

77



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

FORMACION DE COMPLEJOS VIA PUENTES DE HIDROGENO EN MEZCLAS DE COMPUESTOS HALOGENADOS CON SUSTANCIAS ACEPTORAS DE PROTONES

2007-11-10

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE INGENIERO QUIMICO PRESENTA :

GONZALO RAFAEL GARCIA MIAJA



MEXICO, D. F.

2001





Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



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

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

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dra. Silvia Pérez Casas
Vocal	Dr. Miguel Antonio Costas Basín
Secretario	Prof. Roberto Galicia García
1er. Suplente	Prof. Rufino Trinidad Velasco
2º. Suplente	Prof. José Fernando Barragán Aroche

Sitio donde se desarrolló el tema:

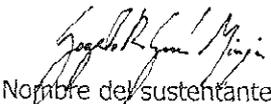
Laboratorio de Termofísica, Departamento de Física y Química Teórica, 102 Edificio B, Facultad de Química, UNAM, México DF 04510, México.

Departamento de Fisicoquímica, Instituto de Tecnología Química, 166 28 Praga 6, República Checa.



Nombre del asesor del tema

Prof. Miguel Antonio Costas Basín



Nombre del sustentante

Gonzalo Rafael García Miaja

Para mis padres  
y hermanos

## **Agradecimientos**

A mis padres por todo el apoyo.

A Miguel por su paciencia, consejos y ayuda.

A todos los que directa o indirectamente forman parte de este proyecto.

Al Programa SEP-UNAM (281), "Desarrollo de Recursos Humanos: Propuesta Trilateral" 1996-1999, por la estancia en Canadá.

Al programa de DGAPA IN112198 por el apoyo económico recibido.

Al programa MÉXICO-REPÚBLICA CHECA (ME273 y CONACYT E27986), por todo lo aprendido durante la estancia en Praga.

Muchas gracias

# Índice

Introducción	
Visión general	7
Objetivos	9
Fundamentos	
Naturaleza de los Compuestos	10
Formación de Complejos	12
Puentes de Hidrógeno	13
Volumen en Exceso $V^E$	13
Equilibrio Líquido Vapor ELV	14
Metodología Experimental	
Densidades	17
Análisis del Espacio Vapor	19
Ebullometría	23
Resultados	
Volumen en Exceso $V^E$	26
Equilibrio Líquido Vapor ELV	31
Discusión	
Volumen en Exceso $V^E$	36
Capacidad Calorífica en Exceso $Cp^E$	38
Entalpías en Exceso $H^E$	40
Equilibrio Líquido Vapor ELV	41
Entropía en Exceso $S^E$	43
Comparación entre Glimas	45
Comparación entre THP y Piperidina	45
Comparación entre Cloroformo y Halotano	46

Conclusiones y Recomendaciones	53
Referencias	54
Apéndice 1 Resultados V <sup>E</sup>	58
Apéndice 2 Resultados ELV	68
Apéndice 3 Diagrama de Fases Cloroformo + Piperidina	71
Apéndice 4 Nombres IUPAC	73
Apéndice 5 Valores de algunas propiedades	74

## Introducción

Se realizó un estudio termodinámico en el que se investigó la capacidad de formar complejos en solución de moléculas que por sus características estructurales tienen un protón ácido, mezcladas con moléculas que pueden aceptar ese protón, ya que contienen al menos un par libre de electrones en su estructura. Para esto, se llevaron a cabo mediciones de volumen exceso y equilibrio líquido vapor.

### Visión general

Este estudio es parte de un proyecto que pretende estudiar a través de la determinación experimental de propiedades termodinámicas en exceso tales como el volumen, entalpía, capacidad calorífica, energía libre y su análisis aplicando un modelo de asociación, el comportamiento de mezclas líquidas formadas por compuestos halogenados, tales como son **Cloroformo**, (1,1,1-Tricloro metano) y **Halotano**, (2-Bromo-2-Cloro-1,1,1-Trifluoro etano), en solución con compuestos que por sus características químicas y estructurales se pueden llamar aceptores de protones, ya que cuentan con al menos un par libre de electrones en su estructura molecular. Para este trabajo se utilizó la familia de éteres lineales denominados **Glimas(1,2,3,4)**, (2,5-Dioxahexano , 2-Metoxietil éter, Trietilén glicol dimetil éter, Tetraetilén glicol dimetil éter, respectivamente), así como el éter cíclico **Tetrahidropirano (THP)**, (Óxido de Pentametileno) y la amina heterocíclica conocida como **Piperidina** (Hexahidropiridina). Las moléculas halogenadas, poseen hidrógenos ácidos que, en mezclas con solventes oxigenados, pueden formar complejos vía puentes de Hidrógeno. Estos complejos tienen una gran influencia en las propiedades termodinámicas de estas mezclas binarias.

En este trabajo se llevaron a cabo (1) las mediciones de Volumen en exceso (VE), a lo largo de todo el intervalo de concentración, para los sistemas Cloroformo + Glimas (1,2,3,4) y + Piperidina, y Halotano + Glimas (1,2,3,4) y + Piperidina y (2) las mediciones del equilibrio líquido-vapor (ELV) para los sistemas Cloroformo + THP y + Piperidina, mediante las cuales se puede calcular tanto la energía libre de Gibbs en exceso como los coeficientes de actividad. A continuación se presentan dos cuadros que manifiestan el avance del proyecto de investigación, definiendo cada sistema y propiedad, al igual que lo realizado hasta la fecha, lo presentado en este trabajo y lo que queda como trabajo a futuro.

	Halotano				Cloroformo			
	G_1	G_2	G_3	G_4	G_1	G_2	G_3	G_4
$V^E$	ET + c	ET	ET	ET	ET + b	ET	ET	ET
$Cp^E$	c	*	*	*	b	*	*	*
$H^E$	a	a	*	a	*	*	*	*
ELV	c	*	*	*	*	*	*	*

Tabla 1. a- Ref. 1, b- Ref. 2, c- Ref. 3, ET- Este trabajo, \* -Trabajo futuro.

	Halotano		Cloroformo	
	Piperidina	THP	Piperidina	THP
$V^E$	ET	a	ET + a	I + a
$Cp^E$	a	a	a	a
$H^E$	a	a + Fr	a	B + Ii
ELV	a	a	ET	ET

Tabla 2. a- Ref. 4, Fr- Ref. 5, B- Ref. 6, I- Ref. 7, In- Ref. 8, ET- Este trabajo.

## **Objetivos**

Obtener a través de mediciones experimentales los valores de las propiedades  $V^E$ ,  $G^E/RT$  y  $\ln\gamma_i$ , de las mezclas señaladas en las tablas 1 y 2, con el fin de recabar información suficiente y confiable para aplicar un modelo de asociación a los datos y con ello avanzar en el conocimiento de la formación de complejos vía puentes de Hidrógeno en mezclas líquidas.

## Fundamentos

### Naturaleza de los compuestos

El Cloroformo y el Halotano (Fig.1), pertenecen a la misma familia de compuestos orgánicos, conocidos como Halogenuros de Alquilo, es decir alcanos sustituidos con compuestos halogenados (X = F, Cl, Br o I). Estos compuestos son de gran importancia en muchas y variadas industrias ya que se utilizan como solventes (1,2-dicloroetano), anestésicos inhalables para cirugía (halotano), refrigerantes (freón-12), plaguicidas y agentes fumigantes (bromoetano), entre otras aplicaciones. Estos Halogenuros también se encuentran de forma natural en algunos organismos marinos tales como algas marinas y desde hace varios años han sido tema de investigación.

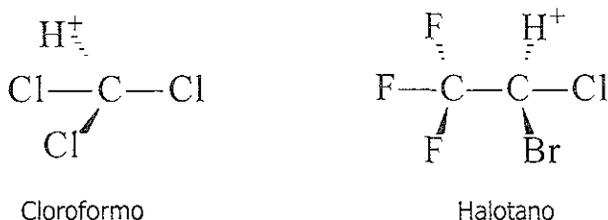


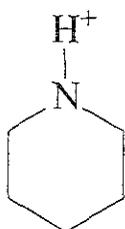
Figura 1. Estructura de las moléculas de Cloroformo y Halotano.

Los halógenos aumentan de tamaño al descender en la tabla periódica, y como consecuencia la longitud de enlace C-X también aumenta, decreciendo la energía del enlace. Los halógenos son electronegativos respecto al Carbono, el enlace C-X es polar, por lo tanto el átomo de Carbono tiene una ligera carga positiva ( $\delta^+$ ), mientras que el halógeno tiene una carga negativa ( $\delta^-$ ). Como consecuencia el átomo de Carbono jala carga del átomo de Hidrógeno, quedando este último con una carga positiva ( $H^+$ ). Esta carga genera en el átomo de Hidrógeno un carácter ácido. Dado que el átomo de Carbono de los Halogenuros de alquilo está polarizado positivamente, estos compuestos son buenos electrófilos.

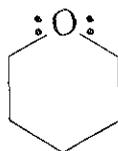
Tanto las Glimas como el Tetrahidropirano (Fig. 2), pertenecen a la familia de los éteres. Estas sustancias son aquéllas que contienen dos residuos orgánicos unidos al mismo átomo de Oxígeno,  $R-O-R'$ . Estos residuos orgánicos pueden ser alquílicos, arílicos o vinílicos, mientras que el Oxígeno puede ser parte de una cadena abierta o de un anillo. Los éteres son utilizados en la medicina como anestésicos, se emplean en la fabricación de perfumes y en general en la industria como solventes. Un éter que se utiliza como solvente en la deshidratación de alcoholes en medio ácido es el Tetrahidrofurano (THF) que solo difiere del Tetrahidropirano, éter cíclico utilizado en este trabajo, por tener un átomo de Carbono menos como parte del anillo. Los éteres pueden considerarse derivados orgánicos del agua, en los cuales los átomos de Hidrógeno han sido remplazados por fragmentos orgánicos. La presencia del átomo de Oxígeno, electronegativo, hace que los éteres tengan un ligero momento dipolar, y por tanto, que sus puntos de ebullición sean un poco más altos que los de alcanos comparables. Aunque los éteres son inertes a la mayoría de los reactivos, algunos de ellos reaccionan lentamente con el aire para formar peróxidos, compuestos con enlaces O-O.

La única sustancia utilizada en este trabajo que no está incluida en los grupos anteriores es la Piperidina (Fig. 2), una amina heterocíclica, estructuralmente muy similar al THP. La Piperidina contiene al radical N-H, teniendo de esta forma propiedades diferentes a las demás sustancias. Las aminas son derivados orgánicos del amoníaco. Se clasifican como primarias, secundarias o terciarias dependiendo del número de sustituyentes enlazados al átomo de Nitrógeno, la Piperidina que se utilizó en este trabajo es una amina secundaria. Las aminas son altamente polares y por tanto tienen puntos de ebullición mayores a los de los alcanos de peso molecular equivalente. Al igual que los alcoholes, las aminas primarias y secundarias forman puentes de Hidrógeno fuertes y están altamente asociadas en el estado líquido. La química de las aminas está dominada por el par electrones no compartido del Nitrógeno, por el cual se caracterizan como básicas y nucleofílicas.

- Glima 1     $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$   
 Glima 2     $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$   
 Glima 3     $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$   
 Glima 4     $\text{CH}_3 - \text{O} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{CH}_3$



Piperidina



Tetrahidropirano

Figura 2. Estructura de las moléculas conocidas como Glimas (1,2,3,4), Tetrahidropirano y Piperidina.

## Formación de complejos

Se define un complejo como la especie  $A_iB_j$  formada a partir de  $iA + jB$ , esto es:



Esto nos indica que al interaccionar A y B, los enlaces covalentes de A y B no cambian como ocurriría en una reacción química, sino que el resultado de la interacción es una especie diferente, a la cual llamamos complejo. Esta interacción, puede ser por ejemplo un puente de Hidrógeno. Evidentemente la mezcla de A, B y  $A_iB_j$  tiene un comportamiento termodinámico diferente al que tendría la mezcla  $A+B$ , es decir en ausencia de complejos. Tanto el Cloroformo como el Halotano poseen, debido a su estructura molecular un Hidrógeno ácido. El resto de los compuestos poseen un par libre de electrones, de tal manera que es de esperarse que en las mezclas estudiadas en este trabajo se formen complejos  $A_iB_j$  donde la interacción principal sea un puente de Hidrógeno.

## Puentes de Hidrógeno

El enlace de puente de Hidrógeno es un tipo especial de las interacciones dipolo-dipolo. Se forma entre el átomo de Hidrógeno de un enlace polar y un par de electrones no compartido o libre, de un átomo electronegativo como puede ser O, N o F, de una molécula vecina. Esto nos indica que cuando dos de estas moléculas interactúan lo hacen de manera específica y espacialmente selectiva, colocándose las cargas parciales de una molécula opuestas a la otra. La energía promedio del puente de Hidrógeno (aproximadamente 5 Kcal/mol) es bastante mayor que la de la interacción dipolo-dipolo. Por esto, este tipo de enlace constituye una poderosa fuerza en la determinación de la estructura y propiedades de muchos compuestos.

Uno de los resultados más espectaculares de su presencia es que para separar las moléculas que contienen puentes de Hidrógeno, se tiene que proporcionar mas energía que a moléculas de tamaño y propiedades similares, que no tienen puentes de Hidrógeno. La transición del estado líquido a vapor, se efectúa a temperaturas más altas en los líquidos con puentes de Hidrógeno que en las moléculas que carecen de esta interacción, aun para compuestos con pesos moleculares semejantes. Como ejemplo, el puente de Hidrógeno es responsable de la estructura del hielo, causa por la cual es menos denso que el agua líquida. Cuando solidificamos el agua, las moléculas asumen un arreglo ordenado que permite la formación del máximo número posible de puentes de Hidrógeno, mientras que las interacciones en la fase líquida forman algunos puentes de Hidrógeno que crean una red de moléculas.

## Volumen en Exceso $V^E$

Existen muchas propiedades en termodinámica para describir el comportamiento de un sistema líquido, tales como volumen, densidad, presión de vapor, temperatura de ebullición, calor específico, energía interna, etc. En este trabajo, empleando mediciones experimentales de la densidad, se calculó el volumen en exceso para diferentes soluciones a lo largo de todo el intervalo de concentración.

