READ(*,*) NSIST1
```

```
IF (NSIST.gt.NSIST1) then
```

```
NSIST=0
```

```
REWIND NFILE
```

```
ENDIF
```

C -----

C LECTURA DE DATOS DEL FICHERO DE ENTRADA DE DATOS.

C -----

```
15 READ(NFILE,*,end=40) NSIST,SIST
```

```
READ(NFILE,*,end=40) np,T
```

```
CNTROL(2)=NP
```

c S.I. de unidades.

```
READ(NFILE,*,end=40) (V(I),I=1,2)
```

```
RC = V(2)/V(1)
```

```

READ(NFILE,*,end=40) (K(I),I=2,4),Ah
READ(NFILE,*,end=40) K11,Ah11

```

c K(4),Ah son los parametros a ajustar y se piden por pantalla en el caso de autoasociacion.

c

c K11,Ah11 son los parametros a ajustar y se piden por pantalla en el caso de asociacion cruzada.

c Leemos del fichero de datos X y PHIC(FCEXP)(J.mol-1 K-1) o CpE.
c Depende del valor de z(4,i) (nos dice que propiedad utilizamos).

```

DO 18 I=1,np
C Z(1,N) - magnitud experimental (cp o fhic J.mol-1.k-1)
C Z(2,N) - Composicion
c Z(3,N) - Temperatura
C Z(4,N) - CONTROL que selecciona si ajustamos cpE o Phic
c >0 cpE
c <0 Phic
    READ(NFILE,*) Z(2,I),Z(1,I),Z(4,I)
    WRITE(*,*) Z(2,I),Z(1,I),Z(4,I)
    Z(3,I)=T
18    CONTINUE

IF (NSIST.ne.NSIST1) goto 15
c -----
c VALORES DE LOS PARAMETROS INICIALES (por consola)
20    CPR1=0.D0

WRITE(*,510)
510    FORMAT(/5x, 'VALORES INICIALES PARA LOS PARAMETROS')
IF (NASOC.EQ.1.AND.CNTROL(1).NE.0) THEN
    WRITE(*,511)
511    FORMAT(5X, 'K(4) y AH (S.I. unidades)')
    READ (*,*) (B(I,1),I=1,CNTROL(1))
ELSE IF (NASOC.NE.1.AND.CNTROL(1).NE.0) THEN
    WRITE(*,521)
521    FORMAT(5X, 'K11 y AH11 (S.I. unidades)')
    READ (*,*) (B(I,1),I=1,CNTROL(1))
ENDIF

```

c -----
c AJUSTE de parametros (subrutina gauss) o calculo
c directamente con los parametros introducidos
c
c Si ical = 1 el programa ajusta, si introduces otro
c numero no ajusta.

```

IF (CNTROL(1).NE.0) THEN
    WRITE(*,507)
507    format(/5x, 'REGRESION Y=1')
    READ(*,*) ical
ENDIF

```

c -----
c LLamada a la subrutina YCOMP que calcula la cp del cto. asociado.

c cpr1

```
NP1=CNTR0L(2)+1
CPR1=YCOM(CNTR0L,NP1,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)
```

c -----

c La subrutina GAUSS da los valores de los PARAMETROS que mejor se ajustan a los valores experimentales.

C NFIN parametro que se utiliza como control en YCOMP de calculo c o no de la HE.

C NFIN=0 - No calcula

C NFIN=1 - Calcula.

```
NFIN=0
IF (ICAL.EQ.1) THEN
  CALL GAUSS(CNTR0L,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM,A)
ENDIF
```

c -----

c iout controla las posibles salidas del programa: (0) fichero de salida, (1) nuevos parametros, (2) nuevo sistema, (3) fin

```
25 WRITE(*,520)
520 format(/5x,'OPCIONES:',//5x,'0...fichero salida',
  */5x,'1...nuevos parametros',/5x,'2...nuevo sistema',/5x,'3...fin')
  READ(*,*) iout
  GOTO ( 20, 10, 40) iout
```

c -----

c CREAR FICHERO DE SALIDA.

```
27 NFILE1=5
  WRITE(*,500)
  READ(*,501) NAME1
```

```
C OPEN(unit=NFILE1,file=NAME1,status='new')
  OPEN(unit=NFILE1,file=NAME1)
```

```
WRITE(NFILE1,530) NSIST,SIST
530 FORMAT(/5x,'SISTEMA',i4,2x,a50/)
```

```
WRITE(NFILE1,539) CNTR0L(7)
539 FORMAT(/5x,'NUMERO DE ITERACIONES = ',i4)
```

C-----

c Deshacemos los cambios correspondientes.

```
IF (NASOC.EQ.1.AND.CNTR0L(1).EQ.1) THEN
  K(4)=B(1,1)
ELSE IF (NASOC.EQ.1.AND.CNTR0L(1).EQ.2) THEN
  K(4)=B(1,1)
  AH=B(2,1)
ELSE IF (NASOC.NE.1.AND.CNTR0L(1).EQ.1) THEN
  K11=B(1,1)
ELSE IF (NASOC.NE.1.AND.CNTR0L(1).EQ.2) THEN
  K11=B(1,1)
  AH11=B(2,1)
```

```

      ENDIF
C-----
      WRITE(NFILE1,550)
550   FORMAT(/5x,'PARAMETROS CTO ASOCIADO (298.15 K):',//,
+     5X,'T',12X,'K',15X,'AH')
      DO 572 I=2,4
          WRITE(NFILE1,552) I,K(I),AH
552   FORMAT(4x,I2,2(5X,E12.5))
572   CONTINUE

      WRITE(NFILE1,551)
551   FORMAT(/5x,'PARAMETROS MEZCLA (298.15 K):',//,
+     16X,'K11',15X,'AH11')
      WRITE(NFILE1,559) K11,AH11
559   FORMAT(6X,2(5X,E12.5))
C-----
      WRITE(NFILE1,519) (B(I,1),I=1,CNTROL(1))
519   FORMAT(/,5x,'PARAMETROS AJUSTADOS B(I,1):',//6X,2(5X,E12.5))
C-----
      WRITE(NFILE1,562) CPR1
562   FORMAT(/5x,'CPasoc(1)calculado=',(E12.5))
C-----
      WRITE(NFILE1,560)
560   FORMAT(/4x,'J',5X,'X(J)',4X,'F(EXP)',5X,'F(CAL)'
+     ,7X,'DEV',7X,'DEV'R')
C-----
C Calculo de desviaciones.

      sum=0.D0
      sumr=0.D0
      imax=1

C Escribe los ceros en cpE
      IF (Z(4,1).EQ.Z(4,CNTROL(2)).AND.Z(4,1).GT.0.D0)
+         WRITE(NFILE1,570) 0,0.,0.,0.,0.,0.
570   FORMAT(1x,I4,F10.4,4E12.5)

      DO 30 j=1,np

          IF (abs(Z(1,J)).gt.abs(Z(1,IMAX))) imax=j

c La FUNCION YC calcula las PHIC O cpE a partir de los
C parametros obtenidos.
c
C NFIN parametro que se utiliza como control en YCOMP de calculo
c o no de la HE.
C   NFIN=0 - No calcula
C   NFIN=1 - Calcula.

      NFIN=1

      YC(J)=YCOM(CNTROL,J,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)

      dj= Z(1,J)-YC(J)

```

```

    djr= dj/Z(1,J)
    dj2= dj**2.d0
    djr2= djr**2.d0
    sum= sum+ dj2
    sumr= sumr+ djr2

    WRITE(NFILE1,570) J,Z(2,J),Z(1,J),YC(J),DJ,DJR

30    CONTINUE

    IF (Z(4,1).EQ.Z(4,CNTROL(2)).AND.Z(4,1).GT.0.D0)
+      WRITE(NFILE1,570) NP+1,1.,0.,0.,0.,0.

c  stdev - desviacion standard
c  stdevh - desviacion standard porcentual referida al maximo.
c  stdevr - desviacion standard relativa.

c  numero de parametros= cntrol(1)
    stdev= dsqrt(sum/(np-cntrol(1)-1.D0))
    stdevh= stdev*100.D0/abs(Z(1,imax))
    stdevr= dsqrt(sumr/(np-CNTROL(1)-1))

    WRITE(NFILE1,580) stdev,stdevh,stdevr
580    FORMAT(///5x,'stdev',9x,'=', e12.5/5x, 'stdev/vmax(%) ='
+      , e12.5/5x,'stdevr',8x,'=', e12.5)
C-----
C  Escribimos HE en el fichero de salida
    WRITE(NFILE1,598)
598    FORMAT(//4x,'J',5X,'X(J)',4X,'HE(CAL)')
    DO 53 J=1,NP
        WRITE(NFILE1,577) J,Z(2,J),HE(J)
577    FORMAT(1x,I4,F10.4,E12.5)
53    CONTINUE
C-----
c cerramos fichero salida
    CLOSE(unit=NFILE1)

    GOTO 25
c cerramos fichero de entrada.
40    CLOSE(unit=NFILE)
C-----
    STOP
    END

*****
    FUNCTION YCOM(CNTROL,N,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)
*****
c CALCULA FHIc(FC) por el MODELO Treszczanowicz-Kehiahian.
c Costas y Patterson, J.C.S.Faraday Transaction I, 1985, 81, 655-671.

    IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
    INTEGER CNTROL(10),BDIM
    REAL*8 B(BDIM,5),Z(MDIM,NDIM)

```

```
REAL*8 K(4),K11
REAL*8 SUM2(4)
```

```
COMMON/PARAMETROS/K,AH,K11,AH11,NASOC
COMMON/VOLUMENES/V(2),RC
COMMON/CPR/CPRI
COMMON/ENTALPIA/HE(200),NFIN
```

```
PARAMETER(R=8.314D0)
```

```
C -----
C R- CONSTANTE DE LOS GASES (J.MOL-1.K-1)
```

```
C
c VARIABLES:
c (1)- Alcohol.
c (2)- Inerte.
```

```
C -----
c Z(4,N):
c <0- FC
c >0- CPE
```

```
C -----
c PARAMETROS DEL MODELO
```

```
C
C K(I) - I=2,4 Constantes de equilibrio de autoasociacion.
c K11 - Constantes de equilibrio de asociacion cruzada.
```

```
C
C Ah - Entalpia reaccion del enlace de hidrogeno.
c Proceso de autoasociacion.
c Ah11- Entalpia reaccion del enlace de hidrogeno.
c Asociacion cruzada.
```

```
C -----
C PARAMETROS DEL MODELO.
```

```
IF (CNTROL(1).EQ.1.AND.NASOC.EQ.1) THEN
  K(4)=B(1,1)
ELSE IF (CNTROL(1).EQ.2.AND.NASOC.EQ.1) THEN
  K(4)=B(1,1)
  AH=B(2,1)
ELSE IF (CNTROL(1).EQ.1.AND.NASOC.NE.1) THEN
  K11=B(1,1)
ELSE IF (CNTROL(1).EQ.2.AND.NASOC.NE.1) THEN
  K11=B(1,1)
  AH11=B(2,1)
ENDIF
```

```
C -----
C EXPRESIONES DE FC HACIENDO USO DEL MODELO TK.
```

```
C -----
c Fracciones molares x1, x2 componentes nominales.
c Si n=0 se calcula la cp del componente puro (el compuesto asociado).
```

```
IF (N.EQ.CNTROL(2)+1) THEN
  X1=1.D0
  X2=0.D0

  T=Z(3,1)
```

```

ELSE
  X1=Z(2,N)
  X2=1.d0-X1

```

```

  T=Z(3,N)
ENDIF

```

c -----
c Fracciones en volumen nominales.

```

VM=X1*V(1)+X2*V(2)

```

```

PHI1=X1*V(1)/VM
PHI2=1.D0-PHI1

```

c Llamada a la subrutina Newton que resuelve numericamente
c la ecuacion (3) del trabajo Costas y Patterson, J.C.S.Faraday
c Transaction I, 1985, 81, 655-671, para la determinacion de
c las fracciones en volumen del monomero phia en la mezcla, ec. (3).

```

CALL NEWTON(N,PHI1,PHI2,PHIA)

```

c Calculo de FHIC del trabajo Costas y Patterson, J.C.S.Faraday
c Transaction I, 1985, 81, 655-671, ecuaciones (1),(2)

```

CR=RC/(RC+1.D0)
FX=CR*K11/(CR*K11*PHIA+1.D0)/(CR*K11*PHIA+1.D0)

```

```

SUM1=0.D0

```

```

SUM3=0.D0
SUM4=0.D0
SUM5=0.D0

```

```

DO 33 I=2,4

```

```

  CTE=DFLOAT(I-1.D0)/DFLOAT(I)
  T1=CTE*K(I)*PHIA**(I-1)
  T2=(I-1.D0)*(PHI2*FX/RC+1.D0)

```

```

  SUM2(I)=0.D0

```

```

  DO 34 J=2,4

```

```

    SUM2(I)=SUM2(I)+(I-J)*K(J)*PHIA**(J-1)

```

```

34  CONTINUE

```

```

  SUM1=SUM1+T1*(T2+SUM2(I))

```

```

  SUM3=SUM3+(I-1.D0)*K(I)*PHIA**(I-1)
  SUM4=SUM4+I*K(I)*PHIA**(I-1)
  SUM5=SUM5+I*K(I)*PHIA**(I-1)

```

```

33  CONTINUE

```

```

TER1=(AH/T)*(AH/T)/R*SUM1
TER2=-AH*AH11/R/T/T*(2.D0*PHI2*FX/RC/PHI1*SUM3)
TER3=(AH11/T)*(AH11/T)/R*(PHI2*FX/RC/PHI1*(PHIA+SUM4))
TER4=(1.D0+SUM5+PHI2*FX/RC)

```

```
FC=(TER1+TER2+TER3)/TER4
```

C Si $Z(4,N) > 0$ calculamos cpE a partir de $fhic$, con un $cpr1$ (cp de asoc. del cto 1), y la fracción molar $x1$.

```

IF ((N.EQ.CNTR0L(2)+1).OR.(Z(4,N).GT.0.D0)) THEN
  NELEC=1
ELSE IF (Z(4,N).LT.0.D0) THEN
  NELEC=0
ENDIF

```

```

C-----
IF (NELEC.NE.1) THEN
  YCOM=FC
ELSE IF (NELEC.EQ.1) THEN
  YCOM=X1*(FC-CPR1)
ENDIF

```

```
C write(*,*)'fc,ycom',fc,ycom
```

```

C-----
c Calculo de HE de acuerdo con el modelo TK del trabajo Costas y
c Patterson, J.C.S.Faraday Transaction I, 1985, 81, 655-671,
c ecuaciones (4)
IF (NFIN.EQ.0) GOTO 10

```

```
SUMA0=0.D0
```

```
SUMA1=0.D0
```

C Evaluamos PHIA0, PHIB, PHIAB.

```
CALL NEWTON(N,1.D0,0.D0,PHIA0)
```

```
PHIB=PHI2/((RC/(RC+1.D0))*K11*PHIA+1.D0)
```

```
IF (K11.NE.0.D0) THEN
```

```
  PHIAB=PHIA*PHIB*K11
```

```
ELSE
```

```
  PHIAB=0.D0
```

```
ENDIF
```

```
DO 50 I=2,4
```

```
  CTE=DFLOAT(I-1.D0)/DFLOAT(I)
```

```
  SUMA0=SUMA0+CTE*K(I)*PHIA**I/PHI1
```

```
  SUMA1=SUMA1+CTE*K(I)*PHIA0**I
```

```
50 CONTINUE
```

C Las expresiones tienen el signo cambiado, porque en el fichero c de entrada entran las Ah en valor absoluto.

```
HE(N)=-AH*(SUMA0-SUMA1)*X1-AH11*(PHIAB/(1.D0+RC))*X1/PHI1
```

```

C-----
10 RETURN
END

```

SUBROUTINE NEWTON(N,PHI1,PHI2,PHIA)

c CALCULA FHIA por el MODELO Treszczanowicz-Kehiahian.
 c Para ello resuelve numericamente la ecuacion (3) del trabajo
 c Costas y Patterson, J.C.S.Faraday Transaction I, 1985, 81, 655-671,
 c para la determinacion de las fracciones en volumen del monomero phia
 c en la mezcla y en el alcohol puro phia0.

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

REAL*8 K(4),K11

COMMON/PARAMETROS/K,AH,K11,AH11,NASOC

COMMON/VOLUMENES/V(2),RC

COMMON/ENTALPIA/HE(200),NFIN

COMMON/FICHERONEW/NAME3,NFILE3

CHARACTER*50 NAME3

C -----

c VARIABLES:

c (1)- Alcohol.

c (2)- Inerte.

C -----

c PARAMETROS DEL MODELO

C

C K(I) - I=2,4 Constantes de equilibrio de autoasociacion.

c K11 - Constantes de equilibrio de asociacion cruzada.

c

C Ah - Entalpia reaccion del enlace de hidrogeno.

c Proceso de autoasociacion.

c Ah11- Entalpia reaccion del enlace de hidrogeno.

c Asociacion cruzada.

C -----

C PHIA0= valor inicial.

NIT=100

IT=0

PHIA0=0.1D0

CR=RC/(RC+1.D0)

A=CR*K11

C ITERACIONES

10 IT=IT+1

SUM1=0.D0

SUM2=0.D0

DO 20 I=2,4

SUM1=SUM1+K(I)*PHIA0**I

SUM2=SUM2+I*K(I)*PHIA0**(I-1.D0)

20 CONTINUE

```
F = SUM1+PHIA-PHI1+PHI2/RC*(A*PHIA0/(A*PHIA0+1.D0))
DF = SUM2+1.D0+PHI2/RC*A/(A*PHIA+1.D0)/(A*PHIA+1.D0)
```

```
PHIA=PHIA0-F/DF
```

```
C WRITE(*,*)'N,it,PHIA,PHIA0',N,it,PHIA,PHIA0
```

```
IF (IT.GT.NIT) THEN
  WRITE(*,*)'EXCEDIDO EL NUMERO DE ITERACIONES'
  WRITE(*,*)'N, PHIA,PHIA0',N,PHIA,PHIA0
  STOP
ENDIF
```

C Criterio de convergencia.

