

145



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TERMODINAMICO DE LA FORMACION DE ESTRUCTURA EN MEZCLAS DE GLIMAS Y DE GLIMAS CON ACETALES

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
AUGUSTO JOSE MORENO BELTRAN



MEXICO, D.F.



2001

EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA



Universidad Nacional
Autónoma de México



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	Prof.	Miguel Antonio Costas Basín
Vocal	Prof.	Roberto Galicia García
Secretario	Prof.	José Fernando Barragán Aroche
1er suplente	Prof.	Yuri Hueda Tanabe
2do suplente	Prof.	Silvia Armida Otamendi Sancen

Sitio donde de desarrollo el tema:

Laboratorio de Termofísica.

Departamento de Física y Química Teórica.

División de Ciencias Básicas

Facultad de Química. UNAM

Asesor:

Dr. Miguel Antonio Costas Basín

Sustentante:

Augusto José Moreno Beltrán.



Agradecimientos:

Al *Programa de Iniciación Temprana a la Investigación* de la Facultad de Química, al Conacyt y a DIGAPA, por el apoyo económico brindado durante la elaboración de este proyecto

A Miguel, por invitarme a participar en el proyecto, por su dirección y apoyo, y -sobre todo- por su inagotable paciencia.

Al Berna, al Niño, al Jordi (no es apodo), al Oso, al Fabio, al Rock, al Andoni, al Pollo, a la Wawis, al Negro, al Harold, a la Flais, al Güerito, y todos aquellos que hicieron de la facultad toda una experiencia. (nota: utilizo los demostrativos –el, la, los, las- únicamente para resaltar la singularidad de cada uno de ellos)

A mis cuatro abuelos. Tere, Maru, Augusto y Pepe, por su ejemplo, enseñanzas de vida y por las porras.

A mi padre, por el orgullo (a veces infundado) que siempre ha demostrado por lo que hago.

A mi madre (madreselva), por ... todo.

A mi hermano, por ser él (y para ver si le echa más ganas).

INDICE

1. INTRODUCCION

1.1. Antecedentes

1.2. Alcance y objetivos de este trabajo

1.3. Nota sobre las propiedades de exceso y la capacidad calorífica como sensor de estructura molecular

1.4. Método y materiales

2. RESULTADOS Y DISCUSION

2.1. *Tratamiento de datos*

2.2. Mezclas binarias de glimas

2.3. Comprobación experimental de la asociación de glimas (Mezclas acetales-G3)

3. MODELO DE ASOCIACION

3.1. Definición del Modelo

3.2. Aplicación del Modelo a los sistemas glima-glima

3.3. Aplicación del Modelo a los sistemas G3+Acetales y otras mezclas

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

4.1. Conclusiones

4.2. Recomendaciones para trabajo futuro

ANEXOS

ANEXO 1. Resultados experimentales

ANEXO 2. Modelo Flory-Prigogine-Patterson

ANEXO 3. Propiedades de las sustancias empleadas

1. Propiedades físicas
2. Parámetros del Modelo FPP
3. Parámetros del Modelo de Asociación

ANEXO 4. Equipos y técnicas de medición

1. Preparación de las soluciones
2. Medición de las densidades
3. Medición de capacidades caloríficas
4. Obtención de parámetros α y β

REFERENCIAS

1. INTRODUCCION

1.1 Antecedentes

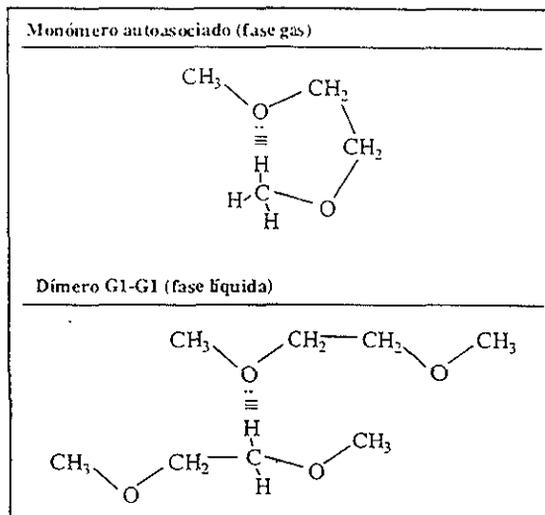
Existen reportes en la literatura de la posible existencia de interacciones intermoleculares débiles (tipo puente de hidrógeno) entre los átomos de oxígeno y los protones de los grupos CH_2 activados de la serie de las glimas ($\text{CH}_3\text{-(O-CH}_2\text{-CH}_2\text{)}_n\text{-O-CH}_3$; $n=1,2,3,\dots$). Se han encontrado evidencias tanto experimentales como teóricas que apuntan hacia este hecho.

Las entalpías de exceso (calores de mezclado) de estas sustancias con otras de carácter inerte (p.e. alcanos) han sido medidas experimentalmente y se encontró que éstas son grandes para este tipo de sistemas (1.0-1.5 kJ/mol aprox.) [1]. Esto es evidencia del rompimiento de enlaces tipo puente de hidrógeno entre las moléculas de glima causado por las moléculas del alcano inerte (que no tiene interacciones tipo enlace de hidrógeno entre sus moléculas) al mezclar dichas sustancias.

En estos mismos sistemas, se ha encontrado un comportamiento inusual para el Cp^E (dos mínimos y un máximo como función de la concentración) [2]. Este comportamiento ha sido atribuido a la no-aleatoriedad resultante de la antipatía entre ambos tipos de moléculas, es decir, a la resistencia de las moléculas de glima a romper las interacciones glima-glima y sustituirlas por las más débiles glima-alcano.

El análisis teórico de la conformación de la glima G1 (1,2-Dimetoxietano) en fase gas y en fase líquida [3] demuestra que mientras en fase gas predomina el monómero autoasociado, mientras que en la fase líquida predomina el enlace $\text{CH}_2\text{|||O}^*$ intermolecular (ver figura). Esto significa que, de acuerdo al cálculo de las energías asociadas a estos enlaces, una molécula de G1 puede hacer enlaces $\text{CH}_2\text{|||O}$ que pasarán de ser intramoleculares en la fase gas a intermoleculares en la fase líquida.

En este trabajo, se intenta comprobar la existencia de este tipo de enlaces entre moléculas



de glimas y otros acetales (que nos servirán para verificar el comportamiento del mismo tipo de interacciones más allá de la serie homóloga de las glimas). Para este efecto, se utilizó la capacidad calorífica molar de exceso y el volumen de exceso como sensores de estructura en mezclas de sustancias.

Estas propiedades han resultado muy útiles para observar cambios en la estructura de soluciones con respecto a los componentes puros. El volumen de exceso (V^E) es muy sensible a cambios en el espacio libre entre las moléculas, afectado principalmente por el reacomodo de las mismas en solución y por

* Se utiliza el símbolo ||| para representar la interacción tipo puente de hidrógeno

cambios en la atracción/repulsión de las mismas. La capacidad calorífica de exceso (C_p^E) también es afectada por estos factores, pero además es muy sensible a cambios en la interacción entre las moléculas.

Las propiedades de exceso servirán como indicador del cambio en el número de interacciones presentes en los sistemas medidos resultante del balance entre el rompimiento de interacciones entre las moléculas en su estado puro y la creación de nuevas interacciones entre moléculas de ambas sustancias (ver

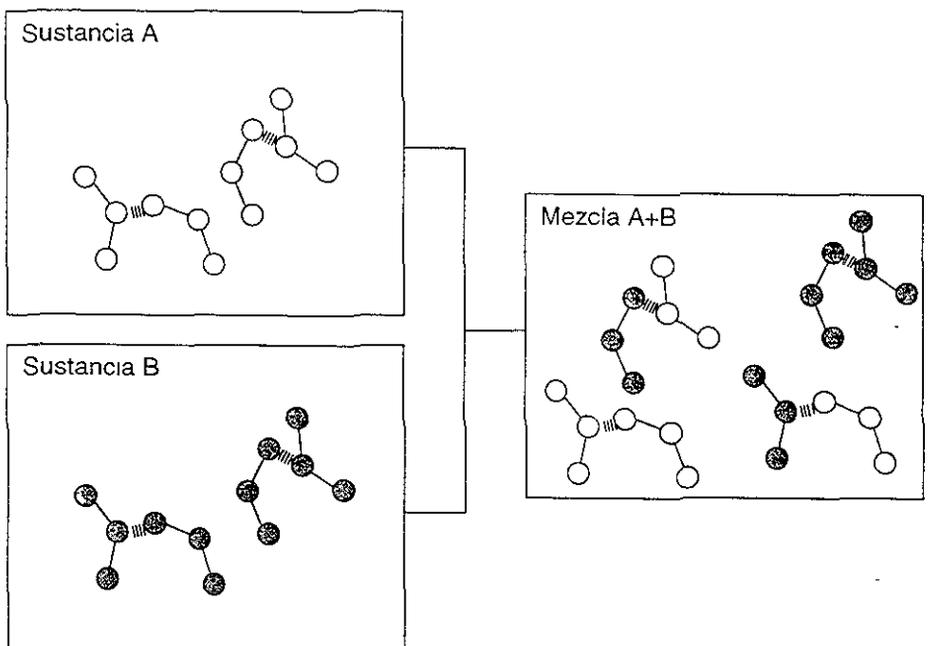


figura).

Este balance depende de las propiedades particulares de cada una de las sustancias participantes en la mezcla. En este trabajo se utilizaron diferentes oxalcanos (glimas y acetales) escogidos por sus diferencias de configuración y abundancia de grupos capaces de realizar interacciones tipo puente de hidrógeno. Con la información obtenida, se intentará establecer una relación

entre la configuración de las moléculas de dos sustancias en estado puro y el cambio en el nivel de interacción de estas en la mezcla

Alcance y objetivos de este trabajo

- Incrementar la evidencia experimental de la existencia de interacciones tipo puente de hidrógeno en sistemas binarios glicina-glicina y glicina-acetal, basándonos en la medición de capacidad calorífica de exceso y volumen molar de exceso
- Estimar las contribuciones a las propiedades de exceso de estos sistemas debidos al cambio en el nivel de interacciones, tomando como referencia las predicciones del Modelo Flory-Prigogine-Patterson. Este modelo ha demostrado ser de gran efectividad al predecir las propiedades de exceso de moléculas formadas por segmentos definidos pero que no toma en cuenta interacciones del tipo enlace de hidrógeno. De esta manera, nos servirá como “línea base” para estimar el efecto en las propiedades de exceso en el cambio en el nivel de asociación.
- Aislar los grupos que participan en estas interacciones contrastando los resultados entre sistemas glicina-glicina y glicina-acetal
- Establecer, basándonos en la experiencia obtenida, un modelo que permita predecir las contribuciones a las propiedades de exceso de estas interacciones.

1.3 Nota sobre las propiedades de exceso y la capacidad calorífica como sensor de estructura molecular

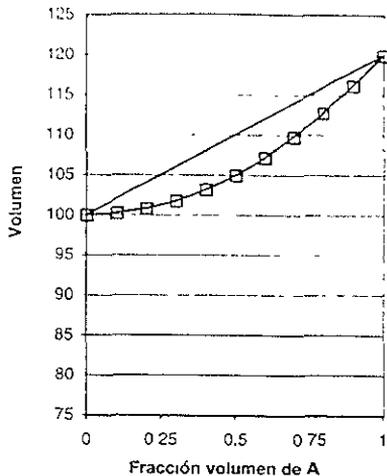
Propiedades de exceso

Las propiedades de exceso son la medida de la desviación de cierta propiedad de una mezcla con respecto a la combinación lineal de las de sus componentes puros, es decir, miden desviaciones con respecto a la mezcla ideal.

Para entender las propiedades de exceso, imaginemos la mezcla de dos volúmenes iguales, digamos 1 Litro, de dos sustancias, **A** y **B**. Esta mezcla, compuesta por 50% en volumen de **A** y 50% en volumen de **B**, debería tener un volumen igual a 2 Litros. Esto no resulta ser cierto para todas las mezclas de dos componentes. En algunos casos el volumen resulta ser diferente a la suma de los volúmenes de ambos componentes, por ejemplo, 1L de etanol mas 1L de agua resultan en 1.93L de solución, una desviación de 3.5%.

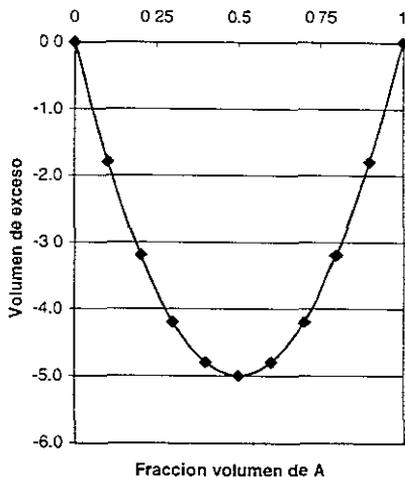
Esto se debe a que las moléculas se enfrentan a un medio diferente en la mezcla que en su estado puro. Hay cambios en el espacio libre entre las moléculas, cambios en las atracciones y repulsiones que sufren las moléculas, cambios en la conformación espacial de las moléculas, etc. entre ambos estados que cambian propiedades como el volumen, la capacidad calorífica y la energía total del sistema.

Al graficar el volumen medido experimentalmente de las mezclas de diferentes composiciones de la mezcla A/B obtendríamos una curva como la que se muestra a la derecha. En el punto donde la fracción de A es cero (100% de B) se marca el volumen de B puro. En el otro extremo (100% de A) se marca el volumen de A puro. La línea recta que los une es el "volumen ideal" de la mezcla a cada fracción de A.



La diferencia entre ambas curvas es el "volumen de exceso" (denotado como V^E) y se calcula como el valor real menos la combinación lineal de ambas propiedades a la misma fracción del componente A.

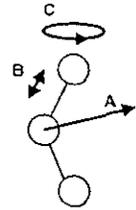
El resultado para este ejemplo es la curva que se muestra a la derecha. Nótese que el valor del volumen de exceso es cero en ambos extremos de la curva (ambos componentes en estado puro) y aumenta conforme se aleja de estos.



La capacidad calorífica como sensor de estructura molecular

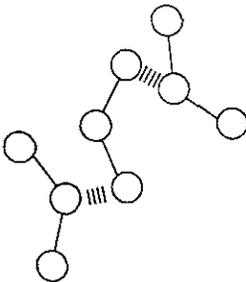
La capacidad calorífica es una propiedad de las sustancias que se puede definir como *la cantidad de energía necesaria para elevar, a presión constante, la temperatura de una cantidad determinada de sustancia un grado en la escala*

Ahora bien, dado que la temperatura es una medida promedio de la energía cinética total (vibracional, rotacional y traslacional) de las moléculas del sistema, podemos redefinir la capacidad calorífica como *la cantidad de energía necesaria para incrementar la energía cinética total (vibracional, rotacional y traslacional) de las moléculas en una cantidad determinada de sustancia y aumentar la temperatura de ésta en un grado en la escala.*



Grados de libertad asociados a la energía cinética traslacional (A), vibracional (B) y rotacional (C) de una molécula

Esta definición resulta más útil para explicar el impacto que tienen los enlaces intermoleculares y otras interacciones en esta propiedad. Al aumentar el grado



La interacción con otras moléculas obstaculiza el movimiento de las mismas.

de interacción entre las moléculas se obstaculiza la movilidad de las mismas. Esto reduce los grados de libertad asociados al movimiento de las moléculas y, por lo tanto, aumenta la cantidad de energía necesaria para aumentar la energía cinética total de la una misma cantidad de sustancia.

Al mezclar dos sustancias diferentes, el grado de interacción entre las moléculas puede cambiar considerablemente. Si este cambio tiende hacia un estado de mayor interacción entre las moléculas del sistema, el C_p^E de esta mezcla será positivo. De la misma manera, si este cambio tiende a un estado de menor interacción entre las moléculas del sistema, el C_p^E de esta mezcla será negativo.

Podemos llegar a la misma conclusión a partir de consideraciones termodinámicas. La energía interna (U) de un sistema se define, de acuerdo a la primera ley, como:

$$U = H - pV$$

A presiones bajas (la presión atmosférica puede considerarse como una presión baja), podemos considerar que el producto pV es aproximadamente cero. Esto nos permite establecer la primera ley como:

$$U \cong H$$

La definición de C_p de un sistema es:

$$C_p = \frac{dH}{dT}$$

que puede expresarse para un sistema a presiones bajas como:

$$C_p = \frac{dU}{dT}$$

Así, a presiones bajas, la capacidad calorífica a presión constante de un sistema mide la variación de la energía interna con respecto a cambios en la temperatura. Esto quiere decir que mismas cantidades de dos sustancias (digamos A y B) con un capacidades caloríficas diferentes requerirán cambios en su energía interna diferentes para alcanzar un incremento en temperatura igual. Si consideramos que la capacidad calorífica de A es mayor a la de B ($C_{pA} > C_{pB}$), entonces una misma cantidad de A requerirá un cambio mayor en su energía interna que B para alcanzar un incremento igual de temperatura.

A esta situación se le puede dar la misma interpretación discutida anteriormente. Una disminución en los grados de libertad de las moléculas, debida a una mayor interacción entre las mismas, provoca que para que las moléculas alcancen la misma energía cinética (i.e. misma temperatura) requieren de un aumento mayor en su energía interna.

