

00550



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE  
MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y DOCTORADO EN CIENCIAS  
QUÍMICAS**

**MODELOS DE DOS Y TRES ESTADOS PARA LA DESCRIPCIÓN DE LAS CAPACIDADES  
CALORÍFICAS EN EXCESO DE MEZCLAS BINARIAS**

TESIS  
PARA OPTAR POR EL GRADO DE  
**MAESTRO EN CIENCIAS**

PRESENTA

GONZALO RAFAEL GARCÍA MIAJA



**Ciencias  
Químicas**

TUTOR: DR. MIGUEL A. COSTAS BASIN  
AÑO: 2004



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.

1972

ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

Agradezco.....

A mi familia y amigos.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, UNAM y en especial a la Facultad de Química.

Al Dr. Miguel A. Costas Basin, así como a todo el grupo de trabajo del laboratorio 102 de Termofísica.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, CONACyT, por la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado.

A la dirección General de Estudios de Posgrado, DGEP, por la beca otorgada para la realización de estudios de posgrado.

Gracias por todo.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: GONZALO RAFAEL GARCÍA MIAJA

FECHA: 2 DE AGOSTO DE 2004

FIRMA: [Firma manuscrita]

A mis padres y hermanos

A mi familia y amigos

A todos los que forman parte de este proyecto

Este trabajo se llevó a cabo en el Laboratorio 102 de Termofísica, adscrito al departamento de Fisicoquímica, en la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, campus Ciudad Universitaria.

*“ En la ciencia, la única que siempre tiene la razón es la naturaleza;  
el oficio del científico es entenderla “*

*Ruy Pérez Tamayo  
Acerca de Minerva*

# ÍNDICE

<b>Resumen</b>	3
<b>Introducción</b>	4
<b>Modelos</b>	6
Consideraciones Generales	6
Modelo de dos estados energéticos	7
Modelo de tres estados energéticos	14
<b>Aplicación</b>	19
Propósito	19
Propiedades en exceso	19
Puentes de Hidrógeno	20
Aplicación a datos de Capacidad Calorífica en Exceso a Presión Constante	21
Datos experimentales de sistemas binarios	22
Naturaleza de los compuestos	23
Alcoholes	23
Compuestos Inertes	25
Compuestos Aceptores de Protones	25
Tolueno	27
Aplicación del modelo a Alcoholes puros	28
Aplicación del modelo a sistemas binarios	31
Funciones de ajuste, parámetros y su significado	31
Función de ajuste para el modelo de dos estados	34
Función de ajuste para el modelo de tres estados	36



<b>Resultados y Discusión</b>	39
Modalidades de Ajuste	39
Sistemas Alcohol + Inerte	40
Sistemas Alcohol + Aceptor de Protones	52
Sistemas Alcohol + Tolueno	57
<b>Conclusiones</b>	59
<b>Referencias</b>	60
<b>Apéndices</b>	62
Apéndice A	63
Apéndice B	81

## RESUMEN

Partiendo de que las propiedades termodinámicas pueden ser descritas por una contribución ideal y otra residual que, a su vez, se conforma por una contribución debida a interacciones que producen asociación y otra debida a fuerzas no específicas. Este trabajo presenta modelos de dos y tres niveles energéticos para la contribución residual de asociación en el conjunto isotérmico isobárico. Se presentan los resultados de ajustar los parámetros de los modelos presentados a resultados experimentales de la capacidad calorífica en exceso a presión constante para varias mezclas binarias líquidas. A partir del significado físico de los parámetros de los modelos y de sus valores numéricos, se realiza una discusión del comportamiento de esas mezclas en términos de la formación o destrucción de asociación.

## INTRODUCCIÓN

La capacidad calorífica a presión constante de líquidos es una propiedad termodinámica importante dada su estrecha relación con la entropía,  $C_p = T(\partial S/\partial T)_p$ . Tanto en el caso de líquidos puros como para mezclas,  $C_p$  es un reflejo de los cambios (creación o destrucción) en la asociación u organización de moléculas que ocurren en el sistema <sup>1</sup>. Por esto su estudio teórico y experimental permite inferir sobre las distintas estructuras moleculares presentes en los diferentes sistemas; en particular, acerca de la variación de estas estructuras con cambios en la temperatura.

Para líquidos puros, el comportamiento de  $C_p(T)$  se ha clasificado en tres tipos de curvas, llámese curvas con crecimiento monótono, curvas con un mínimo y curvas que presentan un punto de inflexión de convexo a cóncavo conforme la temperatura aumenta <sup>2</sup>. Se cuenta con explicaciones para casos particulares pero no existe una descripción unificada de los distintos comportamientos para  $C_p(T)$ . Recientemente se ha logrado tener una explicación unificada para describir y entender  $C_p(T)$  para líquidos puros a través de un modelo de dos estados <sup>3</sup>.

En este trabajo se presentan dos extensiones basadas en el modelo de dos estados reportado por Costas, Cerdeiriña, Torres, et al. en la referencia 3, y se aplican al estudio y descripción de datos de capacidades caloríficas en exceso a presión constante,  $C_p^E$  de varias mezclas. La primera extensión consiste en obtener las expresiones para otras propiedades termodinámicas distintas a  $C_p$ , a saber el volumen molar y los coeficientes de respuesta  $\alpha$  y  $\kappa$ , de expansión térmica y compresibilidad isotérmica respectivamente. En la segunda extensión, se presenta un modelo para tres estados energéticos. En este caso se obtuvieron las ecuaciones para  $C_p$  y para las propiedades termodinámicas obtenidas en el caso del modelo de dos estados. Por último, para verificar la calidad de los modelos presentados, se realizaron ajustes de los parámetros de los modelos de dos y tres estados a datos experimentales de  $C_p^E$  para una serie de mezclas

líquidas binarias alcohol + inerte y alcohol + aceptor de protones, donde además de la autoasociación del alcohol en la mezcla, existe también la formación cruzada de especies (complejos alcohol + segundo componente) vía puentes de Hidrógeno. Las mezclas fueron seleccionadas de tal forma que permiten inferir sobre el comportamiento de distintas geometrías moleculares y grupos químicos. Los compuestos usados fueron alcoholes lineales y alcoholes ramificados, compuestos inertes, y aceptores de protones como compuestos aromáticos y ésteres. Los datos experimentales de  $C_p^E$  abarcan el intervalo de temperatura de 278.15-338.15 K (5-65 °C) a tres concentraciones, una baja, la equimolar y una alta (excepto un sistema en el que se cuenta con diecisiete distintas concentraciones). Todos los ajustes de los parámetros de los modelos fueron realizados empleando el software Microcal™ Origin 6.0®<sup>4</sup>, previa programación de las funciones de ajuste.