```
c IF (ABS((PHIA-PHIA0)/PHIA).GT.1.D-6) THEN
```

```
  IF (ABS(F).GT.1.D-9) THEN
    PHIA0=PHIA
    GOTO 10
  ENDIF
```

```
c WRITE(*,100) N,it,PHIA,PHIA0
```

C Imprime en el fichero FICHA.DAT los phi1 y phia.

```
IF (NFIN.EQ.1.AND.PHI1.NE.1.D0)
+ WRITE(NFILE3,100)N,it,PHI1,PHIA,PHIA0
```

```
100 FORMAT (1X,'N,it,PHI1,PHIA,PHIA0',2X,I3,2X,I3,3(2X,E12.5))
```

```
C-----
```

```
RETURN
END
```

```
*****
```

```
SUBROUTINE GAUSS(CNTROL,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM,A)
```

```
*****
```

```
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER CNTROL(10),BDIM,LE
REAL*8 A(BDIM,BDIM),B(BDIM,5),Z(MDIM,NDIM)
```

```
EPS = 1.0D-09
```

```
C EPS = 1.0D-07
```

```
MWAY = 1
```

```
NN = 0
```

```
DTRMNT = 0.0
```

```
JJ = IABS(CNTROL(1))
```

```
NUMBER = IABS(CNTROL(2))
```

```
LIMIT = IABS(CNTROL(4))
```

```
L=CNTROL(5)
```

```
CNTROL(7)=NN
```

```
CNTROL(8)=0
```

```
COMPUTE ORIGINAL BNORM (CHEBYCHEV NORM)
```

```
BNORM = 0.0
```



```

DO 3 J=1, JJ
TEST = ABS(B(J,1))
IF(TEST.GT.BNORM) BNORM = TEST
3  B(J,2) = B(J,1)
CONSTRAINT ON CHANGE IN B VECTOR LIMITED TO 0.05*BNORM,.....

C  SCALE1 = 0.001 * BNORM
   SCALE1 = 0.01 * BNORM
c  SCALE1 = 0.05 * BNORM

SCALE = SCALE1

MARK10 = CNTROL(10)

10  CALL SETUP1(CNTROL,B,Z,A,SUMSQ,MDIM,NDIM,BDIM)

   IF (MWAY.NE.2) GO TO 12
   WRITE(*,102)
   CNTROL(8) = 4
   GO TO 15
12  IF(NN.EQ.0) SQMIN = SUMSQ
   IF(NN.EQ.0) START = SUMSQ
   IF(SCALE.LT.SCALE1) NN = -NN

   IF(CNTROL(5).NE.5) WRITE(*,13) NN,SUMSQ,(B(J,1),J=1, JJ)
c  IF(CNTROL(5).NE.5) WRITE(LE,13) NN,SUMSQ,(B(J,1),J=1, JJ)
13  FORMAT(2x,I5,3(4X,E14.5))

   NN = IABS(NN)
   NN = NN + 1
   CNTROL(7) = NN
   IF(NN.NE.LIMIT) GO TO 20
15  DO 16 J=1, JJ
16  B(J,1) = B(J,2)
   IF(NN.GT.LIMIT) CNTROL(8) = 3
   RETURN
20  IF(NN.EQ.1) GO TO 40
   TEST = ABS((SUMSQ - SQMIN) / SQMIN)
   IF(SUMSQ.LT.SQMIN) GO TO 34
   IF(TEST.GT.EPS) GO TO 30
27  IF(CNTROL(8).LE.0) CNTROL(8) = 2
CNTROL(8)=2 SIGNALS THAT SUM OF SQUARES CHANGES NEGLIGIBLY.....
   GO TO 15
30  IF(SUMSQ.LT.SQMIN) GO TO 34
   CNTROL(8) = -1
CHOP CORRECTION SINCE IT APPEARS TOO LARGE .....

   DO 31 J=1, JJ
31  B(J,5) = SCALE * B(J,5) / DBNORM

c  SCALE = SCALE * 0.1
   SCALE = SCALE * 0.001

GO TO 49

```

```

34 DO 35 J=1, JJ
35 B(J,2) = B(J,1)
   SQMIN = SUMSQ
   CNTROL(8) = 1
   IF(TEST.LT.EPS) GO TO 27
40 CONTINUE

   SCALE=SCALE1

CALCULATE THE NORMAL EQUATIONS.....

   CALL SETUP1(CNTROL,B,Z,A,SUMSQ,MDIM,NDIM,BDIM)

CALCULATE SOLUTION FOR NORMAL EQUATIONS.....

   MWLAY= LNEQFN(BDIM, JJ, A, B)

COLUMN 3 OF THE B ARRAY SHOULD CONTAIN THE SOLUTION TO THE NORMAL EQS...
   IF(MWAY.EQ.2) GO TO 10
   DBNORM = 0.0
CORRECTIONS ARE STORED IN B(J,5) SINCE B(J,3) IS CHANGED BY SETUP1 .....
   DO 42 J=1, JJ
   TEST = ABS(B(J,3))
CHEVYCHEV NORM OF CORRECTION IS CALCULATED.....
   IF(TEST.GT.DBNORM) DBNORM = TEST
42 B(J,5) = B(J,3)
CHECK WHETHER NEW CORRECTIONS ARE NEGLIGIBLE.....
   DO 44 J=1, JJ
   DENOM = ABS(B(J,2))
   IF(DENOM.LT.1.0E-7) DENOM = 1.0
   TEST = ABS(B(J,5)) / DENOM
44 IF(TEST.GT.1.0E-9) GO TO 45
   CNTROL(8) = 5
   GO TO 15
45 IF(CNTROL(10).EQ.0) GO TO 49
   IF(DBNORM.LE. 0.01 * BNORM) GO TO 49
CONSTRAIN OF AT MOST FIVE PER CENT CHANGE IN B VECTOR NORM IF
CNTROL(10) NOT ZERO.....
   DO 47 J=1, JJ
   B(J,5) = B(J,5) * SCALE / DBNORM
47 CONTINUE
CORRECT THE CURRENT VALUES OF THE PARAMETERS.....
49 DO 50 J=1, JJ
   B(J,1) = B(J,2) + B(J,5)
50 CONTINUE
   GO TO 10

C
101 FORMAT(T2,'CYCLE',T10,'SUM OF SQS',T22,7('-'),'PARAMETER',32('-'))
102 FORMAT(T2,'THE FOLLOWING NORMAL EQUATIONS ARE SINGULAR')
103 FORMAT(T2,I4,E15.7,4E13.6/(20X,4E13.6))
   END

C
SUBROUTINE SETUP1(CNTROL,B,Z,A,SUMSQ,MDIM,NDIM,BDIM)

```

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER CNTROL(10),BDIM
REAL*8 A(BDIM,BDIM),B(BDIM,5),Z(MDIM,NDIM)
REAL*8 YC(200)
CALCULATE THE TERMS IN THE MATRIX EQUATION A * X = C
COMPUTE ONLY THE SUM OF SQUARE IF CNTROL(8) NEGATIVE,SINCE THE GAUSS
CYCLE DID NOT REDUCE THE SUM OF SQUARE .....