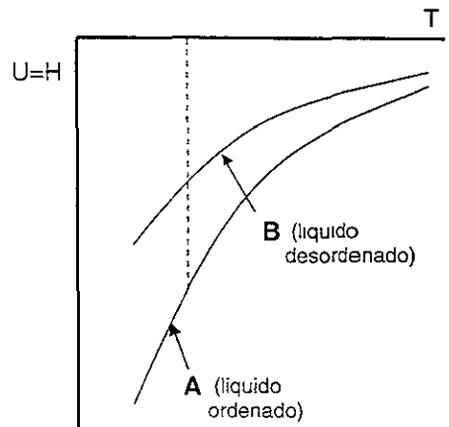
Gráficamente (ver figura), podemos observar que la variación de U con respecto a T es mayor en A que en B. Esto es,

que:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_A > \left(\frac{dU}{dT}\right)_B$$

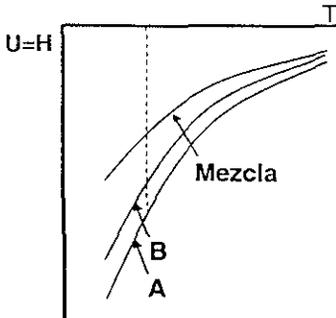
Lo que significa que:

$$C_{pA} > C_{pB}$$



Si aplicamos estas observaciones al caso de mezclas observaremos dos casos posibles cuando existe un cambio en organización de las moléculas. Tomemos por ejemplo la mezcla de dos sustancias A y B:

Caso 1 Al mezclar se destruye organización:



De acuerdo a las consideraciones anteriores, podemos establecer que:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_A > \left(\frac{dU}{dT}\right)_B > \left(\frac{dU}{dT}\right)_{Mezcla}$$

por lo tanto:

$$Cp_A > Cp_B > Cp_{Mezcla}$$

De donde podemos concluir que:

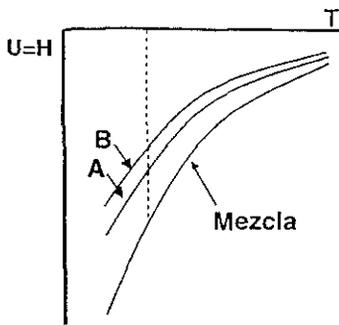
$$\begin{aligned} Cp^E &= Cp_{Mezcla} - (X_A Cp_A + X_B Cp_B) \\ &= X_A (Cp_{Mezcla} - Cp_A) + X_B (Cp_{Mezcla} - Cp_B) \end{aligned}$$

Dado que $Cp_{Mezcla} < Cp_A$: $(Cp_{Mezcla} - Cp_A) < 0$

Dado que $Cp_{Mezcla} < Cp_B$: $(Cp_{Mezcla} - Cp_B) < 0$

$$\therefore Cp^E < 0$$

Caso 2 Al mezclar se crea organización:



De acuerdo a las consideraciones anteriores, podemos establecer que:

$$\left(\frac{dU}{dT}\right)_{Mezcla} > \left(\frac{dU}{dT}\right)_A > \left(\frac{dU}{dT}\right)_B$$

por lo tanto:

$$Cp_{Mezcla} > Cp_A > Cp_B$$

De donde podemos concluir que:

$$\begin{aligned} Cp^E &= Cp_{Mezcla} - (X_A Cp_A + X_B Cp_B) \\ &= X_A (Cp_{Mezcla} - Cp_A) + X_B (Cp_{Mezcla} - Cp_B) \end{aligned}$$

Dado que $Cp_{Mezcla} > Cp_A$: $(Cp_{Mezcla} - Cp_A) > 0$

Dado que $Cp_{Mezcla} > Cp_B$: $(Cp_{Mezcla} - Cp_B) > 0$

$$\therefore Cp^E > 0$$

2. RESULTADOS Y DISCUSION

2.1 Tratamiento de datos

Estimación de la contribución al C_p^E debido cambios en la asociación de moléculas

Los resultados experimentales de densidad y capacidad calorífica volumétrica de soluciones de sistemas glicina-glicina y acetales-G3 de composición conocida fueron utilizados para calcular la capacidad calorífica molar de exceso y el volumen de exceso de estos mismos sistemas.

Estos resultados fueron luego contrastados con las predicciones obtenidas mediante el Modelo FPP. Este modelo ha comprobado ser muy exitoso al predecir propiedades de mezclas de moléculas grandes que tienen un nivel bajo de interacción, por lo que es utilizado en este trabajo como línea base para aislar el efecto en las propiedades de exceso debido a cambios en el nivel de interacción de las moléculas respecto a su estado puro.

De esta manera, es posible aislar la contribución por asociación de las moléculas al contrastar los resultados experimentales con los calculados con ayuda de este modelo.

Considerando la siguiente definición para las contribuciones de Cp^E :

$$Cp^E = Cp_{FPP}^E + Cp_{asoc}^E \quad (\text{Ecuación 2.1})$$

Donde:

- Cp^E : Cp de exceso medido experimentalmente
- Cp_{FPP}^E : Contribución al Cp de exceso predicho por el Modelo FPP
- Cp_{asoc}^E : Contribución al Cp de exceso debido a creación o rompimiento de enlaces tipo puente de hidrógeno

podemos calcular la contribución al Cp^E debida a la creación o destrucción de asociación (Cp_{asoc}^E) de la siguiente manera:

$$Cp_{asoc}^E = Cp^E - Cp_{FPP}^E \quad (\text{Ecuación 2.2})$$

En otras palabras, quitando al Cp^E experimental la contribución predicha por el Modelo de Flory-Prigogine-Patterson tendremos aislado el efecto por el aumento o disminución en el grado de asociación de los componentes en la mezcla respecto a su estado puro.

Calculo de la contribución al C_p^E predicha por el modelo FPP

Para el cálculo de la contribución al C_p^E predicha por el modelo FPP se utilizaron los siguientes valores para los parámetros de dicho modelo:

NOMBRE	G1	G2	G3	G4
P*	573	611	626	641
α	0.001268	0.00106	0.000965	0.000921
ρ	0.86182	0.93878	0.9808	1.00667
S	1.132	1.063	1.023	1
M	90.122	137.275	178.229	222.282

Los parámetros que no estaban disponibles en la literatura fueron calculados a partir de la medición experimental de dp/dT y de la velocidad del sonido, para obtener α y β , respectivamente. El procedimiento para la obtención de estos parámetros se detalla en el Anexo 4.4.

El parámetro de interacción X_{12} fué fijado con un valor de cero para todos los sistemas. Este parámetro únicamente toma en cuenta el cambio en interacciones tipo Van der Waals y es calculado a partir del calor de mezclado del sistema. Dado que los sistemas que tratamos tendrán una contribución al

calor de mezclado debida a la creacion y rompimiento de enlaces tipo puente de hidrógeno, que en proporción a las interacciones tipo Van der Waals serán varios órdenes de magnitud mayores, el cálculo de este parámetro no es posible. Adicionalmente, es de esperarse que el cambio en las interacciones tipo Van der Waals en estos sistemas sea despreciable, dado que estamos tratando con una serie homóloga y con sustancias muy similares en estructura molecular.

2.2 Mezclas binarias de glimas

Los valores obtenidos usando el Modelo FPP para volumen de exceso parecen estar en concordancia con los resultados experimentales. En contraste, los resultados para la capacidad calorífica de exceso resultan muy diferentes (**Figura 2.1**). Estas diferencias pueden ser atribuidas a la diferencia en el grado de asociación de las glimas entre la mezcla y sus estados puros y a la sensibilidad del C_p^E a cambios en la estructura del sistema.

Los resultados experimentales se contrastan con los resultados obtenidos mediante el modelo FPP en las **Figuras 2.2a y 2.2 b**.

Resultados para volumen de exceso

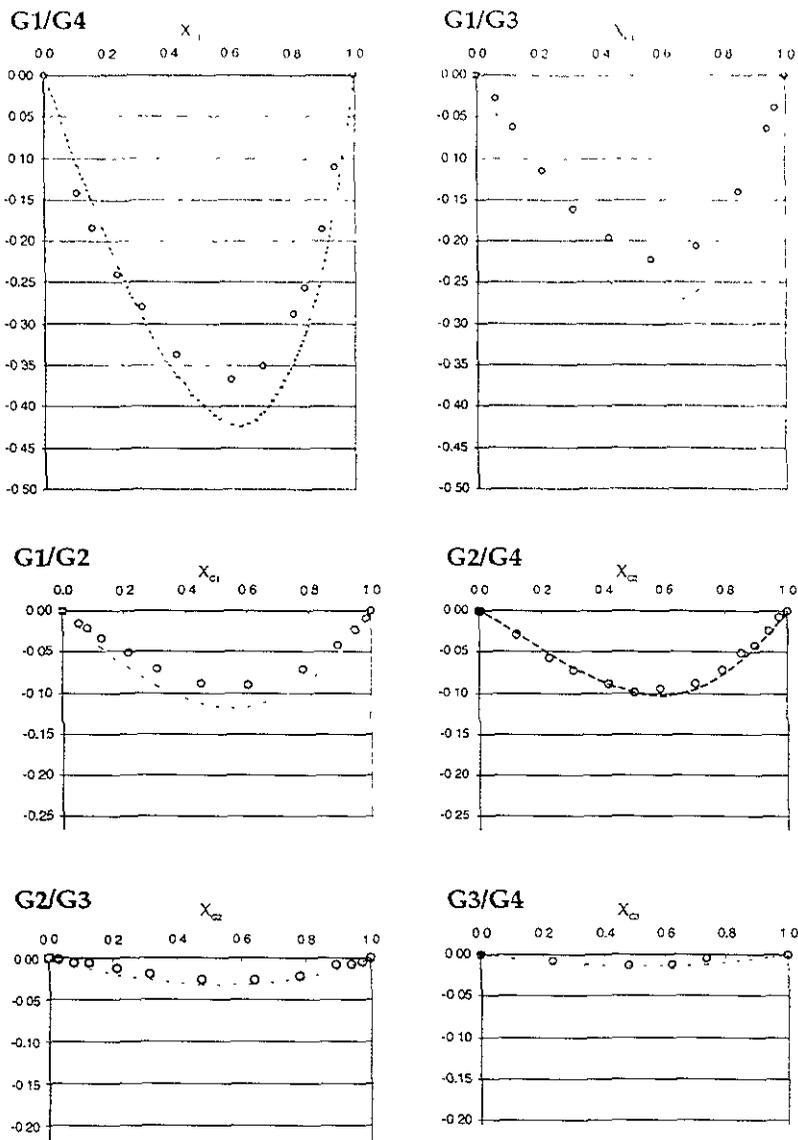


Figura 2.2a Resultados experimentales ($^{\circ}$) y predichos por el Modelo FPP (--) para V^E (cm^3/mol) de las mezclas de glicinas G_i/G_j ($i=1,2,3,4; j=1,2,3,4; i < j, i \neq j$). Todas las propiedades son mostradas respecto a la fracción mol de G_i (componente más ligero).

Resultados para capacidad calorífica de exceso

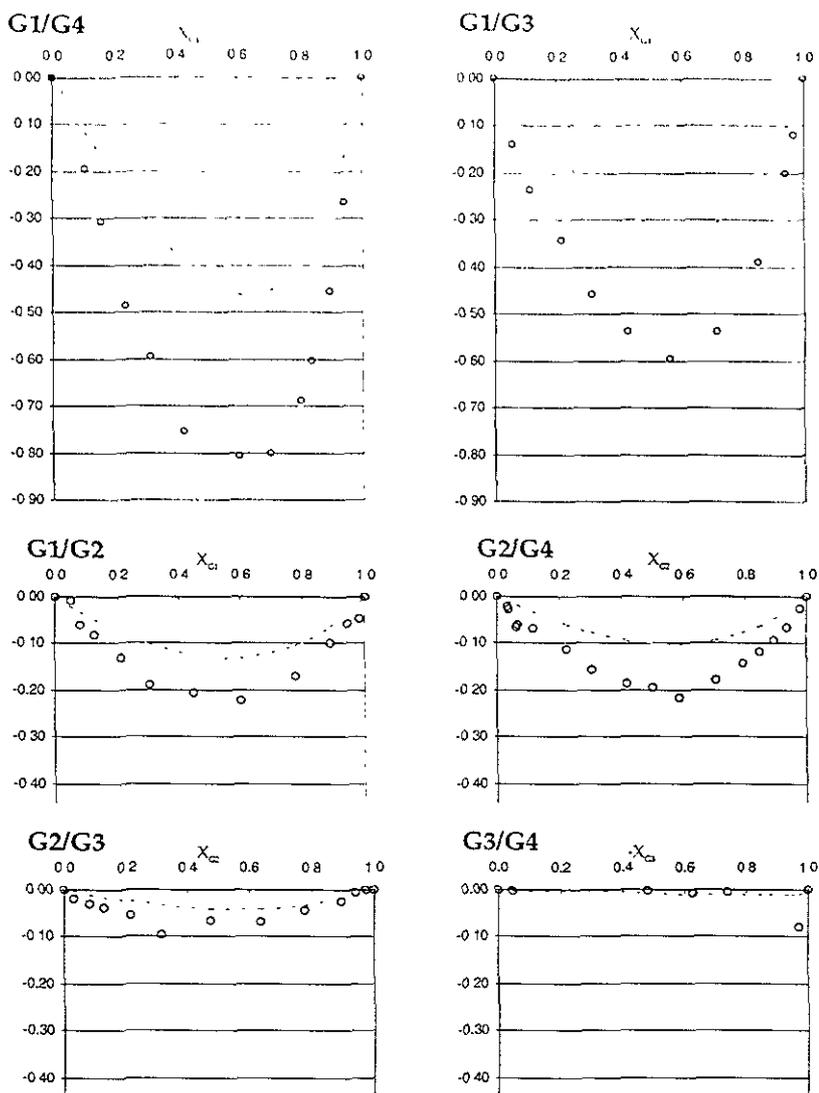


Figura 2.2b Resultados experimentales ($^{\circ}$) y predichos por el Modelo FPP (--) para C_p^E ($J / K \text{ mol}$) de las mezclas de glimas G_i/G_j ($i=1,2,3,4;j=1,2,3,4; i < j, i \neq j$). Todas las propiedades son mostradas respecto a la fracción mol de G_i (componente más ligero).

Al observar las Figuras 2.2a y 2.2b, saltan a la vista dos puntos: (1) es claro que la predicción del V^E es mucho mejor que la del Cp^E y (2) los Cp^E son más negativos que lo predicho por FPP. Esto es congruente con el hecho de que el Cp^E es mucho más sensible a cambios en la estructura intermolecular de la solución que el V^E . Los valores más negativos de Cp^E implican que hay una disminución en el grado de asociación entre los componentes puros y la mezcla. Esto es, la capacidad de asociarse de las moléculas de glimas en la mezcla es menor que en su estado puro. Esto implica que las diferentes glimas tienen diferentes capacidades de asociarse y que, al mezclarse dos glimas, una de estas experimenta un incremento (respecto a su estado puro) en la capacidad de hacer enlaces y la otra verá un decremento (respecto a su estado puro) en la capacidad de hacer enlaces. El balance neto, como indican los valores negativos de Cp^E de asociación calculados, es una disminución en el sistema en el grado de asociación, es decir, una disminución global del sistema en la capacidad de hacer enlaces entre moléculas. Dicho de otra forma, hay una destrucción neta de estructura u organización en el proceso de mezclado. Asimismo, los resultados mostrados en la Figura 2.2a indican que el impacto en el cambio en el nivel de asociación del sistema tiene un efecto mínimo en el volumen de exceso.

Cuando observamos las curvas experimentales para los sistemas G1/G2 (glima 1 con glima 2) y G2/G4 y las contrastamos con la predicción hecha con el Modelo FPP, notamos que mientras las curvas experimentales son prácticamente idénticas, las predichas por el Modelo FPP se encuentran bien diferenciadas, resultando G1/G2 más negativa que G2/G4. Esto, como se verá más adelante, se debe a una diferencia en el cambio del grado de asociación entre ambos sistemas, siendo en este caso el sistema G2/G4 en el que disminuye en mayor proporción.

Los resultados para Cp_{asoc}^E se muestran en la **Figura 2.3** contrastados con las contribuciones de Cp_{FPP}^E . Es necesario notar que existe una inversión en el orden de los sistemas G1/G2 y G2/G4 entre ambos conjuntos de curvas.

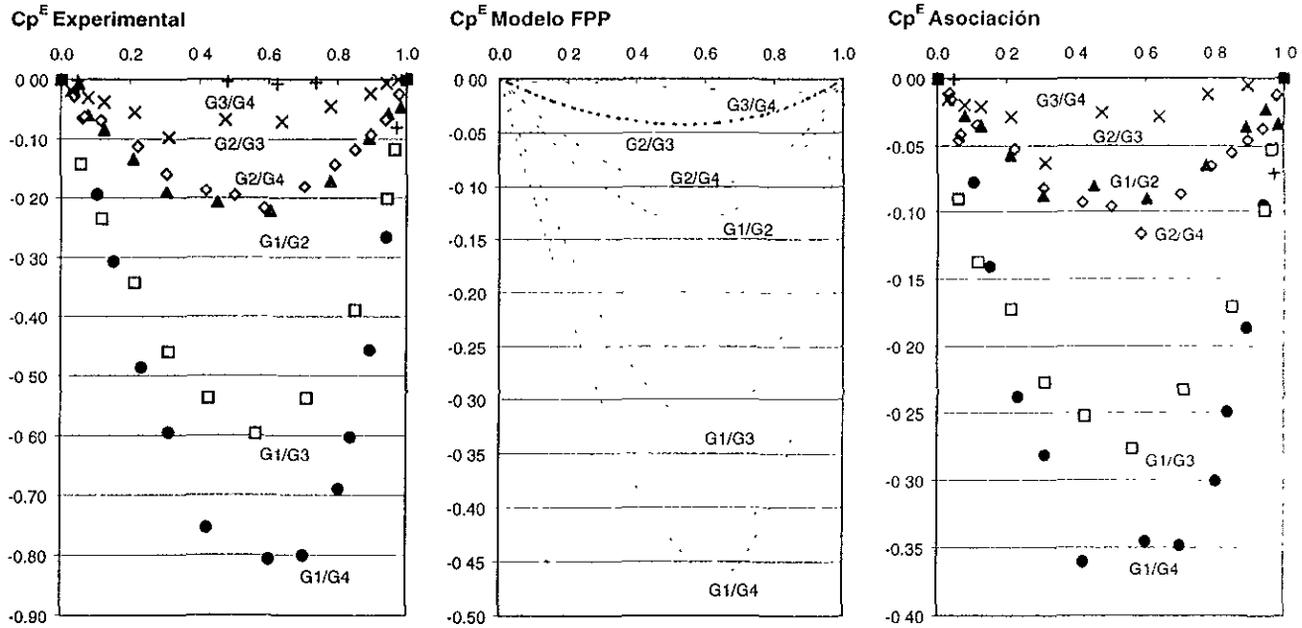
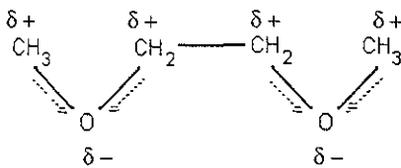


Figura 2.3 Curvas de Cp^E Experimental, Predicho con el Modelo FPP ($X_{12}=0$) y Asociación (Ecuación 2.2). Nótese la diferencia de escalas. (● G1/G4, □ G1/G3, ▲ G1/G2, ◇ G2/G4, X G2/G3, + G3/G4)

2.3 Comprobación experimental de la asociación de glimas. (Mezclas acetales-G3)

Hasta este momento, hemos planteado la existencia de estas interacciones únicamente como una hipótesis. Para comprobarla, planteamos una serie de experimentos que demuestran las diferencias en C_p^E de asociación al intercambiar isómeros cuyas diferencias en conformación les dan diferentes capacidades de realizar enlaces con las demás moléculas.

Al considerar la estructura de la molécula de G1 se observa que los oxígenos activan los protones de los grupos metilo y metileno vecinos, dándoles una carga



positiva, lo que podría permitir la formación de un enlace débil entre éstos y otros oxígenos con carga negativa de la misma u otras moléculas. Es de

esperarse que el enlace $CH_2 \cdots O$ sea más estable que el enlace $CH_3 \cdots O$ al estar el grupo CH_3 menos activado que el grupo CH_2 y que por lo tanto éste predomine en la mezcla.

Ahora bien, para demostrar que estas interacciones se efectúan realmente, realizamos experimentos con las siguientes sustancias semejantes a G1:

Alias	Nombre	Fórmula	Estructura
G1	Etilen Glicol Dimetil Eter (Glima1)	$C_4H_{10}O_2$	
A4	Etilen Glicol Dietil Eter	$C_6H_{14}O_2$	
A5	Acetal	$C_6H_{14}O_2$	

Estas moléculas difieren ligeramente de G1 en estructura: A4 es la misma molécula que G1 adicionando dos grupos metilo en los extremos y A5 es un isómero de A4 que difiere en que uno de los grupos CH₂ medios se ha sacado de la secuencia O-CH₂-CH₂-O disminuyendo el número de protones activados, esto es, disminuyendo su capacidad de realizar enlaces en esta zona de la molécula.