Las propiedades en exceso, se definen como la diferencia entre valor real de la propiedad y el valor que tendría si la solución fuese ideal. De esta forma la expresión para calcular el volumen en exceso a partir de densidades experimentalmente determinadas se deriva de:

$$V = \frac{\text{masa}}{\text{densidad}} \quad \text{EC:1}$$

$$V^E = V_{\text{real}} - V_{\text{ideal}} \quad \text{EC:2}$$

$$V^E = \left( \frac{M_1 x_1 + M_2 x_2}{\rho_{\text{soln}}} \right) - \left( \frac{M_1 x_1}{\rho_1} + \frac{M_2 x_2}{\rho_2} \right) \quad \text{EC:3}$$

Donde  $M_1$  y  $M_2$  son los pesos moleculares de cada componente,  $\rho_1$  y  $\rho_2$  las densidades de los componentes puros (conocidos o medidos),  $x_1$  y  $x_2$  representan las fracciones mol de cada componente. Estos valores son conocidos a partir de la preparación de la solución (por peso) y  $\rho_{\text{soln}}$  corresponde a la densidad de la solución, medida experimentalmente en un densímetro. En este trabajo se empleó un densímetro de celda vibratoria cuyo funcionamiento se describe más adelante.

## Equilibrio Líquido Vapor ELV

El equilibrio químico está definido por la igualdad del potencial químico ( $\mu_i$ ) de las especies que componen el sistema entre las fases presentes, ya sean sólido, líquido o vapor. De esta manera, para el equilibrio de nuestro interés se establece la condición de equilibrio cuando:

$$\mu_i^L = \mu_i^V \quad \text{a T y P constantes.}$$

Donde L y V denotan al líquido y al vapor, respectivamente. Este potencial químico, para cada componente en una mezcla está representado por la siguiente expresión:

$$\mu_i^j = G_i = G_{m,i}^0 + RT \ln x_i + G_i^E \quad i=1,2,..k \quad j=L,V \quad \text{EC:4}$$

Donde el primer término se refiere al componente puro i, el segundo término corresponde a la mezcla ideal y por último, un término que considera el comportamiento no ideal o de exceso de la mezcla. Se incorpora una nueva cantidad auxiliar, definida por Lewis & Randall, que se denomina actividad, utilizando fugacidades:

$$a_i = f_i / f_i^0 \quad \text{EC:5}$$

entonces,

$$RT \ln a_i = \mu_i - G_{m,i}^0(T,P) \quad \text{EC:6}$$

Para una mezcla ideal,  $a_i = x_i$ , mientras que para mezclas reales es:

$$\begin{aligned} RT \ln a_i &= \mu_i - G_{m,i} \\ &= RT \ln x_i + G_i^E \\ &= RT \ln x_i + RT \ln \gamma_i \end{aligned} \quad \text{EC:7}$$

Ecuación de la que se deriva la definición del Coeficiente de Actividad,  $\gamma$

$$RT \ln \gamma_i = G_i^E \quad \text{EC:8}$$

Expresado de otra forma

$$a_i = x_i \gamma_i$$

EC:9

Si partimos de la expresión del criterio de equilibrio y la desarrollamos, podemos llegar a la Ecuación Básica del Equilibrio Líquido Vapor:

$$P y_i v_i = x_i \gamma_i f_i^{0(L)}$$

EC:10

Donde  $x, \gamma$  son las fracciones mol de cada componente en cada una de las fases,  $P$  es la presión absoluta,  $f$ , la fugacidad de cada componente,  $v_i$ , el coeficiente de actividad en la fase vapor y  $\gamma_i$ , el coeficiente de actividad en la fase líquida. De aquí que realizando mediciones experimentales de  $x y P T$ , sea posible calcular  $\gamma_i$ . Una vez que el valor de  $\gamma_i$  es conocido, lo podemos utilizar para evaluar la Energía libre de Gibbs en exceso ( $G^E$ ), utilizando la relación de Euler.

$$G^E = \sum_{i=1}^k x_i G_i^E = RT \sum_{i=1}^k x_i \ln \gamma_i$$

EC:11

Donde  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura absoluta.

## Metodología Experimental

Los compuestos con los que se trabajó fueron en su mayoría, obtenidos de la empresa Aldrich. Este es el caso de las cuatro Glimas y el Cloroformo, con un grado de pureza de 99%. El Tetrahidropirano y la Piperidina fueron obtenidos de la empresa Fluka Chemica, también con una pureza de 99%. El Halotano se obtuvo de la empresa PCR Incorporated, con pureza del 99%. En algunos casos hubo que tratar algún compuesto con tamiz molecular para deshidratar. El Cloroformo utilizado en las mediciones de ELV fue tratado con agua para eliminar impurezas de Etanol, Cloruro de Calcio ( $\text{CaCl}_2$ ) y posteriormente fue destilado en reflujo con presencia de  $\text{P}_2\text{O}_5$ .

### Densidades

Se utilizaron dos equipos para medir la densidad, ambos bajo el mismo principio, el oscilador mecánico. Se coloca la solución a medir en una celda de volumen constante (Fig. 3), que es sometida a una serie de impulsos que la hacen vibrar. Estas oscilaciones son registradas y se pueden relacionar a la densidad mediante la siguiente expresión:

$$\rho_{\text{soln}} = a + b * \tau_i^2 \quad \text{EC:12}$$

Donde  $\tau$  representa el período de resonancia de la celda, a y b son constantes que se obtienen a partir de la calibración del equipo. Para ello, se emplean las densidades conocidas de dos líquidos (referencia).

$$a = \rho_1 - b * \tau_1^2 \quad \text{ECS:13 y14}$$

$$b = \frac{\rho_2 - \rho_1}{\tau_2^2 - \tau_1^2}$$

Para todos los experimentos, se utilizaron los compuestos puros como líquidos de referencia.

El primer densímetro empleado fue el modelo 03D\_SODEV (Sherbrooke, P.Q., Canadá.). La precisión en la medición de densidades es de  $\pm 0.000001$  g/cm<sup>3</sup>. Para esto es necesario que la variación de la temperatura sea menor a  $\pm 0.001^\circ\text{C}$ , lo cual se consiguió empleando un controlador de temperatura modelo CT-L producido por SODEV (Sherbrooke, P.Q., Canadá.). El segundo fue un densímetro modelo Alan Parker que emite directamente la densidad de la solución sin necesidad de cálculos extra.

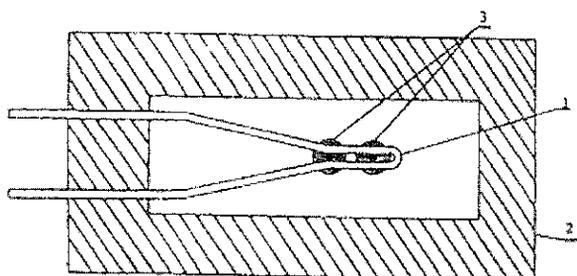


Figura 3. Esquema del densímetro de tubo vibratorio. 1-Tubo en forma de U, con el líquido a medir, 2-Aislante térmico, 3-magneto y circuito eléctrico.

### Preparación de las soluciones

Se prepararon soluciones de 10ml, escalonando de diez a doce soluciones por experimento repartidas de forma equidistante entre sí, dentro de todo el rango de concentración, preparadas en matraces aforados de 10ml y en presencia de moscas magnéticas para agitación. Todas las soluciones fueron preparadas en una balanza analítica Mettler de precisión  $\pm 0.0001\text{g}$ ., haciendo un cálculo previo del volumen de cada componente para obtener la concentración deseada y pesándose para poder conocer la concentración real. Ya que todos los compuestos con los que se trabaja en este proyecto son muy volátiles, incluso a temperatura ambiente, es necesario sellar cada solución

justo después de prepararse, para evitar cambios en la concentración por evaporación.

## **Análisis del Espacio Vapor**

Este método de medición del ELV consiste en mediciones  $x_{yT}$  en un cromatógrafo de gases, CG. Se prepara la solución en una celda de equilibrio (Figura 4.). Debido a que hay que medir a lo largo de todo el rango de concentración, se empieza con uno de los componentes puros y conforme el experimento avanza se va añadiendo el otro componente por la parte superior de la celda, en cantidades conocidas, para conocer la concentración de la fase líquida.

Posteriormente hay que dejar que se alcance el equilibrio con la fase vapor, esto se consigue después de aproximadamente treinta minutos con agitación. Una vez transcurrido este lapso la muestra de vapor a analizar es transportada de la celda al cromatógrafo con ayuda de un gas inerte. Esta mezcla triple, resultado de utilizar Nitrógeno gaseoso como medio de transporte para la fase vapor, pasa a través de la columna del cromatógrafo llevándose a cabo la separación de los compuestos, que son posteriormente cuantificados en un detector de flama ionizada (FID) y representados gráficamente en la computadora. Es recomendable repetir el análisis al menos cinco veces con el fin de tener mayor cantidad de información y confirmar reproducibilidad. (Figura 5. Esquema del equipo)

Al medir la concentración de cada componente en la fase vapor, con un cromatógrafo de gases, la ecuación general de estado se expresa:

$$P_{y_i} = p_i^s x_{y_i} \quad i=1,2 \quad \text{EC:15}$$

Esta expresión es válida cuando los componentes se encuentran en equilibrio a T y P constantes,  $p_i^s$  es la presión de vapor de cada uno de los componentes y  $\epsilon_i$ , un factor de corrección por el comportamiento no ideal, que es evaluado a través de los coeficientes de fugacidad y compresibilidad para la mezcla de componentes.

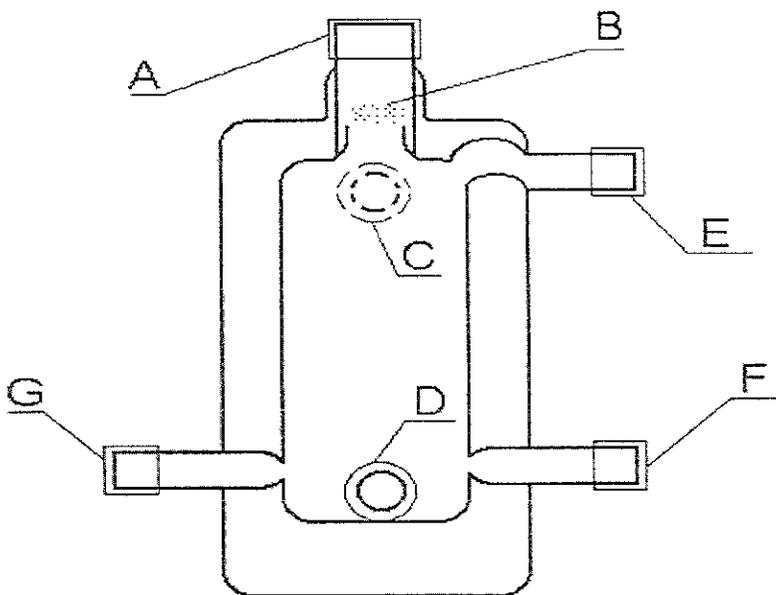


Figura 4. Esquema de la celda de equilibrio para análisis del espacio vapor, (HSA), A- Tapón de vidrio, B- Empaque para sellar la celda, teflón, C,D- Entrada y salida del termostato, E- Salida de la fase vapor, F,G- Acceso directo a la celda.

La respuesta del FID es representada como una serie de picos y el área de cada pico se relaciona a la concentración de cada componente en la solución, aplicando un ajuste que considera la respuesta del cromatógrafo con cada compuesto ya que esta respuesta no siempre es lineal. En el caso de las presiones tenemos dos expresiones, una que se deriva de la presión y otra para la presión de vapor

$$P_i = kA_i \longrightarrow p_i = kA_i (1 + aA_i + bA_i^2) \quad \text{EC:16}$$

$$P_i^s = kA_i^s \longrightarrow p_i^s = kA_i^s (1 + aA_i^s + b(A_i^s)^2) \quad \text{EC:17}$$

Estas ecuaciones relacionan la presión parcial de cada componente y el área que registra el FID ( $A_i$ ), con una constante de proporcionalidad  $k$ ;  $a$  y  $b$  son los coeficientes del área de pico registrado, definidos como el cociente  $x/y$ .

El factor de corrección  $\epsilon$  está determinado con la siguiente relación

$$\epsilon_i = (\phi_i * Z_{iL}) / (\phi_{i,3} * Z_{i,3L}) \quad \text{EC:18}$$

Donde  $\phi_i$  corresponde al coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla triple y  $\phi_{i,3}$  al coeficiente de fugacidad del componente  $i$  en la mezcla doble, la  $Z$  y  $Z_{i,3L}$ , son los coeficientes de compresibilidad del componente  $i$ -ésimo en la mezcla triple así como en la doble.

De esta forma, la expresión para evaluar el coeficiente de actividad mediante un cromatógrafo de gases es:

$$\gamma_i = \frac{A_i (1 + aA_i + bA_i^2) \epsilon_i}{A_i (1 + aA_i + b(A_i)^2) x_i} \quad i=1,2 \quad \text{EC:19}$$

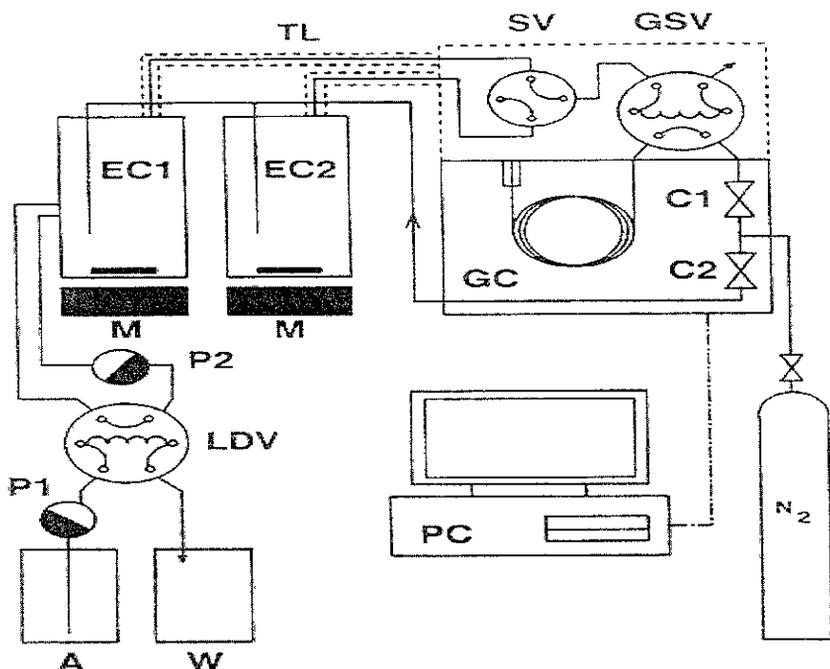


Figura 5. Esquema del equipo para medir  $xy_{PT}$  en un Cromatógrafo de gases (GC), donde C1,C2- control digital del flujo para las corrientes gaseosas, EC1- Celda de equilibrio (solución), EC2- Celda de equilibrio (compuesto puro, estándar), M- Agitador Magnético, TL- Línea con termostato, SV- Válvula para selección de la prueba, control de temperatura, GSV- Válvula para análisis del gas, control de temperatura, A- Celda para añadir componente, W- Basura, LDV- Válvula dosificadora de líquido, P1,P2- Bombas de pistón.