```

```

      JJ=IABS(CNTROL(1))
      IF (CNTROL(8).EQ.-1) GO TO 6
      DO 5 J = 1, JJ
      B(J,3) = 0.0
      DO 5 K = 1, JJ
5   A(J,K) = 0.0
6   CONTINUE
      NUMBER = IABS(CNTROL(2))
      SUMSQ = 0.0

      DO 15 N = 1, NUMBER

      YC(N)=YCOM(CNTROL,N,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)

      ZN = Z(1,N)

      DELTAY = ZN - YC(N)

      IF (CNTROL(6).GT.0 .AND. ZN.NE. 0.0) DELTAY = DELTAY / ZN
      IF (CNTROL(6).LT.0 .AND. YC(N).NE. 0.0) DELTAY = DELTAY / YC(N)
-----
      SUMSQ = SUMSQ + (DELTAY ** 2)
-----

      IF (CNTROL(8).LE.-1) GO TO 15
      DO 10 K = 1, JJ

      B(K,4) = DERIVN(CNTROL,K,N,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)

      IF (CNTROL(6).GT.0 .AND. ZN.NE. 0.0) B(K,4) = B(K,4) / ZN
      IF (CNTROL(6).LT.0 .AND. YC(N).NE. 0.0) B(K,4) = B(K,4) / YC(N)
      B(K,3) = B(K,3) + B(K,4) * DELTAY
10  CONTINUE
      DO 14 J = 1, JJ
      DO 14 K = J, JJ
14  A(J,K) = A(J,K) + B(J,4) * B(K,4)
15  CONTINUE
      IF (CNTROL(8).LE.-1) RETURN
      IF (JJ.EQ.1) GO TO 21
      DO 20 K = 2, JJ
      L = K - 1
      DO 20 J = 1, L
20  A(K,J) = A(J,K)
21  DO 35 I = 1, JJ
      DENOM = ABS(A(I,I))
      IF (JJ.EQ.1) GO TO 26

```

```

DO 25 J = 2, JJ
  IF (ABS(A(I,J)).GT.DENOM) DENOM = ABS(A(I,J))
25 CONTINUE
26 IF (DENOM.LE. 0.0) DENOM = 1.0
  DO 30 K = 1, JJ
30 A(I,K) = A(I,K) / DENOM
35 B(I,3) = B(I,3) / DENOM
  RETURN
END

```

```

FUNCTION DERIVN(CNTROL,K,N,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER CNTROL(10),BDIM
REAL*8 B(BDIM,5),Z(MDIM,NDIM)

```

COMPUTE FINITE DIFERENCE APPROXIMATIONS TO PARTIAL DERIVATIVES IN
CASE THIS ROUTINE IS NOT SUPPLIED BY USER

```

J = K
H = 0.0000001 * ABS(B(J,1))
IF (H.LT. 1.0E-7) H = 1.0E-7
c H = 0.00001 * ABS(B(J,1))
c IF (H.LT. 1.0E-5) H = 1.0E-5
BJ = B(J,1)
B(J,1) = BJ + H
Y2 = YCOM(CNTROL,N,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)
B(J,1) = BJ - H
Y1 = YCOM(CNTROL,N,B,Z,MDIM,NDIM,BDIM)
B(J,1) = BJ
DERIVN= (Y2 -Y1) / (2.0 * H)
RETURN
END

```

C

```

FUNCTION LNEQFN(BDIM,N,A,B)
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
INTEGER BDIM
REAL*8 A(BDIM,BDIM),B(BDIM,5)
NMI = N - 1
DO 40 J = 1,NMI
JJ = J + 1
LMAX = J
RMAX = ABS(A(J,J))
IF (N.EQ.1) GO TO 9
DO 8 K=JJ,N
RNEXT = ABS(A(K,J))
IF (RMAX.GE.RNEXT) GO TO 8
RMAX = RNEXT
LMAX = K
8 CONTINUE
9 IF (LMAX.NE.J) GO TO 10
IF (A(J,J)) 20,94,20
10 DO 12 L = J,N
W = A(J,L)
A(J,L) = A(LMAX,L)

```

```

12  A(LMAX,L) = W
    W = B(J,3)
    B(J,3) = B(LMAX,3)
    B(LMAX,3) = W
20  B(J,4) = 1. / A(J,J)
    IF (N.EQ.1) GO TO 40
    DO 30 K=JJ,N
    IF (A(K,J)) 22,30,22
22  W = -B(J,4) * A(K,J)
    DO 24 L = JJ,N
24  A(K,L) = W * A(J,L) + A(K,L)
    B(K,3) = W * B(J,3) + B(K,3)
30  CONTINUE
40  CONTINUE
    IF (A(N,N)) 42,94,42
42  B(N,4) = 1. / A(N,N)
    B(N,3) = B(N,4) * B(N,3)
    DO 60 K = 1,NM1
    J = N - K
    JJ = J + 1
    IF (J.EQ.0) GO TO 60
    W = 0.0
    DO 56 I = JJ,N
56  W = A(J,I) * B(I,3) + W
    B(J,3) = (B(J,3) - W) * B(J,4)
60  CONTINUE
    LNEQFN = 1
    RETURN
94  LNEQFN = 2
    RETURN
    END

```

ENTRADA DEL MODELO TK

Experimento diluído

1 'Metanol + Octeno T=298.15 k4 y Ah edos. corresp.'

16 298.15

40.74 157.785

0 0 31390000 27900

0 10500

8.75E-04	38.11843	-1
0.0023	36.07302	-1
0.00264	37.72445	-1
0.00908	123.7456	-1
0.017	197.7795	-1
0.02801	197.0923	-1
0.02829	212.4694	-1
0.03473	202.2656	-1
0.05689	163.7119	-1
0.06431	148.8118	-1
0.07193	136.8287	-1
0.08411	126.8128	-1

0.08994	122.1261	-1
0.11602	103.0842	-1
0.13921	90.69424	-1
0.18839	72.09726	-1
2 'Metanol + Octino T=298.15 k4 y Ah edos. corresp.'		
11	298.15	
40.74	147.70	
0	0	31390000 27900
0	13000	
0.00272	34.95933	-1.
0.00795	40.78845	-1.
0.01864	59.18374	-1.
0.02512	67.89094	-1.
0.02989	66.73965	-1.
0.03299	86.55761	-1.
0.05716	99.78563	-1.
0.05767	106.9353	-1.
0.07368	106.4645	-1.
0.08067	100.1427	-1.
0.09286	97.37251	-1.

Experimento a través de todo el intervalo

1 'Etanol + Octano T=298.15 Exp35'

13	298.15	
58.67	163.50	
0	0	14150000 30300
0	0	
0.01974	5.05496	1.
0.05319	8.45314	1.
0.07017	9.26458	1.
0.1036	10.33385	1.
0.17549	11.48643	1.
0.20653	11.73508	1.
0.27852	11.94404	1.
0.3329	11.78518	1.
0.53194	10.06431	1.
0.62029	8.68434	1.
0.71539	6.69148	1.
0.80707	4.8328	1.
0.91423	2.22368	1.

2 'Etanol + Octeno T=298.15 Exp17'

13	298.15	
58.67	157.785	
0	0	14150000 30300
2.5515	11000	
0.01917	3.91246	1.
0.05066	8.35265	1.
0.07237	9.8258	1.
0.11	11.4638	1.
0.16672	12.79988	1.
0.18212	12.94946	1.
0.27494	13.6418	1.

0.38643	13.42324	1.
0.48188	12.53396	1.
0.60156	10.7204	1.
0.69945	8.69087	1.
0.82292	5.57604	1.
0.907	3.01235	1.
3 'Etanol + Octino T=298.15 Exp 42 '		
12	298.15	
58.67	147.70	
0	0	14150000 30300
10.829	12000	
0.01983	1.21879	1.
0.05144	5.32204	1.
0.06586	6.92967	1.
0.10208	9.85905	1.
0.20358	14.25332	1.
0.29429	15.71264	1.
0.40396	16.00193	1.
0.50628	15.22941	1.
0.62593	13.28093	1.
0.7216	10.95194	1.
0.81047	8.14811	1.
0.9027	4.54997	1.

SALIDA DEL MODELO TK

Experimento diluído

SISTEMA 1 Decanol+ octano T=298.15. k4 y Ah edos. corresp.

NUMERO DE ITERACIONES = 15

PARAMETROS CTO ASOCIADO (298.15 K):

I	K	AH
2	.00000E+00	.27480E+05
3	.00000E+00	.27480E+05
4	.21371E+06	.27480E+05

PARAMETROS MEZCLA (298.15 K):

K11	AH11
.00000E+00	.00000E+00

PARAMETROS AJUSTADOS B(I,1):

.21371E+06	.27480E+05
------------	------------

CPasoc(I)calculado= .26533E+02

J	X(J)	F(EXP)	F(CAL)	DEV	DEV R
---	------	--------	--------	-----	-------

1	.0034	.43037E+02	.27529E+02	.15508E+02	.36034E+00
2	.0061	.11851E+03	.11099E+03	.75253E+01	.63497E-01
3	.0080	.16991E+03	.17021E+03	-.29558E+00	-.17396E-02
4	.0105	.21097E+03	.22000E+03	-.90390E+01	-.42846E-01
5	.0147	.25171E+03	.25251E+03	-.80092E+00	-.31820E-02
6	.0188	.25182E+03	.25431E+03	-.24836E+01	-.98626E-02
7	.0209	.24672E+03	.25069E+03	-.39608E+01	-.16053E-01
8	.0236	.24396E+03	.24434E+03	-.38565E+00	-.15808E-02
9	.0308	.22431E+03	.22391E+03	.40220E+00	.17930E-02
10	.0357	.21202E+03	.21062E+03	.14000E+01	.66033E-02
11	.0390	.20292E+03	.20219E+03	.72127E+00	.35545E-02
12	.0491	.18196E+03	.18013E+03	.18314E+01	.10065E-01
13	.0567	.16947E+03	.16651E+03	.29503E+01	.17409E-01
14	.0600	.16557E+03	.16142E+03	.41532E+01	.25084E-01
15	.0906	.13156E+03	.12620E+03	.53517E+01	.40680E-01

stdev = .62059E+01
 stdev/vmax(%) = .24644E+01
 stdevr = .10756E+00

J X(J) HE(CAL)