Estas sustancias fueron mezcladas con la Glima 3 [CH₃-(O-CH₂-CH₂)₃-O-CH₃] para observar las diferencias en Cp^E de cada sistema. Comparando los resultados de Cp^E, Cp^E_{FPP} y Cp^E_{asoc} (este último calculado como Cp^E_{asoc} = Cp^E - Cp^E_{FPP}) para los sistemas G1/G3, A4/G3 y A5/G3 que se muestran en la **Figura 2.4**, notamos cómo la contribución calculada para Cp^E_{asoc} es mucho más negativa para el sistema A5/G3 (se disminuye más el grado de asociación) que para los sistemas G1/G3 y A4/G3 que son prácticamente idénticos.

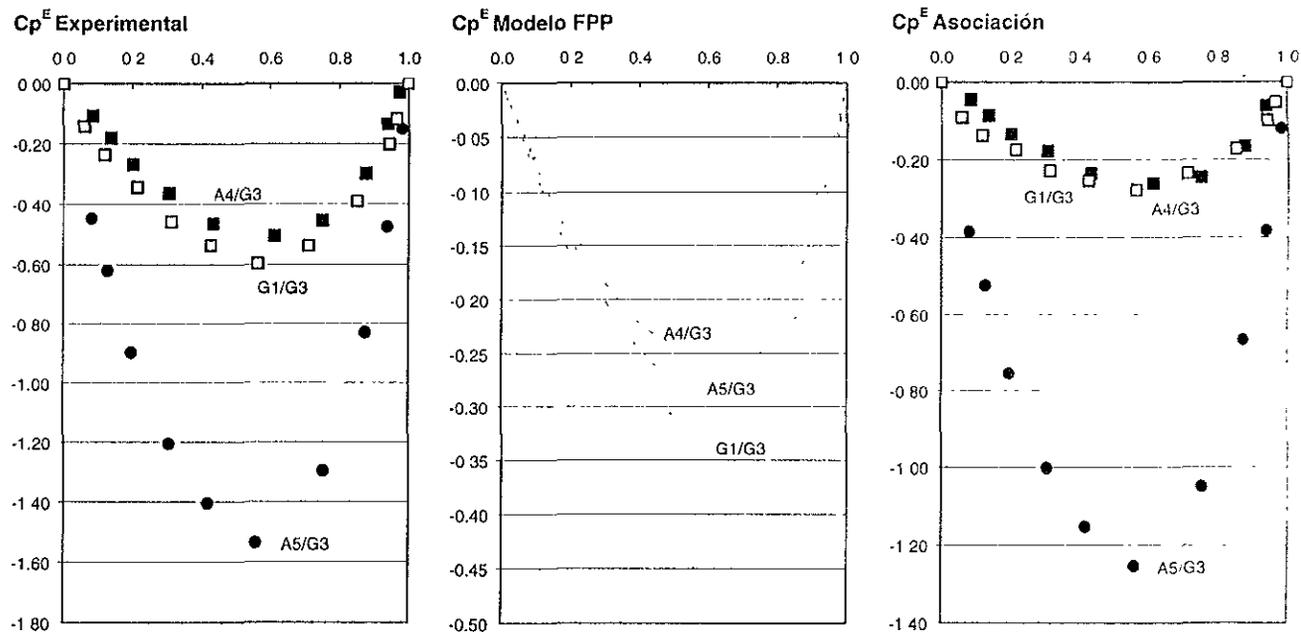


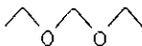
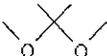
Figura 2.4 Curvas de Cp^E Experimental, Predicho con el Modelo FPP ($X_{12}=0$) y Asociación (Ecuación 2.2) para los sistemas G1/G3, A4/G3 y A5/G3. Al agregar grupos metilo en los extremos a G1 (resultando la molécula de A4) el Cp^E de asociación es prácticamente el mismo, en cambio, el isómero A5 que no puede hacer enlaces en la parte media de la molécula resulta con un Cp^E de asociación mucho más negativo. Nótese la diferencia de escalas. (□ G1/G3, ■ A4/G3, ● A5/G3)

La disminución en el grado de asociación de los sistemas G1/G3 y A4/G3 es de la misma magnitud. Esto podría ser interpretado como un indicio de que no existen diferencias en la capacidad de hacer interacciones entre las moléculas de G1 y A4. En realidad esto no es así. El C_p^E de asociación es sensible a cambios en el grado de asociación de los componentes entre sus estados puros y la mezcla y no al valor absoluto de las mismas, de hecho, el C_p de G1 puro es 191 J/mol K mientras que el de A4 puro es de 259 J/mol K, lo que da un indicio de las diferencias existentes entre estas moléculas. En otras palabras, el hecho de que el C_p^E de asociación sea igual para ambos sistemas debe ser interpretado como que la pérdida (respecto al estado puro) en la capacidad de hacer enlaces en ambos sistemas es la misma.

En contraste con lo anterior, las moléculas de A5 (isómero de A4) al no poder crear enlaces en su parte media destruyen una mayor cantidad de interacciones en el sistema A5/G3 que las moléculas de A4 en el sistema A4/G3, impactando negativamente el C_p^E de este último sistema.

En resumen, al comparar los resultados de C_p^E de asociación de los isómeros A4 y A5 con G3, podemos observar cómo la conformación que no puede hacer enlaces con otras moléculas dado el impedimento estérico, el grado de asociación de la mezcla resultante es mucho menor que al tomar el isómero que puede hacer estos enlaces.

Esto mismo se puede verificar al estudiar los sistemas conformados por las siguientes sustancias con G3:

Alias	Nombre	Fórmula	Estructura
A2	Dietoximetano	$C_5H_{12}O_2$	
A3	2,2 Dimetoxipropano	$C_5H_{12}O_2$	

donde esperaríamos que A3 disminuyera en mayor medida que A2 el grado de asociación de la mezcla con G3, dado que dos de los carbonos de su estructura impiden la formación de enlaces en su parte media. Los resultados de C_p^E de asociación se pueden observar en la **Figura 2.5**.

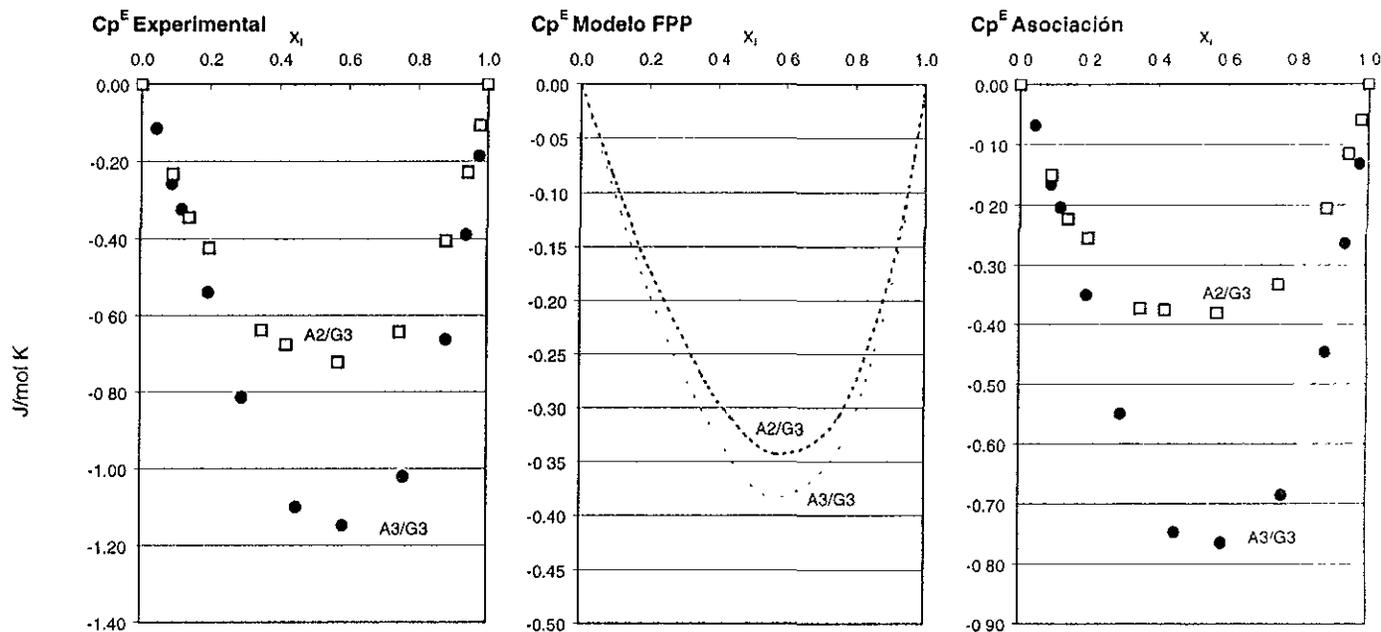


Figura 2.5 Curvas de C_p^E Experimental, Predicho con el Modelo FPP y Asociación (calculado) para los sistemas A2/G3 y A3/G3. La molécula de A3 impedida para hacer enlaces en su parte media tiene una contribución más negativa de C_p^E de asociación que A2. Nótese la diferencia de escalas. (● A3/G3, □ A2/G3)

3. MODELO DE ASOCIACIÓN

En el capítulo anterior establecimos la capacidad de la serie de los glicidos para autoasociarse y la clara relación que existe entre ésta y la capacidad calorífica en exceso. Basándonos en estos resultados, es posible plantear un modelo teórico que sea capaz de predecir la contribución por asociación a la capacidad calorífica de exceso.

A lo largo de este capítulo plantearemos un modelo que predice eficazmente la contribución por asociación de las moléculas a la capacidad calorífica de exceso para sistemas glicido-glicido y oxalcanos similares. Este modelo está basado en las propiedades geométricas de las moléculas involucradas y demostró ser bastante sencillo y preciso.

3.1 Definición del Modelo

Conceptos básicos

La naturaleza de las interacciones que estas moléculas pueden realizar ha sido objeto de muchos análisis experimentales y teóricos. Aunque la mayoría no son concluyentes, existe un acuerdo generalizado de que en la fase líquida predomina el enlace $\text{CH}_2\cdots\text{O}$ intermolecular sobre el $\text{CH}_3\cdots\text{O}$ (en la fase gas, predomina el enlace $\text{CH}_3\cdots\text{O}$ intramolecular).

Para cuantificar la cantidad de interacciones por unidad de volumen podemos plantear la siguiente relación:

$$Ne \propto \alpha_o \alpha_c \quad \text{(Ecuación 3.1)}$$

Donde:

Ne: Número de interacciones por unidad de volumen

α_o : Fracción del área de la molécula perteneciente a los oxígenos

α_c : Fracción del área de la molécula perteneciente a los grupos CH₂ activados

Se utilizan fracciones de área ya que la interacción entre moléculas dependerá principalmente de que los sitios activos de éstas se encuentren. Otros modelos encontrados en la literatura utilizan la fracción de área de oxígeno de la molécula al cuadrado al considerar este tipo interacciones intermoleculares [4] y se ha demostrado la proporcionalidad de éste (α_o^2) y el parámetro X₁₂ del Modelo FPP [5].

Al multiplicar ambos lados de la expresión por el volumen molar (V), obtendremos:

$$Ne V \propto \alpha_o \alpha_c V \quad \text{(Ecuación 3.2)}$$

El lado izquierdo es igual al número de interacciones por mol (Ne*V), por lo que finalmente tenemos la expresión:

$$Ne' \propto \alpha_o \alpha_c V \quad \text{(Ecuación 3.3)}$$

Donde:

Ne': Número de interacciones por mol de sustancia

Agregando una constante de proporcionalidad, obtenemos la siguiente ecuación.

$$Ne' = k_1 \alpha_1 \alpha_2 V \quad \text{(Ecuación 3.3a)}$$

La constante de proporcionalidad k_1 tiene unidades de [numero de interacciones]/[cm³]. Hay que recordar que las diferencias en la capacidad de dos moléculas distintas para realizar un tipo de interacción está cuantificada por el producto $(\alpha_1 \alpha_2)$. Esto nos indica que el valor de la constante k_1 también cuantifica la sensibilidad del número de interacciones en un sistema a la fracción de área expuesta por cada uno de los grupos participantes en la interacción. Para mezclas entre un mismo tipo de moléculas (como es el caso de la serie homóloga de las glimas) y, en general, mezclas de éstas con otras moléculas semejantes, es de esperarse que ocurran el mismo tipo de interacciones. De esta manera, definiremos la constante de proporcionalidad como sigue:

Definición la constante k_1

La constante k_1 mide la sensibilidad de un sistema a la creación de enlaces entre dos grupos funcionales, ponderada por el producto de las fracciones de área que corresponden a cada grupo funcional.

Podemos reagrupar la Ecuación 3.3a para definir un parámetro que mida la capacidad de asociarse de una molécula, de la siguiente manera.

$$A_{oc} = Ne' / k_1 = \alpha_o \alpha_c V \quad \text{(Ecuación 3.4)}$$

Donde:

A_{oc} parámetro de asociación

Reagrupando términos, podemos escribir la siguiente expresión de la Ecuación 3.4:

$$Ne' = k_1 A_{oc} \quad \text{(Ecuación 3.4a)}$$

El cálculo de la constante k_1 resulta difícil dado que no contamos con un método directo de medir el número de interacciones entre las moléculas de una sustancia pura. Además, dado que es de esperarse que distintos tipos de interacciones tengan k_1 diferentes, esto nos impide extrapolar el uso del parámetro A_{oc} a más de un tipo de interacciones.

Del análisis de la Ecuación 3.4, las unidades del parámetro A_{oc} resultan ser $[\text{cm}^3]/[\text{mol}]$. En realidad, este parámetro agrupa la expresión $[\alpha_o \alpha_c V]$, de ahí las unidades que resultan para este parámetro.

De esta manera, podemos llegar a la siguiente definición:

Definición del parámetro A_{oc}

El parámetro A_{oc} es una medida de la capacidad de realizar interacciones que produzcan asociación en un sistema por número de moles de sustancia, calculada como el producto de la fracción de área de cada grupo funcional participando en dicha interacción por el volumen molar de la misma sustancia:

$$A_{oc} = \alpha_o \alpha_c V \quad \text{(Ecuación 3.4)}$$

La relación entre este parámetro y la capacidad calorífica resulta sumamente interesante. Al calcular el parámetro A_{oc} para las glimas G1 a G4 y graficar la capacidad calorífica de las sustancias puras vs A_{oc} obtenemos:

	Formula	α_o	α_c	V (cc/mol)	A_{oc}	C_p (J/Kmol)
G1	$C_4H_{10}O_2$	0.176	0.321	104.5	5.89	191.1
G2	$C_6H_{14}O_3$	0.187	0.455	142.8	12.20	285.0
G3	$C_8H_{18}O_4$	0.193	0.529	181.9	18.61	365.7
G4	$C_{10}H_{22}O_5$	0.197	0.576	220.8	25.13	450.7

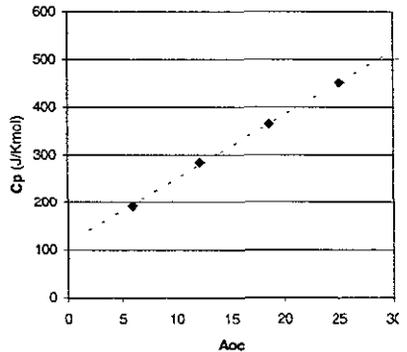


Figura 3.1.1 Correlación de A_{oc} y C_p de las sustancias puras. Se muestran los datos de G1, G2, G3, G4 de izquierda a derecha. Los datos para el cálculo de α_o y α_c fueron tomados de van der Waals Volumes and Radii, A.Bondi [9].

Este hecho no establece aun una relación directa entre A_{oc} y el C_p (capacidad calorífica) de las sustancias, en primer lugar, porque estamos viendo el C_p total (con todas las contribuciones), y en segundo, porque se ha graficado una única serie homóloga. Sin embargo, el parámetro A_{oc} muestra su relación clara entre los miembros de una misma serie homóloga.

Cálculo de A_{oc} para mezclas

Para relacionar el parámetro A_{oc} con el C_p^E de asociación debemos calcular el cambio que existe entre el A_{oc} de una mezcla y los de sus componentes puros. Para este fin, debemos definir las reglas que aplican para calcular este parámetro para mezclas.

El cálculo de A_{oc} para mezclas se define de la siguiente manera:

$$A_{oc}^M = \alpha_o^{M*} \alpha_c^M V^M \quad \text{(Ecuación 3.5)}$$

Donde el superíndice M se refiere a propiedades de la mezcla.

Las propiedades de la mezcla se calculan como sigue:

$$\alpha_o^M = \sum \phi_{(i)} \alpha_{o(i)} \quad \text{(Ecuación 3.5.1)}$$

$$\alpha_c^M = \sum \phi_{(i)} \alpha_{c(i)} \quad \text{(Ecuación 3.5.2)}$$

$$V^M = \sum x_{(i)} V_{(i)} \quad \text{(Ecuación 3.5.3)}$$

Donde: $\phi_{(i)}$: fracción volumétrica de i en la mezcla

$x_{(i)}$: fracción mol de i en la mezcla

El superíndice M se refiere a Mezcla y el subíndice (i) se refiere al componente i-ésimo de la mezcla.

El carácter geométrico de la fracción de área hace que se propague con la fracción volumétrica y no con la fracción mol, esto es, la α de dos cantidades iguales de moléculas de tamaños diferentes no resulta en el promedio de ambas α 's: la α resultante es más cercana a la molécula de mayor tamaño debido a su preponderancia en la mezcla (existe una mayor cantidad de área disponible de la molécula más grande). Cabe resaltar que no se hace una corrección por volumen de exceso para el cálculo del volumen de la mezcla. Esta simplificación se hace debido a que el impacto de esta corrección debe ser despreciable debido a la diferencia en magnitudes entre el volumen total y el volumen de exceso de la mezcla. Por ejemplo, el volumen "ideal" de una mezcla G1/G4 con $X_{G1}=0.5$ es de $162.7\text{cm}^3/\text{mol}$, mientras que el volumen de exceso para la misma mezcla es de $0.37\text{cm}^3/\text{mol}$.

En resumen, el A_{oc} de una mezcla se puede calcular como:

$$A_{oc}^M = (\sum \phi_{(i)} \alpha_{o(i)}) (\sum \phi_{(i)} \alpha_{c(i)}) (\sum x_{(i)} V_{(i)}) \quad \text{(Ecuación 3.5.4)}$$

De esta manera y en analogía con las propiedades de exceso, podemos calcular el cambio en el parámetro A_{oc} debido a la mezcla de sus componentes mediante la siguiente ecuación:

$$\Delta A_{oc} = A_{oc}^M - \sum x_{(i)} A_{oc(i)} \quad \text{(Ecuación 3.6)}$$

La expresión ΔA_{oc} es una medida del cambio en el grado de asociación de dos sustancias entre la mezcla y los estados puros, capaces de hacer interacciones débiles CH₂||O.