# LOS MODELOS

## Consideraciones generales

Los modelos que se presentan en este trabajo parten de que cualquier propiedad termodinámica puede describirse como la suma de dos contribuciones: la primera se atribuye al comportamiento ideal, aquél en el cual las moléculas no interactúan unas con otras, mientras que la segunda representa la desviación de este comportamiento del comportamiento real, a ésta contribución la llamaremos residual.

$$X = X^O + X^R \quad (1)$$

Donde X representa cualquier propiedad termodinámica, el superíndice <sup>o</sup>, denota el comportamiento ideal y <sup>R</sup>, el componente residual para cada propiedad.

A su vez, se supone que el componente residual está conformado por dos distintas contribuciones, una debida a la asociación entre las moléculas en el sistema y otra, que corresponde a otros tipos de fuerzas intermoleculares, como son las fuerzas de dispersión de London o fuerzas electrostáticas que no producen asociación. Esta contribución se denomina residual no específica. Así

$$X^R = X^{R, \text{asociación}} + X^{R, \text{no específica}} \quad (2)$$

$$X = X^O + X^{R, \text{asociación}} + X^{R, \text{no específica}} \quad (3)$$

Las moléculas en el seno de la solución están asociadas cuando las fuerzas intermoleculares son de tal magnitud, más allá de cierto valor crítico mínimo, que permiten la formación de un agregado molecular. Dicho agregado se considera una nueva especie química y está constituido por dos o más de las moléculas

individuales o monómeros. Este proceso de asociación, debe poder ser detectado mediante mediciones de alguna propiedad del sistema, ya sea utilizando métodos espectroscópicos o termodinámicos. Si no hay evidencia experimental de la existencia de la nueva especie química, la solución se considera no asociada. Esta es una definición operativa ya que los límites de detección se mejoran día con día <sup>5</sup>.

### **Modelo isotérmico-isobárico para dos estados energéticos**

Sea un conjunto de sistemas en los cuales las paredes que contienen cada sistema son flexibles y permiten la transferencia de calor, como puede ser un fluido, de tal forma que es posible describir a cada uno al conocer las variables N, T y P, donde N representa al número de moles, T la temperatura y P la presión.

Las restricciones que rigen este sistema ó conjunto de sistemas, serían la energía total del sistema, el número de partículas y el volumen total del conjunto; de esta manera, la función de partición para este conjunto es:

$$\Delta(N, T, P) = \sum_E \sum_V \Omega(N, E, V) e^{\frac{-E}{kT}} e^{\frac{-pV}{kT}} \quad (4)$$

Para esta función de partición, la función termodinámica característica es la energía libre de Gibbs, que se representa de la siguiente forma:

$$G = -kT \ln \Delta(N, T, P) \quad (5)$$

Escrita de esta forma, se conoce como la función de partición Isotérmica-Isobárica. Las variables naturales de la energía libre de Gibbs son, N, T y P, las variables relacionadas con este conjunto <sup>6,7,8,9</sup>.

Se denota por A, a cualquier sustancia capaz de establecer interacciones que producen autoasociación. De esta forma n partículas de A pueden establecer asociación y formar así la nueva especie química  $A_n$ .



Este modelo establece que para cualquier sustancia A pura o en solución binaria, las moléculas de A pueden encontrarse en dos distintas situaciones energéticas. La primera corresponde a la energía que cada molécula tiene al encontrarse como monómero a ciertas condiciones de temperatura y presión. La segunda, a la energía que tienen n moléculas de A que se autoasocian mediante algún tipo de enlace, como puede ser un puente de Hidrógeno.

Así, cada molécula de A en el sistema puede estar en uno de dos niveles de energía  $\varepsilon$ , correspondientes a las situaciones en que está asociada ( $\varepsilon_{A_n}$ ) o disociada ( $\varepsilon_A$ ), respectivamente, cumpliéndose que  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_{A_n} > 0$ . Se supone que estos dos niveles de energía están degenerados, es decir, existen muchos estados microscópicos (posiciones atómicas, ángulos de unión, etc.), compatibles con cada uno los dos niveles de energía. Estas degeneraciones, representadas para cada situación por  $g_{A_n}$  y  $g_A$  son, el número de microestados para los cuáles la energía vale  $\varepsilon_{A_n}$  ó  $\varepsilon_A$ . Debido al alto grado de direccionalidad de la interacción que produce asociación, estas degeneraciones deben cumplir que:

$$g_A \gg g_{A_n}$$

Se considera que un líquido está constituido por N objetos o moléculas idénticas e independientes, los cuáles pueden estar en cualquier nivel energético y por consecuencia con distinto número de degeneración, estando sujetos a la restricción señalada. Al ser objetos independientes, la función de partición para este conjunto es:

$$\Delta = \left( \Delta^{molécula} \right)^N \quad (6)$$

donde la función de partición, para cada molécula se define como:

$$\Delta(N, T, P) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{\frac{-E}{kT}} e^{\frac{-pV}{kT}} \quad (7)$$

siendo  $\Omega$  la función de partición en el conjunto microcanónico, en el cuál las variables naturales son energía, volumen y número de moles; E, la energía interna y k, la constante de Boltzman, la constante universal de los gases R, dividida entre el número de Avogadro. Si observamos los numeradores de los argumentos en los términos exponenciales, encontramos que esa combinación representa a la entalpía, con signo negativo para cada nivel energético ya que:  $H = E + pV$ . Como cada molécula puede estar en dos niveles energéticos, la suma sólo consta de dos términos, ahora en función de la entalpía por mol para cada nivel y sus respectivas degeneraciones.

$$\Delta^{molécula} = g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} \quad (8)$$

$$\Delta = \left( g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} \right)^N \quad (9)$$