En esta investigación se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett-Packard con un detector de flama ionizada, modelo HP 5890 series II con una columna de 2100mm soportada por Inerton Super (0.125-0.160) + 5% Carbowax 20M + 1% KOH, con un diámetro de 1/8 in., operando a 60°C, con un flujo de Nitrógeno aproximado de 3.5 ml\*min<sup>-1</sup>, secado con sílica gel antes de entrar a la celda.

## Ebullometría.

Debido a la naturaleza del sistema Cloroformo(1)+Piperidina(2), éste no pudo ser analizado vía Análisis del Espacio Vapor. Por esto, se utilizó una técnica ebullométrica de recirculación, representada en la figura 6.

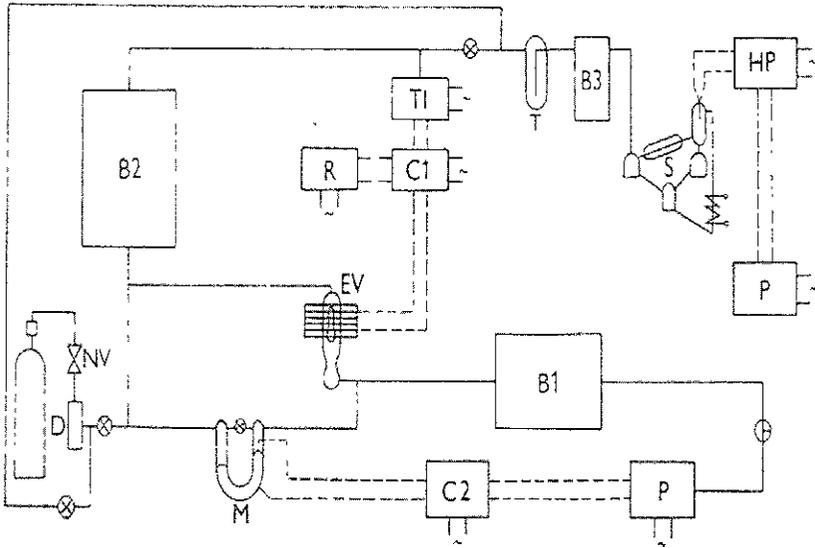


Figura 6. Diagrama del equipo experimental. B1,B2,B3- Tanques de amortiguamiento (80,300 y 101 lt de capacidad, respectivamente, S- Celda de equilibrio, P- Bomba de Aceite, M- Manómetro de Mercurio, EV- Válvula Electromagnética, NV- Válvula de aguja, C1,C2- Controles, D- Cápsula de secado, T- Trampa de hielo, HP-, Termómetro de cuarzo, Hewlett-Packard, P- Impresora, TI- Control de presión, Texas instruments, R- Canal de grabado, ~-Corriente eléctrica. Ref. 11.

Este método nos proporciona valores del equilibrio isotérmico y para ello es necesario hacer varios experimentos preliminares, como medir el volumen en exceso, que nos servirá para conocer la concentración de cada una de las fases, mismas que nos proporciona el diagrama de fases a estas condiciones (Adjunto 3. Diagrama de fases L-V.).

Para regular la presión en la celda, un sistema con dos controles es utilizado, la primera etapa comprime en un tanque buffer (B1), con capacidad de 80 litros manteniendo la presión ligeramente por debajo de la segunda etapa a través de un manómetro diferencial de Mercurio (M), que a su vez controla a una bomba de vacío con aceite (P). La segunda etapa está formada por un tanque buffer (B2), con capacidad de 300 litros, conectado a un medidor de presión (TI),(Texas Instruments, Modelo 145). A través de un controlador (C1), la señal de salida opera una válvula de solenoide (EV), entre los dos tanques buffer, esto para mantener la presión en la segunda etapa precisamente en el valor deseado. Desviaciones en la regulación son registradas continuamente por el medidor TI, o grabadas en (R).

La celda (S), está conectada a B2 por medio de un tercer tanque buffer (B3) con capacidad de 10 litros, para suavizar pequeñas fluctuaciones en la presión por causa de algún mal funcionamiento en la bomba Cottrell (P), y a lo largo de la trampa de hielo seco (T). Una operación óptima se puede conseguir en parte ajustando propiamente la diferencia de presión entre las dos etapas y por otra parte regulando la cantidad de Nitrógeno seco que entra a B2 por medio de una válvula de aguja (NV) y una cápsula de secado (D). La reproducibilidad en las mediciones de presión varía sólo en algunos Pa., de tal forma que la incertidumbre absoluta es de  $\pm 7$ Pa. La temperatura de equilibrio es medida y monitoreada continuamente con un termómetro de cuarzo (HP) (Hewlett-Packard, Modelo 2801A) y registrada en un impresor digital (P), el equipo fue calibrado *in situ* midiendo la presión de vapor de varios compuestos puros. La reproducibilidad en las mediciones del punto de ebullición para componentes puros es muy alta, siendo la incertidumbre absoluta para este equipo de  $\pm 0.02$  K.

La solución se coloca en la celda S, (Figura 7.) Conectada a otras dos celdas: K y P, al igual que a una cámara de calentamiento V, de tal forma que la solución se calienta, controlando temperatura y presión. La solución calentada sube hasta llegar a un cámara que permite las condiciones de

equilibrio R, la fase líquida se dirige hacia la celda K, y la fase vapor se condensa y transporta a la celda P, después de un período de tiempo la temperatura y presión se mantienen constantes, lo que indica que se ha llegado al equilibrio bajo esas condiciones.

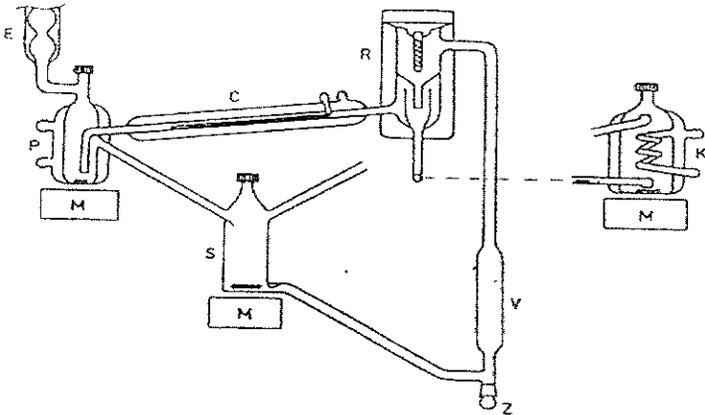


Figura 7. Esquema de la celda de equilibrio dinámico. V-Calentador con bomba Cottrell, R- Cámara de equilibrio, K- Contenedor de la fase líquida, P- Contenedor de la fase vapor condensada, C- Condensador, S- Celda de re-mezclado, M- Agitador magnético, E- Condensador posterior, con conexión al sistema manostático, Z- Válvula de vaciado

Se toman muestras de las celdas K y P, se mide la densidad, que se registra y junto con la medición de  $V^E$ , podemos saber qué concentración corresponde a cada densidad.

---

Referencias utilizadas en esta sección: 2,13,15-18.

## Resultados

### Volumen en Exceso $V^E$

Una vez que conocemos la densidad, podemos aplicar la ecuación No.12, para calcular  $V^E$  repitiendo la operación para cada solución a lo largo del intervalo de concentración. Con esta información se hace una representación de los datos por medio de un polinomio Redlich-Kister (RK). Esto se realiza utilizando un programa en el cual varias pruebas estadísticas son realizadas confirmando la consistencia de los datos experimentales. Posteriormente el programa de ajuste, sugiere un número determinado de constantes para el polinomio, evaluando sus valores y calculando el valor de la propiedad para las concentraciones medidas experimentalmente al igual que la diferencia para cada concentración y la desviación estándar global del conjunto de datos, valor decisivo en la selección del número de constantes que debemos tomar en cuenta para describir cada sistema con un polinomio RK de la forma:

$$V^E = (x_1 * x_2) * \sum_{i=0} C_i * (x_1 - x_2)^{(i-1)} \quad \text{EC:20}$$

Donde  $x_1$  y  $x_2$ , son las fracciones mol de cada componente en fase líquida, y  $A_i$ , las constantes.

Los volúmenes en exceso para cada sistema se presentarán dentro de esta sección en su forma gráfica para demostrar y discutir de una manera más simple y amena su significado. Sin embargo, al final del trabajo (apéndice 1), se encuentran los valores numéricos para cada sistema al igual que el valor de las constantes del polinomio RK, así como sus desviaciones estándar.

En este trabajo, se midieron los volúmenes en exceso a 25° C para los sistemas:

COLOROFORMO (1) + GLIMA 1 (2)  
GLIMA 2 (2)  
GLIMA 3 (2)  
GLIMA 4 (2)  
Piperidina (2)

HALOTANO (1) + GLIMA 1 (2)  
GLIMA 2 (2)  
GLIMA 3 (2)  
GLIMA 4 (2)  
Piperidina (2)

Que están representados en las figuras 8 y 9 respectivamente.

Como podemos observar en la Figura 8, el valor del volumen en exceso para todas las mezclas con Cloroformo es negativo. Esto nos indica una disminución en el volumen de la solución, que se debe al complejo formado con respecto a la mezcla ideal. La interacción más débil es con el compuesto cíclico nitrado, teniendo un valor mínimo de  $-0.5008 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , mientras que el comportamiento de la interacción con las Glimas resulta muy interesante: a medida que crece el tamaño molecular de la Glima el volumen en exceso se vuelve mas negativo, teniendo sus valores mínimos en  $(-0.62292, -0.87105, -1.0174, -1.1665)$ , respectivamente. Esto indica que la interacción del Cloroformo con la cadena lineal Glima 4 es muy favorable.

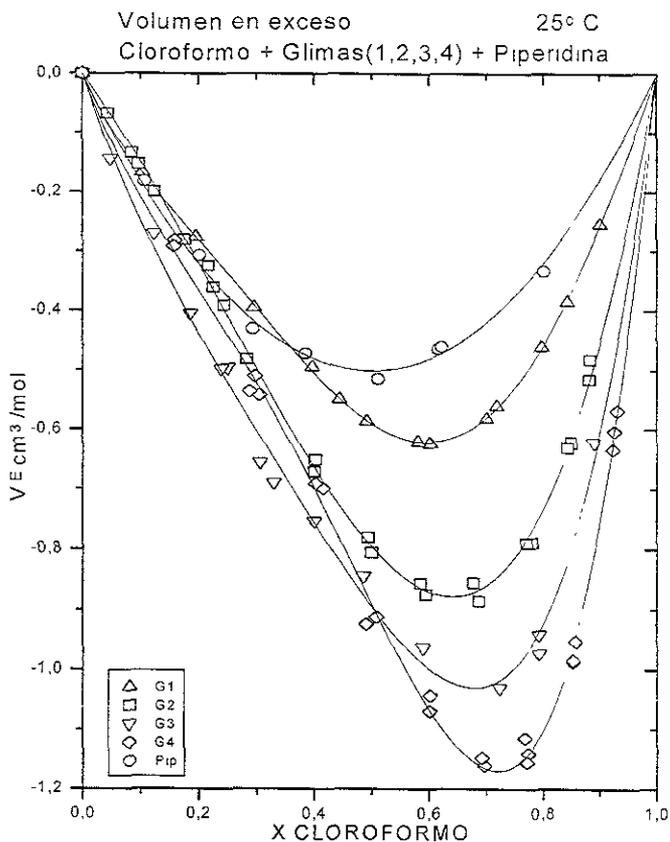


Figura 8. Resultados  $V^E$  Cloroformo + Glimas + Piperidina.

Los resultados de volumen en exceso para las mezclas con Halotano son parecidos, cualitativamente hablando, a los sistemas con Cloroformo. Otra vez se presenta la interacción más débil con la Piperidina, y el comportamiento de las Glimas es muy similar al caso de Cloroformo. Cuantitativamente, las diferencias son importantes ya que los valores de volumen en exceso para los sistemas con Halotano son casi del doble que para el Cloroformo.

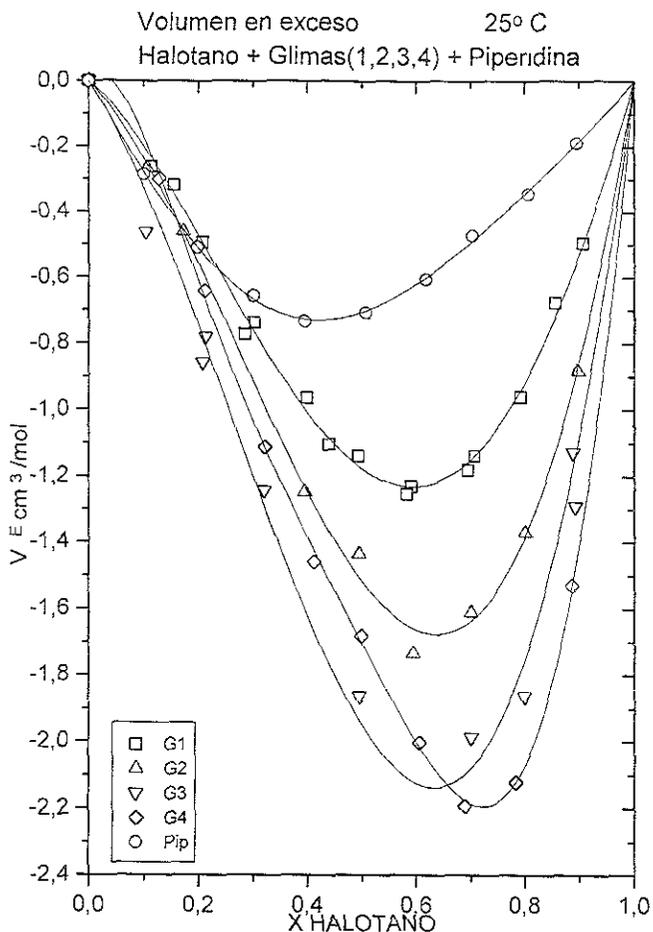


Figura 9. Resultados  $V^E$  Halotano + Glimas + Piperidina.

A continuación se presenta una tabla que contiene el valor mínimo de volumen en exceso para estos sistemas medidos, así como la concentración en la que se presenta este mínimo.

SISTEMA	$V^E_{\text{MÍN}} \text{ cm}^3/\text{mol}$	$X_1 \text{ mín}$
Cloroformo (1) + G_1	-0.62292	0.6019
Cloroformo + G_2	-0.87105	0.6775
Cloroformo + G_3	-1.01745	0.7237
Cloroformo + G_4	-1.16652	0.6960
Cloroformo + Pip	-0.5008	0.5114
Halotano (1) + G_1	-1.23159	0.5903
Halotano + G_2	-1.65812	0.5940
Halotano + G_3	-2.07802	0.7008
Halotano + G_4	-2.17657	0.6894
Halotano + Pip	-0.7273	0.3948

Tabla3. Valores mínimos de  $V^E$  y concentración en la que ocurren.