El paso siguiente es verificar que existe una relación entre el Cp^E de asociación y ΔA_{oc} . Para obtener una función para $Cp^E_{asoc} = f(\Delta A_{oc})$, se hizo la representación de los valores de Cp^E_{asoc} calculados vs ΔA_{oc} a concentración equimolar. El resultado es el que se muestra en la **Figura 3.1.2**.

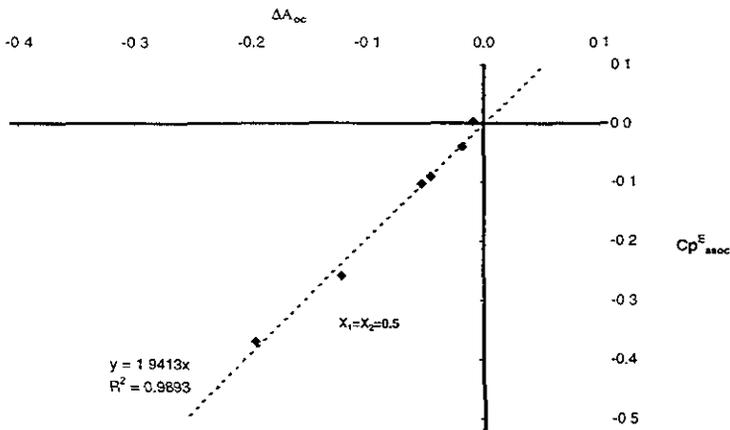


Figura 3.1.2 Correlación de Cp^E_{asoc} con A_{oc} para $x_1=x_2=0.5$. Se muestran los datos de G1/G4, G1/G3, G2/G4, G1/G2, G2/G3, G3/G4 de izquierda a derecha.

En primer lugar, hay que notar que para todos los sistemas, ΔA_{oc} es negativo, esto es, se espera una pérdida en la capacidad neta de realizar interacciones tipo puente de hidrógeno y consecuentemente una destrucción de estructura en la mezcla con respecto a los componentes puros. Asimismo, en todos estos sistemas

las contribuciones al Cp debidas a la asociación son negativas, corroborando el hecho de que se ha disminuido el nivel de estructura en la mezcla debido a la reducción en el nivel de asociación entre las moléculas del sistema.

En segundo lugar, la correlación es excelente. Los puntos tienen una tendencia clara a pesar del error experimental y la relación lineal entre Cp^E_{asoc} y ΔA_{oc} equimolares resulta muy conveniente.

La regresión lineal de estos puntos, da como resultado la siguiente ecuación:

$$Cp^E_{asoc} = 1.9767 * \Delta A_{oc} + 0.0047 \quad \text{(Ecuación 3.7a)}$$

Es claro que el segundo parámetro (como es de esperarse si ΔA_{oc} mide efectivamente la capacidad de asociación) es aproximadamente cero.

Con esta consideración, se hace la correlación con una ecuación de la forma $Y=aX$. El resultado de esta correlación se expresa en la siguiente ecuación:

$$Cp^E_{asoc} = 1.9413 * \Delta A_{oc} \quad \text{(Ecuación 3.7)}$$

Haciendo un análisis dimensional, las unidades de la constante de proporcionalidad son: $[\text{J cm}^{-3}\text{K}^{-1}]$. Como se puede observar, estas unidades son de capacidad calorífica por unidad de volumen. De la definición de ΔA_{oc} podemos notar que es proporcional al número de enlaces, además, de acuerdo a la relación lineal que existe entre C_p y ΔA_{oc} . Esto parece indicar que existe una contribución por cada interacción que se realiza en la solución.

La **Ecuación 3.7** puede ser utilizada junto con la **Ecuación 2.1** para la predicción del C_p^E de mezclas de glimas.

$$C_p^E = C_p^E_{FPP} + C_p^E_{asoc} \quad \text{(Ecuación 3.8)}$$

En la siguiente sección se discutirá la capacidad predictiva de la Ecuación 3.8.

3.2 Aplicación del Modelo a los sistemas glima-glima medidos

Utilizando las Ecuaciones 3.8 y 3.7 y los resultados del Modelo FPP se hicieron las predicciones de C_p^E como función de la concentración para los sistemas binarios glima-glima medidos experimentalmente. Los resultados se muestran en la **Figura 3.2.1**.

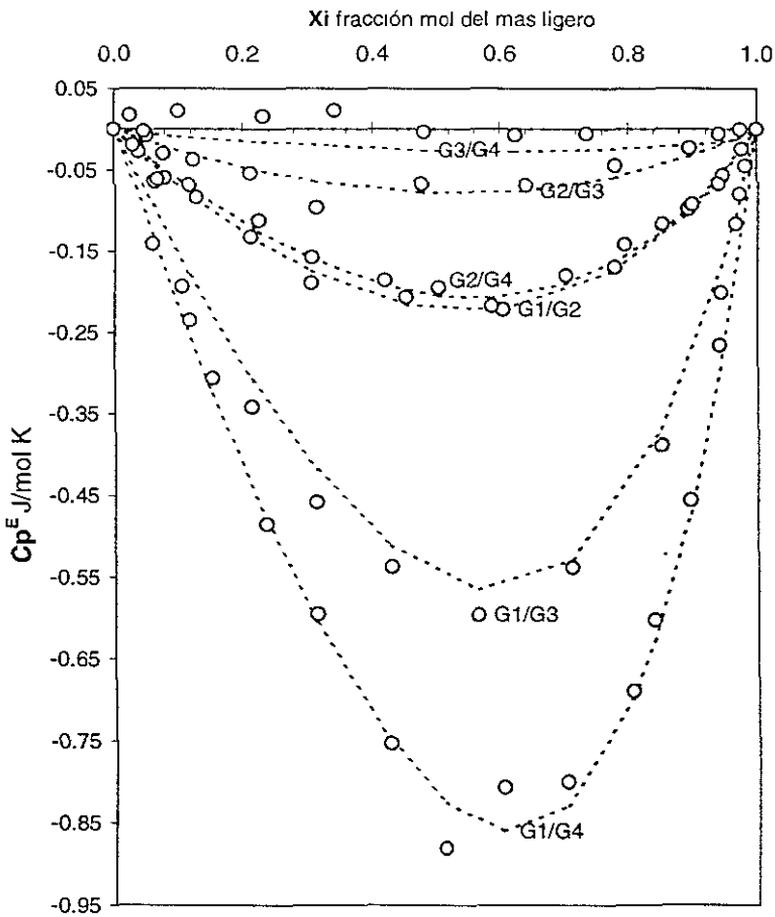


Figura 3.2.1 C_p^E Experimental [°] y Teórico [---] (obtenido con el Modelo FPP y el Modelo de Asociación).

Se puede apreciar la excelente predicción que logra la combinación de ambos modelos (FPP y Asociación) para estos sistemas. Merece especial atención el hecho de que aunque el parámetro de proporcionalidad fue obtenido con los valores equimolares de cada curva ($x_1=x_2=0.5$), el modelo alcanza a predecir la asimetría de las curvas de C_p^E experimentales, que tienen un mínimo alrededor de $x_1=0.6$. Esto se observa más claramente en la **Figura 3.2.2**.

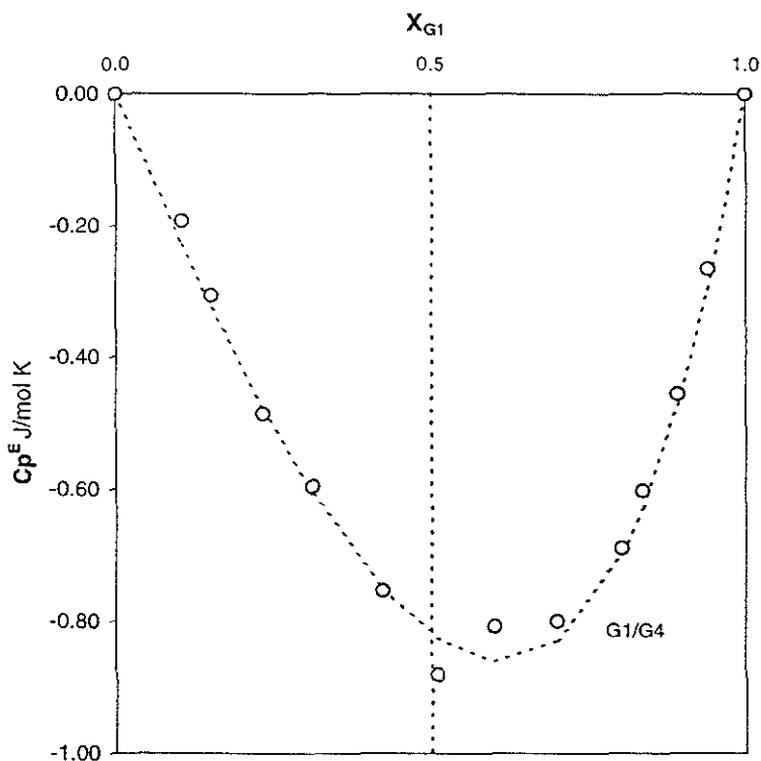


Figura 3.2.2 Asimetría de la curva de C_p^E . Se muestran las curvas de C_p^E Experimental [°] y Teórico [---] (obtenido con las Ecuaciones 3.7 y 3.8 usando el Modelo FPP y el Modelo de Asociación) para el sistema G1/G4.

Otro punto que vale la pena resaltar es el hecho de que mientras el Modelo FPP tiene contribuciones distintas para las curvas de los sistemas G1/G2 y G2/G4, los resultados experimentales para estas curvas muestran que son prácticamente idénticas. El Modelo de asociación predice también una contribución diferente para ambos sistemas pero la magnitud de estas contribuciones se invierte respecto a la del Modelo FPP. El resultado de la suma de ambas contribuciones es que las curvas correspondientes a ambos sistemas tienen aproximadamente la misma magnitud, concordando con la evidencia experimental. Esto se puede observar más claramente en la **Figura 3.2.3**.

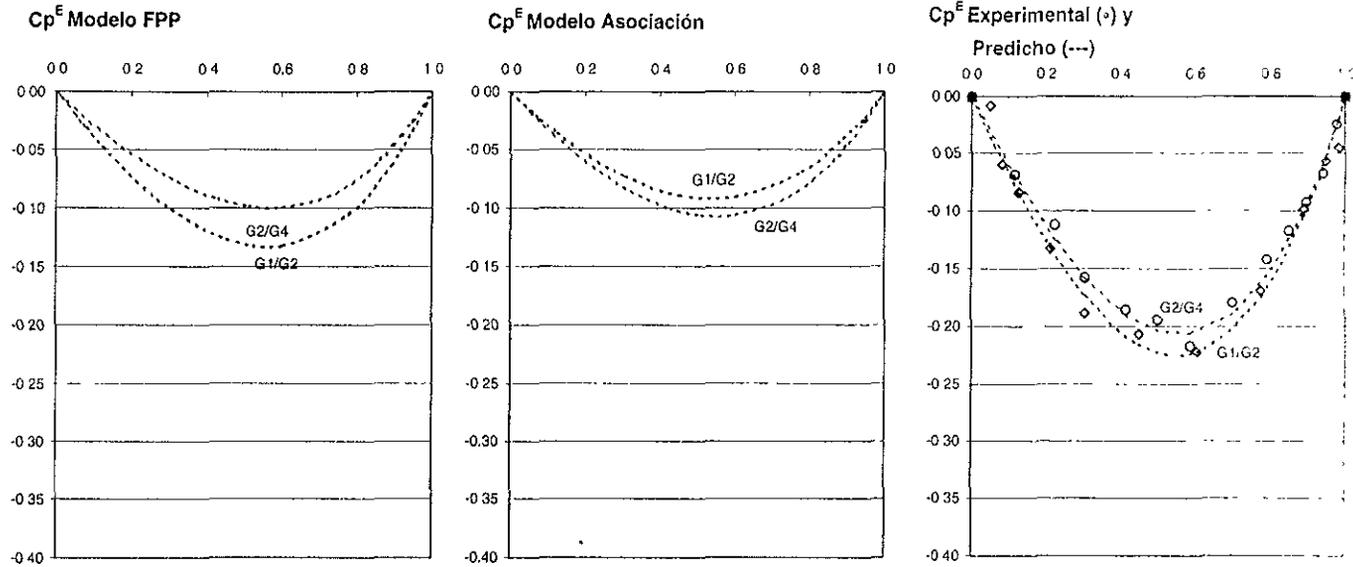
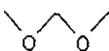
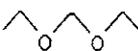
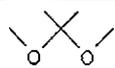
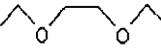
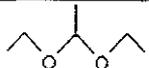


Figura 3.2.3 Contribuciones al CpE del Modelo FPP, del Modelo de Asociación y comparación del CpE Predicho con el Experimental para los sistemas G1/G2 y G2/G4. Nótese que las contribuciones alternan en magnitud para ambos sistemas, resultando en la cercanía de las curvas experimentales para estos sistemas.

3.3 Aplicación del Modelo a otros sistemas

La clase de asociación que se encontró en la serie de las glimas no es necesariamente exclusiva de éstas. Se intentó extrapolar los resultados obtenidos para la serie de las glimas a otros oxaalcanos similares. En la **Tabla 3.3.1** se muestran las sustancias análogas a G1 (poseen el mismo número de oxígenos) que fueron utilizadas.

Alias	Nombre	Fórmula	Estructura
A1	Dimetoximetano	$C_4H_{10}O_2$	
A2	Dietoximetano	$C_5H_{12}O_2$	
A3	2,2 Dimetoxipropano	$C_5H_{12}O_2$	
A4	Etilen Glicol Dietil Éter	$C_6H_{14}O_2$	
A5	Acetal	$C_6H_{14}O_2$	

Estas sustancias fueron mezcladas con G3 para comparar los resultados de Cp con los predichos utilizando el Modelo FPP y el Modelo de Asociación en conjunto. Los valores de Cp^E de asociación fueron predichos utilizando el parámetro obtenido para la serie de las glimas (ver **Sección 3.1**).

Para el cálculo de la contribución al Cp^E predicha por el modelo FPP se utilizaron los siguientes valores para los parámetros de dicho modelo:

NOMBRE	A1	A2	A3	A4	A5
P*	547	465	511	543	481
α	0.001495	0.001281	0.001291	0.00121	0.001242
ρ	0.8538	0.8248	0.84673	0.83808	0.8221
S	1.1	1.1	1.1	1.1	1.1
M	76.1	104.15	104.15	118.18	118.18

Los resultados se muestran en la **Figura 3.3.1**.

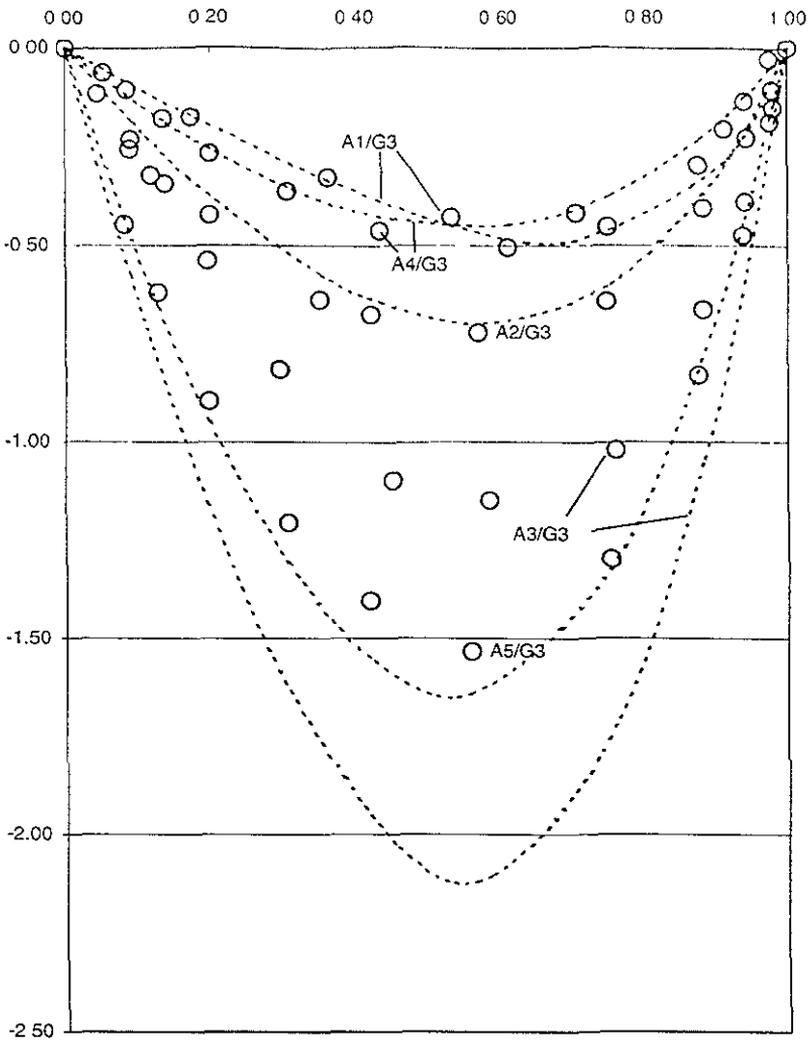


Figura 3.3.1 Cp^E Experimental [%] y Teórico [---] calculado con el Modelo FPP + Modelo de Asociación. Se utilizó el valor del parámetro $k = 1.9413 \text{ J/cc K}$ ($Cp^E_{\text{asoc}} = k * \Delta A_{\text{oc}}$) obtenido para la serie de las glimas.

La **Figura 3.3.1** muestra la calidad de la predicción del Cp^E de estos sistemas, aun cuando se trata de sistemas fuera del rango de Cp^E de las glimas (0 a -0.8J/molK), como es el caso del sistema A5/G3 ($Cp^E_{0.5} = -1.5\text{ J/mol K}$). Esto indica que este conjunto de oxaalcanos (acetales) presenta una autoasociación de la misma naturaleza que la serie de las glimas. Si observamos la **Figura 3.3.2**, donde se grafica Cp^E de asociación equimolar (calculado como $Cp^E_{\text{asoc}} = Cp^E_{\text{Exp}} - Cp^E_{\text{FPP}}$) contra ΔA_{oc} , podemos observar los sistemas que entran en la misma correlación que la serie de las glimas.