1	.0034	.65583E+02
2	.0061	.11249E+03
3	.0080	.13969E+03
4	.0105	.16765E+03
5	.0147	.20307E+03
6	.0188	.22789E+03
7	.0209	.23851E+03
8	.0236	.25003E+03
9	.0308	.27501E+03
10	.0357	.28806E+03
11	.0390	.29575E+03
12	.0491	.31463E+03
13	.0567	.32568E+03
14	.0600	.32972E+03
15	.0906	.35584E+03

Experimento a través de todo el intervalo

SISTEMA 1 Metanol + Octeno T=298.15 Exp17

NUMERO DE ITERACIONES = 8

PARAMETROS CTO ASOCIADO (298.15 K):

I	K	AH
2	.00000E+00	.27900E+05


```

3 .00000E+00 .27900E+05
4 .31390E+08 .27900E+05

```

PARAMETROS MEZCLA (298.15 K):

```

      K11      AH11
.43586E+01 .10489E+05

```

PARAMETROS AJUSTADOS B(I,1):

```

.43586E+01 .10489E+05

```

CPasoc(1)calculado= .78620E+01

J	X(J)	F(EXP)	F(CAL)	DEV	DEVR
0	.0000	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00
1	.0280	.52510E+01	.47825E+01	.46852E+00	.89226E-01
2	.0643	.89498E+01	.88989E+01	.50883E-01	.56854E-02
3	.0841	.98554E+01	.10016E+02	-.16022E+00	-.16257E-01
4	.1160	.10840E+02	.11165E+02	-.32448E+00	-.29933E-01
5	.1392	.11283E+02	.11704E+02	-.42127E+00	-.37338E-01
6	.1884	.11765E+02	.12364E+02	-.59859E+00	-.50878E-01
7	.2350	.12156E+02	.12603E+02	-.44703E+00	-.36774E-01
8	.3749	.11909E+02	.12078E+02	-.16874E+00	-.14169E-01
9	.4831	.11267E+02	.10898E+02	.36990E+00	.32829E-01
10	.5878	.10198E+02	.93253E+01	.87282E+00	.85586E-01
11	.6861	.84260E+01	.75367E+01	.88936E+00	.10555E+00
12	.7835	.58903E+01	.54945E+01	.39579E+00	.67195E-01
13	.8936	.29411E+01	.28721E+01	.69019E-01	.23467E-01
14	1.0000	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00

```

stdev      = .54481E+00
stdev/vmax(%) = .44818E+01
stdevr     = .62689E-01

```

J	X(J)	HE(CAL)
1	.0280	.41070E+03
2	.0643	.57744E+03
3	.0841	.62415E+03
4	.1160	.67292E+03
5	.1392	.69577E+03
6	.1884	.72282E+03
7	.2350	.73064E+03
8	.3749	.69375E+03
9	.4831	.62569E+03
10	.5878	.53661E+03
11	.6861	.43536E+03
12	.7835	.31912E+03
13	.8936	.16823E+03

PROGRAMA DEL MODELO ERAS

PROGRAM CAPACIDAD

c CALCULA CpE por el MODELO ERAS, a partir de parametros obtenidos
c de la correlacion de HE y VE.

c

c El calculo de cpE es numerico.

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

REAL*8 k(3),CpEXP(100),X(100)

REAL*8 CpE(100),CpEC(100),CpEP(100)

COMMON/CONST/k,xab,ax

COMMON/bl3/ p,ps(2),ts(2),vs(2),vt(2),pt(2),

+ sab,ah(3),av(3)

COMMON/REDUC/alfa(2),akap(2),v(2)

COMMON/CONTRI/YCP(100),YCC(100)

COMMON/ENTAL/CPEM(100),CPECM(100),CPEPM(100)

CHARACTER*50 SIST, NAME, NAME1

c -----

c VARIABLES

C CpEXP(N) - capacidad calorifica experimental (J/mol-1)

C X(N) - Composicion

c T - Temperatura

C np - numero de puntos

C

C ps(I) - presion estrella del componente a o b (J/cm3)

C pt(I) - presion tilde del componente a o b

c

C Sab - Sa/Sb

c

C Ah(I)- entalpia reaccion del enlace de hidrogeno

C Av(I)- volumen reaccion del enlace de hidrogeno

c

c alfa(I)- coeficiente de dilatacion cubico (10**4 K-1)

c akap(I)- coef. de compresibilidad isoterma (10**4 MPa-1)

C v(I)- volumenes molares (cm3/mol)

c

c SIST- variable caracter nombre del sistema

c NAME- nombre fichero entrada

c NAME1- nombre fichero salida

C NSIST- n§ de sistema (se refiere al n£mero que precede al fichero)

c -----

c LECTURA DE DATOS DEL FICHERO

NFILE=2

WRITE(*,500)

500 FORMAT(/5x, 'NOMBRE DE FICHERO')

READ(*,501) NAME

501 FORMAT(A12)

```

OPEN(unit=NFILE,file=NAME)

NSIST=0

10 WRITE(*,505)
505 FORMAT(/5x,'NUMERO DE SISTEMA')
READ(*,*) NSIST1

      IF (NSIST.gt.NSIST1) then
        NSIST=0
        REWIND NFILE
      ENDIF

C FICHERO DE ENTRADA DE DATOS.
15 READ(NFILE,*,end=40) NSIST,SIST
   READ(NFILE,*,end=40) np,T, p,sab
c S.I. de unidades.

   READ(NFILE,*,end=40) (k(I),Ah(I),Av(I),I=1,3)
   READ(NFILE,*,end=40) Xab,ax

c Alfa, Kapa y V, no se lee del fichero de datos en el S.I., pero se
c convierten despues

   READ(NFILE,*,end=40) (alfa(I),akap(I),v(I),I=1,2)

c Pasamos al S.I. de unidades.
DO 17 I=1,2
  alfa(I) = alfa(I)*1.d-4
  akap(I) = akap(I)*1.d-10
  v(I)    = v(I)*1.d-6
17 CONTINUE

c Leemos del fichero de datos CpE y X.
c CpE (J.mol-1 K-1)
c
DO 18 I=1,np
  READ(NFILE,*) X(I),CpEXP(I)
  WRITE(*,*) X(I),CpEXP(I)
18 CONTINUE

   IF (NSIST.ne.NSIST1) goto 15

c -----
C CALCULO DE LA CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO COMO DERIVADA NUMERICA DE
C LA ENTALPIA DE EXCESO CON RESPECTO A LA TEMPERATURA.

IF (K(2).NE.0.D0.OR.K(3).NE.0.D0) THEN
  write(*,*)'AT'
  READ(*,*)AT

  T1=T+AT
  T2=T-AT

```

ENDIF

DO 33 I=1,NP

C Si hay doble asociacion o asociacion cruzada, el calculo de cpE es
c numerico.

IF (K(2).NE.0.D0.OR.K(3).NE.0.D0) THEN

H1 = HE(I,X(I),T,T1)

HC1=YCC(I)

HP1=YCP(I)

H2 = HE(I,X(I),T,T2)

HC2=YCC(I)

HP2=YCP(I)

CPE(I) = (H1-H2) / (2.0 * AT)

CPEC(I)= (HC1-HC2) / (2.0 * AT)

CPEP(I)= (HP1-HP2) / (2.0 * AT)

C Si no hay doble asociacion ni asociacion cruzada, el calculo de cpE es
c analitico.

ELSE IF (K(2).EQ.0.D0.AND.K(3).EQ.0.D0) THEN

H3 = HE(I,X(I),T,T)

CPEC(I)=CPECM(I)

CPEP(I)=CPEPM(I)

CPE(I) = CPEM(I)

ENDIF

33 CONTINUE

c -----

c -----

c iout controla las posibles salidas del programa: (0) fichero de
c salida, (1) nuevos par metros, (2) nuevo sistema, (3) fin

25 WRITE(*,520)

520 FORMAT(/5x,'OPCIONES:',//5x,'0...fichero salida',

*/5x,'1...nuevos parametros',//5x,'2...nuevo sistema',//5x,'3...fin')

READ(*,*) iout

GOTO (20, 10, 40) iout

c -----

c CREAR FICHERO DE SALIDA.