La Energía libre de Gibbs, es la propiedad termodinámica directamente asociada a este conjunto

$$G = -RT \ln \Delta \quad (10)$$

$$G = -RT \ln \left( g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} \right)^N \quad (11)$$

Ahora, a partir de la Energía libre de Gibbs y utilizando la termodinámica clásica, podemos encontrar una ecuación para la Entropía molar mediante la relación

$$S = - \left( \frac{\partial G}{\partial T} \right)_p \quad (12)$$

y tomando a  $H_A$  y  $H_{An}$  como independientes de la temperatura

$$\frac{S}{N} = RT \left[ \frac{g_A \left( \frac{H_A}{RT^2} \right) e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} \left( \frac{H_{An}}{RT^2} \right) e^{\frac{-H_{An}}{RT}}}{g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}}} \right] + R \ln \left[ g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} \right] \quad (13)$$

Para simplificar esta expresión para la Entropía molar, definimos nuevos parámetros. Uno al cual le llamaremos cociente de degeneraciones  $r$ , independiente de la temperatura y otro que representa una diferencia de Entalpías,  $\Delta H$ .

$$r = \frac{g_A}{g_{An}} \quad (14)$$

$$\Delta H = H_A - H_{An} \quad (15)$$

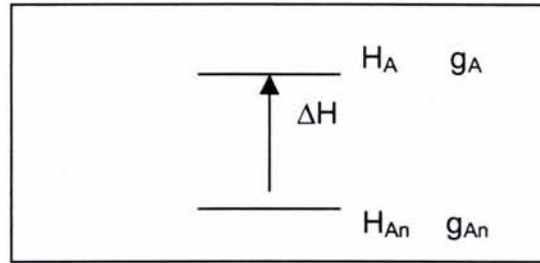


Figura 1. Representación de dos estados energéticos.

Reordenando y haciendo uso de los nuevos parámetros, obtenemos una nueva expresión para la Entropía molar,

$$S = \frac{1}{T} \left( \frac{rH_A + H_{An}e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{r + e^{\frac{\Delta H}{RT}}} \right) + R \ln \left( g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} \right) \quad (16)$$

Nuevamente aplicamos la termodinámica clásica, ahora para encontrar la capacidad calorífica a presión constante,

$$C_p = T \left( \frac{\partial S}{\partial T} \right)_p \quad (17)$$

$$C_p = R \left( \frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{r e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{\left( r + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)^2} \quad (18)$$

El Volumen Molar,

$$V_m = \left( \frac{\partial G}{\partial P} \right)_T \quad (19)$$

haciendo uso de la Ecuación 11 es

$$V_m = \frac{rV_A + V_{An} e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{r + e^{\frac{\Delta H}{RT}}} \quad (20)$$

El coeficiente de expansión térmica,  $\alpha$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (21)$$

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[ \frac{R \left( \frac{\Delta H \Delta V}{(RT)^2} \right) r e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{\left( r + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)^2} \right] \quad (22)$$

El coeficiente de compresibilidad isotérmica,  $\kappa$

$$\kappa = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (23)$$

$$\kappa = \frac{1}{V} \left[ \frac{RT \left( \frac{\Delta V}{RT} \right)^2 e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{\left( r + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)^2} \right] \quad (24)$$

Los números de ocupación para cada especie química,

$$X_A = \frac{N_A}{N} \quad \text{y} \quad X_{An} = \frac{N_{An}}{N} \quad (25 \text{ y } 26)$$

donde  $N_A$  y  $N_{An}$  corresponden al número de moléculas que se encuentran en cada estado, de esta forma, pueden representarse como:

$$N_A = N \frac{g_A e^{\frac{-H_A}{RT}}}{g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}}} \quad (27)$$

reordenando en función de los parámetros  $r$  y  $\Delta H$ , obtenemos

$$X_A = \frac{r}{\left( r + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)} \quad \text{y} \quad X_{An} = \frac{e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{\left( r + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)} \quad (28 \text{ y } 29)$$

## Modelo isotérmico-isobárico para tres estados energéticos

Bajo el mismo conjunto isotérmico-isobárico, y las mismas consideraciones generales, se elaboró un modelo que considera ahora tres niveles energéticos; aparte de los estados antes descritos, existe uno más, que corresponde a la asociación (en sistemas binarios) entre dos moléculas de distinta especie química (A y B), esto es, la formación de un complejo AB. Aquí suponemos que las moléculas B pueden asociarse con A pero no pueden autoasociarse. Cada nivel tiene una energía interna, un volumen y su respectiva degeneración, pero ahora la función de partición molecular es una suma de tres componentes, correspondientes a la molécula independiente, moléculas autoasociadas y moléculas que han formado complejos, siendo entonces:

$$\Delta^{molécula} = g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} + g_{AB} e^{\frac{-H_{AB}}{RT}} \quad (30)$$

$$\Delta = \left[ g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} + g_{AB} e^{\frac{-H_{AB}}{RT}} \right]^N \quad (31)$$

$$G = -RT \ln \left[ g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} + g_{AB} e^{\frac{-H_{AB}}{RT}} \right]^N \quad (32)$$

A partir de esta función de partición, se obtuvieron las ecuaciones para las propiedades termodinámicas que se desarrollaron en el modelo de dos estados. En este caso, por haber otro nivel energético, aparecen nuevos parámetros. Aparte del cociente  $r$ , hay un nuevo cociente de degeneraciones  $r_1$ , definido como  $g_{AB}/g_{An}$  y otras diferencias de entalpías, de tal forma que para el modelo de tres estados tenemos:

$$r = \frac{g_A}{g_{An}} \quad r_1 = \frac{g_{AB}}{g_{An}} \quad (33)$$

$$\Delta H = H_A - H_{An} \quad (34)$$

$$\Delta H_1 = H_A - H_{AB} \quad (35)$$

$$\Delta H_2 = H_{AB} - H_{An} = \Delta H - \Delta H_1 \quad (36)$$

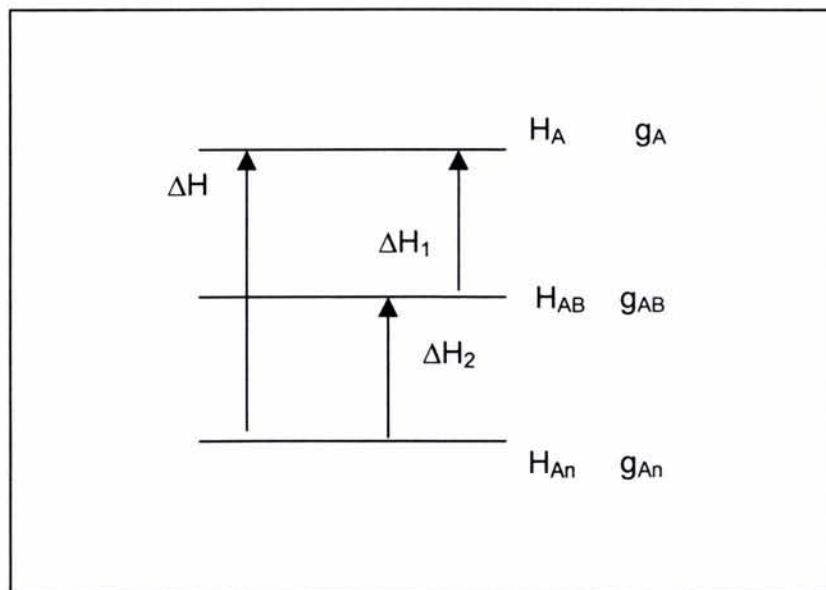


Figura 2. Representación de tres estados energéticos.

Las ecuaciones que se obtienen en este modelo se presentan a continuación

Para la Entropía molar, de acuerdo a la ecuación 12,

$$S = \frac{1}{T} \left( \frac{rH_A + r_1H_{AB}e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + H_{An}e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{r + r_1e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}}} \right) + R \ln \left( g_A e^{\frac{-H_A}{RT}} + g_{AB} e^{\frac{-H_{AB}}{RT}} + g_{An} e^{\frac{-H_{An}}{RT}} \right) \quad (37)$$

La capacidad calorífica a presión constante, de acuerdo a la ecuación 17,

$$C_p = R \left( \frac{r \left( \frac{\Delta H}{RT} \right)^2 e^{\frac{\Delta H}{RT}} + r_1 \left( \frac{\Delta H_1}{RT} \right)^2 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + r_1 \left( \frac{\Delta H - \Delta H_1}{RT} \right)^2 e^{\frac{\Delta H + \Delta H_1}{RT}}}{\left( r + r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)^2} \right) \quad (38)$$

El volumen molar, según la ecuación 19,

$$V = \frac{rV_A + r_1V_{AB}e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + V_{An}e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{r + r_1e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}}} \quad (39)$$

Los coeficientes de respuesta, de expansión térmica y compresibilidad isotérmica, conforme las ecuaciones 21 y 23 respectivamente,

$$\alpha V = \frac{e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} \left( \frac{-\Delta H_1}{RT^2} \right) \left( r r_1 (-\Delta V_1) + r_1 (\Delta V - \Delta V_1) e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right) + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \left( \frac{-\Delta H}{RT^2} \right) \left( r (-\Delta V) + r_1 (-\Delta V - \Delta V_1) e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} \right)}{\left( r + r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)^2} \quad (40)$$

$$\kappa V = \frac{r e^{\frac{\Delta H}{RT}} \left( \frac{\Delta V}{RT} \right) (-\Delta V) + r r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} \left( \frac{\Delta V_1}{RT} \right) (-\Delta V_1) + r_1 e^{\frac{\Delta H + \Delta H_1}{RT}} \left[ \left( \frac{\Delta V_1}{RT} \right) (\Delta V - \Delta V_1) + \left( \frac{\Delta V}{RT} \right) (\Delta V_1 - \Delta V) \right]}{\left( r + r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}} \right)^2} \quad (41)$$

Los números de ocupación se obtienen para las tres especies de manera análoga a las ecuaciones 28 y 29.

$$X_A = \frac{r}{r + r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}}} \quad X_{AB} = \frac{r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}}}{r + r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}}}$$

$$X_{An} = \frac{e^{\frac{\Delta H}{RT}}}{r + r_1 e^{\frac{\Delta H_1}{RT}} + e^{\frac{\Delta H}{RT}}}$$

(42, 43 y 44)



Existen tres casos particulares, en los cuales aunque existan tres distintos niveles energéticos, no hay forma de diferenciar entre un nivel y otro. Esto sucede cuando:

Caso 1.  $\Delta H = 0$ , entonces  $H_A = H_{An}$

Caso 2.  $\Delta H_1 = 0$ , por lo tanto  $H_A = H_{AB}$

Caso 3.  $\Delta H = \Delta H_1$ , en esta situación  $H_{An} = H_{AB}$

Y por lo tanto sistemas que cumplen alguno de estos casos deben poder describirse como sistemas de dos niveles energéticos. Al aplicar las consideraciones previas, el modelo para tres niveles energéticos debe reducirse a la situación en la que sólo podemos diferenciar dos niveles. Se tomó la ecuación para la capacidad calorífica a presión constante del modelo para tres estados y se consideraron las tres situaciones para verificar el comportamiento límite del modelo. Satisfactoriamente en todos los casos, obtuvimos ecuaciones de la misma forma analítica que las que se obtienen para el modelo para dos estados. Estas ecuaciones límite no son exactamente iguales ya que aunque las energías sean las mismas, las degeneraciones no tienen por que serlo, así que se obtienen ecuaciones de la misma forma con la diferencia en el significado físico del parámetro que relaciona las degeneraciones. Esta verificación se muestra explícitamente para los tres casos en el apéndice B.

## Aplicación

### Propósito

Con el fin de evaluar la capacidad de los modelos, no solo cualitativa sino también cuantitativamente, se realizaron ajustes de sus parámetros a datos experimentales para la capacidad calorífica molar en exceso a presión constante,  $C_p^E$  de diversas mezclas binarias, a diferentes concentraciones en un amplio intervalo de temperatura. Las funciones de ajuste, los parámetros y su significado físico se presentan en esta sección.