Comparando los datos presentados en este trabajo con los encontrados en la literatura encontramos que el volumen en exceso de Cloroformo + Piperidina, reportado también por Costas M., Dohnal V. y Pérez Casas S., describen exactamente el mismo comportamiento, se presenta la comparación en la figura 10.

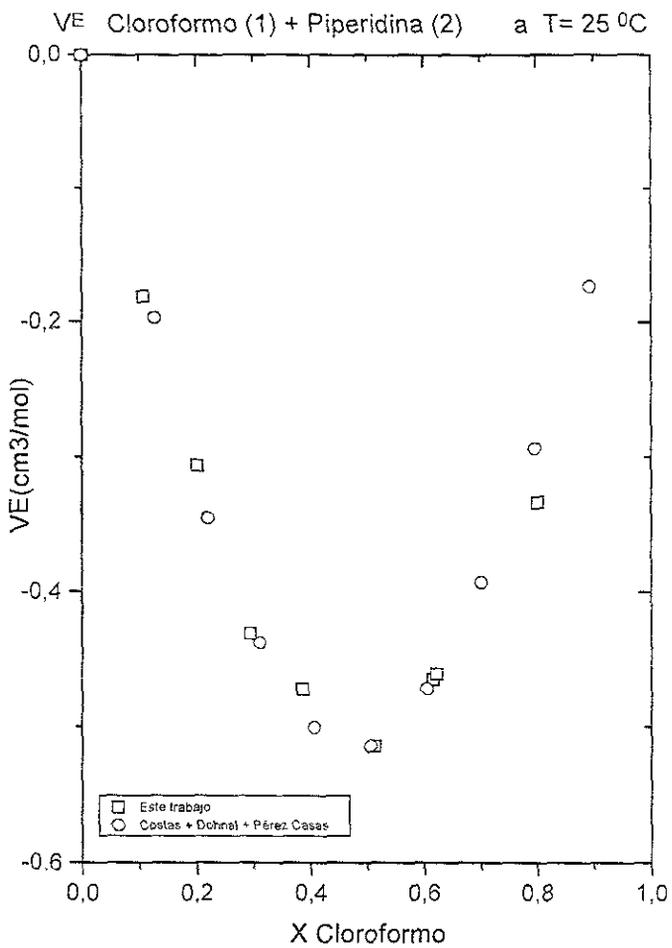


Figura 10. Comparación  $V^E$ , Reportado + este trabajo

## Equilibrio Líquido-Vapor ELV

Se realizaron las mediciones experimentales del equilibrio líquido vapor para el sistema Cloroformo (1) + Tetrahidropirano (2) a 20° C y para el sistema Cloroformo (1) + Piperidina (2) a 60° C, conforme fue descrito en el capítulo anterior. Dentro de esta sección se muestran los resultados de estos experimentos, en forma gráfica, figuras 11 y 12. Los resultados numéricos para estas mediciones se encuentran al final del trabajo en el apéndice 2.

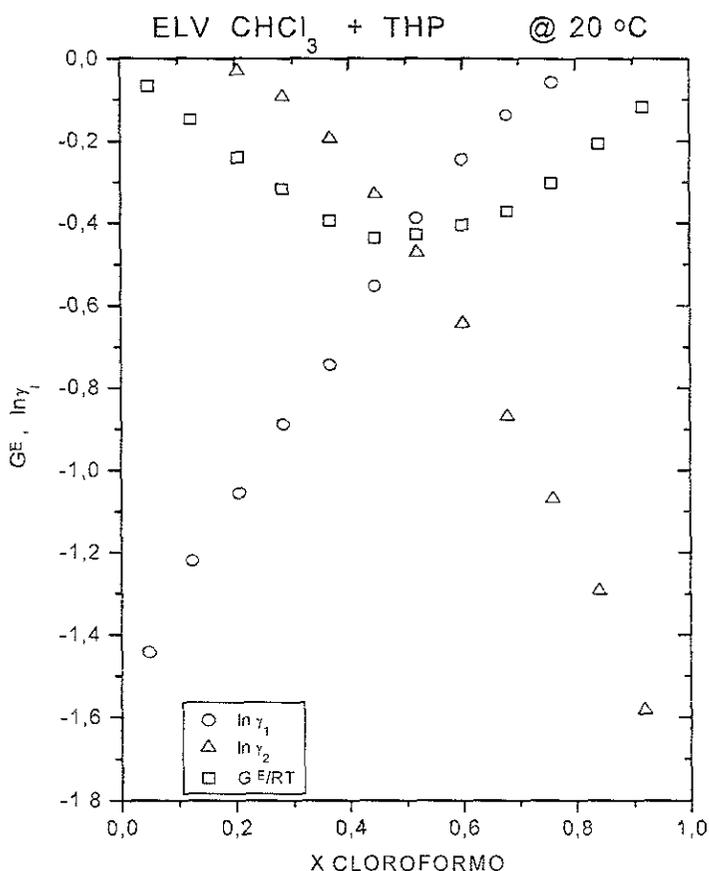


Figura 11. Resultados ELV Cloroformo + THP.

Si observamos las Figuras 11 y 12, podemos darnos cuenta que en ambos casos la Energía libre de Gibbs tiene valores negativos, los logaritmos de los coeficientes de actividad también presentan valores negativos para ambos sistemas, siendo la interacción con el THP más débil que la formada con Piperidina.

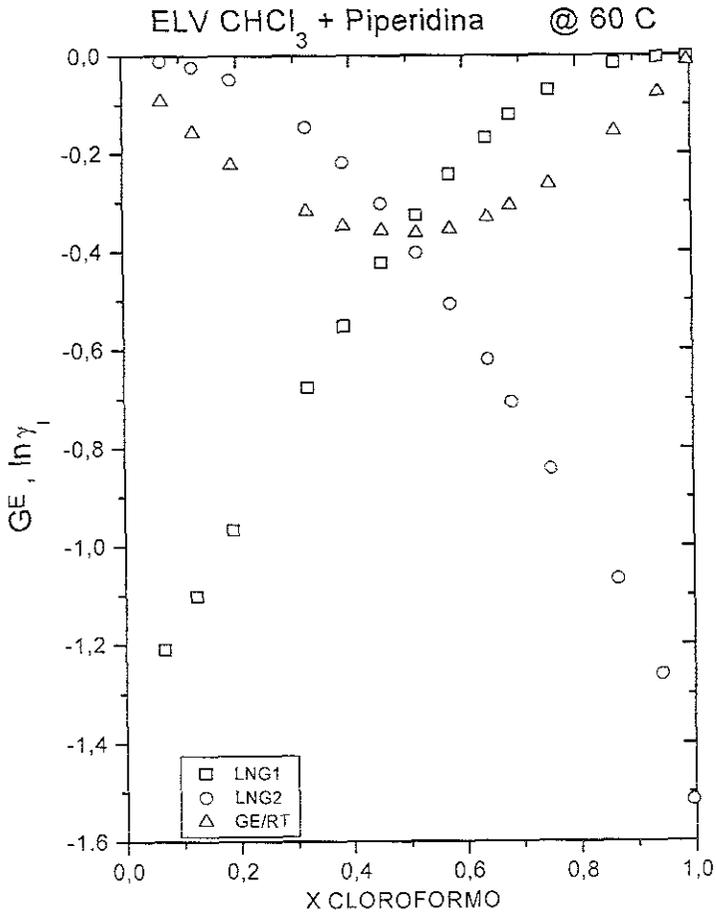


Figura 12. Resultados ELV Cloroformo + Piperidina.

A continuación se presenta en forma de tabla una comparación entre ambos sistemas.

CLOROFORMO +	THP	Piperidina
$(x_1^{\min}, G^{\circ}/RT)$	(0.518, -0.4139)	(0.516, -0.3625)
$\ln\gamma_1^*$	-1.5007	-1.35
$\ln\gamma_2^*$	-1.7535	-1.5163

Tabla 4. Comparación entre Cloroformo (1) + THP + Piperidina (2).

Estos valores junto con los obtenidos para los volúmenes en exceso de cada sistema serán analizados y discutidos en la siguiente sección.

## Discusión

Dentro de esta sección, llevaremos a cabo un análisis de los resultados obtenidos, comparándolos entre ellos y también con resultados publicados con anterioridad, para los mismos sistemas. Se incluyen en la discusión propiedades diferentes a las medidas en este trabajo, como son la capacidad calorífica a presión constante en exceso ( $C_p^E$ ) y la Entalpía en exceso ( $H^E$ ).

Con el fin de hacer más fácil la comprensión de este análisis, éste se presentará en dos partes una descriptiva y la otra comparativa. En la primera se presentaran los valores ya sean mínimo o máximo para cada propiedad a estudiar, junto con la fracción mol del primer componente de la solución, ya sea Cloroformo o Halotano, describiendo su comportamiento cualitativa y cuantitativamente hablando, mientras que dentro de la segunda sección se comparan los comportamientos de las sustancias de forma global.

Aunque está fuera de los objetivos de este trabajo es importante mencionar que es deseable aplicar un modelo de asociación a los datos, con el cual se pueda entender mejor el comportamiento de los sistemas. Existen, al menos, cuatro modelos de asociación que podrían emplearse: (1) Modelo AB. Este modelo considera que la asociación es ideal y que solo se presentan complejos 1:1 en la solución. (2) Modelo ABP. Modelo de solvatación atérmica para complejos 1:1 y considerando la expresión de Flory\_Huggins (FH) para los coeficientes de actividad de las especies involucradas. (3) Modelo A2B. Modelo de asociación ideal donde complejos 1:1 y 1:2 están considerados dentro de la solución. (4) Modelo A2BP. Modelo de solvatación atérmica para complejos 1:1 y 1:2 considerando la expresión de Flory\_Huggins (FH) para los coeficientes de actividad de las especies involucradas.

Por ser la propiedad más simple, empezaremos el análisis con los valores para volúmenes en exceso, seguido por el calor específico, la entalpía, el equilibrio líquido vapor, donde se discuten la energía libre de Gibbs y los coeficientes de actividad a dilución infinita y por último la entropía.

### Volúmenes en exceso $V^E$

Como se puede apreciar en la tabla 5, los volúmenes en exceso para todos los sistemas son negativos. Físicamente hablando, esto representa una disminución en el volumen de la solución, lo cual puede indicar que se está presentando algún tipo de interacción favorable entre los dos componentes.

Solución	$X_1$	$V^E_{\text{mín}}$
C (1) + THP (2)	0.5594 (0.5966)	-0.249 (-0.2527) <sub>1</sub>
C (1) + PIP (2)	0.5114 (0.5053)	-0.5008 (-0.5143) <sub>2</sub>
C (1) + G_1 (2)	0.6019 (0.6019)	-0.6229 (-0.624) <sub>3</sub>
C (1) + G_2 (2)	0.6775	-0.8710
C (1) + G_3 (2)	0.7237	-1.0174
C (1) + G_4 (2)	0.6960	-1.1665
H (1) + THP (2)	0.5949	-0.3945
H (1) + PIP (2)	0.3948	-0.7273
H (1) + G_1 (2)	0.5903 (0.5903)	-1.2316 (-1.2312) <sub>4</sub>
H (1) + G_2 (2)	0.5940	-1.6581
H (1) + G_3 (2)	0.7008	-2.0780
H (1) + G_4 (2)	0.6894	-2.1765

Tabla 5.  $V^E$  mínimo + concentración a la que ocurre, así como comparación con valores reportados, 1 y 2 Ref. 4, 3- Ref.2, 4- Ref. 3.

Observando con mayor detenimiento las magnitudes que alcanza  $V^E$  para los sistemas medidos, resulta sorprendente cómo, para todos los casos, la interacción que todos los compuestos aceptores de protones presentan frente al

Halotano supera de manera cuantitativa a la interacción que se presenta al hacer la asociación con Cloroformo, por casi el doble, para todos los sistemas, lo cual nos indica que la asociación con el Halotano es más fuerte, véase figura 13. De forma cualitativa, el comportamiento de todas las sustanciasceptoras de protones es muy similar en su interacción con ambos donadores.

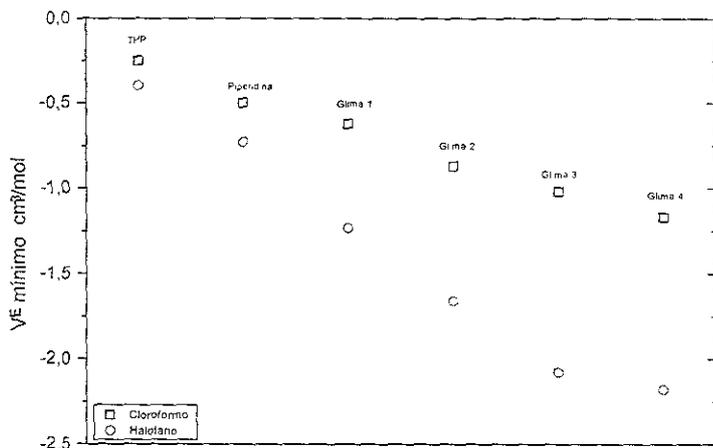


Figura 13. Comparación  $V^E$  mínimo para Cloroformo y Halotano (1) + Glimas(1,2,3,4) + THP + Piperidina (2).

Otro factor importante o interesante para esta análisis es comparar las concentraciones a las cuales se presenta el mínimo de  $V^E$ . Como se aprecia en la tabla 5, para todos los sistemas el valor mínimo se localiza en fracciones mol, entre 0.4 y 0.7. Hay que recordar que a estas concentraciones, la relación entre moléculas de un compuesto respecto al otro es aproximadamente de uno a uno y que la magnitud del valor de la propiedad depende directamente de la cantidad de complejos que se forman en la solución. Al presentarse el comportamiento mínimo de  $V^E$  cerca de la concentración equimolar, donde la mitad de las moléculas son tipo A y la otra mitad son tipo B y reaccionan para formar AB, la mayor cantidad de moléculas AB que se pueden formar resulta cuando todas las A se unen a todas las B. Así es probable que la clase de

complejos que forman estas moléculas en solución sean del tipo 1:1. En los casos de Glima 3 y Glima 4, es posible que existan además complejos 2:1, ya que el comportamiento mínimo se presenta en la zona donde la fracción mol alcanza valores cercanos a 0.7, donde la relación entre moléculas ya no es uno a uno, sino de dos a uno. Para poder afirmar qué tipo de complejo se está formando, hay que recabar más información, con el fin de poder aplicar los modelos antes descritos.

Al comparar los resultados obtenidos para este trabajo con los encontrados en la literatura (tabla 5.), encontramos que la diferencia es pequeña, lo cual indica que la técnica y procedimiento para efectuar las mediciones experimentales, así como los cálculos correspondientes fue adecuada.