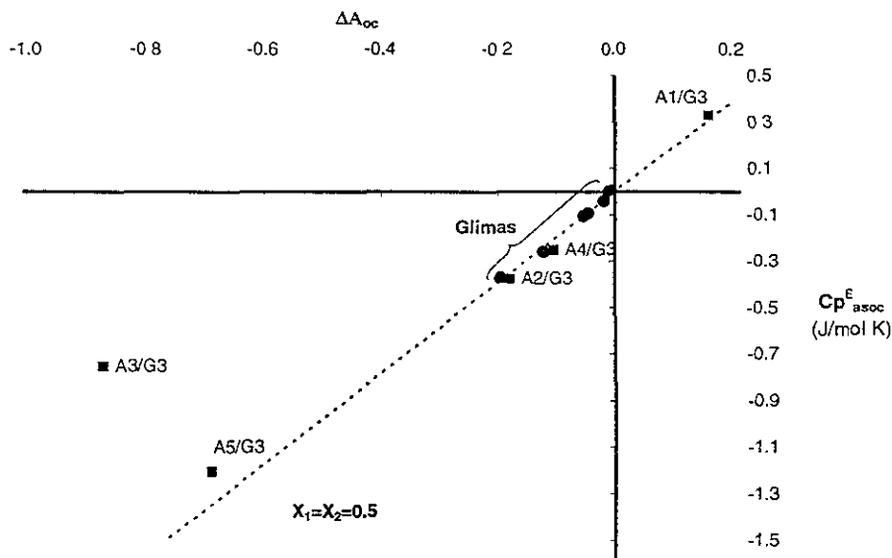


Figura 3.3.2 Correlación entre ΔA_{oc} y Cp^E de Asociación ([Experimental] – [Modelo FPP]) para glimas (●) y acetales (■). La recta fue generada utilizando el valor del parámetro $k = 1.9413\text{ J/cm}^3\text{ K}$ ($Cp^E_{\text{asoc}} = k * \Delta A_{oc}$) obtenido para la serie de las glimas. (ver Figura 3.1.2)

Se puede apreciar claramente en la **Figura 3.3.2** que los sistemas A1/G3, A2/G3, A4/G3 y A5/G3 pertenecen a la misma correlación que los sistemas glima-glima. Esto implica que en estas mezclas ocurren el mismo tipo de interacciones que en las mezclas de glimas. El hecho de que A3/G3 salga totalmente de la correlación es fácilmente explicado cuando observamos su estructura molecular (ver **Tabla 3.3.1**): al ser A3 la única molécula que no posee ningún grupo CH₂ activado, el parámetro ΔA_{oc} sobrestima la destrucción de interacciones. Esto fue corroborado midiendo un sistema adicional: MTBE/G3. Al incorporar los resultados obtenidos para MTBE para $x_1=x_2=0.5$ e incorporar al gráfico en la **Figura 3.3.2** obtenemos la **Figura 3.3.2a**.

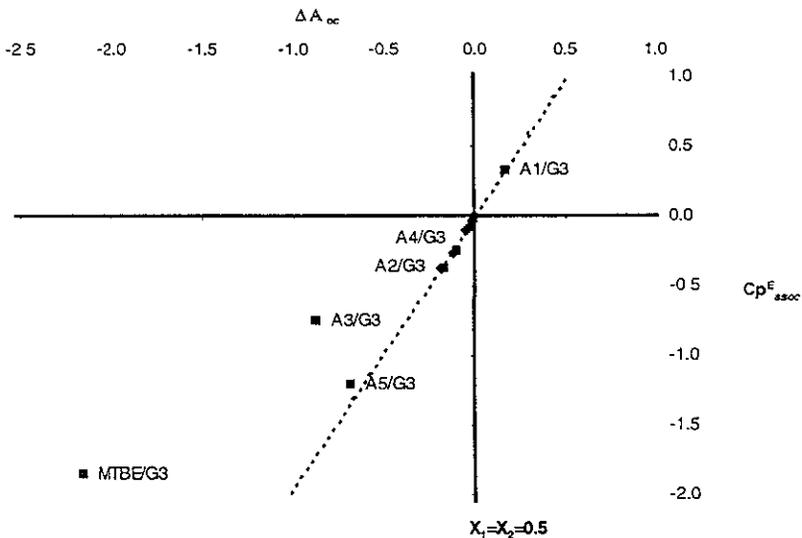


Figura 3.3.2a Correlación entre ΔA_{oc} y Cp^E de Asociación ([Experimental] - [Modelo FPP]) para glimas (o) y acetales (■) incluyendo el sistema MTBE/G3. La recta fue generada utilizando el valor del parámetro $k = 1.9413 \text{ J/cc K}$ ($Cp^E_{asoc} = k * \Delta A_{oc}$) obtenido para la serie de las glimas.

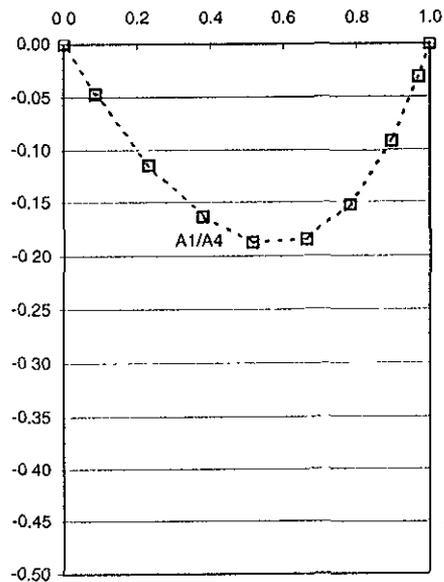
La molécula de MTBE tampoco tiene grupos CH₂ activados, lo cual apoya el argumento utilizado para el sistema A3/G3.

Otro punto que salta a la vista es el hecho de que aun cuando los sistemas A5/G3 y A1/G3 están muy alejados del rango de Cp^E de Asociación de las glicinas, se conservan dentro de la misma recta. Inclusive, el Cp^E de Asociación del sistema A1/G3 resulta positivo al igual que el ΔA_{oc} calculado para este mismo.

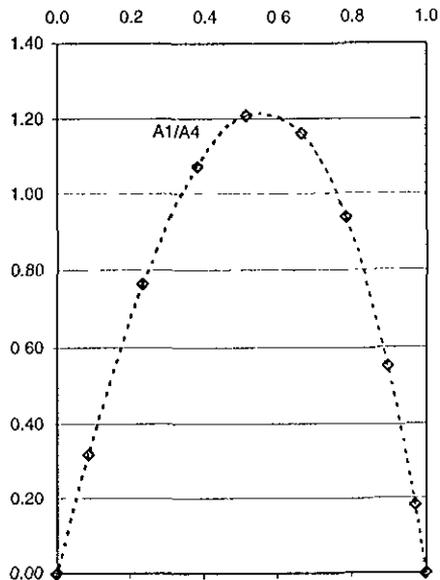
Un ΔA_{oc} positivo significa un aumento en la capacidad de la mezcla de realizar interacciones con respecto a los componentes puros. Este sistema demuestra la capacidad de este parámetro de predecir no solo la destrucción de estructura en el sistema, sino también la creación de estructura.

Esto último hace surgir una nueva pregunta: ¿es posible obtener experimentalmente una curva positiva de Cp^E_(Total) para un sistema de glicinas-acetales o acetales-acetales? Hasta este momento todas las curvas experimentales han resultado negativas y el único indicio de una contribución positiva lo presenta A1/G3, el cual resulta negativo luego de sumar la contribución por cambio en el volumen libre predicha por el Modelo FPP. De esta manera, bastaría encontrar un sistema para el cual la contribución al Cp^E predicha por el Modelo de Asociación sea positiva y más grande que la predicha por el Modelo FPP (probablemente negativa) para obtener experimentalmente una curva de Cp^E positiva. Un sistema que cumple con esas características es A1/A4, el cual tiene una contribución por el Modelo de Asociación de aprox. 1.2 J/molK mientras que por el Modelo FPP es de -0.2 J/molK. Con ello, el Cp^E experimental predicho es de aprox. 1.0 J/molK. Los resultados teóricos y experimentales se muestran en la **Figura 3.3.3**.

Cp^E Modelo FPP



Cp^E Modelo Asociación



Cp^E Experimental

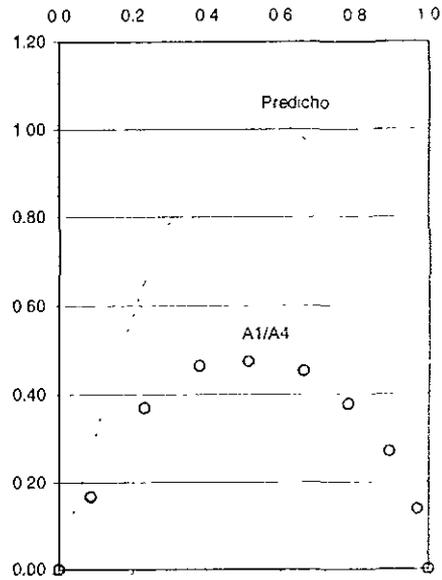


Figura 3.3.3 Cp^E Modelo FPP, Asociación y Experimental para el sistema A1/A4. El Modelo de Asociación predice correctamente una contribución positiva para Cp^E .

Esto comprueba que la interpretación de los resultados experimentales a través del modelo es correcta. En el caso del sistema A1/A4, la contribución por cambio en el nivel de asociación es positiva y mucho mayor que la predicha por el modelo FPP, lo cual se comprobó experimentalmente.

* * *

En resumen:

- Se desarrollo un modelo que toma en cuenta la capacidad de un sistema para realizar interacciones en solución con base en las características geométricas de las moléculas del mismo
- Este modelo permitió establecer una relación entre la contribución a la capacidad calorífica de exceso por el cambio en el nivel de asociación de una mezcla (respecto a los componentes puros) y el parámetro ΔA_{oc} derivado de este modelo
- Los resultados obtenidos mediante la utilización del modelo desarrollado en conjunción con los resultados del modelo FPP para los sistemas glima-glima y glima-acetal fueron muy satisfactorios, prediciendo tanto la magnitud como la dependencia con concentración de las curvas de C_p^E

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES PARA TRABAJO FUTURO

4.1 Conclusiones

- Se mostró la existencia de la autoasociación en los componentes puros y de asociación en mezclas de la serie de las glicinas y oxalcanos similares (acetales) con grupos metil o metilen activados a través del efecto que ésta tiene en la capacidad calorífica de exceso. La interacción más probable es del tipo puente de hidrógeno entre los oxígenos y los protones (H) de los grupos CH_2 activados
- Se puede emplear la teoría de Flory-Prigogine-Patterson para aislar la contribución por asociación de las moléculas de la capacidad calorífica de exceso experimental
- A partir de los datos obtenidos y de un análisis teórico de las interacciones *quasi*-químicas entre las moléculas de una solución, se desarrolló un modelo capaz de predecir esta contribución a la capacidad calorífica de exceso. En este modelo, se emplea el parámetro denotado A_{oc} , en conjunto con las reglas de mezclado adecuadas, para predecir el cambio en la capacidad de asociación entre las moléculas de un sistema. Se demostró que el cambio en este parámetro entre la mezcla y los componentes puros es directamente proporcional a la contribución en C_p atribuible a este tipo de interacciones de asociación

- El Modelo de Asociación demostró ser capaz de ser extrapolado a otras sustancias diferentes a la serie de las glicinas (por ejemplo algunos acetales) capaces de realizar este mismo tipo de interacciones en estado puro y al mezclarse
- El Modelo de Asociación predice adecuadamente la asimetría de la curva de C_p^E y las magnitudes de las contribuciones por asociación de cada sistema, incluyendo sistemas fuera del rango de los sistemas utilizados para la correlación y, además, predijo adecuadamente el cambio de signo de C_p^E del sistema A1/A4

4.2 Recomendaciones para trabajo futuro

- El modelo desarrollado utiliza solamente la fracción de área de oxígeno y de grupos CH_2 activados, sin embargo (como queda claro por los resultados de los sistemas A3/G3 y MTBE/G3) no se puede descartar la posibilidad de la presencia de otro tipo de interacción (p.e. CH_3HO o $CHHO$). Para poder extrapolar el modelo de asociación a otros tipos de interacciones es necesario diseñar experimentos que permitan aislar el efecto de diferentes interacciones. Los experimentos que se realicen deberán involucrar mezclas de moléculas donde ocurren selectivamente uno u otro tipo de enlaces
- Extender el modelo para considerar interacciones CH_3HO o $CHHO$. El resultado de este modelo no será necesariamente la suma de las contribuciones de cada grupo

- El significado de la dependencia lineal entre el Cp_{asoc}^E y ΔA_{oc} no ha sido explicado aún. Esta dependencia sugiere una contribución al Cp_{asoc}^E por interacción por unidad de volumen. Un análisis teórico más detallado podrá ayudar a esclarecer esta relación
- El entender la relación mencionada en el punto anterior, permitirá extrapolar el modelo a otras propiedades y funciones termodinámicas. La medición de calores de mezclado de estos sistemas sería el paso lógico a seguir debido al impacto que la creación y destrucción de interacciones tiene sobre esta propiedad

ANEXO 1

Resultados experimentales

Contenido

Sistemas glima-glima

G1/G2
G1/G3
G1/G4
G2/G3
G2/G4
G3/G4

Sistemas acetal-G3

A1/G3
A2/G3
A3/G3
A4/G3
A5/G3

Sistemas adicionales

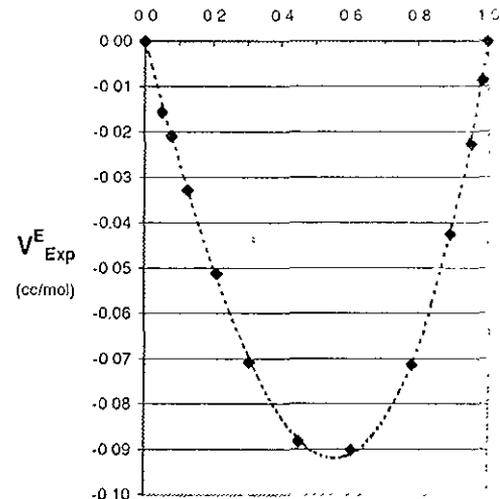
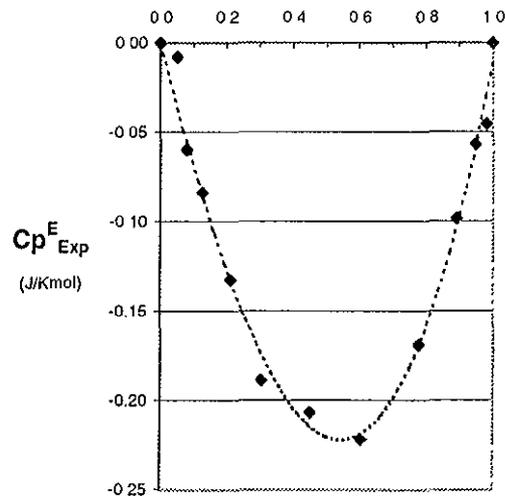
A1/A4
MTBE/G3

Nota: Todos los sistemas son denotados como A/B, siendo siempre A el componente más ligero, i.e. el de menor peso molecular.

ANEXO 1. Resultados Experimentales

Sistema: G1/G2

x_1	Cp_{Exp}^E	V_{Exp}^E
0.0000	0.00	0.000
0.0508	-0.01	-0.016
0.0796	-0.06	-0.021
0.1262	-0.08	-0.033
0.2110	-0.13	-0.051
0.3045	-0.19	-0.071
0.4510	-0.21	-0.088
0.6039	-0.22	-0.090
0.7777	-0.17	-0.071
0.8914	-0.10	-0.043
0.9472	-0.06	-0.023
0.9832	-0.05	-0.008
1.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-0.89	-0.18	-0.01		0.02
V^E	-0.36	-0.09	-0.01		0.001

$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 * X_2)^{i-1}]$$

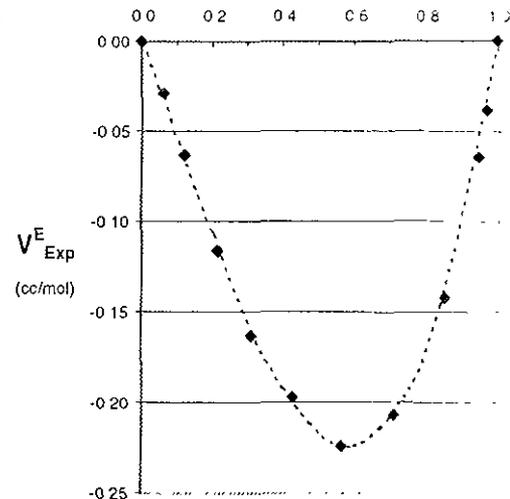
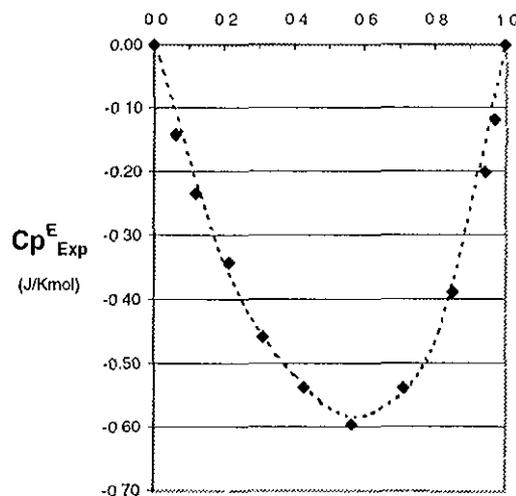
Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol * K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

ANEXO 1. Resultados Experimentales

Sistema: G1/G3

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
0.0000	0.00	0.000
0.0597	-0.14	-0.029
0.1169	-0.23	-0.063
0.2132	-0.34	-0.116
0.3120	-0.46	-0.163
0.4264	-0.54	-0.197
0.5637	-0.60	-0.224
0.7107	-0.54	-0.207
0.8503	-0.39	-0.142
0.9428	-0.20	-0.064
0.9660	-0.12	-0.038
1.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

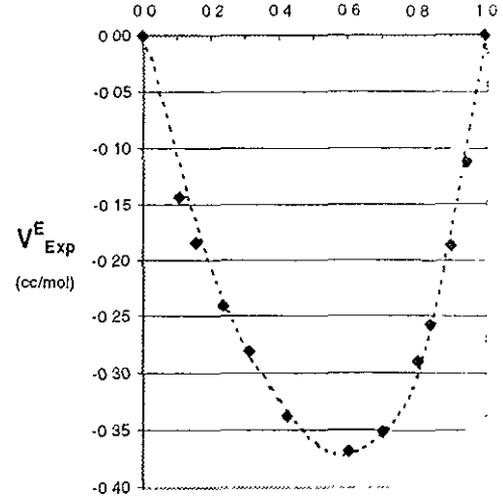
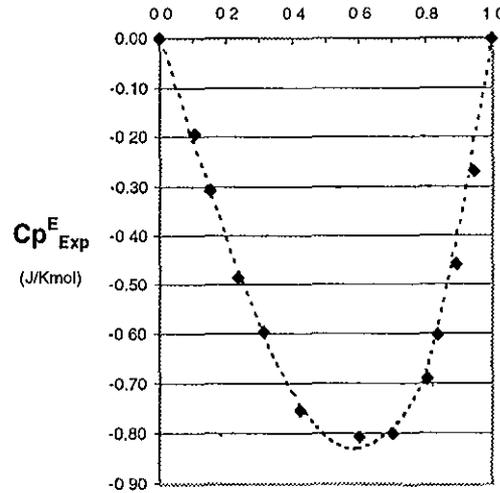
	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-2.27	-0.65	-0.75	0.00	0.01
V^E	-0.87	-0.33	-0.01		0.002