Con el fin de poder explorar el comportamiento y desempeño de los modelos presentados, seleccionamos los componentes de tal forma que pudiesen estudiarse diversas situaciones de asociación. Todos los sistemas estudiados son mezclas líquidas binarias entre distintos alcoholes y una, de tres tipos de moléculas, las inertes, los denominados aceptores de protones o el compuesto aromático tolueno.

### Propiedades en exceso.

Las propiedades en exceso, se definen como la diferencia entre el valor real de cada propiedad y el valor que ésta propiedad tendría si la solución se comportara de manera ideal<sup>10</sup>. De esta forma, la expresión para evaluar cualquier propiedad en exceso es:

$$X^E = X^{Real} - X^O \quad (45)$$

## Puentes de Hidrógeno

El enlace de puente de Hidrógeno es un tipo especial de las interacciones dipolo-dipolo. Se forma entre el átomo de Hidrógeno de un enlace polar y un par de electrones no compartido o libre, de un átomo electronegativo como puede ser O, N o F, de una molécula vecina. Esto indica que cuando dos de estas moléculas interactúan lo hacen de manera específica y selectiva, colocándose las cargas parciales de una molécula opuestas a la otra. La energía promedio del puente de Hidrógeno (OH--O), como el que puede presentarse en sistemas que contienen alcoholes es aproximadamente de 20 kJ/mol, interacción significativamente mayor que la dipolo-dipolo. Por esto, este tipo de enlace constituye una poderosa fuerza en la determinación de la estructura y propiedades de muchos compuestos <sup>11</sup>.

Uno de los resultados más espectaculares de su presencia, es que para separar las moléculas enlazadas por puentes de Hidrógeno, se tiene que proporcionar más energía que a moléculas de tamaño y propiedades similares, que no presentan puentes de Hidrógeno. La transición del estado líquido a vapor, sólido a líquido y sólido a vapor, se efectúan a temperaturas más altas en los sistemas que presentan puentes de Hidrógeno que en las moléculas que carecen de esta interacción, aun para compuestos con pesos moleculares semejantes. Como ejemplo, el puente de Hidrógeno es responsable de la estructura del hielo, causa por la cual es menos denso que el agua líquida. Cuando el agua solidifica, las moléculas asumen un arreglo ordenado que permite la formación del máximo número posible de puentes de Hidrógeno, mientras que las interacciones en la fase líquida forman algunos puentes de Hidrógeno que crean una red de moléculas <sup>12,13</sup>.

## **Aplicación a datos de Capacidad Calorífica Molar en Exceso a Presión Constante, Cp<sup>E</sup>**

Los compuestos estudiados en este trabajo fueron seleccionados con el fin de probar los modelos desarrollados para distintas situaciones de asociación; la autoasociación, en el primer grupo, la formación del complejo alcohol + aceptor de protones en el segundo grupo y en el último, la asociación alcohol + aromático.

### **I. Sistemas Alcohol + Inerte**

n-butanol	+ n-decano
3-metil-3-pentanol	+ n-decano
n-decanol	+ n-decano

### **II. Sistemas Alcohol + Aceptor de Protones**

n-butanol	+ acetato de propilo
n-butanol	+ formiato de butilo
3-metil-3-pentanol	+ acetato de propilo
3-metil-3-pentanol	+ formiato de butilo

### **III. Sistemas Alcohol + Tolueno**

n-butanol	+ tolueno
3-metil-3-pentanol	+ tolueno

## Datos Experimentales de sistemas binarios

Para los sistemas, n-butanol + (n-decano + tolueno) y 3M3P + (n-decano + tolueno), los valores de  $C_p^E$  se tomaron de la referencia 5. Los datos de  $C_p^E$  para el resto de los sistemas se obtuvieron mediante comunicación personal con colegas del Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Vigo, Campus Ourense, en España <sup>15</sup>.

Todas las mezclas fueron preparadas por peso en una balanza analítica Mettler AE-240 con una precisión de  $5E-5$  en la fracción molar. La capacidad calorífica volumétrica fue medida en un calorímetro de barrido diferencial Micro DSC II, fabricado por Setaram, Francia. Las mediciones se llevaron a cabo utilizando el método de barrido a  $0.5$  K/min, se ha probado que este método es tan preciso como el método isotérmico <sup>16,17</sup>.

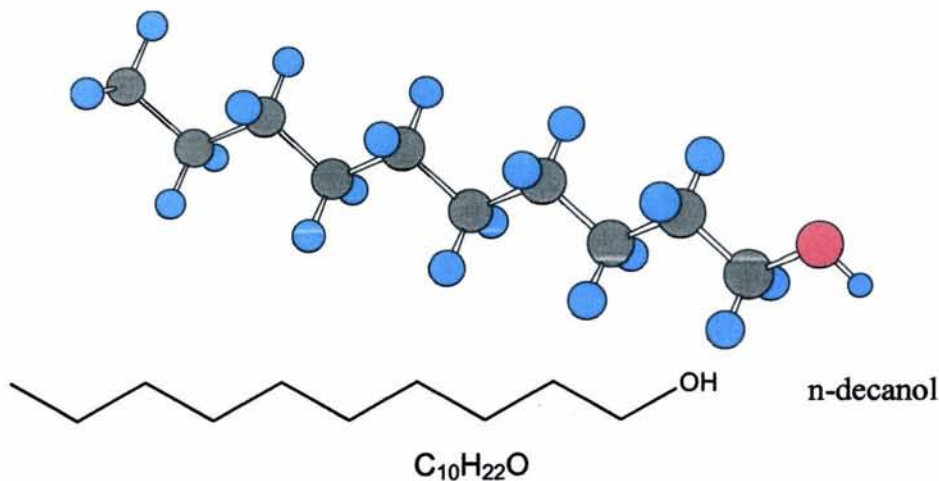
La capacidad calorífica volumétrica se convirtió en capacidad calorífica molar utilizando las densidades de los compuestos puros y de las mezclas. Las densidades se midieron en un densímetro Anton-Paar de celda vibratoria modelo DSA-48, previa calibración <sup>18</sup>. Mediante este método el error en la medición es de  $5E-5$  gr/cm<sup>3</sup>. Al utilizar estos métodos para obtener la capacidad calorífica molar a presión constante, se estima que el error en esta propiedad es de  $0.1$  J/molK.