### Capacidad calorífica a presión constante en exceso $C_p^E$

La tabla 6, a continuación, representa los valores reportados en la literatura para Capacidades caloríficas molares a presión constante en exceso. Todos los valores son positivos. Se presenta de forma análoga al volumen en exceso, el valor del comportamiento máximo de la propiedad al igual que la fracción mol respecto al primer componente, donde se presenta ese máximo.

Solución	$X_1$	$C_p^E_{\text{máx}}$ J/mol*K
C (1) + THP (2)	0.6045, 0.567	7.58, 7.7
C (1) + PIP (2)	0.401	5.5
C (1) + G_1 (2)	0.6019	20.17
H (1) + THP (2)	0.5049	10.2
H (1) + PIP (2)	0.425	6.4
H (1) + G_1 (2)	0.5903	19.48

Tabla 6.  $C_p^E$  máximo y concentración a la que ocurre, todos los datos Ref. 4.

Dado que valores positivos de  $Cp^E$  son indicativos de una alta organización en el líquido, se deduce que la interacción con Halotano es más fuerte que con Cloroformo, al menos con los compuestos cíclicos. Esta es evidencia para decir que el protón del halotano es más activo o ácido que para el cloroformo. El valor de  $Cp^E$  con la Piperidina es menor al encontrado para el THP, contrario a los volúmenes en exceso, véase figura 14, donde la asociación más débil se presentó con el THP, seguido por la Piperidina y esta a su vez por las Glimas de forma ascendente. Otro dato importante es que el  $Cp^E$  para la monoglíma, es solo ligeramente mayor para el Halotano que para el Cloroformo. Para el  $Cp^E$ , otra vez se presenta el comportamiento extremo en el rango de 0.4 a 0.6 mol del primer compuesto.

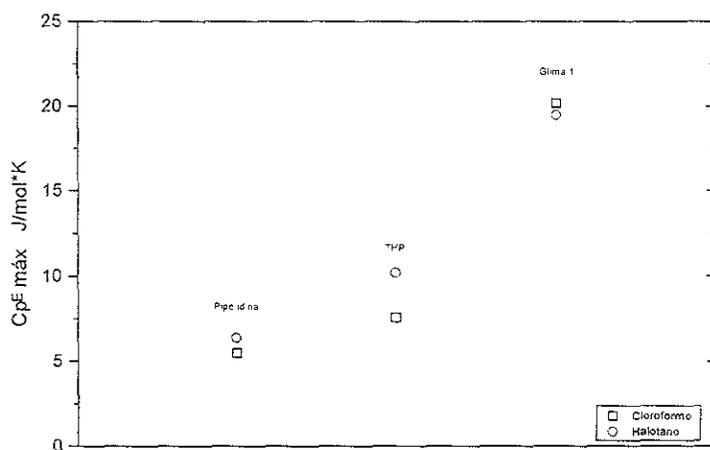


Figura 14.  $Cp^E$  máximo para Cloroformo y Halotano (1) + Glima 1 + THP + Piperidina (2).

## Entalpías en exceso $H^E$

El signo de entalpía en exceso indica si en el proceso de mezclado el sistema absorbe o libera energía. Empíricamente, al preparar las soluciones estudiadas en este trabajo se libera energía; esto se manifiesta con un aumento en la temperatura de la solución y el recipiente donde esta se prepara. Al realizar las mediciones se comprueba que una liberación de energía está asociada con la formación de estos complejos.

Solución	$X_1$	$H^E_{\min}$ J/mol
C (1) + THP (2)	0.525 (0.522)	-2705 <sub>1</sub> (-2659) <sub>2</sub>
C (1) + PIP (2)	0.4495	-3264
C (1) + G_1 (2)	0.5629	-4318
H (1) + THP (2)	0.5285 (0.4799)	-3332 (-3276) <sub>3</sub>
H (1) + PIP (2)	0.4815	-3809
H (1) + G_1 (2)	0.5454	-5297 <sub>4</sub>
H (1) + G_2 (2)	0.6212	-5426 <sub>4</sub>
H (1) + G_4 (2)	0.6736	-6060 <sub>4</sub>

Tabla 7.  $H^E$  mínimos y concentración a la que ocurren. 1- Ref. 6, 2- Ref. 8, 3- Ref. 5, 4- Ref 1., Sin número- Ref. 4.

Al igual que en el caso de los volúmenes en exceso, todos los valores de entalpía en exceso resultan negativos, véase tabla 7. Otra vez el comportamiento extremo de esta propiedad se localiza cerca de la zona de concentración equimolar, y a diferencia que en la capacidad calorífica, pero, de acuerdo con los valores para volumen, la interacción más débil se presenta con el THP, seguido por la Piperidina y esta a su vez por las Glimas, figura 15. La información presentada indica que las interacciones con Halotano son considerablemente más fuertes que la que se presentan con el Cloroformo.

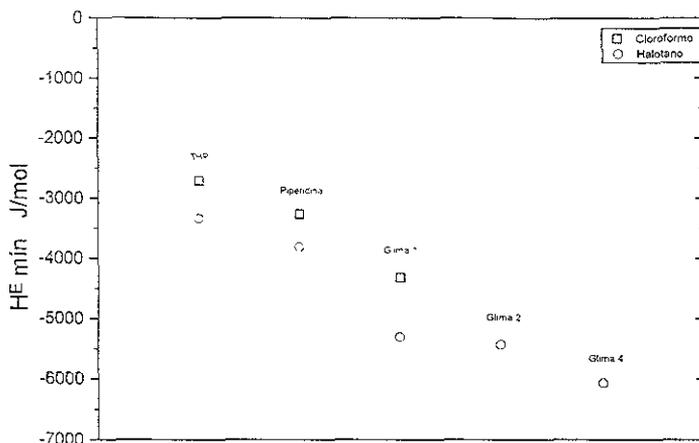


Figura 15.  $H_f^{\min}$  y concentración a la que ocurre, para algunos sistemas.

## Equilibrio Líquido Vapor ELV

La tabla 8 presenta los valores de la Energía libre de Gibbs, en su forma adimensional, al igual que los coeficientes de actividad a dilución infinita, para los sistemas medidos y se hace la comparación con los mismos compuestos frente a Halotano, así como éste junto a la monoglisma. Los valores de la energía libre son en todos los casos negativos, nuevamente presentándose el comportamiento extremo cerca de la concentración equimolar.

El coeficiente de actividad a dilución infinita nos indica cuál es el comportamiento límite de esta cantidad. Representa el comportamiento de una sola molécula de A o B, en una solución compuesta únicamente por moléculas de la otra especie química.

Solución	$X_1$	$G^E/RT_{\min}$
C (1) + THP (2)	0.518	-0.4139
C (1) + PIP (2)	0.516	-0.3625
H (1) + THP (2)	0.52	-0.365
H (1) + PIP (2)	0.48	-0.395
Solución	$\ln\gamma_1^*$	$\ln\gamma_2^*$
C (1) + THP (2)	-1.50	-1.75
C (1) + PIP (2)	-1.35	-1.52
H (1) + THP (2)	-1.3	-1.38
H (1) + PIP (2)	-1.5	-1.40
H (1) + G_1 (2)	-1.91	-2.63

Tabla 8. Concentración vs. Mínimos para  $G^E/RT$  y Mínimos de  $\ln\gamma_1^*$ .

Aquí hay que tener cuidado que se reporta el logaritmo natural del coeficiente de actividad y no propiamente su valor, que se obtiene al aplicar un exponencial al valor reportado. Así al  $\ln$  del coeficiente de actividad a dilución infinita con valor absoluto más grande le corresponde el coeficiente de actividad más pequeño. Cualitativamente hablando para este trabajo encontramos que  $\gamma_{H/THP} > \gamma_{CHCl_3/THP}$ . La razón por la que se reportan los coeficientes a dilución infinita es por que se utilizan para calcular las constantes de la ley de Henry, en la cual mediante fugacidades se estudia la desviación del comportamiento ideal de la solución.

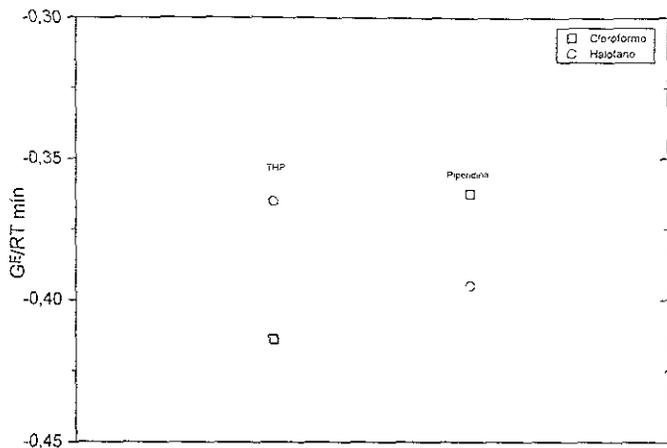


Figura 16.  $G^E/RT$  mínimo para cloroformo y halotano (1) + THP + Piperidina.

En cuanto a las energías libres, ambas interacciones son del mismo orden de magnitud, con valores negativos, figura 16. Los valores de energía libre, calculados a partir de los coeficientes de actividad, nos dicen mucho acerca de la asociación ya que mediante el cambio en la energía libre se puede conocer la constante de equilibrio para la reacción de Complejación. Con esta constante, podemos conocer las concentraciones al equilibrio en el sistema. Otra de las aplicaciones de esta energía libre en exceso es que junto con la entalpía en exceso se pueden combinar para determinar la entropía en exceso para el sistema, con la cual se conoce prácticamente toda la información del sistema.

### Entropía en exceso $S^E$

Con la información obtenida podemos extender un poco el análisis para los sistemas con compuestos cíclicos. Aplicando la ecuación no. 21 se evalúa el valor de entropía en exceso. Como se aprecia en la tabla 9 al igual que en la figura 17, adquiere, para todos los casos valores negativos, implicando un

ordenamiento del sistema. Este ordenamiento se debe a la presencia de los complejos en la solución.

$$S^E = H^E - G^E/T$$

EC:21

Solución	X1mín	S <sup>E</sup> mín J/mol
C (1) + THP (2)	0.52	-2702
C (1) + PIP (2)	0.48	-3264
H (1) + THP (2)	0.52	-3332
H (1) + PIP (2)	0.48	-3809

Tabla 9. S<sup>E</sup> mínimo, para los sistemas que podemos calcular.

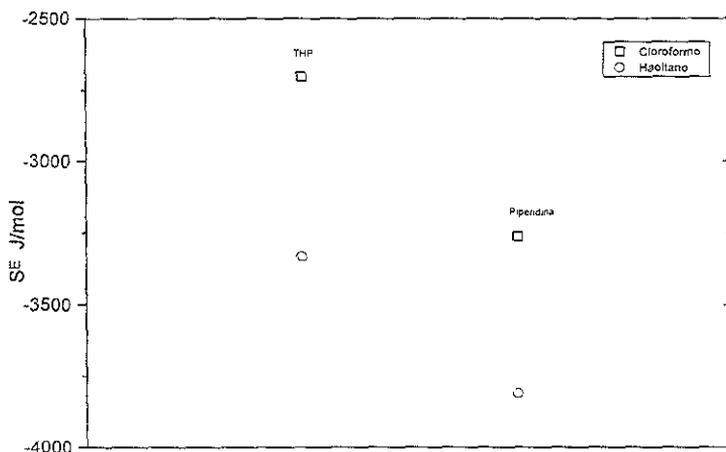


Figura 17. S<sup>E</sup> mínimo calculado con la ecuación 21.

## **Comparación entre Glimas**

Analizando los resultados obtenidos para cada sistema en el que la interacción se forma con alguna Glima, podemos decir de forma general que en todos los casos la interacción más débil se presenta con la monoglima, y el comportamiento de las demás glimas crece conforme aumenta el tamaño de la molécula, presentándose de esta manera las interacciones más fuertes con la Glima 4. Otro aspecto importante es que la magnitud de las propiedades de exceso frente al Halotano, fue mucho mayor que para el Cloroformo. No solo en el caso del volumen, donde la relación Volumen con Halotano vs. Volumen con Cloroformo es de 1 a 0.5 respectivamente, ver figuras 20 a 23, sino también para la capacidad calorífica y la entalpía, tomando el valor más grande en el complejo Halotano (1) + Glima 4 (2), con 6.06 Kilojoules/mol, que es una cantidad de calor considerable para un mol de sustancia; de hecho es el máximo calor de mezclado reportado nunca para líquidos no electrolitos. Para la capacidad calorífica el comportamiento más extremo se presenta en la asociación con Cloroformo, contrario a lo descrito en las propiedades anteriores pero la diferencia entre estos valores es pequeña.

## **Comparación entre THP y Piperidina**

El comportamiento de estos compuestos cíclicos, al formar enlace con los compuestos Halogenados, tiene un parecido al presentado con las Glimas. En ambos casos, se exhibe el valor extremo con la Piperidina, para volumen (véanse figuras 18 y 19) y entalpía, mientras que para la capacidad calorífica dominan los complejos formados con THP. Al comparar a la Piperidina y el THP, ahora en interacción con el Halotano, nuevamente la Piperidina alcanza un valor más grande, con una diferencia del doble. Para las entalpías, el comportamiento es muy similar, siendo Cloroformo + THP, el sistema que menos calor libera y Halotano + Piperidina el sistema más exotérmico de los estudiados.

En el caso de la Capacidad calorífica, los valores más grandes se presentan con el THP. El comportamiento encontrado para las energías libres, resulta algo inesperado, a diferencia de las demás propiedades, aquí no existe un compuesto que predomine. Se presenta una lista que exhibe el valor de la propiedad de manera ascendente para los sistemas analizados.

Cloroformo + Piperidina	$G^E/RT_{\min} = -0.3625$
Halotano + THP	$G^E/RT_{\min} = -0.365$
Halotano + Piperidina	$G^E/RT_{\min} = -0.395$
Cloroformo + THP	$G^E/RT_{\min} = -0.4139$

Al comparar el comportamiento entre la familia de éteres lineales y los compuestos cíclicos, podemos darnos cuenta que la asociación es considerablemente más favorable con la familia de Glimas, mientras que para los compuestos cíclicos los valores alcanzan a ser del orden de la mitad del valor presentado para la monoglima. Dado que para este compuesto se da la interacción más débil en la familia de las Glimas, podríamos pensar que el enlace en estas asociaciones es menos fuerte.

### **Comparación entre Cloroformo y Halotano**

Básicamente se puede decir que estos compuestos son la columna vertebral de esta investigación. El estudio de su comportamiento en solución y su capacidad para formar complejos, debido, tanto a contar con un protón ácido en su estructura, es decir un protón con una carga muy positiva. En lo que a los resultados encontrados se refiere, para todos los sistemas medidos en este trabajo, la interacción con Halotano fue más fuerte, superando para la mayoría de los sistemas, por el doble del valor que se encontró para la interacción con Cloroformo. Como se presenta en las figuras 19-23. El comportamiento a lo largo del intervalo de concentraciones es muy similar para Halotano y Cloroformo, para todos los sistemas estudiados, de lo que se podría inferir que el tipo de complejo o interacción que se presenta es de la misma

forma, ya sea 1:1 o 2:1, y que la diferencia de magnitudes se debe a que el protón que aporta el Halotano es considerablemente más ácido que el del Cloroformo.