$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 - X_2)^{(i-1)}]$$

Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

Sistema: G1/G4

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
0.0000	0.00	0.000
0.1050	-0.19	-0.143
0.1520	-0.31	-0.184
0.2350	-0.49	-0.240
0.3130	-0.60	-0.281
0.4240	-0.75	-0.338
0.6030	-0.81	-0.369
0.7030	-0.80	-0.351
0.8050	-0.69	-0.289
0.8380	-0.60	-0.257
0.8940	-0.46	-0.186
0.9410	-0.27	-0.111
1.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-3.21	-1.10	-0.49	-0.92	0.02
V^E	-1.43	-0.50	-0.49		0.003

$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 - X_2)^{i-1}]$$

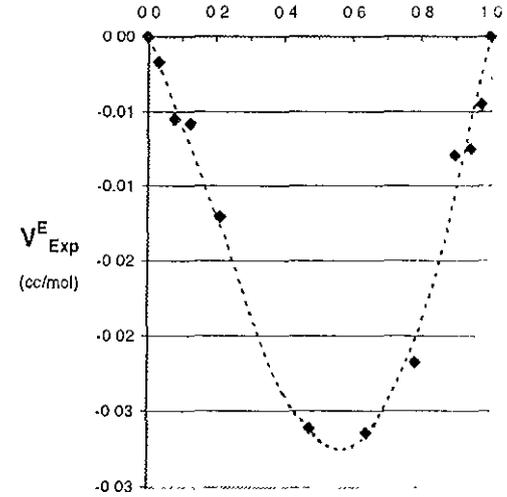
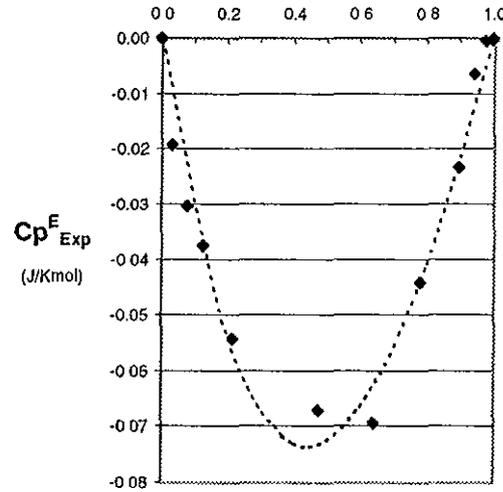
Fración mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

ANEXO 1. Resultados Experimentales

Sistema: G2/G3

x_1	Cp_{Exp}^E	V_{Exp}^E
0.0000	0.00	0.000
0.9746	0.00	-0.005
0.9411	-0.01	-0.007
0.8950	-0.02	-0.008
0.7798	-0.04	-0.022
0.6389	-0.07	-0.026
0.4742	-0.07	-0.026
0.2128	-0.05	-0.012
0.1244	-0.04	-0.006
0.0778	-0.03	-0.006
0.0299	-0.02	-0.002
1.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-0.29	0.07	-0.02		0.01
V^E	-0.11	-0.04	0.03		0.002

$$* M = X_1 \cdot X_2 \cdot \sum_i [C_i \cdot (X_1 \cdot X_2)^{(i-1)}]$$

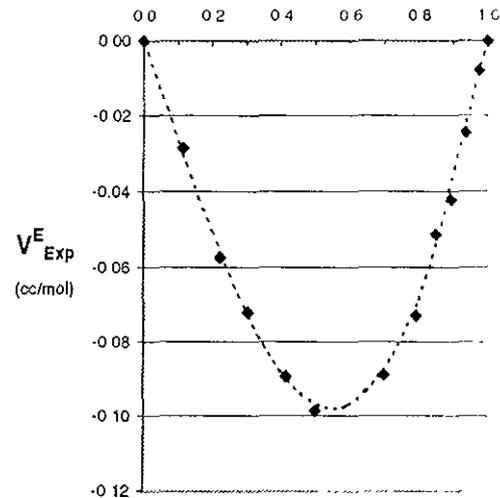
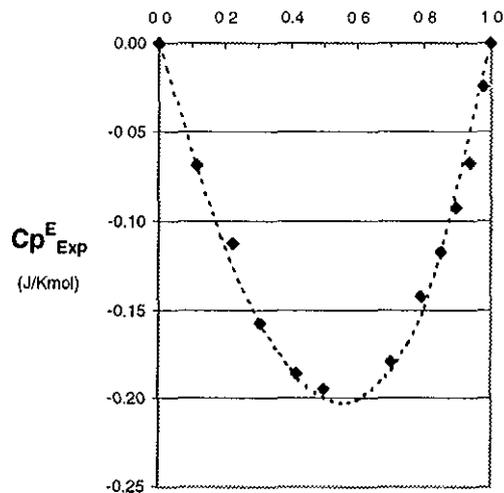
Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

ANEXO 1. Resultados Experimentales

Sistema: G2/G4

x_1	Cp_{Exp}^E	V_{Exp}^E
0.0000	0.00	0.000
0.9778	-0.02	-0.008
0.9395	-0.07	-0.024
0.8965	-0.09	-0.042
0.8512	-0.12	-0.051
0.7929	-0.14	-0.073
0.7024	-0.18	-0.089
0.5012	-0.19	-0.099
0.4177	-0.19	-0.089
0.3059	-0.16	-0.072
0.2236	-0.11	-0.057
0.1155	-0.07	-0.028
1.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-0.80	-0.18	-0.06		0.01
V^E	-0.39	-0.09	0.04		0.002

$$* M = x_1 * x_2 * \sum_i [C_i * (x_1 - x_2)^{(i-1)}]$$

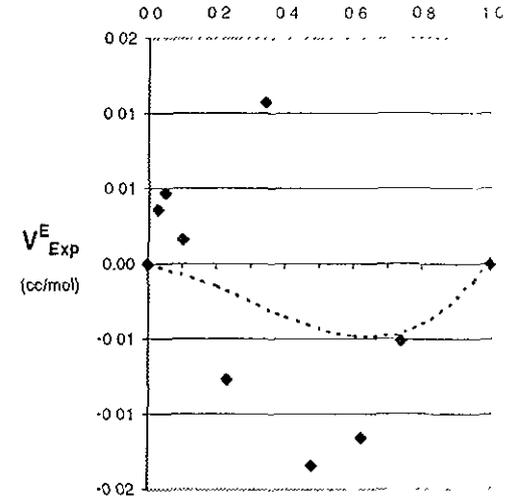
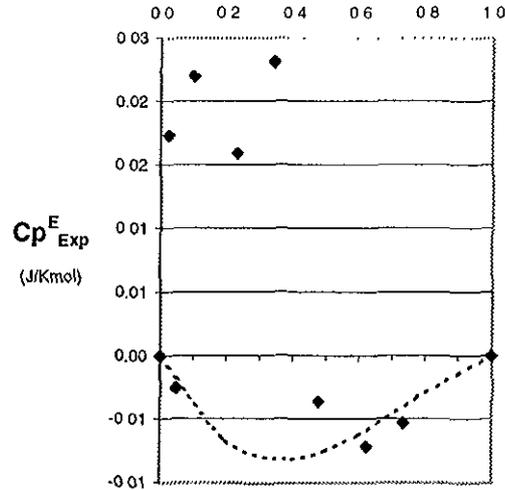
Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

ANEXO 1. Resultados Experimentales

Sistema: G3/G4

x_1	Cp_{Exp}^E	V_{Exp}^E
1.0000	0.00	0.000
0.7365	-0.01	-0.005
0.6239	-0.01	-0.012
0.4797	0.00	-0.013
0.3413	0.02	0.011
0.2316	0.02	-0.008
0.0998	0.02	0.002
0.0468	0.00	0.005
0.0249	0.02	0.004
0.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-0.03	0.02			0.04
V^E	-0.02	-0.01			0.009

$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 * X_2)^{(i-1)}]$$

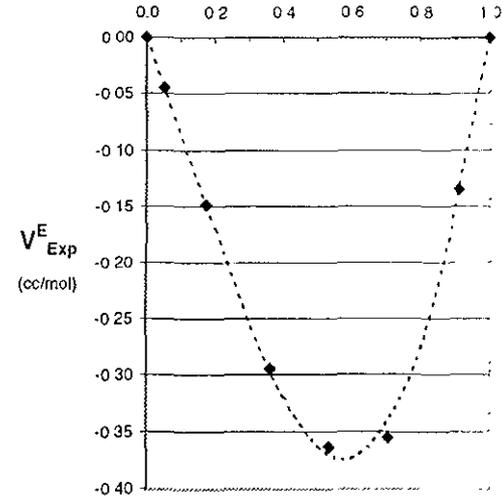
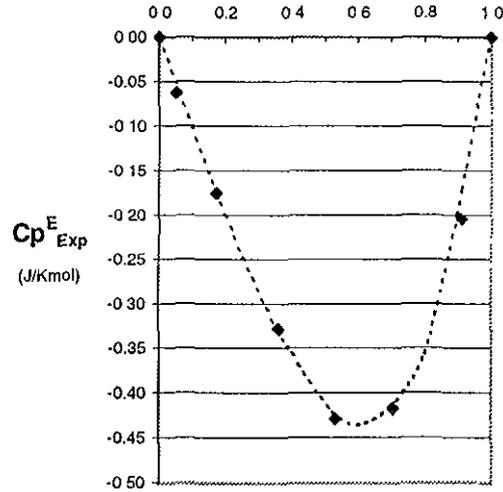
Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol * K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

ANEXO 1. Resultados Experimentales

Sistema: A1/G3

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
1.0000	0.00	0.000
0.9111	-0.20	-0.135
0.7064	-0.42	-0.355
0.5331	-0.43	-0.364
0.3617	-0.33	-0.295
0.1739	-0.17	-0.148
0.0529	-0.06	-0.045
0.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-1.64	-0.82	-0.27		0.01
V^E	-1.45	-0.56	0.16		0.011

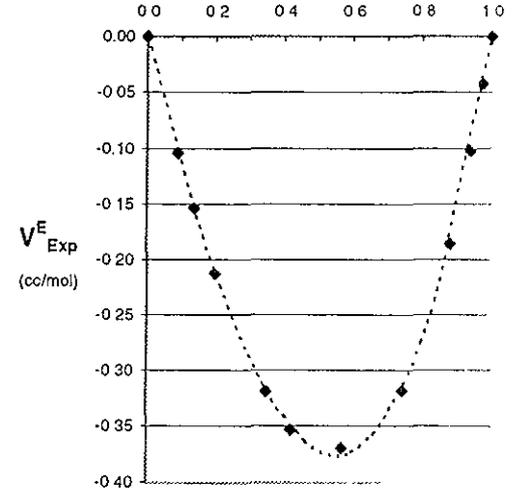
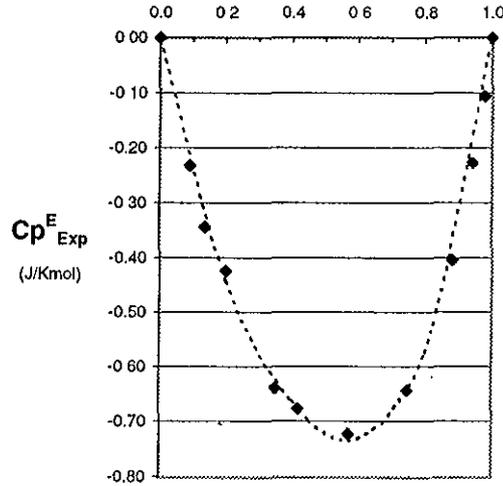
$$* M = x_1 * x_2 * \sum_i [C_i * (x_1 - x_2)^{(i-1)}]$$

Fración mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

Sistema: A2/G3

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
1.0000	0.00	0.000
0.9780	-0.11	-0.042
0.9425	-0.23	-0.102
0.8820	-0.40	-0.185
0.7475	-0.64	-0.319
0.5698	-0.72	-0.370
0.4206	-0.68	-0.353
0.3503	-0.64	-0.319
0.1990	-0.42	-0.212
0.1377	-0.34	-0.153
0.0907	-0.23	-0.104
0.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-2.87	-0.69	-0.85		0.01
V^E	-1.48	-0.33	-0.11		0.003

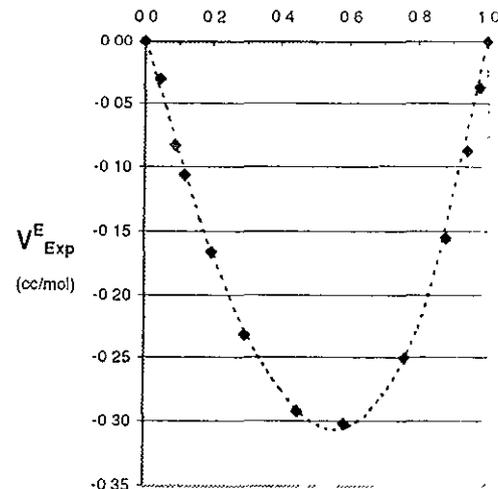
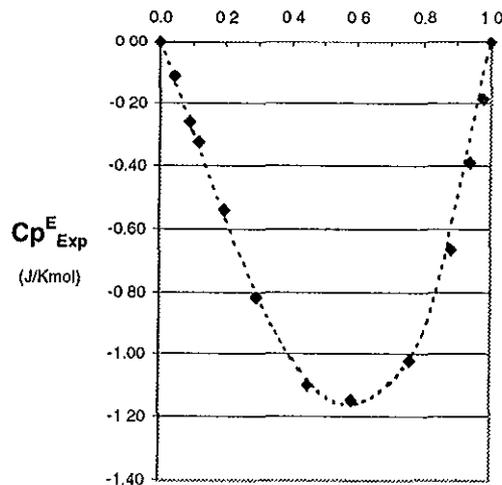
$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 - X_2)^{i-1}]$$

Fración mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

Sistema: A3/G3

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
1.0000	0.00	0.000
0.9761	-0.19	-0.038
0.9402	-0.39	-0.087
0.8819	-0.66	-0.156
0.7604	-1.02	-0.250
0.5856	-1.15	-0.302
0.4514	-1.10	-0.292
0.2943	-0.81	-0.231
0.1961	-0.54	-0.166
0.1177	-0.32	-0.106
0.0895	-0.26	-0.083
0.0445	-0.11	-0.031
0.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-4.52	-1.46	-0.44	-1.20	0.01
V^E	-1.21	-0.30	-0.07		0.005

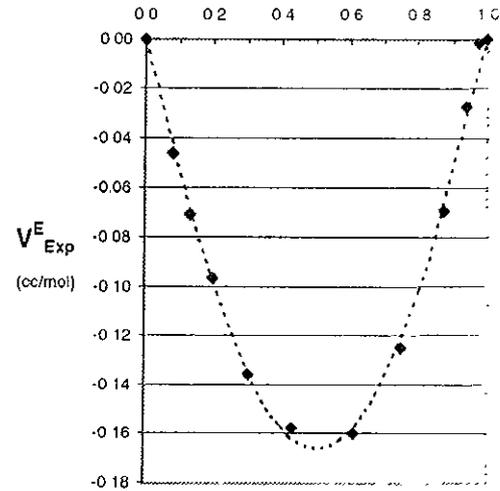
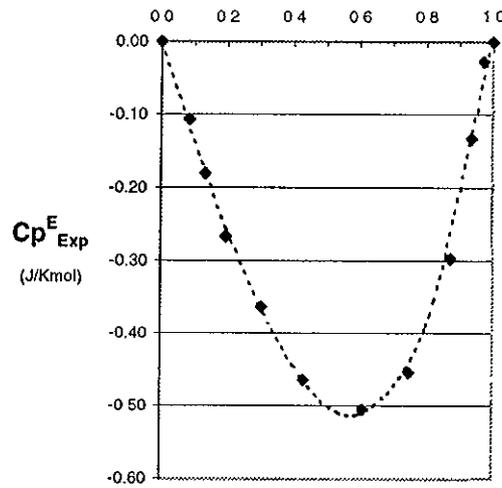
$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 - X_2)^{(i-1)}]$$

Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$, $[V^E] = cm^3/mol$

Sistema: A4/G3

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
1.0000	0.00	0.000
0.9745	-0.03	-0.002
0.9396	-0.13	-0.027
0.8753	-0.30	-0.069
0.7505	-0.45	-0.125
0.6118	-0.50	-0.160
0.4331	-0.46	-0.158
0.3050	-0.36	-0.136
0.1998	-0.27	-0.096
0.1355	-0.18	-0.071
0.0846	-0.11	-0.046
0.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-1.99	-0.70	-0.08		0.02
V^E	-0.67	-0.02	0.12		0.006

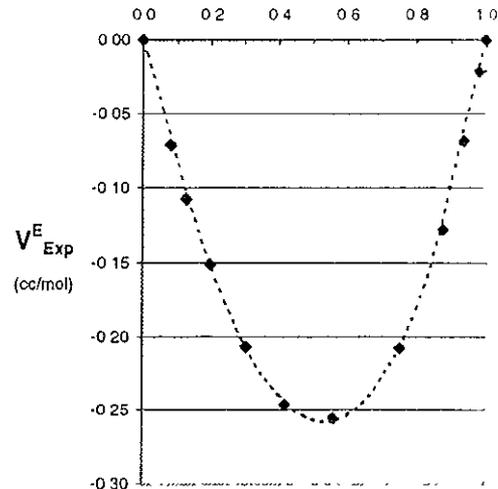
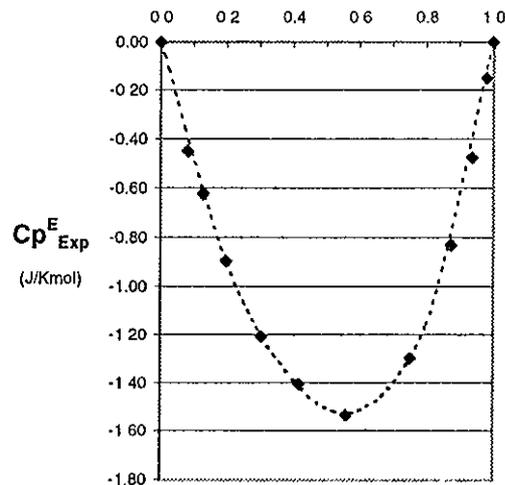
$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 - X_2)^{i-1}]$$

Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

Sistema: A5/G3

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
1.0000	0.00	0.000
0.9810	-0.15	-0.022
0.9378	-0.47	-0.068
0.8747	-0.83	-0.127
0.7532	-1.30	-0.208
0.5595	-1.53	-0.255
0.4180	-1.40	-0.246
0.3052	-1.21	-0.207
0.1971	-0.90	-0.151
0.1280	-0.62	-0.107
0.0815	-0.45	-0.071
0.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-6.01	-1.31	-1.17		0.01
V^E	-1.03	-0.14	-0.05		0.001