20 nfile1=3

WRITE(*,500)

READ(*,501) NAME1

C OPEN(unit=nfile1,file=NAME1,status='new')

OPEN(unit=nfile1,file=NAME1)

WRITE(nfile1,530) NSIST,SIST

530 FORMAT(/5x,'SISTEMA',i4,2x,a50/)

```

C-----
      WRITE(nfile1,550)
550   FORMAT(/5x,'PARAMETROS (298.15 K):',//,5X,'T',12X,'K',12X
+     , 'AH/(J.mol-1)',5X,'AV/(m3.mol-1)')

      DO 522 I=1,3
        WRITE(nfile1,552) I,K(I),AH(I),AV(I)
552   FORMAT(4x,I2,3(5X,E12.5))
522   CONTINUE

      WRITE(nfile1,560)
560   FORMAT(/4x,'J',5X,'X(J)',4X,'CpE(EXP)',5X,'CpE(CAL)'
+     ,7X,'DEV',7X,'DEVVR')

```

C Calculo de desviaciones.

```

      sum=0.
      sumr=0.
      imax=1

```

```

      DO 30 j=1,np

```

```

          IF (abs(CpEXP(J)).gt.abs(CpEXP(IMAX))) imax=j

```

c La FUNCTION YCOM calcula las ENTALPIAS O VOLUMENESa partir de los
C parametros obtenidos.

```

c
c yc - entalpia calculada.
c

```

```

      dj= CpE(J)-CpEXP(J)
      djr= dj/CpE(J)
      dj2= dj**2.d0
      djr2= djr**2.d0
      sum= sum+ dj2
      sumr= sumr+ djr2

      WRITE(nfile1,570) J,X(J),CpEXP(J),CpE(J),DJ,DJR
570   FORMAT(1x,I4,F10.4,4E12.5)

```

```

30   CONTINUE

```

c Escribimos en el fichero las distintas CONTRIBUCIONES fisica
c y quimica de la CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO.

```

      WRITE(nfile1,572)
572   FORMAT(/4x,'J',5X,'X(J)',4X,'CpE(EXP)',5X,'CpE(CAL)',7X
+     , 'CpEC',7X,'CpEP')

      DO 31 J=1,NP
        WRITE(nfile1,570) J,X(J),CpEXP(J),CpE(J),CpEC(J),CpEP(J)
31   CONTINUE

```

c stdev - desviacion standard

c stdevh - desviacion standard porcentual referida al m ximo.

c stdevr - desviacion standard relativa.

```

      NPAR=0
      stdev= sqrt(sum/(NP-NPAR-1.))
      stdevh= stdev*100./abs(CpEXP(imax))
      stdevr= sqrt(sumr/(NP-NPAR-1.))

      WRITE(nfile1,580) stdev,stdevh,stdevr
580   FORMAT(///5x,'stdev',9x,'=', e12.5,/5x, 'stdev/hmax(%) ='
+      , e12.5,/5x,'stdevr',8x,'=', e12.5)

```

C Recalculamos los parametros estrella a la temperatura del calculo

```

      H3 = HE(I,X(I),T,T)

      WRITE(nfile1,590) K(1),k(2),K(3),ps(1),ts(1),vs(1),ps(2),
+      ts(2),vs(2)
590   FORMAT(/5x, 'PARAMETROS DERIVADOS(P*,T*,V*)'
+      //,15X,'K1 = ',E12.5,/15x,'K2 = ',E12.5,/15x,'K3 = ',E12.5,
+      //14x,'P*(J/m3)',13X,'T*(k)',13X,'V*(m3/mol)'/,
+      2(10x,3(E12.5,8X)/)

```

```

      WRITE(nfile1,556) Xab
556   FORMAT(/5x,'Xab(J/m3)  =',E12.5)

```

```

      WRITE(nfile1,558) AX
558   FORMAT(5x,'dXab/dT(J/m3/K)=' ,E12.5)

```

c cerramos fichero salida

```
      CLOSE(unit=nfile1)
```

GOTO 25

c cerramos fichero de entrada.

```
40  CLOSE(unit=NFILE)
```

C-----

```
      STOP
      END

```

```
      FUNCTION HE(N,XA,TOLD,T)
```

C FUNCION QUE CALCULA LA ENTALPIA DE EXCESO, SEGUN EL MODELO ERAS.

```

      IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
      REAL*8 k(3),HC(4),VC(4),ka,kb,kab,kn(3)
      COMMON/bl3/ p,ps(2),ts(2),vs(2),vt(2),pt(2),
+      sab,ah(3),av(3)
      COMMON/reduc/alfa(2),akap(2),v(2)
      COMMON/vnr/KA,KB,KAB,
+      PSI1,PSI2,PSIA1,PSIB1,ptm,VTM,ttm,VSA,VSB
      COMMON/CONST/k,XOLD,ax
      COMMON/CONTRI/YCP(100),YCC(100)
      COMMON/ENTAL/CPEM(100),CPECM(100),CPEPM(100)

```

C-----

```

PARAMETER(R=8.31439D0)
C-----
7  XB = 1.d0-XA

c Corregimos el efecto de la temperatura en las constantes
c de equilibrio
ka = K(1)*EXP(-AH(1)/R*(1.d0/T-1.d0/298.15d0))
kb = K(2)*EXP(-AH(2)/R*(1.d0/T-1.d0/298.15d0))
kab = K(3)*EXP(-AH(3)/R*(1.d0/T-1.d0/298.15d0))
c Corregimos el efecto de la temperatura en Xab

Xab=XOLD+ AX*(T-298.15)
C-----
c Guardamos las ctes a 25 C, en una variable intermedia kn(i)

kn(1)=k(1)
kn(2)=k(2)
kn(3)=k(3)
C-----
k(1)=ka
k(2)=kb
C-----
IF (T.NE.TOLD) THEN
VA=V(1)*EXP(ALFA(1)*(T-TOLD))
VB=V(2)*EXP(ALFA(2)*(T-TOLD))
ELSE
VA=V(1)
VB=V(2)
ENDIF
C-----
CALL STARS(T,k,2,VA,VB)
C-----
c Recuperamos las ctes a 25 C

13 k(1)=kn(1)
k(2)=kn(2)
k(3)=kn(3)
C-----
VSA = vs(1)
psa = ps(1)
tsa = ts(1)

VSB = vs(2)
psb = ps(2)
tsb = ts(2)

vta = va/VSA
vtb = vb/VSB
C-----
C ECUACIONES del modelo
C-----
pp = xa*VSA+xb*VSB
PSI1 = xa*VSA/pp
PSI2 = 1.D0-PSI1

```

$$\text{titab} = (\text{sab} * \text{psi2}) / (\text{psi1} + \text{sab} * \text{psi2})$$

$$\text{psm} = \text{psa} * \text{psi1} + \text{psb} * \text{psi2} - \text{psi1} * \text{titab} * \text{Xab}$$

$$\text{tsm} = \text{psm} / (\text{psi1} * \text{psa} / \text{tsa} + \text{psi2} * \text{psb} / \text{tsb})$$

$$\text{ttm} = \text{t} / \text{tsm}$$

$$\text{ptm} = \text{P} / \text{psm}$$

C-----ASOCIACION SENCILLA

C-----autoasoc. de A

IF (KA.NE.0.D0) THEN

$$\text{fhia0} = (2. * \text{ka} + 1. - \text{sqrt}(4. * \text{ka} + 1.)) / (2. \text{d0} * (\text{ka} ** 2. \text{d0}))$$

$$\text{PSIA1} = (2. * \text{ka} * \text{psi1} + 1. - \text{sqrt}(4. * \text{ka} * \text{psi1} + 1.))$$

$$+ \quad / (2. \text{d0} * (\text{ka} ** 2. \text{d0}) * \text{PSI1})$$

ELSE

$$\text{fhia0} = 1. \text{D0}$$

$$\text{PSIA1} = \text{PSI1}$$

ENDIF

C-----autoasoc. de B

IF (KB.NE.0.D0) THEN

$$\text{fhib0} = (2. * \text{kb} + 1. - \text{sqrt}(4. * \text{kb} + 1.)) / (2. \text{d0} * (\text{kb} ** 2. \text{d0}))$$

$$\text{PSIB1} = (2. * \text{kb} * \text{psi2} + 1. - \text{sqrt}(4. * \text{kb} * \text{psi2} + 1.))$$

$$+ \quad / (2. \text{d0} * (\text{kb} ** 2. \text{d0}) * \text{PSI2})$$

ELSE

$$\text{fhib0} = 1. \text{D0}$$

$$\text{PSIB1} = \text{PSI2}$$

ENDIF

C-----SUBR. NR1: calculo de

C-----psia1, psib1

IF (Kab.NE.0.d0) THEN

CALL NR1

ENDIF

C-----SUBR. NR2: calculo de

C-----VTM, resolucion de la

C-----ecuacion de estado.