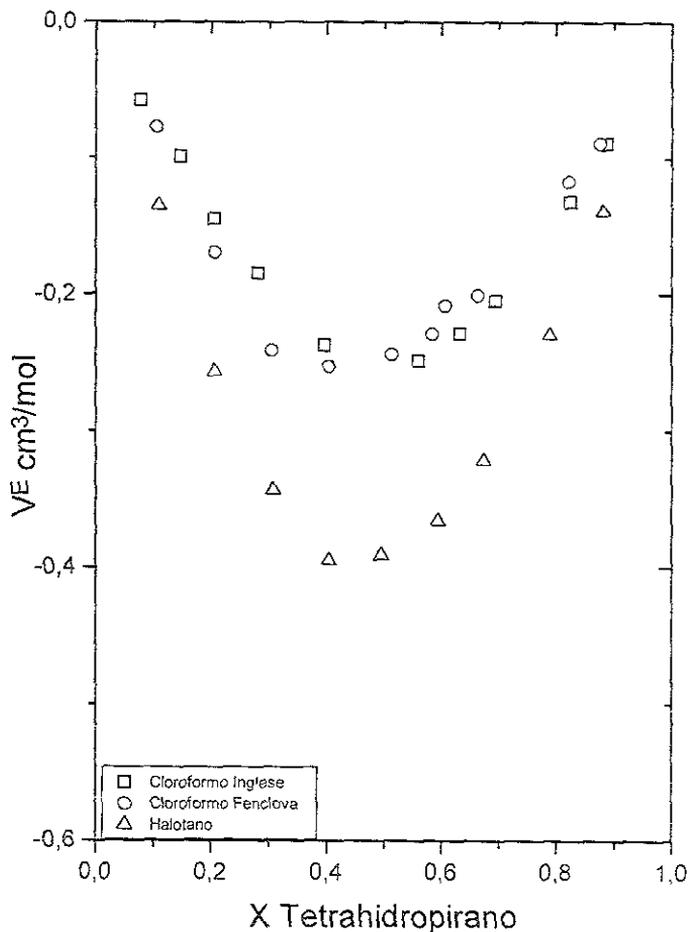


Figura 18.  $V^E$  Cloroformo y Halotano + THP.

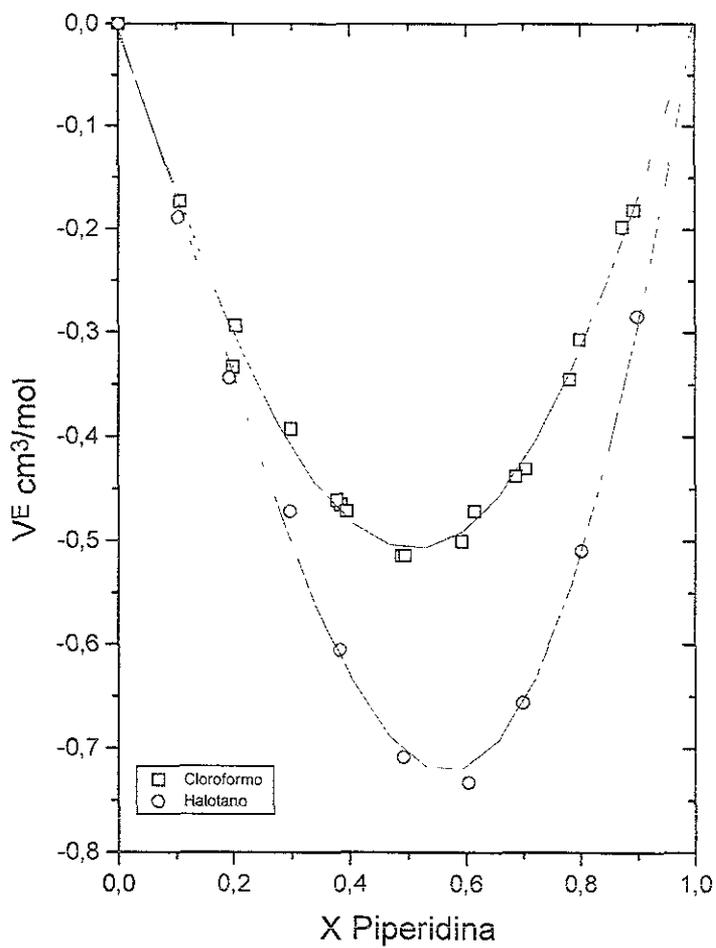


Figura 19.  $V^E$  Cloroformo y Halotano + Piperidina.

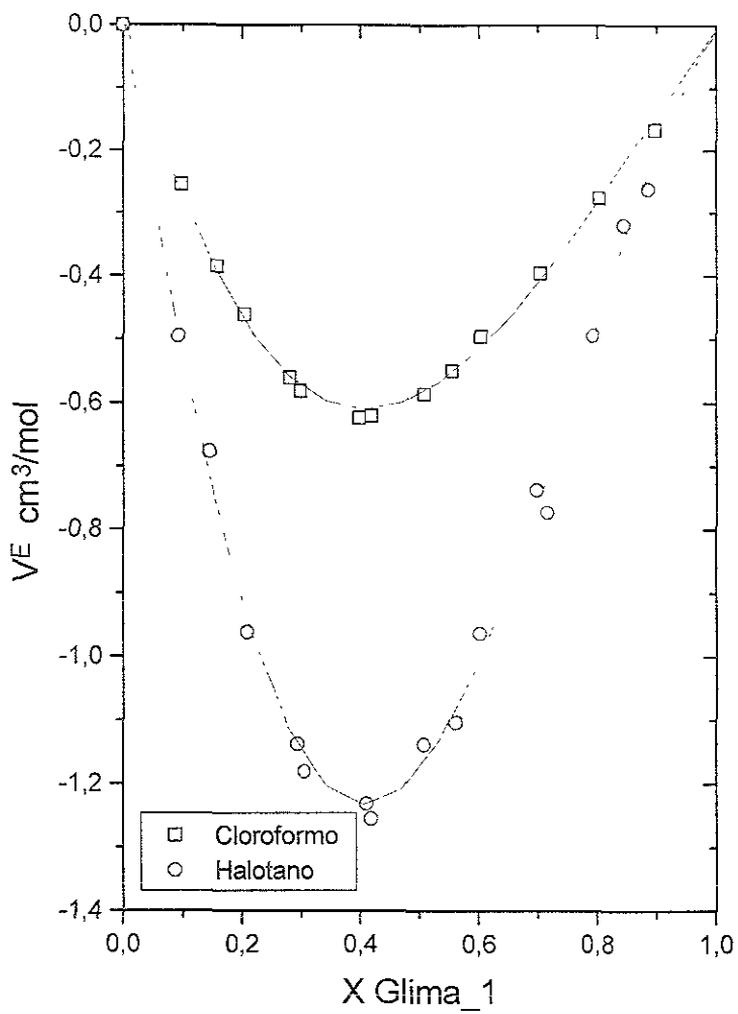


Figura 20.  $V^E$  Cloroformo y Halotano + Glima 1.

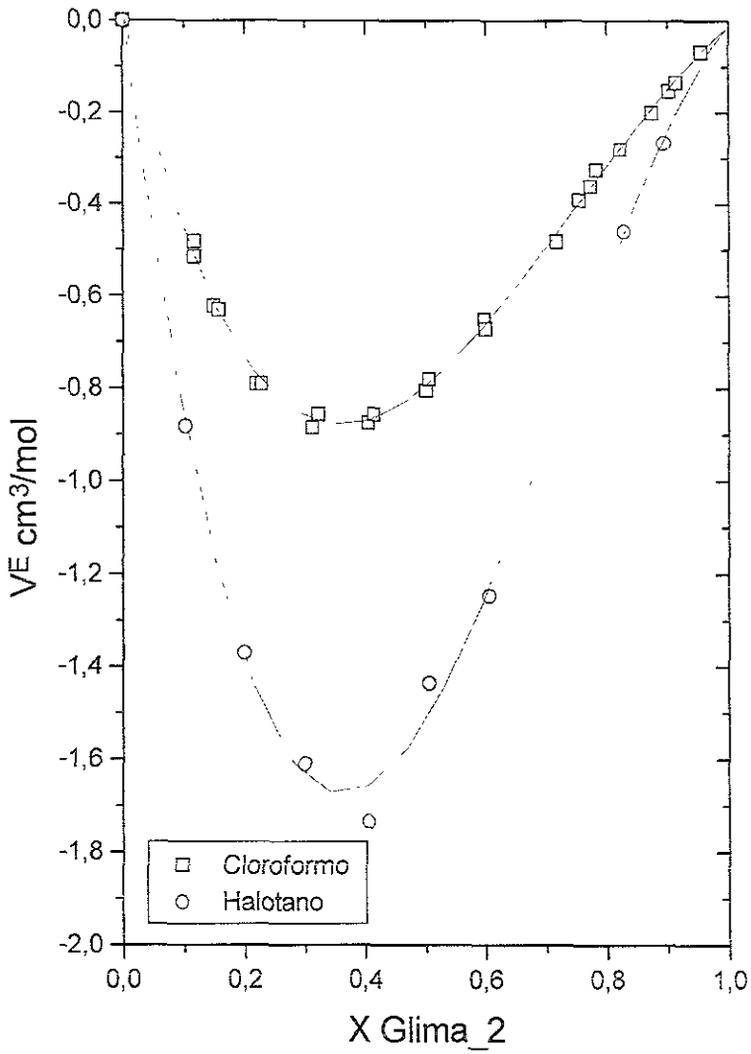


Figura 21.  $V^E$  Cloroformo y Halotano + Glima 2.

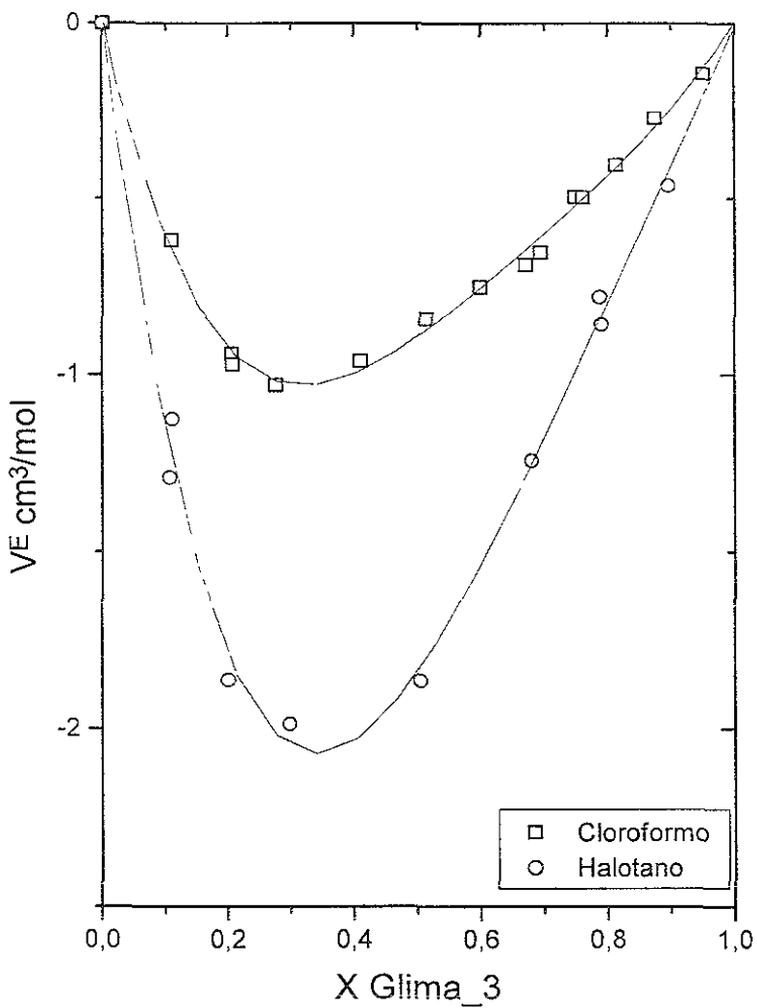


Figura 22.  $V^E$  Cloroformo y Halotano + Glima 3.

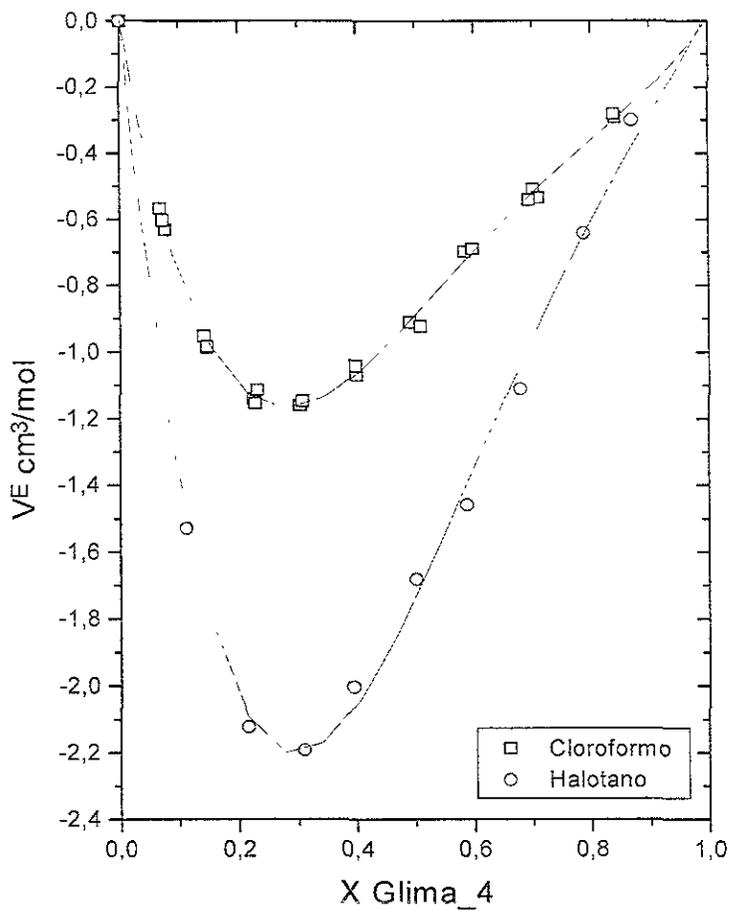


Figura 23.  $V^E$  Cloroformo y Halotano + Glima 4.