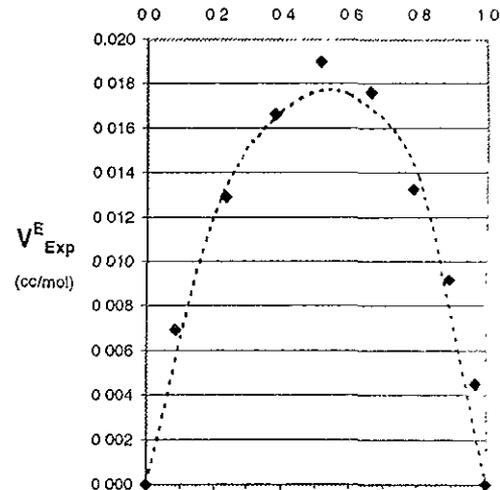
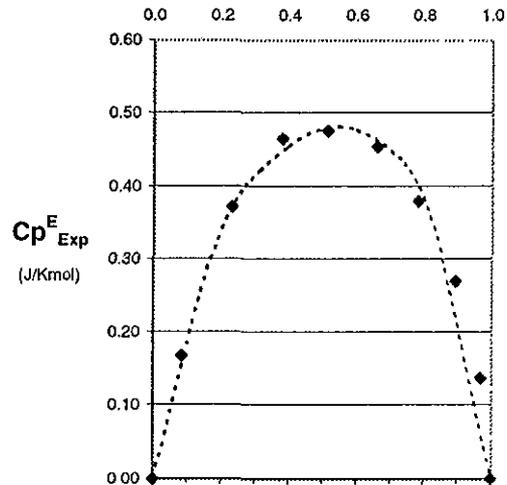
$$* M = x_1 * x_2 * \sum_i [C_i * (x_1 - x_2)^{i-1}]$$

Fración mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

$[Cp^E] = J/(mol \cdot K)$; $[V^E] = cm^3/mol$

Sistema: A1/A4

x_1	Cp^E_{Exp}	V^E_{Exp}
1.0000	0.00	0.000
0.9694	0.14	0.005
0.8951	0.27	0.009
0.7828	0.38	0.013
0.6612	0.45	0.018
0.5129	0.48	0.019
0.3798	0.47	0.017
0.2314	0.37	0.013
0.0856	0.17	0.007
0.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	1.90	0.22	1.03		0.03
V^E	0.07	0.01	0.03		0.001

$$* M = X_1 * X_2 * \sum_i [C_i * (X_1 - X_2)^{(i-1)}]$$

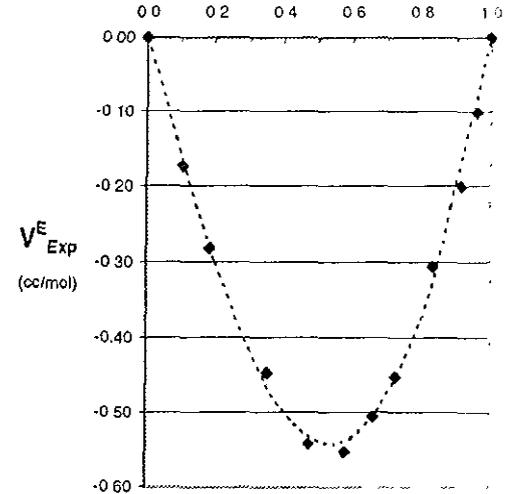
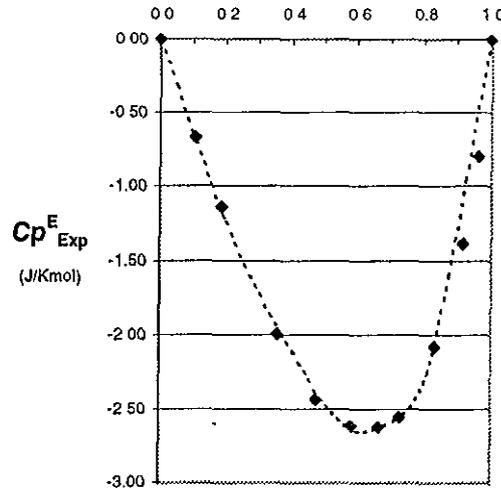
Fracción mol del componente más ligero. En el sistema [A]/[B], [A] siempre es el componente más ligero

[Cp^E] = J/(mol*K) ; [V^E] = cm³/mol

ANEXO 1. Resultados Experimentales

Sistema: MTBE/G3

x_1	Cp_{Exp}^E	V_{Exp}^E
0.0000	0.00	0.000
0.9608	-0.80	-0.102
0.9187	-1.38	-0.200
0.8326	-2.08	-0.306
0.7286	-2.55	-0.452
0.6644	-2.63	-0.505
0.5820	-2.62	-0.553
0.4762	-2.44	-0.542
0.3549	-1.99	-0.447
0.1855	-1.14	-0.281
0.1044	-0.67	-0.173
1.0000	0.00	0.000



Ajuste Redlich-Kister*

	C_1	C_2	C_3	C_4	σ
Cp^E	-9.79	-5.63	-3.76		0.03
V^E	-2.154	-0.394	0.120		0.009

$$* M = x_1 * x_2 * \sum_i [C_i * (x_1 - x_2)^{(i-1)}]$$

ANEXO 2

Modelo Flory-Prigogine-Patterson [8]

1. Teoría de Prigogine-Flory

Prigogine y sus colaboradores [6] desarrollaron un modelo de celdas para describir las propiedades termodinámicas de líquidos. El modelo de celdas representó un avance sobre los modelos de malla existentes ya que hace el volumen de las celdas función de la temperatura, presión y composición de la solución mientras que los modelos de mallas existentes ignoraban el efecto del cambio en el volumen de la solución.

Flory [7], basándose en las ideas del modelo de celdas de Prigogine, desarrolló una ecuación de estado para líquidos puros cuyas moléculas están formadas por segmentos. Para obtener la función de partición, supone que la energía intermolecular depende solamente del volumen y plantea un potencial de esfera dura de repulsión entre segmentos.

La molécula se subdivide en r segmentos de volumen neto v^* , de manera que el volumen neto de esfera dura de la molécula es $V^* = rv^*$. Esta molécula tendrá cada uno de sus segmentos en una celda del volumen total de la solución. Los segmentos de la molécula tienen una energía vibracional asociada. Los modos de vibración se pueden dividir en internos (intramoleculares: oscilaciones átomo-

átomo) y extremos (intermoleculares: traslación y rotación). Los modos de oscilación internos son de más alta frecuencia y se consideran no afectados por moléculas vecinas, los modos de oscilación externos son de más baja frecuencia son de más baja frecuencia y son afectados fuertemente por la interacción con otras moléculas. Por lo tanto, el número total de grados de libertad intermoleculares es:

$$3 r c = 3 [(r-2)C_m + 2 C_e] \quad \text{(Ecuación A2.1)}$$

Donde:

- C_m : Segmentos medios de la molécula
- C_e : Segmentos extremos de la molécula

La longitud libre asociada a cada grado de libertad externo es:

$$L = \gamma_o^{1/3} (v^{1/3} - v^{*1/3}) \quad \text{(Ecuación A2.2)}$$

Donde:

- γ_o : factor geométrico
- v : volumen por segmento

La función de partición canónica para un sistema de N moléculas que ocupan un volumen V puede escribirse como:

$$Z = Z_{int} Z_{ext} \quad \text{(Ecuación A2.3)}$$

Donde:

- Z_{int} : contribución de los modos de vibración internos
- Z_{ext} : contribución de los modos de vibración externos

La contribucion Z_{tr} es igual en este modelo a una contribucion translacional para cada grado de libertad Z_{tr} , dada por la siguiente ecuación:

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3N_i C_i / 2} Q \quad \text{(Ecuación A2.4)}$$

Donde la integral configuracional canónica $Q(V,T,N)$ es:

$$Q = \Omega_{comb} \left[\int_a^b (v^{1/3} - v^*{}^{1/3})^3 \right]^{N_i C_i / 2} e^{(-U_{oi} / RT)} \quad \text{(Ecuación A2.5)}$$

Donde:

Ω_{comb} : factor combinatorial (expresa el número de formas de acomodar los segmentos de r moléculas en rN sitios)

U_o : energía intermolecular

La energía intermolecular está dada por:

$$U_o = -rNs\eta/2v \quad \text{(Ecuación A2.6)}$$

Donde:

s : superficie por segmento

η : interacción media entre par de segmentos

Introduciendo las siguientes variables reducidas:

$$\begin{aligned}\tilde{T} &= T/T^* = 2vckT/\lambda\eta \\ \tilde{V} &= V/V^* \\ \tilde{P} &= P/P^* = PV^*/ckT\end{aligned}\quad \text{(Ecuaciones A2.7)}$$

la ecuación de estado que genera la función de partición descrita es:

$$\frac{\tilde{P}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left[\frac{\tilde{V}^{1/3}}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right] - \frac{1}{\tilde{V}\tilde{T}} \quad \text{(Ecuación A2.8)}$$

Los parámetros V^* , c y $s\eta$ sirven para caracterizar la molécula y se evalúan a partir de datos experimentales (α -coeficiente de expansión térmica, γ -coeficiente de presión térmica) mediante las siguientes relaciones:

$$s\eta = 2 P^* V^{*2} = 2 \gamma T V^2 \quad \text{(Ecuación A2.9)}$$

$$c = P^* V^* / kT^* = (\gamma V/k)(\alpha T)/(3+4\alpha T) \quad \text{(Ecuación A2.10)}$$

Para mezclas binarias, Flory [8] propuso las siguientes reglas de mezclado:

$$\begin{aligned}
 V^* &= \left[\frac{N_1 V_1^* + N_2 V_2^*}{N_1 + N_2} \right] \\
 T^* &= \frac{[\phi_1 P_1^* + \phi_1 P_1^* - \phi_1 \theta_2 \chi_{12}]}{\phi_1 P_1^* / T_1^* + \phi_2 P_2^* / T_2^*} \\
 P^* &= \phi_1 P_1^* + \phi_1 P_1^* - \phi_1 \theta_2 \chi_{12}
 \end{aligned}
 \tag{Ecuaciones A2.11}$$

Donde:

- N_i : número de moles del componente i
- ϕ_i : fracción de segmentos del componente i
- θ_i : fracción de superficie del componente i

La fracción de segmentos y la fracción de superficie se calculan de la siguiente manera:

$$\begin{aligned}
 \phi_i &= \frac{x_1 V_1^*}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} \\
 \theta_2 &= \frac{x_2 V_2^* s_2'}{x_1 V_1^* s_1 + x_2 V_2^* s_2}
 \end{aligned}
 \tag{Ecuaciones A2.12}$$

La teoría de Prigogine-Flory fue reformulada por Patterson y Deimas [9] para poder aplicarla a mezclas en una representación de estados correspondientes.

Las propiedades de exceso expresadas por Patterson y Delmas son:

$$H^I = (x_1 U_1^* + x_2 U_2^*) \left[\varphi_1 \theta_2 \frac{\chi_{12}}{P_1^*} (-U_{sol} + T_{sol} C_{P_{sol}}) + C_{P_{sol}} (\varphi_1 T_1 + \varphi_2 T_2 - T_{sol}) \right]$$

$$\frac{V^E}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} = \frac{(V_{sol}^{1/3} - 1) V_{sol}^{2/3}}{4/3 V_{sol}^{-1/3} - 1} \varphi_1 \theta_2 \frac{\chi_{12}}{P_1^*} + (V_1 - V_2)(\varphi_1 - \phi_1) - \frac{14/9 V_{sol}^{-1/3} - 1}{V_{sol}(4/3 V_{sol}^{-1/3} - 1)} \left[\varphi_1 \varphi_2 + (\varphi_1 - \phi_1)^2 \right]$$

$$C_{P^E} = S_{sol}^* C_{P_{sol}} - x_1 S_1^* C_{P_1} - x_2 S_2^* C_{P_2}$$

$$\frac{\delta V^E}{\delta T} = \frac{1}{T} \left[V_{sol}^* C_{P_{sol}} V_{sol}^2 T_{sol} - x_1 V_1^* C_{P_1} V_1^2 T_1 - x_2 V_2^* C_{P_2} V_2^2 T_2 \right]$$

$$-\frac{\delta V^E}{\delta P} = \left[\frac{V_{sol}^{*2}}{U_{sol}^*} C_{P_{sol}} V_{sol}^4 T_{sol} - x_1 \frac{V_1^{*2}}{U_1^*} C_{P_1} V_1^4 T_1 - \frac{V_2^{*2}}{U_2^*} C_{P_2} V_2^4 T_2 \right]$$

Donde:

$$V_i = \left[\frac{\alpha_i T}{3(1 + \alpha_i T)} + 1 \right]^3$$

$$T_i = \frac{V_i^{1/3} - 1}{V_i^{4/3}}$$

$$P_i^* = \frac{\alpha_i T V_i}{\beta_i}$$

$$S_i^* = \frac{P_i^* V_i^*}{T_i^*}$$

$$V_i^* = \frac{M_i}{\rho_i V_i}$$

$$T_i^* = \frac{T}{T_i}$$

$$U_i^* = P_i^* V_i^*$$

$$C_{P_i} = \frac{1}{4/3 V_i^{-1/3} - 1}$$

La fracción de contactos ψ y las variables reducidas se calculan como.

$$\varphi = \frac{x_1 U_1^*}{x_1 U_1^* + x_2 U_2^*}$$

$$V_{sol} = \phi_1 V_1 + \phi_2 V_2$$

$$U_{sol} = \frac{1}{V_{sol}}$$

$$T_{sol} = \frac{V_{sol}^{1/3} - 1}{V_{sol}^{4/3}}$$

$$Cp_{sol} = \frac{1}{4/3 V_{sol}^{-1/3} - 1}$$

En la práctica, los parámetros requeridos para realizar los cálculos de esta teoría son:

Parámetro		Fuente
ρ	Densidad	Experimental
M	Peso molecular	Experimental
α	Coefficiente de expansión térmica	Experimental
β	Compresibilidad isotérmica	Experimental
s	Superficie por segmento	Geometría de la molécula
X_{12}	Parámetro de interacción	Estimado a partir de datos de H^E

Los parámetros utilizados para el cálculo de las propiedades de exceso de los sistemas expuestos en este trabajo se muestran en el **ANEXO 3.2**.

ANEXO 3

Propiedades de las sustancias empleadas

Contenido

- 1. Propiedades físicas**
- 2. Parámetros del modelo FPP**
- 3. Parámetros del modelo de asociación**

ANEXO 3.1 Propiedades físicas

	M	d	bp	Cp (J/Kmol)	A _{oc}	V	α _{oc} *10 ³	Sh
G1	90.122	0.86208	85	191.136	5.8923	104.5	56.36	0.507
G2	134.18	0.93967	162	285.048	12.2029	142.8	85.46	0.507
G3	178.23	0.98	216	365.689	18.6119	181.9	102.3	0.49
G4	222.28	1.00667	275	450.701	25.1266	220.8	113.8	0.484
A1	76.1	0.85542	40	156.923	3.56275	88.96	40.05	0.493
A2	104.15	0.82055	88	220.609	7.92936	126.9	62.47	0.506
A3	104.15	0.84203	83	210.709	0	123.7	0	0.483
A4	118.18	0.83735	121	258.871	9.1139	141.1	64.58	0.523
A5	118.18	0.82277	102	245.849	4.33734	143.6	30.2	0.497

ANEXO 3.2 Parámetros del modelo FPP

	P^*	α	ρ	S	M
G1	573	0.00127	0.86182	1.132	90.122
G2	611	0.00106	0.93878	1.063	137.275
G3	626	0.00097	0.9808	1.023	178.229
G4	641	0.00092	1.00667	1	222.282
A1	547	0.0015	0.8538	1.1	76.1
A2	465	0.00128	0.8248	1.1	104.15
A3	511	0.00129	0.84673	1.1	104.15
A4	543	0.00121	0.83808	1.1	118.18
A5	481	0.00124	0.8221	1.1	118.18

ANEXO 3.3 Parámetros del modelo de asociación

	Grupos -O-	Grupos -CH2-	Grupos -CH3	Grupos -CH-	Grupos -C-	α_o	α_c	V	A_{oc}
G1	2	2	2	0	0	0.176	0.321	104.54	5.894
G2	3	4	2	0	0	0.187	0.455	142.79	12.203
G3	4	6	2	0	0	0.193	0.529	181.87	18.612
G4	5	8	2	0	0	0.197	0.576	220.81	25.127
A1	2	1	2	0	0	0.209	0.191	88.962	3.563
A2	2	3	2	0	0	0.151	0.415	126.93	7.929
A3	2	0	4	0	1	0.149	0.000	123.69	0.000
A4	2	4	2	0	0	0.133	0.486	141.14	9.114
A5	2	2	3	1	0	0.133	0.243	143.64	4.337

CONTRIBUCIONES BONDI

Grupo -O-	0.74
Grupo -CH2-	1.35
Grupo -CH3	2.12
Grupo -CH-	0.57
Grupo -C-	0.00

cm²/mol x 10⁹

ANEXO 4

Equipos y técnicas de medición

ANEXO 4.1 PREPARACION DE LAS SOLUCIONES

La preparación de todas las soluciones se realizó por pesada en una balanza analítica Mettler de precisión ± 0.0001 g. Conocidos los pesos moleculares (M_1 y M_2), densidades (ρ_1 y ρ_2) y fijando el volumen total de la solución necesaria para el experimento ($V_T \cong 10 \text{ cm}^3$), se obtuvieron los volúmenes de los componentes 1 y 2 necesarios para la preparación de una solución con fracción mol (X_1). Estos volúmenes se obtienen de:

$$V_1 = \frac{V_T}{\left[1 + \frac{x_2 \rho_1 M_2}{x_1 \rho_2 M_1} \right]} \quad \text{Ecuación A4.1.1}$$

$$V_2 = V_T - V_1 \quad \text{Ecuación A4.1.2}$$

Donde: V_i es el volumen del componente i -ésimo, V_T es el volumen total deseado de solución, x_i es la fracción deseada del componente i -ésimo, ρ_i es la densidad del componente i -ésimo, y M_i es el peso molar del componente i -ésimo.

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

$$x_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\left[\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} \right]} \quad \text{Ecuación A4.1.3}$$

$$x_2 = 1 - x_1 \quad \text{Ecuación A4.1.4}$$

Donde: g_i es la masa del componente i -ésimo, x_i es la fracción deseada del componente i -ésimo, y M_i es el peso molar del componente i -ésimo.

Todas las mezclas se prepararon con extrema precaución para evitar cualquier evaporación de los componentes. Con esta técnica y empleando las incertidumbres para el peso molecular $\delta M_1 = 0.001$ y para los pesos vaciados $\delta g_1 = 0.0001$, la incertidumbre absoluta promedio de la fracción mol calculada es menor a 0.0001.

AANEXO 4.2 MEDICIÓN DE DENSIDADES

La densidad se midió con un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P. Q., Canadá) el cual requiere de 1 cm^3 de líquido. El funcionamiento de este densímetro está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda que consiste en un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilador depende de la densidad del fluido que contiene. La densidad de este fluido ρ , se obtiene de la ecuación:

$$\rho = A + B \tau^2 \quad \text{Ecuación A4.2.1}$$

Donde: A y B son constantes del instrumento y se calculan midiendo el periodo de resonancia τ de dos fluidos de densidad conocida

Para las mezclas medidas en este trabajo, se emplearon el n-heptano y el cloroformo como líquido de referencia y para las mezclas reportadas. La densidad de la solución o líquido puro se obtiene con el promedio de las lecturas de τ y aplicando la **Ecuación A4.2.1**. La evaluación de las densidades en todo el intervalo de concentración hace posible el evaluar V^E mediante la ecuación [Buscar ecuación] para todas las mezclas en estudio.