C Valores iniciales de los parametros

$$\text{VTM} = (\text{psi1} * \text{vta} + \text{psi2} * \text{vtb})$$

CALL NR2

$$\text{VM} = 1. \text{D0} / ((\text{PSIA1} / \text{VSA} / (1. - \text{KA} * \text{PSIA1}) + \text{PSIB1} / \text{VSB} / (1. - \text{KB} * \text{PSIB1}) +$$

$$+ \quad \text{kAB} * \text{PSIA1} * \text{PSIB1} / \text{VSB} / (1. - \text{KA} * \text{PSIA1}) / (1. - \text{KB} * \text{PSIB1}))$$

$$\text{VTMNUE} = \text{VM} / (\text{XA} * \text{VSA} + \text{XB} * \text{VSB})$$

C-----VOL. EXCESO

C Volmenes DE EXCESO

C

$$\text{VC}(1) = \text{XA} * \text{AV}(1) * \text{KA} * (\text{PSIA1} - \text{FHIA0}) * \text{VTM}$$

$$\text{VC}(2) = \text{XB} * \text{AV}(2) * \text{KB} * (\text{PSIB1} - \text{FHIB0}) * \text{VTM}$$

$$\text{VC}(3) = \text{XA} * \text{KAB} * \text{AV}(3) * \text{PSIB1} * (1. - \text{KA} * \text{PSIA1}) /$$

$$+ \quad (\text{VSB} / \text{VSA} * (1. - \text{KB} * \text{PSIB1}) + (\text{KAB} * \text{PSIB1})) * \text{VTM}$$

$$\text{VC}(4) = \text{VC}(1) + \text{VC}(2) + \text{VC}(3)$$

$$VP = (VSA*XA+VSB*XB)*(VTM-(PSI1*VTA)-(PSI2*VTB))$$

$$VE = VC(4)+VP$$

C-----ENTALPIA EXCESO

C EntalpiA DE EXCESO.

$$HC(1) = XA*KA*AH(1)*(PSIA1-FHIA0)-PSM*VC(1)/(VTM**2.d0)$$

$$HC(2) = XB*KB*AH(2)*(PSIB1-FHIB0)-PSM*VC(2)/(VTM**2.d0)$$

$$HC(3) = XA*KAB*AH(3)*PSIB1*(1.-KA*PSIA1)/$$

$$+ ((VSB/VSA)*(1.-KB*PSIB1)+(KAB*PSIB1))-$$

$$+ PSM*VC(3)/(VTM**2.d0)$$

$$HC(4) = HC(1)+HC(2)+HC(3)$$

$$HP1 = (VSA*XA+VSB*XB)*(PSI1*PSA/VTA+PSI2*PSB/VTB)$$

$$HP2 = (VSA*XA+VSB*XB)*(-PSM/VTM)$$

$$HP = (VSA*XA+VSB*XB)*(PSI1*PSA/VTA+PSI2*PSB/VTB-PSM/VTM)$$

$$YCC(N)=HC(4)$$

$$YCP(N)=HP$$

C-----

$$HE=HC(4)+hP$$

$$CPECM(N)=XA*KA*AH(1)*AH(1)/R/T/T*(PSIA1*(1.D0-KA*PSIA1)$$

$$+/(1.D0+KA*PSIA1)-FHIA0*(1.D0-KA*FHIA0)/(1.D0+KA*FHIA0))$$

$$VA3=VTA**(1.D0/3.D0)$$

$$VB3=VTB**(1.D0/3.D0)$$

$$V3=VTM**(1.D0/3.D0)$$

$$ALFAM=(V3-1.D0)/T/(4.D0/3.D0-V3)$$

$$ALFAA=(VA3-1.D0)/T/(4.D0/3.D0-VA3)$$

$$ALFAB=(VB3-1.D0)/T/(4.D0/3.D0-VB3)$$

$$CPEPM(N)=(VSA*XA+VSB*XB)*((ALFAM*PSM+PSI1*TITAB*AX)/VTM$$

$$+ -(ALFAA*PSA*PSI1)/VTA-(ALFAB*PSB*PSI2)/VTB)$$

$$CPEM(N) = CPECM(N)+CPEPM(N)$$

C-----

RETURN

END

SUBROUTINE NR1

c Subrutina que resuelve el sistema de ecuaciones para dar phia1, phib1.

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

REAL*8 KA,KB,KAB

COMMON/vnr/KA,KB,KAB,

+ PSI1,PSI2,PSIA1,PSIB1,ptm,vtm,tum,VSA,VSB

DIMENSION F(3),H(3,3),X(3),X0(3),aa(3,4)

c ----- APROX. DE PARTIDA

it1 = 0

x0(1) = PSIA1

x0(2) = psib1

M = 2

IF (PSI2.EQ.0) THEN

M = 1

x0(2) = psi2

ENDIF

IF (PSI1.EQ.0) THEN

M = 1

x0(1) = psi1

ENDIF

c ----- ITERACION

10 it1 = it1 +1

PSIA = X0(1)

PSIB = X0(2)

c -----

c ----- ECS. PARA NEWTON-RAPHSON

F(1) = PSIA/((1-KA*PSIA)**2.d0)*(1.d0+(vsa*KAB*PSIB)/
+ (VSB*(1.-KB*PSIB)))-PSI1

DF11 = (1.+KA*PSIA)/(1.-KA*PSIA)**3.d0*(1.+(vsa
+ *KAB*PSIB)/((1.-KB*PSIB)*VSB))

DF12 = PSIA*vsa*KAB/(VSB*(1.-KA*PSIA)**2.d0*
+ (1.-KB*PSIB)**2.d0)

F(2) = PSIB/(1.-KB*PSIB)**2.d0*(1.+(KAB*PSIA)/(1.-KA*PSIA))
+ -PSI2

DF21 = PSIB*KAB/((1.-KB*PSIB)**2.d0*
+ (1.-KA*PSIA)**2.d0)

DF22 = (1.+KB*PSIB)/(1.-KB*PSIB)**3.d0*(1.+(KAB*PSIA)/
+ (1.-KA*PSIA))

c ----- ECS. PARA NEWTON-RAPHSON

C -----

c ----- NOTACION PARA SOLVER

H(1,1) = DF11

H(1,2) = DF12

H(2,1) = DF21

H(2,2) = DF22

IF (PSI1.EQ.0) THEN

F(1) = F(2)

H(1,1) = DF21

```

        H(1,2) = DF22
    ENDF

    DO 140 i=1,M
        do 120 j=1,M
            aa(i,j) = h(i,j)
120     continue
        aa(i,M+1) = -f(i)
        do 130 k=1,m
            aa(i,m+1) = aa(i,m+1)+h(i,k)*x0(k)
130     continue
140     continue

        call SOLVER (m, aa, x)

    DO 145 i=1,M
        if (x(i).lt.0.) THEN
            x(i)=0.
        ENDF
145     CONTINUE

        If (x(1).gt.psi1) x(1)=psi1
        If (x(2).gt.psi2) x(2)=psi2

    DO 152 I=1,M
    IF (abs((x(I)-x0(I))/x(i)).GE.1d-8) THEN
        do 151 j=1,m
            X0(j) = x(j)
151     continue

        if (it1.ge.100) THEN
            WRITE(*,1100) it1,psia,psib,PSI1
            read(*,*) x0(1),x0(2)
            it1=0
            RETURN
        ENDF
        GOTO 10
    ENDF
152     CONTINUE
c ----- TOTAL
    PSIA1 = x0(1)
    PSIB1 = x0(2)

c     write(*,*)'psia1,psib1',psia1,psib1

1100 format(5x,'no CONVERGENCIA', ' IT1 = ',i4,(/5x,4e12.4,i4))
    RETURN
    END
c -----
    SUBROUTINE SOLVER (m, a, c)
c -----

c resolucion de sistema lineal de ecuaciones (m*m)

```

c mediante algoritmo de eliminacion de Gauss-Jordan

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)

dimension a(3,4), e(3), id(3)

do 10 k=1,m

10 id(k)=k

do 20 k=1,m

cambio de filas y/o columnas

nrow=k

ncol=k

do 15 i=k,m

do 15 j=k,m

if (abs(a(i,j)).gt.abs(a(nrow,ncol))) THEN

nrow=i

ncol=j

ENDIF

15 continue

if (nrow.ne.k) THEN

do 16 j=k,m+1

ch=a(nrow,j)

a(nrow,j)=a(k,j)

16 a(k,j)=ch

ENDIF

if (ncol.ne.k) THEN

do 17 i=1,m

ch=a(i,ncol)

a(i,ncol)=a(i,k)

17 a(i,k)=ch

i=id(ncol)

id(ncol)=id(k)

id(k)=i

ENDIF

if (abs(a(k,k)).le.1d-30) THEN

m=-1

RETURN

ENDIF

do 20 j=k+1,m+1

a(k,j)=a(k,j)/a(k,k)

do 20 i=1,m

if (i.ne.k) a(i,j)=a(i,j)-a(i,k)*a(k,j)

20 continue

do 21 i=1,m

21 e(id(i))=a(i,m+1)