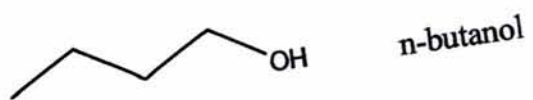
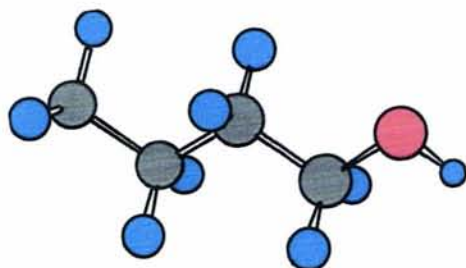
## Naturaleza de los compuestos

### Alcoholes

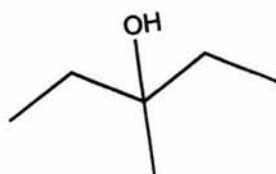
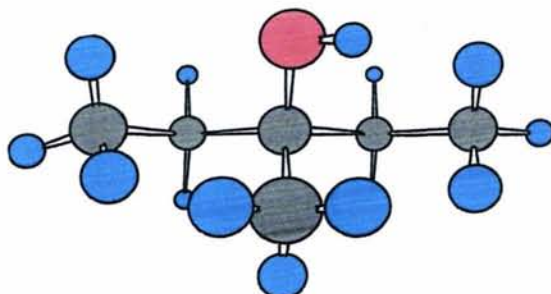
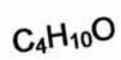
Los alcoholes son compuestos orgánicos que tienen grupos hidroxilo unidos a sus átomos de carbono. Los alcoholes pueden considerarse derivados orgánicos del agua, donde uno de los hidrógenos es sustituido por un grupo orgánico. Estos compuestos están ampliamente distribuidos en la naturaleza y tienen muchas aplicaciones industriales y farmacéuticas. El etanol, por ejemplo es una de las sustancias orgánicas más simples y mejor conocidas, se usa como aditivo en combustibles, solvente industrial e incluso en bebidas; el mentol, un alcohol aislado de la menta, se utiliza como saborizante y el colesterol, un alcohol esteroide cuya molécula tiene un aspecto complicado, se considera un agente que causa enfermedades cardiacas.

Estos compuestos se pueden clasificar considerando el número de sustituyentes de carbono unidos al átomo de carbono que tiene el grupo hidroxilo. De acuerdo con esta forma de clasificar a los compuestos, para este estudio se utilizaron alcoholes primarios y terciarios, con el fin de comparar efectos de carácter estérico. Se presentan a continuación esquemas de los alcoholes utilizados, n-butanol, n-decanol y 3-metil-3-pentanol (3M3P) <sup>12,13,14</sup>.

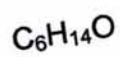




n-butanol

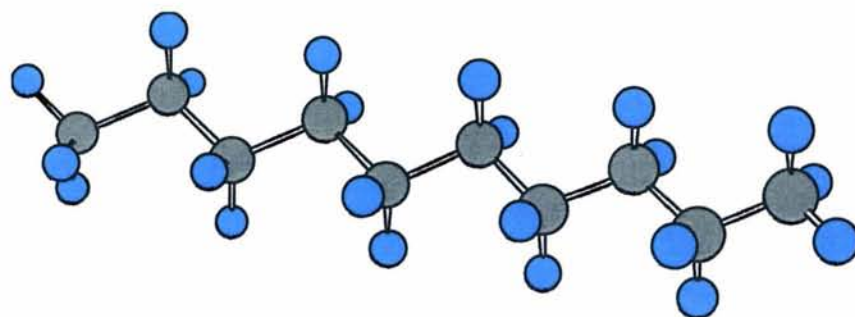


3-metil-3-pentanol



## Compuestos Inertes

Se denominan compuestos inertes aquellos que no son capaces de autoasociarse ni de formar complejos con otros compuestos con lo que estén mezclados. En otras palabras, interactúan muy débilmente con las moléculas que se encuentran en su entorno. Los compuestos orgánicos más simples, que se comportan como inertes son los alcanos, que solo tienen enlaces covalentes sencillos carbono-carbono y carbono-hidrógeno por lo cual solo pueden interactuar entre sí a través de fuerzas de carácter dispersivo. Se utilizó el n-decano en este trabajo <sup>12,13,14</sup>.



n-decano

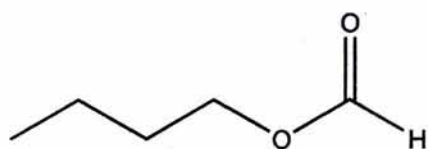
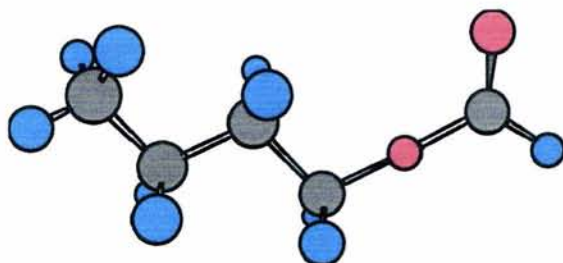


## Compuestos aceptores de protones

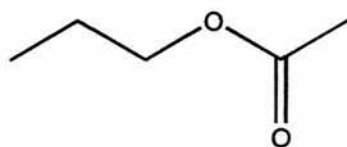
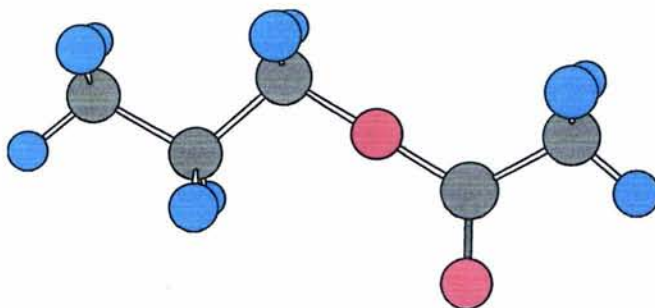
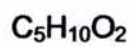
Existen compuestos que por sus propiedades químicas, son capaces de aceptar protones y así formar puentes de hidrógeno. En este caso, hemos seleccionado dos compuestos orgánicos del grupo de los ésteres que, por tener al grupo carboxilo (COO) en su estructura, son propicios a establecer uniones tipo puentes de Hidrógeno al estar en contacto con moléculas como los alcoholes. Se



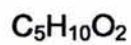
emplearon para este trabajo dos ésteres, el Formiato de Butilo (FB) y el Acetato de Propilo (AP) <sup>12,13,14</sup>.