Para generar densidades de alta precisión y reproducibilidad, se requiere de sumo cuidado en la preparación de las soluciones, en el llenado de la celda y cuidar que las fluctuaciones de temperatura en el sistema no sean mayores de $\pm 0.001 \text{ }^\circ\text{C}$. Esto último se logró utilizando el control de temperatura modelo CT-L de la marca SODEV (Sherbrooke, P. Q., Canadá). Con estas precauciones, la precisión en la medida de densidad es $\delta\rho = \pm 0.00001 \text{ gcm}^3$.

ANEXO 4.3 MEDICION DE CAPACIDADES CALORIFICAS

Las capacidades caloríficas volumétricas (Cp^V) se midieron con un microcalorímetro de flujo Picker (SODEV, Sherbrooke, P. Q., Canadá) esquematizado en la figura 3.1. Las Cp^V se determinaron con las mismas soluciones preparadas para la medición de densidad y en todo el intervalo de concentración. Con estos valores y con estos datos de densidad y de concentración de cada solución, se calcula fácilmente el Cp^E mediante la ecuación (8). Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia del equipo. Este flujo ser constante, y esto se logró utilizando una bomba peristáltica de alta precisión (SODEV, Sherbrooke, P. Q., Canadá).

Además, las dos celdas del microcalorímetro se mantiene a temperatura constante mediante un control de temperatura SODEV modelo CT-L (Sherbrooke, P. Q., Canadá) con estabilidad térmica de 0.001 °C. El principio de operación de este microcalorímetro puede explicarse de la siguiente forma: en la figura 3.1, supongamos inicialmente que el líquido A fluye por ambas celdas; al girar la válvula se permite el paso del líquido B a la celda de trabajo y el líquido A permanece aún en la celda de referencia. Al entrar a las celdas, ambos líquidos tienen la misma temperatura y son calentados en la misma potencia W_0 disipada por los diodos Z_1 y Z_2 . Los termistores T_{e1} y T_{e2} miden el aumento diferencial de temperaturas ΔT que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas de los líquidos A y B (ΔCp^V). El equipo anula esta diferencia de temperaturas al aplicar una cantidad de energía ΔW .

Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas del líquido en la celda de referencia ($Cp^V_{,A}$) y del líquido en la celda de referencia ($Cp^V_{,B}$) mediante las relaciones:

$$\frac{\Delta Cp^V}{Cp^V_A} = \frac{Cp^V_B - Cp^V_A}{Cp^V_A} = \frac{\Delta W}{W_0} \quad \text{Ecuación A4.2.1}$$

$$\frac{Cp^V_B}{Cp^V_A} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \quad \text{Ecuación A4.2.2}$$

En la **Figura A4.2.1**, la línea de retraso tiene por objeto permitir que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra.

La señal de salida ΔW fue registrada en un graficador de LINSEIS 1-6512. La **Figura A4.2.2** muestra esquemáticamente el registro que se obtiene del

graficador de una corrida experimental típica para obtener la capacidad calorífica volumétrica en todo el intervalo de concentración de un sistema.

El uso de un graficador para registrar ΔW , requiere de la realización de una calibración, que se puede llevar a cabo en cualquier momento en el que un mismo líquido o solución ocupe ambas celdas. La calibración consiste en simular una diferencia de capacidades caloríficas ΔC_p^V . Aplicando una cantidad de energía ΔW_{cal} perfectamente conocida, que provoca una desviación h_{cal} en el graficador con respecto a la línea base.

Esto se ilustra en la figura 3.2 donde la calibración se realiza al inicio del experimento. Al comparar los líquidos A y B (líquido A solución No 1 en la **Figura A4.2.2**) en el microcalorímetro, se produce en el graficador de desviación h_x y el ΔW correspondiente será $\Delta W = \Delta W_{cal} h_x / h_{cal}$. Con ello la **Ecuación A4.2.2** se transforma en :

$$\frac{Cp^V_B}{Cp^V_A} = 1 \pm \frac{W_{cal} h_x}{W_o h_x} \quad \text{Ecuación A4.2.3}$$

*Donde: el signo del segundo término depende de si h_x es positiva o negativa. En la **Ecuación A4.2.3**, Cp^V_B y Cp^V_A son las capacidades caloríficas volumétricas de los líquidos en las celdas de trabajo y de referencia respectivamente.*

El procedimiento de comparación se sigue desarrollando entre soluciones, generando diferentes h_x para cada confrontación tipo líquido en celda de trabajo / líquido en celda de referencia, tal y como se observa en la figura 3.2, hasta terminar con el líquido puro B en ambas celdas.

Es posible sustituir en la **Ecuación A4.2.3**, las potencias de calentamiento por las igualdades:

$$W_o = V_o I_o$$

$$\Delta W_{cal} = V_{cal} I_{cal}$$

Donde: V_o , I_o , V_{cal} e I_{cal} son, respectivamente, el voltaje y la intensidad de corriente medidos en el equipo durante el experimento y en el momento de la calibración.

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Con ello, la **Ecuación A4.2.3** se convierte en:

$$\frac{Cp^V_B}{Cp^V_A} = 1 \pm \frac{V_{cal} I_{cal} h_s}{V_a I_a h_t} \quad \text{Ecuación A4.2.4}$$

Las **Ecuaciones A4.2.3** y **A4.2.4** indican que, para la determinación de la capacidad calorífica volumétrica de un líquido o solución, se requiere conocer la Cp^V del líquido contra lo cual se está comparando. En la práctica se utiliza como referencia el líquido cuya Cp^V se conozca con mayor exactitud (líquido A en la **Figura A4.2.2**). Contra este líquido se compara la solución más concentrada en A y, como indica la figura 3.2, para las soluciones de menor concentración en A, el líquido de referencia utilizado es la solución inmediata anterior en concentración. En este trabajo, para los sistemas clorobenceno + alcanos, los líquidos referencia fueron los alcanos correspondientes en cada mezcla, cuyas Cp^V se conocen con precisión.

La obtención de valores Cp^V de buena precisión y reproducibilidad depende críticamente de que las fluctuaciones del flujo y de temperatura sean muy pequeñas y de que se cuente con un vacío adecuado (10^{-4} mmhg), el cual se logró utilizando una serie, una bomba mecánica y una de difusión. En las condiciones óptimas de trabajo, la precisión en la determinación de las Cp^V que proporciona este equipo es de $\delta Cp^V = \pm 0.0001 \text{ J/K cm}^3$. La figura 3.3 muestra de manera esquemática las partes de las que consta el equipo que se ha descrito en este Apéndice.

3.3.1 EFECTO FRONTERA EN LA MEDICION DE CAPACIDADES CALORIFICAS VOLUMETRICAS (Cp^V)

En el microcalorímetro de flujo Picker, el resultado de medir el sistema A + B iniciando el experimento con A (ver **Figura A4.2.2**) y terminándolo con B, debe ser el mismo al utilizar la dirección opuesta. Esto ocurre para la gran mayoría de las mezclas, sin embargo, cuando la diferencia de densidades y viscosidades entre A y B es muy grande, el resultado del experimento es distinto para cada una de las dos direcciones, es decir, se obtienen valores de Cp^V distintos para una misma composición, provocando un error en la Cp^V que puede llegar a ser considerable (5%). Este fue el caso de algunas de las mezclas poliéter + alcano. El origen de esta dificultad es el hecho de que la frontera o intercara entre los líquidos a ser comparados dentro del microcalorímetro, separa dos fluidos de viscosidad y densidad tan distintos que el flujo se ve alterado considerablemente (en el graficador esto se refleja en que la línea base antes y después de una comparación no es la misma). Este efecto frontera puede

corregirse monitoreando el flujo y reajustándolo en cada paso del experimento. Este procedimiento correctivo optimiza las diferencias en las C_p^V para cada composición y las mantiene dentro de la precisión experimental para C_p^V antes mencionada ($\delta C_p^V = \pm 0.0001 \text{ J/K cm}^3$).

Figura 4.2.1. Representación esquemática del calorímetro diferencial de flujo Picker.

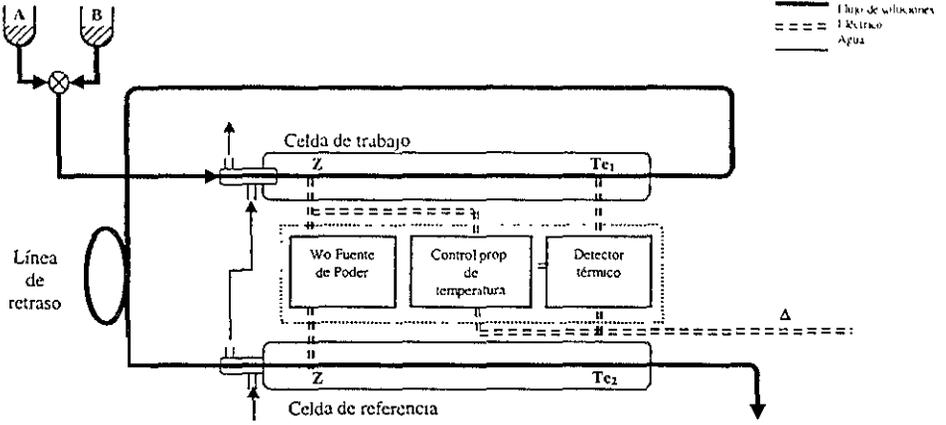


Figura 4.2.2. Diagrama del registro obtenido en el graficador en una corrida experimental típica para determinar la C_p^y en todo el intervalo de concentración del sistema A + B. A la derecha se indica el contenido en cada celda a lo largo del experimento. Las cruces (X) indican el momento en que un líquido dado se introduce al calorímetro.

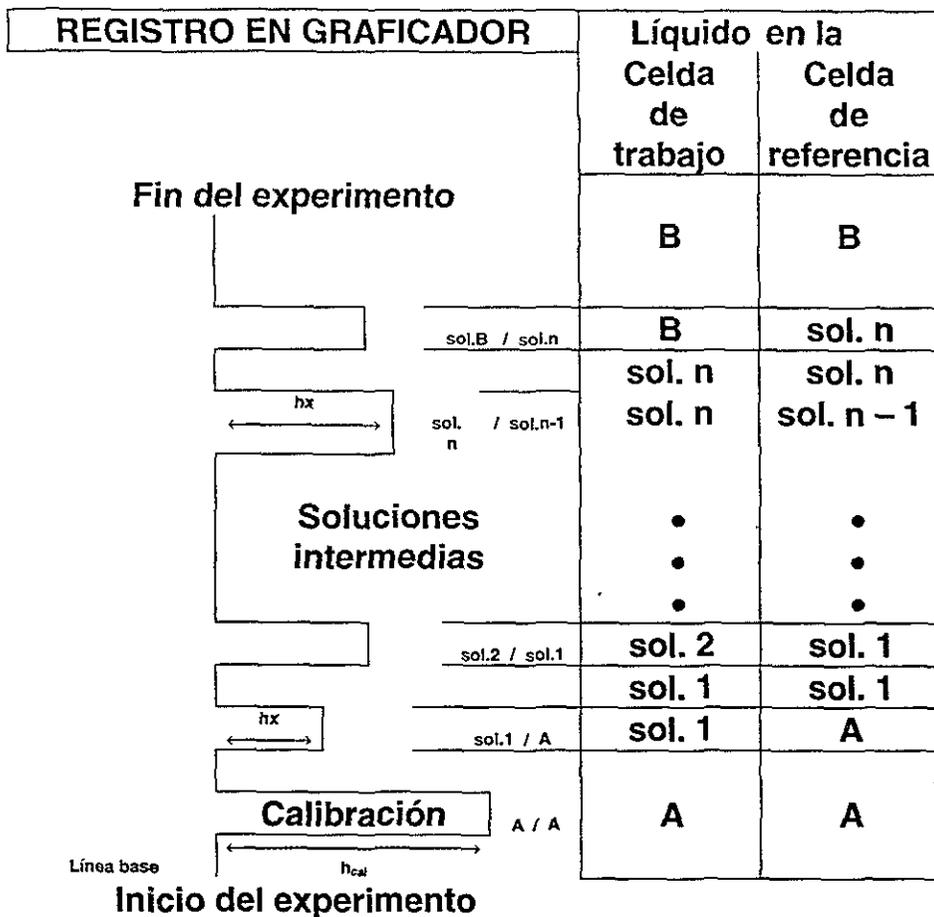
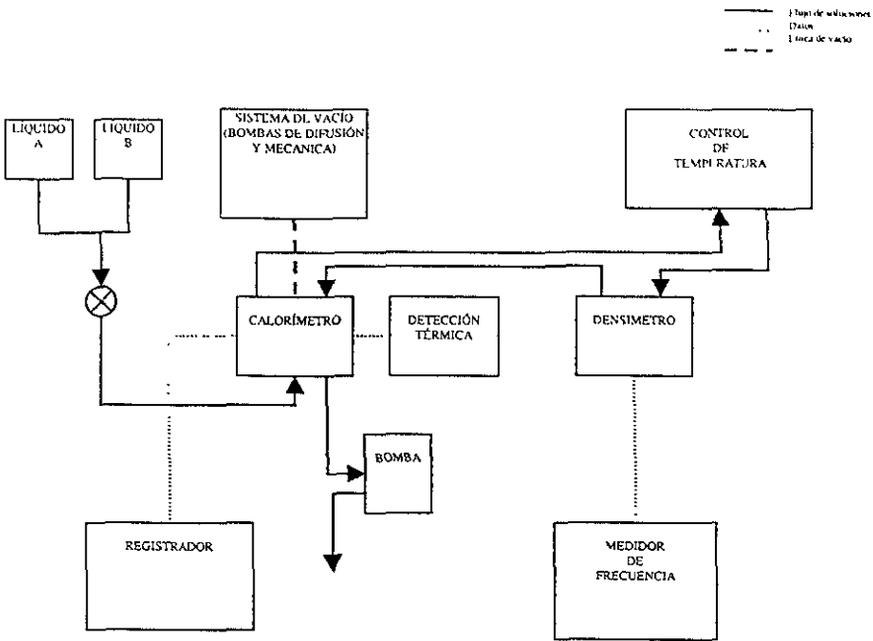


Figura 4.2.3. Representación esquemática del equipo experimental utilizado en la medición de la densidad y la capacidad calorífica para este trabajo.



ANEXO 4.3 OBTENCIÓN DE PARÁMETROS α Y β

Los parámetros α y β fueron obtenidos, respectivamente, a partir de las siguientes ecuaciones:

Medición de velocidad del sonido

La velocidad del sonido fue medida con un analizador ultrasónico Nusonic modelo 6105, cuyo funcionamiento está basado en una modificación del principio de resonancia. El sensor cuenta con un transductor electro-acústico (ver Figura A4.3.1) y un sensor, los cuales forman una ruta sobre la que viajan las ondas emitidas a través del líquido a una longitud de onda fija.

Por medio del transductor emisor se envía un pulso de alta frecuencia a través del líquido. Este pulso es reflejado hacia el transductor receptor para ser amplificada y desplegada por el sistema electrónico del equipo.

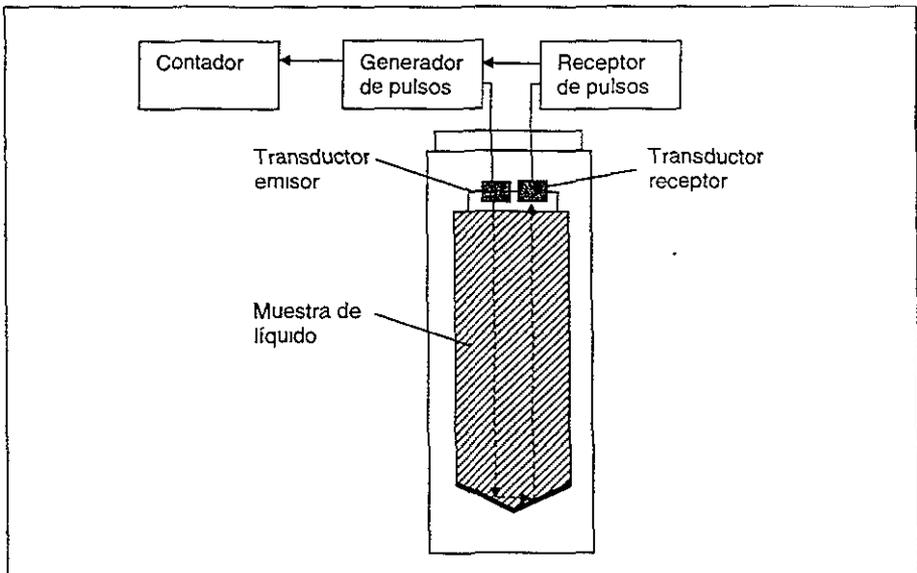


Figura 4.3.1. Representación esquemática del equipo experimental utilizado en la medición de la velocidad del sonido

El líquido a medir se coloca en una celda enchaquetada conectada a un control de temperatura, que es fijado a 25°C.

Para obtener la velocidad del sonido, se utilizó la siguiente ecuación:

$$u = \frac{A(1 + aT)}{\frac{7}{f} - B * 10^6} \quad \text{Ecuación A4.3.1}$$

Donde: A=0.082091 m
 B=2.86055 m/s
 a=16*10⁻⁶°C⁻¹
 T=25 °C
 f=[frecuencia medida]

Medición de (dp/dT)

La variación de la densidad como función de la temperatura fue medida experimentalmente utilizando un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P. Q., Canadá), cuyo funcionamiento ya se ha descrito, realizando mediciones a diferentes valores de temperatura arriba y abajo de los 25°C.

Con los datos obtenidos se obtuvo una correlación, de cuya derivada se estima (dp/dT) (ver Figura A4.3.2)

REFERENCIAS

- [1] Kimura et al. *Thermochim. Acta* **64** 149 (1983)
- [2] ***MCB/LMT W-CpE
- [3] Tsuziki et al. *J.Phys.Chem.* **1993**, *97*, 1346-1350
- [4] Kehiaian et al. *Journal de Chimie Physique*, 1978, *75*, n° 11-12
- [5] Tereczanowicz, T. *Thermochimica Acta* **160** (1990) 253-266
- [6] Prigogine, I. "The molecular theory of solutions" North-Holland Pub.Co. Amsterdam (1957)
- [7] Flory, P.J. *Discuss Faraday.Soc.* **49** 7 (1970)
- [8] Luis Miguel Trejo Candelas; *La capacidad calorífica cómo sensor de estructura en soluciones líquidas clorobenceno y poliéteres alcanos*; Tesis; Facultad de Química, UNAM. Junio 1990
- [9] A.Bondi; "van der Waals Volumes and Radii"; *The Journal of Physical Chemistry*; Volume 68; Number 3; March 16, 1964