RETURN

END

c -----
SUBROUTINE NR2

c -----

C Resolucion de la ecuacion de estado de Flory por un Newton-Rapson.

```

c -----
c -----
IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
REAL *8 KA,KB,KAB
COMMON/vnr/KA,KB,KAB,
+      PSI1,PSI2,PSIA1,PSIB1,ptm,vtm,ttm,VSA,VSB
c ----- APROX. DE PARTIDA
      it1 = 0
c Los valores de los parametros iniciales se dan en ycom.
      x0 = vtm
c ----- ITERACION
10  it1 = it1 +1
      vtm=x0
c -----
c ----- ECS. PARA NEWTON-RAPHSON

      IF (vtm.le.0.d0) then
          dum = -(abs(vtm)**(1.d0/3.d0))
      ELSE
          dum = vtm**(1.d0/3.d0)
      ENDIF

      F = dum/(dum-1.)-1.d0/(ttm*vtm)-ptm*vtm/ttm

      DF = -1.d0/3.d0/(dum*(dum-1.))**2.d0+
+      1./ttm/VTM**2.d0-ptm/tTM

      X=X0-F/DF

C   WRITE(*,*)'it1,x',it1,x

      IF (it1.ge.100) then
          WRITE(*,1100) it1,VTM
          read(*,*) x0
          it1=0
          RETURN
      ENDIF

      IF (abs((X-X0)/X).GE.1.d-8) THEN
          X0=X
          goto 10
      ENDIF

      VTM = X
c -----
1100 format(5x,'no CONVER  GENCIA',' IT1 = ',i4,(/5x,2e12.4))
      RETURN
      END

```

```

*****
SUBROUTINE STARS(T,k,n,VA,VB)
*****

```

c Subrutina que calcula los parametros estrella.

```

IMPLICIT DOUBLE PRECISION (A-H,O-Z)
REAL*8 k(3),ika(2),AFA(2),A(2),AL(2),ALFAS(2),kap,VN(2)
COMMON/bl3/ p,ps(2),ts(2),vs(2),vt(2),pt(2),
+      sab,ah(3),av(3)
COMMON/reduc/alfa(2),kap(2),v(2)
c -----VARIABLES
c k      constante de equilibrio
c vs,ts,ps vol., temp. y pres. estrella (input)
c vt,it,pt vol., temp. y pres. estrella (calculados)
c alfa,afa coef. dilatacion cfbica (K-1)
c kap,ika coef. compresibilidad isoterma (Pa-1)
c R      Cte de los gases ideales (J.mol-1.K-1)
c -----
PARAMETER(R=8.31439D0)
c -----
C Seleccionamos los valores de los parametros a la temperatura
c adecuada.

VN(1)=VA
VN(2)=VB

DO 13 I=1,N
  Afa(I) = alfa(I)
  ika(I) = kap(I)
  VT(I)  = (AFA(I)*T/3.d0/(1.+AFA(I)*T)+1.d0)**3.d0
C      VN(I) = V(I)
      VS(I) = VN(I)/VT(I)
13 CONTINUE

DO 10 I=1,N
  IF (k(I).ne.0) then
    A(I)  = (4.*K(I)+1.)**.5d0
    AL(I) = (A(I)-2.d0*K(I)/A(I)-1.d0)/2.d0/K(I)
    ALFAS(I)= AV(i)/VS(I)*AH(I)/R/T/T*AL(I)
    AFA(I) = AFA(I)-ALFAS(I)

    VT(I)  = (AFA(i)*T/3.d0/(1.+AFA(I)*T)+1.d0)**3.d0
    VS(i)  = VN(I)/VT(I)

    PS(I)  = AFA(I)/(IKA(I)-ALFAS(I)*AV(I)*T/AH(I))*T*VT(I)
+      *VT(I)
  ELSE
    PS(I)  = AFA(i)/IKA(i)*T*VT(I)*VT(I)
  ENDIF
  pt(I) = p/ps(I)

  TS(I) = VT(I)**(1.d0/3.d0)*VT(I)*T/(VT(I)**(1.d0/3.d0)-1.d0)/
+      (PT(I)*VT(I)*VT(I)+1.)

10 CONTINUE
c -----
RETURN

```

END

ENTRADA DEL MODELO ERAS

1 'Propanol+ octano T=298.15 Exp.13'

13	298.15	1.013E5	0.9336					
197.	-25100.	-5.6e-6	0.	0.	0.	0.	0.	0.
5.0E6	0.5e6							
9.95	10.26	75.169	11.64	12.82	163.50			
0.03177		6.93648						
0.07087		10.04059						
0.08693		10.71487						
0.12163		11.79416						
0.1709		12.7067						
0.26766		13.57012						
0.32373		13.66184						
0.4337		13.21645						
0.53459		11.95049						
0.65859		9.77216						
0.72724		8.17726						
0.83858		5.13507						
0.94369		1.86062						

2 'propanol+ octeno T=298.15 Exp.14'

13	298.15	1.013E5	0.93020					
197.	-25100.	-5.6e-6	0.	0.	0.	0.	0.	0.
6.0E6	0.5e6							
9.95	10.26	75.169	11.70	12.97	157.785			
0.020218		3.959863						
0.058999		9.469091						
0.086196		11.24101						
0.091777		11.50857						
0.14151		13.25528						
0.204926		14.55802						
0.263795		15.15952						
0.392167		15.35943						
0.515113		14.26366						
0.609899		12.65192						
0.710913		10.21098						
0.808351		7.252311						
0.922691		3.130549						

3 'propanol+ octine T=298.15 Exp.15'

13	298.15	1.013E5	0.9215					
197.	-25100.	-5.6e-6	0.	0.	0.	10.	-12900.	-7.0e-6
4.E6	0.5e6							
9.95	10.26	75.169	11.62	11.48	147.70			
0.02465		1.20751						
0.06273		6.06933						
0.07216		7.05071						
0.12124		12.1341						
0.1358		12.93572						
0.18735		15.05127						
0.29347		17.3148						
0.36596		17.86416						

0.48929	17.46685
0.60164	15.82222
0.70085	13.38759
0.81215	9.48628
0.90599	5.13202

SALIDA DEL MODELO ERAS

SISTEMA 1 Propanol+ octano T=298.15 Exp.13

PARAMETROS (298.15 K):

I	K	AH/(J.mol-1)	AV/(m3.mol-1)
1	.19700E+03	-.25100E+05	-.56000E-05
2	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00
3	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00

J	X(J)	CpE(EXP)	CpE(CAL)	DEV	DEVR
0	.0000	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00
1	.0318	.69365E+01	.33275E+01	-.36089E+01	-.52028E+00
2	.0709	.10041E+02	.56933E+01	-.43473E+01	-.43297E+00
3	.0869	.10715E+02	.63838E+01	-.43311E+01	-.40421E+00
4	.1216	.11794E+02	.75464E+01	-.42478E+01	-.36016E+00
5	.1709	.12707E+02	.86724E+01	-.40343E+01	-.31749E+00
6	.2677	.13570E+02	.97884E+01	-.37817E+01	-.27868E+00
7	.3237	.13662E+02	.99909E+01	-.36709E+01	-.26870E+00
8	.4337	.13216E+02	.97307E+01	-.34858E+01	-.26375E+00
9	.5346	.11950E+02	.88999E+01	-.30506E+01	-.25527E+00
10	.6586	.97722E+01	.72656E+01	-.25066E+01	-.25650E+00
11	.7272	.81773E+01	.61102E+01	-.20670E+01	-.25278E+00
12	.8386	.51351E+01	.38965E+01	-.12385E+01	-.24119E+00
13	.9437	.18606E+01	.14480E+01	-.41265E+00	-.22178E+00
14	1.0000	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00

J	X(J)	CpE(EXP)	CpE(CAL)	CpEC	CpEP
0	.0000	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00	.00000E+00
1	.0318	.69365E+01	.33275E+01	.33362E+01	-.86528E-02
2	.0709	.10041E+02	.56933E+01	.57123E+01	-.19032E-01
3	.0869	.10715E+02	.63838E+01	.64070E+01	-.23202E-01
4	.1216	.11794E+02	.75464E+01	.75784E+01	-.32015E-01
5	.1709	.12707E+02	.86724E+01	.87165E+01	-.44025E-01
6	.2677	.13570E+02	.97884E+01	.98540E+01	-.65609E-01
7	.3237	.13662E+02	.99909E+01	.10068E+02	-.76675E-01
8	.4337	.13216E+02	.97307E+01	.98252E+01	-.94506E-01
9	.5346	.11950E+02	.88999E+01	.90050E+01	-.10508E+00
10	.6586	.97722E+01	.72656E+01	.73732E+01	-.10760E+00
11	.7272	.81773E+01	.61102E+01	.62125E+01	-.10229E+00
12	.8386	.51351E+01	.38965E+01	.39761E+01	-.79592E-01

13 .9437 .18606E+01 .14480E+01 .14838E+01 -.35833E-01
14 1.0000 .00000E+00 .00000E+00 .00000E+00 .00000E+00

stdev = .34940E+01
stdev/hmax(%) = .25575E+02
stdevr = .33834E+00

PARAMETROS DERIVADOS(P*,T*,V*)

K1 = .19700E+03
K2 = .00000E+00
K3 = .00000E+00

P*(J/m3)	T*(K)	V*(m3/mol)
.39082E+09	.55851E+04	.61372E-04
.44380E+09	.48252E+04	.12770E-03

Xab(J/m3) = .50000E+07
dXab/dT(J/m3/K) = .00000E+00