Formiato de Butilo

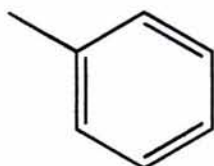
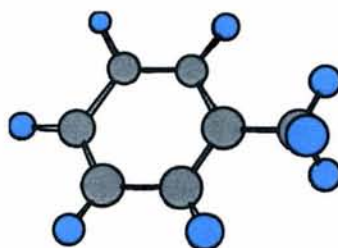


Acetato de Propilo



## Tolueno

Los compuestos aromáticos son un grupo de sustancias provenientes del petróleo que se caracterizan por tener en su estructura enlaces dobles en resonancia. El hecho de estar compartiendo enlaces, hace que las propiedades de estos compuestos tengan un comportamiento singular. En este trabajo se utilizó el tolueno o metilbenceno, que es, después del benceno, el compuesto aromático más simple <sup>12,13,14</sup>.



tolueno



## Aplicación del modelo en alcoholes puros

El modelo presentado para dos niveles energéticos fue aplicado recientemente a compuestos puros <sup>3</sup>, en específico a alcoholes lineales y ramificados, tioles y alcanos. Los parámetros del modelo para las sustancias que empleamos en este trabajo se reportan en la Tabla 1. Estos valores se obtienen a partir de aplicar el modelo de dos estados – ecuación 18, a datos experimentales de Cp de los compuestos puros.

Sustancia	r	$\Delta H$ J/mol
n-butanol	$264.4 \pm 3.5$	$23124 \pm 27$
n-decanol	$627.4 \pm 6.9$	$23124 \pm 27$
3M3P	$1077.8 \pm 9.3$	$20863 \pm 20$

Tabla 1. Resultados de la aplicación del modelo de dos estados a alcoholes puros.

Como podemos ver el cociente de degeneraciones r, aumenta conforme la estructura del alcohol es más compleja, llegando a variar poco más de cuatro veces de n-butanol a 3M3P. En el caso de la diferencia de entalpías o energía de asociación, la tabla indica que los alcoholes primarios se asocian con una energía

ligeramente mayor a la que un alcohol terciario. La variación con la temperatura de la contribución de asociación para los alcoholes empleados al  $C_p$  se muestra en el siguiente gráfico.

Modelo de dos estados en alcoholes puros como función de temperatura

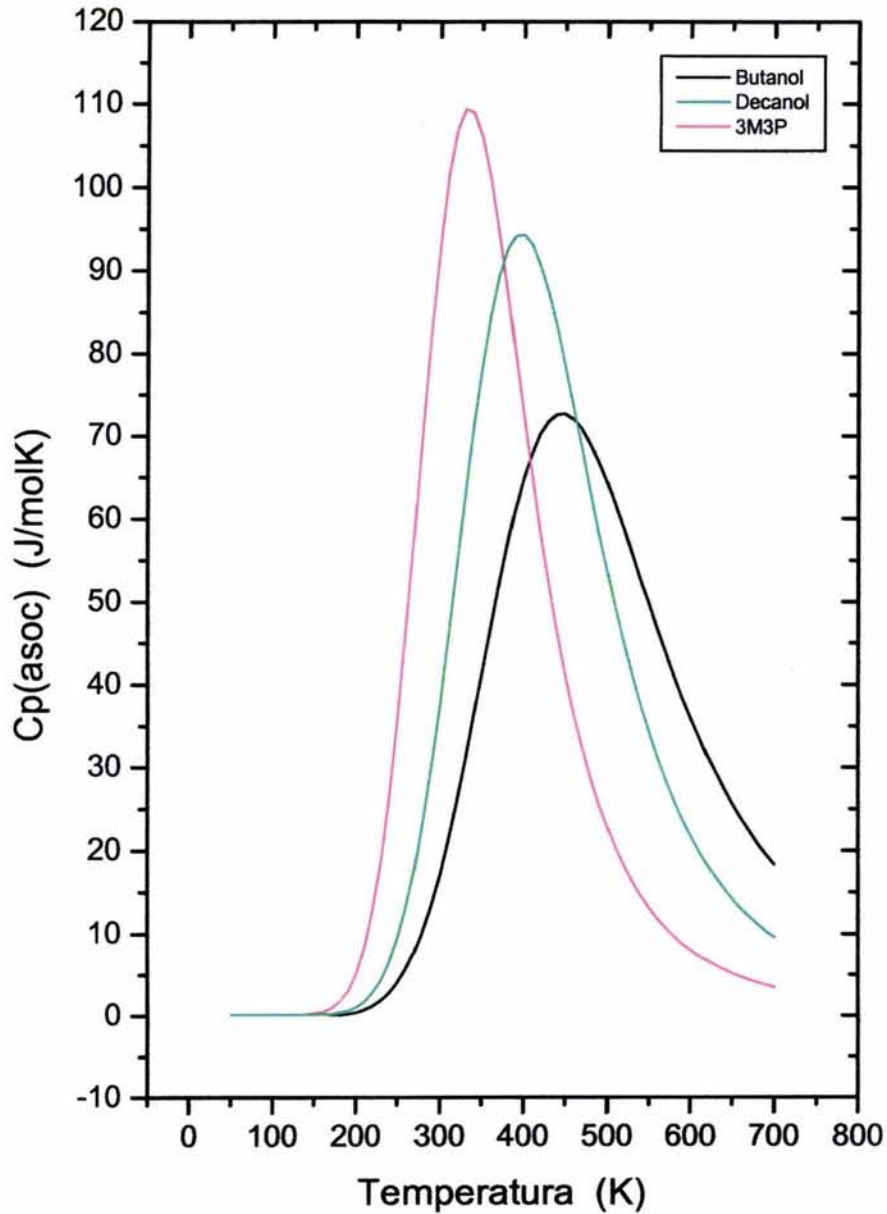


Figura 3. Representación gráfica de  $C_p^E(T)$  para los alcoholes estudiados

donde podemos observar que conforme aumenta el valor del parámetro  $r$ , el cociente de degeneraciones, el máximo en  $C_p(\text{asoc})$  se desplaza hacia temperaturas menores, presentándose primero para el alcohol terciario seguido del n-decanol y finalmente el n-butanol. Este mismo orden se aprecia en la magnitud del máximo, conforme el alcohol es más complejo el máximo adquiere una mayor magnitud.