## Conclusiones y Recomendaciones

### Conclusiones

1. Como se mostró en las figuras 8 y 9, tanto el Cloroformo como el Halotano presentan desviaciones negativas para el volumen en exceso, en el caso de todos los sistemas analizados, tablas 1 y 2. La interacción con Halotano es considerablemente más fuerte que la presentada con Cloroformo.

Halotano > Cloroformo

2. El volumen de exceso de los éteres lineales, aunque es muy similar, aumenta su magnitud proporcionalmente, conforme aumenta el tamaño de la molécula, de esta forma podemos calificar la fuerza de la interacción de la siguiente forma:

$G_4 > G_3 > G_2 > G_1$

3. Para los compuestos cíclicos la interacción más fuerte para volumen de exceso se presenta en los sistemas con Piperidina, nuevamente calificando:

Piperidina > THP

4. El estudio del Equilibrio Líquido Vapor genero valores negativos para la energía libre de Gibbs al igual que para el logaritmo natural del coeficiente de actividad, lo que implica actividades positivas. Esto indica que en las soluciones estudiadas se forman complejos de manera espontánea, estos complejos son formados vía un puente de Hidrógeno que se establece entre el protón ácido de cualquiera de los compuestos halogenados y el par libre de electrones que tienen todas las sustanciasceptoras de protones empleadas.

### Recomendaciones

Para una mejor comprensión del comportamiento de estos sistemas es conveniente realizar los experimentos necesarios para completar los cuadros mostrados en la primera sección de este trabajo, que incluyen las capacidades caloríficas y las entalpías para los sistemas conformados por las glicinas. Así teniendo la información necesaria, aplicar los modelos de asociación a los datos obtenidos.

## Referencias

- (1) Excess molar enthalpies of binary mixtures of 2-Bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (halotane) with oxygenated and hydrocarbon solvents, Costas M., Pérez-Casas S., Dohnal V., Fenclova D., *Thermochimica Acta*, 213 (1993) 23-34.
- (2) Excess heat capacities, excess enthalpies, and excess volumes of trichloromethane + some oxygenated solvents or + the corresponding homomorphic hydrocarbons at 298.15 K, Fenclová D., Dohnal V., Perez-Casas S., Frigolet C., Costas M., ELDATA, *International Electronic Journal of Physico-Chemical Data*, 1995, 1, 217-238.
- (3) Thermodynamic study of complex formation by Hydrogen bonding in halogenoalkane-oxygenated solvent mixtures: halotane with propyl ether, isopropyl ether, 1,4-dioxane and 2,5-dioxahexane., Dohnal V., Kratochvilová K., Bures M., Costas M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92(11), 1877-1886. Química, Chang R., 4ª edición, Ed. McGraw-Hill, 1992.
- (4) Comunicación personal de Costas M., Dohnal V., Fenclová D., Pérez C. S.
- (5) Enthalpy of mixing of liquid binary mixtures with component association, Francesconi R., Lunelli B., Comelli F., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 174, S. 109-117 (1991).
- (6) Mischungswarmen und verbindungsbildung in binaren flussigen systemen, Becker F., Kiefer M., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, A26, 1040-(1971).
- (7) Excess heat capacities and excess volumes of binary liquid mixtures of chloroform with cyclic ethers at 298.15 K, Inglese A., Castagnoio M., Deil'atti A., De Giglio A., *Thermochimica Acta*, 44 (1981) 77-87.

- (8) Thermodynamics of hydrogen-bonded complex formation in chloroform + cyclic ether mixtures, Ingese A., *Thermochimica Acta*, 199(1992) 173-187.
- (9) Química, Chamizo J.A., Garritz A., 1ª. Edición, Ed. Addison-Wesley, 1994.
- (10) Química la ciencia central, Brown T.L., 5ª. Edición, Ed. Prentice-Hall, 1993.
- (11) Fisicoquímica, Atkins P. W., Tercera edición, Addison-Wesley Iberoamericana.
- (12) Fisicoquímica, Castellan G.W., segunda edición, Addison Wesley Longman, México 1998.
- (13) Notas del curso: Equilibrio Líquido-vapor impartido por el Dr. Vladimír Dohnal, Facultad de Química, Invierno 1996.
- (14) Química Orgánica, McMurry, tercera edición, Grupo Editorial Ibero América, México 1994.
- (15) Vapor-Liquid equilibrium in binary systems formed by Acetonitrile, 2-butanone and 1,2-dichloroethane, Dohnal V, Blahova D, Holub R, *Fluid Phase Equilibria*, 9 (1982) 187-200.
- (16) Aldrich. Manual de productos Químicos finos y equipo de laboratorio sigma\_aldrich, 2000/2001.
- (17) Organic solvents, Physical properties & methods of purification, 4th. Ed. Techniques of Chemistry vol.2, Riddick, Bunger, Sakano.
- (18) Productos Químicos para laboratorio y reactivos analíticos, 1999/2000, Fluka\_Riedel\_de Haen.

- (19) A new procedure for consistency testing of binary vapour-liquid equilibrium data, *Fluid Phase Equilibria*, 21 (1985) 211-235.
- (20) Verification of the accuracy of complete binary vapour-liquid equilibrium data, Dohnal V., Fenclová D., *Fluid Phase Equilibria*, 19 (1985) 1-12.
- (21) CDATA: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering.
- (22) A High-Precision Digital Readout Flow Densimeter for Liquids, Picker P., Tremblay E., Jolicoeur C., *Journal of Solution Chemistry*, 3, 377-384.
- (23) Thermodynamics of Complex Formation in Chloroform-Oxygenated Solvent Mixtures, Dohnal V., Costas M., *Journal of Solution Chemistry*, Vol. 25, No. 7, 1996.
- (24) Enthalpy of mixing with H-bonds interactions. The role of the reactional contributions., Francesconi R., Castellari C., *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, Bd. 173, S. 37-51 (1991).
- (25) Excess molar heat capacities and excess molar volumes of binary mixtures of 2-Bromo-2-Chloro-1,1,1-trifluoroethane (halotane) with oxygenated and hydrocarbon solvents., Vladimír Dohnal, Miguel Costas, Dana Fenclová; *Thermochimica Acta*, Elsevier Science Publishers B.V., Amsterdam, 214(1993)183-193.
- (26) Excess enthalpies, excess volumes and excess heat capacities of 2-Bromo-2-chloro-1,1,1-trifluoroethane (halotane) with methanol, oxygenated and hydrocarbon solvents. Costas M., Pérez-Casas S., Dohnal V., Fenclova D., *Int. Data Series. Selected data on mixtures 1993, Ser. A*, 107-143.

(27) Thermodynamic study of complex formation by Hydrogen bonding in halogenoalkane-oxygenated solvent mixtures: halotane with acetone, methyl acetate, tetrahydrofuran and methyl tert-butyl ether., Dohnal V., Fenclová D., Bures M., Costas M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1993, 89(7), 1025-1033.

(28) Thermodynamic study of complex formation by Hydrogen bonding in Halogenoalkane\_oxygenated solvent mixtures(Halotane with propyl ether, isopropyl ethr, 1,4-dioxane and 2,5-dioxahexane), Dohnal V, Kratochvilova K, Bures M, Costas M., *J.Chem. Soc. Faraday Trans.*, 1996, 92(11), 1877-1886.

(29) Excess molar heat capacities and excess molar volumes of binary mixtures of 1,1,2-trichlorotrifluoroethane (freon 113) with oxygenated and hydrocarbon solvents, Dohnal V., Fenclová D., Costas M., *Thermochimica Acta*, 213 (1993) 35-46.

## Apéndice 1. Resultados Numéricos

### Volúmenes en exceso $V^E$

#### Cloroformo (1) + Glima 1 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.1036	-.1667	-.16723	.00053
.1965	-.2759	-.27643	.00053
.2967	-.3953	-.39114	-.00416
.3967	-.4952	-.50207	.00687
.4444	-.5496	-.54784	-.00176
.4922	-.5863	-.58502	-.00128
.5814	-.6210	-.62119	.00019
.6019	-.6240	-.62203	-.00197
.7016	-.5818	-.57980	-.00200
.7194	-.5606	-.56378	.00318
.7970	-.4611	-.46380	.00270
.8434	-.3849	-.38158	-.00332
.9024	-.2545	-.25508	.00058

Desviación Estándar .00365

Ve parcial molar a dilución infinita:

VEINF1 = -2.14673      VEINF2 = -2.86727

SINF1 = 0.11575      SINF2 = 0.10332

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-2.36024
C2	-1.25060
C3	.29821
C4	.89033
C5	-.44497

## Cloroformo (1) + Glima 2 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.8836	-.4819	-.51582	.03392
.8828	-.5157	-.51846	.00276
.8505	-.6222	-.61581	-.00639
.8426	-.6302	-.63693	.00673
.7804	-.7898	-.76904	-.02076
.7716	-.7904	-.78311	-.00729
.6872	-.8855	-.86686	-.01864
.6775	-.8556	-.87105	.01545
.5951	-.8752	-.86838	-.00682
.5855	-.8563	-.86407	.00777
.4998	-.8053	-.79540	-.00990
.4943	-.7807	-.78937	.00867
.4018	-.6510	-.66581	.01481
.4004	-.6716	-.66367	-.00793
.2831	-.4814	-.46731	-.01409
.2448	-.3916	-.39912	.00752
.2257	-.3610	-.36500	.00400
.2166	-.3252	-.34877	.02357
.1766	-.2803	-.27800	-.00230
.1250	-.1989	-.18947	-.00943
.0966	-.1525	-.14279	-.00971
.0850	-.1343	-.12425	-.01005
.0442	-.0668	-.06185	-.00495

Desviación Estándar .01417

Ve parcial molar a dilución infinita:

VEINF1 = -1.32398      VEINF2 = -5.64122  
 SINF1 = 0.08441      SINF2 = 0.08753

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-3.18248
C2	-2.15862
C3	-.30012

### Cloroformo (1) + Glíma 3 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.89028	-.62138	-.65442	.03304
.79317	-.94138	-.93672	-.00466
.79247	-.97257	-.93797	-.03460
.72378	-1.03017	-1.01745	-.01272
.58893	-.96273	-.98993	.02720
.48549	-.84427	-.87584	.03157
.40147	-.75348	-.75713	.00365
.32993	-.68960	-.64808	-.04152
.30620	-.65553	-.61090	-.04463
.25076	-.49648	-.52193	.02545
.23908	-.49840	-.50270	.00430
.18665	-.40525	-.41330	.00805
.12496	-.27058	-.29819	.02761
.04788	-.14404	-.12823	-.01581

Desviación Estándar .02967

Ve parcial molar a dilución infinita:

VEINF1 = -2.91095      VEINF2 = -7.98755

SINF1 = 0.24704      SINF2 = 0.25444

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-3,57841
C2	-2,53830
C3	-1,87084

### Cloroformo (1) + Glima 4 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.93165	-.56773	-.57310	.00537
.92744	-.60288	-.60070	-.00218
.92307	-.63273	-.62849	-.00424
.85783	-.95249	-.94745	-.00504
.85265	-.98627	-.96577	-.02050
.85242	-.98415	-.96656	-.01759
.77392	-1.14026	-1.14077	.00051
.77150	-1.15498	-1.14345	-.01153
.76873	-1.11442	-1.14634	.03192
.69602	-1.16050	-1.16455	.00405
.69173	-1.14732	-1.16264	.01532
.60214	-1.04238	-1.06940	.02702
.60127	-1.06914	-1.06810	-.00104
.50869	-.91209	-.90668	-.00541
.49095	-.92396	-.87260	-.05136
.41563	-.69896	-.72694	.02798
.40226	-.69057	-.70163	.01106
.30508	-.54121	-.52903	-.01218
.29769	-.50996	-.51683	.00687
.28893	-.53549	-.50253	-.03296
.15967	-.28148	-.30390	.02242
.15699	-.29170	-.29979	.00809

Desviación Estándar .02098

Ve parcial molar a dilución infinita:

VEINF1 = -2.56696      VEINF2 = -10.25077  
 SINF1 = .16600      SINF2 = .12388

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-3.56017
C2	-3.84191
C3	-2.84870

**Cloroformo (1) + Piperidina (2)**

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.10708	-.18154	-.19163	.01009
.20102	-.30680	-.32190	.01510
.29470	-.43085	-.41658	-.01427
.38550	-.47173	-.47478	.00305
.51149	-.51449	-.50080	-.01369
.61563	-.46504	-.47426	.00922
.62226	-.46080	-.47110	.01030
.80143	-.33359	-.31895	-.01464

Desviación Estándar .01274

Ve parcial molar a dilución infinita:

$$VEINF1 = -2.00424 \quad VEINF2 = -2.00424$$

$$SINF1 = .02206 \quad SINF2 = .02206$$

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-2.00424
----	----------

### Halotano (1) + Glima 1 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.1140	-.2615	-.23337	-.02813
.1551	-.3192	-.34382	.02462
.2075	-.4932	-.49382	.00062
.2851	-.7732	-.71812	-.05508
.3025	-.7378	-.76660	.02880
.3985	-.9631	-1.00560	.04250
.4386	-1.1042	-1.08532	-.01888
.4930	-1.1389	-1.16850	.02960
.5821	-1.2543	-1.23096	-.02334
.5903	-1.2312	-1.23159	.00039
.6945	-1.1808	-1.15712	-.02368
.7072	-1.1374	-1.13716	-.00024
.7919	-.9607	-.94117	-.01953
.8564	-.6761	-.71807	.04197
.9068	-.4947	-.49991	.00521

Desviación Estándar                      .03106

Ve parcial molar a dilución infinita:

VEINF1 = -1.36950              VEINF2 = -6.00125  
 SINF1 = .24744                  SINF2 = .25318

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-4.70755
C2	-2.31588
C3	1.02217

## Halotano (1) + Glima 2 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.8980	-.8821	-.86929	-.01281
.8010	-1.3697	-1.37977	.01007
.7000	-1.6098	-1.63533	.02553
.5940	-1.7340	-1.65812	-.07588
.4940	-1.4351	-1.50361	.06851
.3940	-1.2470	-1.23085	-.01615
.1720	-.4597	-.46221	.00251
.1060	-.2656	-.25375	-.01185

Desviación Estándar                      .04430

Ve parcial molar a dilución infinita:

VEINF1 = -1.76593              VEINF2 = -10.36790  
SINF1 = .25074                  SINF2 = .22531

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-6.06691
C2	-4.30099

## Halotano (1) + Glima 3 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.10407	-.46349	-.34047	-.12302
.20869	-.85861	-.78423	-.07438
.21276	-.78142	-.80256	.02114
.32014	-1.24296	-1.28804	.04508
.49509	-1.86414	-1.93806	.07392
.70083	-1.98735	-2.07802	.09067
.79912	-1.86275	-1.75649	-.10626
.88889	-1.12710	-1.17368	.04658
.89321	-1.29123	-1.13785	-.15338

Desviación Estándar .10269

Ve parcial molar a dilución infinita:

VEINF1 = -2.55991      VEINF2 = -13.04909  
SINF1 = .45948      SINF2 = .48523

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-7.80450
C2	-5.24459

## Halotano (1) + Glima 4 (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.12862	-.30007	-.28607	-.01400
.21171	-.64238	-.66389	.02151
.32166	-1.11125	-1.11311	.00186
.41252	-1.45814	-1.42515	-.03299
.49904	-1.68072	-1.70192	.02120
.60605	-2.00239	-2.01687	.01448
.68943	-2.19226	-2.17657	-.01569
.78378	-2.12208	-2.12018	-.00190
.88729	-1.52841	-1.53334	.00493

Desviación Estándar .02590

Ve parcial molar a dilución infinita:

$$VEINF1 = 1.75695 \quad VEINF2 = -18.16251$$

$$SINF1 = 1.04069 \quad SINF2 = .92854$$

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-6.81974
C2	-6.28025
C3	-6.00105
C4	-3.67948
C5	4.61801

## Halotano (1) + Piperidina (2)

X1	VE EXP	VE CALC	DEV
.10040	-.28413	-.27915	-.00498
.19812	-.50913	-.50892	-.00021
.30081	-.65613	-.66724	.01111
.39478	-.73270	-.72730	-.00540
.50776	-.70834	-.70184	-.00650
.61701	-.60526	-.60093	-.00433
.70301	-.47152	-.48881	.01729
.80702	-.34396	-.33360	-.01036
.89614	-.18896	-.18991	.00095

Desviación Estándar .01136

Ve parcial molar a dilución infinita:

$$\begin{aligned} \text{VEINF1} &= -2.79309 & \text{VEINF2} &= -2.03973 \\ \text{SINF1} &= .21300 & \text{SINF2} &= .21056 \end{aligned}$$

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-2.82607
C2	1.15647
C3	0.40966
C4	-0.77978

## Apéndice 2. Valores numéricos

### Equilibrio Líquido-Vapor ELV

VLE a partir de medición de análisis del espacio vapor: celda de dilución gravimétrica

#### CLOROFORMO (1) + TETRAHIDROPIRANO (2)

T = 20.00 °C

$$B_{11} = -1276.5 \quad B_{22} = -1821.5 \quad B_{12} = -3432.1 \quad [\text{ml/mol}] \quad (\text{ETA}_{12} = 1.50)$$

Errores en la medición: GLC 1.00 % \_en la Pesada: 1.0 mg

#### Corrida No. 1

LLENADO INICIAL DE CELDA	DOSING LOOP	SAMPLING LOOP
Componente 1: 28.2474 g	No utilizado	Volumen: .150 ml
Componente 2: .0000 g		Temperatura: 150. C
Componente añadido: 2		Presión: 750.7 Torr

Respuestas a componentes puros: A1S = 25049.1 A2S = 43705.7

	Añadido (g)	X1	A1	A2	LNG1	LNG2	GE/RT	Z	S(Z)
1	1.8077	.91834	23243.3	795.1	.0112	-1.5427	-.1157		
2	2.0574	.84013	21027.2	2067.3	.0010	-1.2545	-.1997	.025822	.012551
3	2.6295	.75759	17889.8	3888.7	-.0558	-1.0325	-.2926	-.000738	.011650
4	3.1004	.67888	14794.2	6241.2	-.1350	-.8344	-.3596	-.001032	.010911
5	4.0011	.59860	11710.6	9687.4	-.2422	-.6119	-.3906	.011889	.010378
6	5.2296	.51846	8788.3	13659.5	-.3852	-.4448	-.4139	-.006122	.010068

Prueba  $\text{CHI}^2 = 7.96$

#### Corrida No. 2

LLENADO INICIAL DE CELDA	DOSING LOOP	SAMPLING LOOP
Componente 1: .0000 g	No utilizado	Volumen: .150 ml
Componente 2: 15.6191 g		Temperatura: 150. C
Componente añadido: 1		Presión: 742.3 Torr

Respuestas a componentes puros: A1S = 27126.8 A2S = 47753.5

	Añadido (g)	X1	A1	A2	LNG1	LNG2	GE/RT	Z	S(Z)
1	1.0758	.04742	306.4	45640.8	-1.4362	.0032	-.0651		
2	1.9755	.12384	997.8	42192.4	-1.2144	.0076	-.1438	.023011	.012988
3	2.5026	.20483	1942.7	37241.4	-1.0498	-.0212	-.2319	.003057	.012044
4	2.9218	.28233	3143.0	31891.2	-.8882	-.0750	-.3046	-.001368	.011238
5	3.9352	.36564	4720.9	25571.6	-.7384	-.1744	-.3806	-.018633	.010502
6	4.8668	.44525	6945.5	20350.1	-.5486	-.2721	-.3952	.018858	.010177

Prueba  $\text{CHI}^2 = 8.49$

Valor Absoluto Prueba  $\text{CHI}^2 = 16.45$

Constantes para el polinomio Redlich-Kister (EC:20).

C1	-1.76045
C2	-.12640
C3	0.13329

X1	LN(G1) EXP	EXP - CALC	LN(G2) EXP	EXP - CALC
.04742	-1.4419	-.01573	.0013	.00318
.12384	-1.2200	.06267	.0026	.01820
.20482	-1.0551	.05500	-.0305	.01934
.28232	-.8886	.04730	-.0918	.01438
.36562	-.7430	.00621	-.1943	.00161
.44522	-.5472	.03252	-.3009	.01077
.51846	-.3886	.04868	-.4720	-.02776
.59860	-.2449	.05617	-.6427	-.02606
.67888	-.1371	.05168	-.8685	-.05335
.75759	-.0573	.04692	-1.0688	-.03829
.84013	.0002	.04346	-1.2925	-.02039
.91834	.0109	.02154	-1.5820	-.07352

Desviación Estándar: 0.04135

Coefficientes de Actividad a dilución infinita:

G1-INF = -1.50075      G2-INF = -1.75356  
 SINF1 = 0.05419      SINF2 = 0.06930

MATRIZ DE PARÁMETROS, VARIANZA-COVARIANZA:

$$\begin{pmatrix} 0.4477999E-03, 0.2919238E-04, -0.4180435E-03 \\ 0.2919238E-04, 0.1143737E-02, 0.4373681E-03 \\ -0.4180435E-03, 0.4373681E-03, 0.3114491E-02 \end{pmatrix}$$

INSTITUTO VENEZOLANO DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS  
 DE LA BIBLIOTECA

**CLOROFORMO (1) + PIPERIDINA (2)**

Temperatura: 60.00 °C

$B_{11} = -894.2$   $B_{22} = -1615.7$   $B_{12} = -2190.9$  (CM3/MOLE)

$SX = .0004$   $SY = .0004$   $SP = 20.00$  (PA)  $ST = .020$  (K)

X1	Yi	P(KPA)	LNG1	LNG2	LNG1/G2	GE/RT	Z(I)	SZ(I)	ZZ(I)	SZZ(I)
.0680	.0925	21.066	-1.2092	-0106	-1.1986	-.0921				
.1242	.1822	21.733	-1.1009	-.0221	-1.0787	-.1561	-.000009	.001767	-.000009	.001767
.1896	.3006	22.947	-.9671	-.0482	-.9188	-.2224	.000982	.001720	.000972	.001773
.3223	.5607	27.920	-.6759	-.1459	-.5300	-.3167	-.001845	.001678	-.000873	.001801
.3872	.6723	31.660	-.5521	-.2187	-.3334	-.3478	.003048	.001587	.002175	.001810
.4545	.7687	37.044	-.4223	-.3021	-.1201	-.3567	-.006300	.001626	-.004125	.001867
.5160	.8371	42.607	-.3254	-.4020	.0766	-.3625	.004403	.001756	.000278	.001977
.5754	.8866	48.847	-.2421	-.5063	.2642	-.3543	.001913	.002008	.002191	.002163
.6412	.9249	56.298	-.1685	-.6192	.4507	-.3302	-.000502	.002427	.001689	.002490
.6831	.9441	61.755	-.1206	-.7058	.5852	-.3061	-.002470	.002846	-.000781	.002744
.7519	.9659	70.038	-.0707	-.8416	.7709	-.2620	.002557	.003639	.001776	.003498
.8673	.9876	83.848	-.0162	-1.0672	1.0510	-.1556	-.001226	.006212	.000550	.006188
.9424	.9959	91.727	-.0038	-1.2606	1.2568	-.0762	.007218	.009381	.007768	.009691
.9943	.9997	96.739	-.0022	-1.5163	1.5141	-.0108	.006518	.041954	.014286	.042486

Errores Locales:

Prueba  $CHI^2 = 21.22$

Prueba en subpartes:

NSA= 7

NSB= 6

$CHI^2 A = 12.15$   $CHI^2 B = 3.84$

TA= -1.69 TB= 3.14

(B-OFF)

Error Absoluto:

Prueba  $CHI^2 = 21.22$

### Apéndice 3

#### Diagrama de Fases Cloroformo (1) + Piperidina (2)

Se realizó el diagrama de fases para el sistema Cloroformo y Piperidina a temperatura constante de 60 °C, véase figura 24. Este experimento se llevó a cabo en el ebuliómetro. Como la Piperidina tiene una presión de vapor menor a la del Cloroformo, empezamos colocando Piperidina pura en la celda de mezclado esperando a la estabilización del sistema, manteniendo la temperatura constante hasta que la presión se mantuvo estable. Se registró la información de presión y añadimos una cantidad conocida del segundo compuesto, en este caso el Cloroformo. Como consecuencia existe un aumento en la presión a la cual el sistema se estabiliza. A esta temperatura, una vez que se encuentra estable, se toman muestras tanto de la fase líquida como del condensado de la fase vapor, a las cuales se les mide la densidad mediante la cual podemos conocer la concentración. Una vez mas se agrega una cantidad conocida del segundo compuesto y así, se repite la operación hasta haber recorrido todo el intervalo de concentración.

Se presentan los valores de la fracción mol de ambas fases (X,Y), así como la presión de equilibrio, en pascales.

X	Y	P (Pa)
0	0	155.45
0.0680	0.0925	158.01
0.1242	0.1822	163.01
0.1896	0.3006	172.12
0.2617	0.4063	188.79
0.3223	0.5607	209.41
0.3872	0.6723	237.46
0.4545	0.7687	277.85
0.5160	0.8371	319.57
0.5754	0.8866	366.34
0.6412	0.9249	422.24
0.6831	0.9441	463.19
0.7519	0.9659	525.32
0.8673	0.9869	629.00
0.9424	0.9959	687.99
0.9943	0.9997	725.59
1	1	731.31

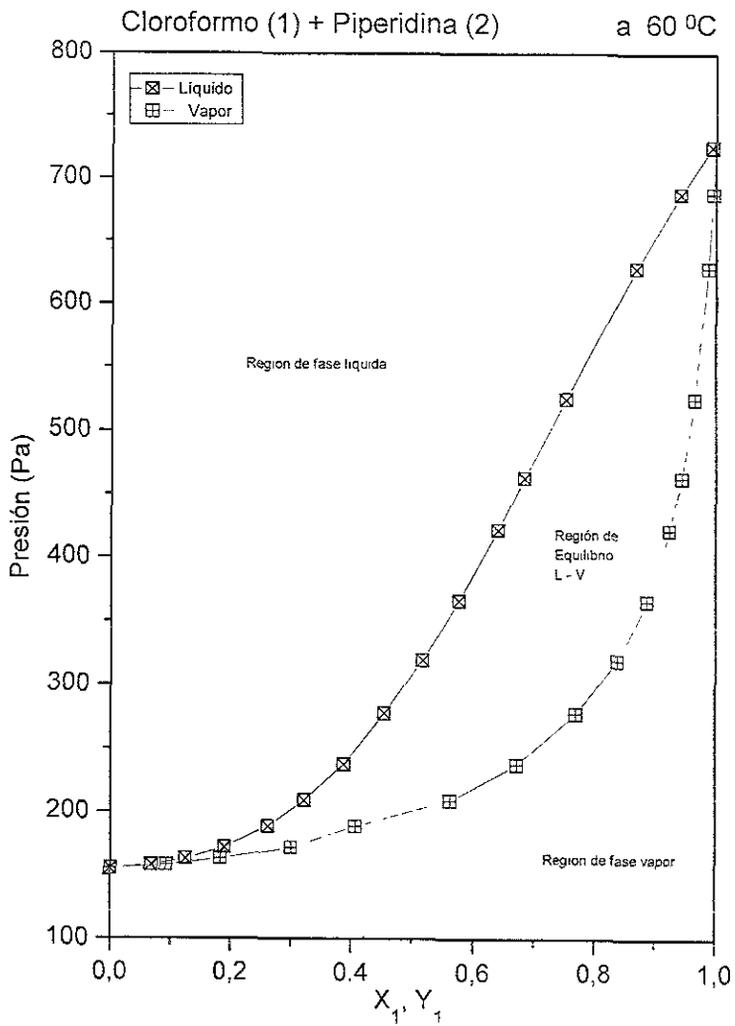


Figura 24. Diagrama de fases L-V a 60°C de Cloroformo + Piperidina.

## Apéndice 4

### Nombres IUPAC de los compuestos utilizados

Halotano	2-Bromo-2-Cloro-1,1,1-Trifluoro etano	$C_2HBrClF_3$
----------	---------------------------------------	---------------

Este compuesto se obtuvieron de la empresa PCR Inc., con una pureza del 99%.

Cloroformo	1,1,1-Tricloro metano	$CHCl_3$
Glima_1	2,5-Dioxahexano	$C_4O_2H_{10}$
Glima_2	2-Metoxietil éter	$C_6O_3H_{14}$
Glima_3	Trietilén glicol dimetil éter	$C_8O_4H_{18}$
Glima_4	Tetraetilén glicol dimetil éter	$C_{10}O_5H_{22}$

Todos estos compuestos se obtuvieron de la empresa Aldrich con una pureza del 99%.

Tetrahidropirano	Óxido de Pentametileno	$C_5H_{10}O$
Piperidina	Hexahidropiridina	$C_5H_{11}N$

Estos compuestos se obtuvieron de la empresa Fluka Chemika, con una pureza del 99%.

## Apéndice 5

### Valores de algunas propiedades

	Peso Molecular	Densidad	Volumen molar
Unidades	g/mol	g/cm <sup>3</sup>	cm <sup>3</sup> /mol
Cloroformo	119.3779	1.4797	80.677
Glima_1	90.1218	0.86206	104.54
Glima_2	134.1748	0.93897	142.896
Glima_3	178.2278	0.9799	181.867
Glima_4	222.2808	1.0066	220.809
Halotano	197.58211	1.8563	106.33
Piperidina	85.149	0.85664	99.3988
THP	86.133	0.8772	98.1908