## Aplicación del modelo a soluciones binarias

### Funciones de ajuste, parámetros y su significado

Para probar los modelos con datos de  $Cp^E$  para mezclas, es necesario primero escribir  $Cp^E$  en términos de las cantidades definidas en el desarrollo de los modelos - ecuación 45.

$$Cp^E = Cp^{sol} - x_1 Cp_1^0 - (1 - x_1) Cp_2^0 \quad (46)$$

donde se denota por 1 al compuesto que puede autoasociarse. A partir de la ecuación 3, se obtiene:

$$Cp^E = (Cp^{id} + Cp^{r,a} + Cp^{r,ne})^{sol} - x_1 (Cp^{id} + Cp^{r,a} + Cp^{r,ne})_1^0 - x_2 (Cp^{id} + Cp^{r,ne})_2^0 \quad (47)$$

considerando que:

$$(Cp^{id})^{sol} - x_1 (Cp^{id})_1^0 - (1 - x_1) (Cp^{id})_2^0 = 0 \quad (48)$$

$$(Cp^{r,a})^{sol} - x_1 (Cp^{r,a})_1^0 = (Cp^{r,a})^E \quad (49)$$

$$(Cp^{r,ne})^{sol} - x_1 (Cp^{r,ne})_1^0 - (1 - x_1) (Cp^{r,ne})_2^0 = (Cp^{r,ne})^E \quad (50)$$

se obtiene que:

$$Cp^E = (Cp^{r,a})^E + (Cp^{r,ne})^E \quad (51)$$

El segundo término del lado izquierdo de la ecuación 49 se refiere a  $x_1$  moles de alcohol puro, mientras que el primero está referido a un mol de alcohol en la mezcla. Por ello

$$(Cp^{r,a})^E = x_{OH} [Cp^{sol}(asoc) - Cp^O(asoc)] \quad (52)$$

$Cp^O(asoc)$ , la contribución por asociación del compuesto puro, puede evaluarse mediante la ecuación 18 para los dos modelos, utilizando los parámetros de los compuestos puros presentados en la tabla 1. Por otra parte,  $Cp^{sol}(asoc)$ , se evalúa mediante la ecuación 18 para el modelo de dos estados y mediante la ecuación 38 para el de tres estados, debiéndose ajustar, en ambos casos, los parámetros correspondientes a la mezcla o solución.

Para calcular la contribución residual de fuerzas no específicas, consideramos conveniente hacerlo mediante un polinomio Redlich-Kister <sup>10</sup>, función de un solo parámetro (D) con un comportamiento parabólico.

$$(Cp^{r,ne})^E = Dx_1x_2 \quad (53)$$

Donde  $x_1$  y  $x_2$ , se refieren a las fracciones molares de cada compuesto, considerando siempre al alcohol como el primer componente.

De esta manera sustituyendo las ecuaciones 52 y 53 en la ecuación 51 se obtiene la ecuación de ajuste para  $Cp^E$  en los modelos presentados:

$$Cp^E = x_{OH} \left[ (Cp^{r,a})^{sol} - (Cp^{r,a})^0 \right] + Dx_{OH} (1 - x_{OH}) \quad (54)$$



## Función de ajuste para el modelo de dos estados

En este modelo la función de ajuste para  $C_p^E$  tiene sólo tres parámetros que pueden variar; el cambio de entalpía por la asociación alcohol + alcohol en la mezcla HM, el coeficiente de degeneraciones asociado a la mezcla RM y el parámetro correspondiente a las fuerzas no específicas D. Los demás parámetros son conocidos, referentes al estado del sistema cómo son la temperatura y concentración o a las propiedades de los compuestos puros.

Se presenta la función de ajuste tal como se programó en el software empleado, recalcando los parámetros a ajustar.

```
B    = HP/(8.31*x);
A    = exp(B);
CP   = (8.31*B*B*RP*A/((RP+A)^2));
B1   = HM/(8.31*x);
A1   = exp(B1);
CM   = (8.31*B1*B1*RM*A1/((RM+A1)^2));
Y    = (C*(CM-CP))+D*C*(1-C);
/*end
```

Tabla 2. Función de ajuste para el modelo de dos estados a mezclas binarias

A continuación se muestra el significado de los parámetros correspondientes.

## Significado de los parámetros

- x, Temperatura en Kelvin
- RP, Cociente de degeneraciones asociado al compuesto puro
- HP, Cambio de entalpía relacionado a la asociación del compuesto puro
- CP, Capacidad calorífica de asociación del compuesto puro
- RM, Cociente de degeneraciones asociado a la mezcla
- HM, Cambio de entalpía de asociación relacionado a la mezcla
- CM, Capacidad calorífica de asociación de la mezcla
- D, Parámetro relacionado a fuerzas no específicas
- C, Fracción molar del alcohol
- Y, Capacidad calorífica a presión constante molar en exceso

## Función de ajuste para el modelo de tres estados

En este caso los parámetros ajustables son, nuevamente  $D$ , asociada a fuerzas no específicas, la diferencia de entalpías  $HM_1$ , correspondiente a la entalpía de formación del complejo  $AB$  y un parámetro  $C1$  que relaciona a los cocientes de degeneraciones mediante la siguiente expresión:

$$RM1 = C1 * RM \quad (55)$$

Dados los significados de los cocientes de degeneraciones,  $r$  y  $r_1$ , presentados en las ecuaciones 14 y 33 respectivamente, este parámetro representa el cociente  $g_{AB}/g_A$ , la degeneración del complejo entre la degeneración del alcohol como monómero.

```

B    = HP/(8.31*x);
A    = exp(B);
CP   = (8.31*B*B*RP*A/((RP+A)^2));
B1   = HM/(8.31*x);
A1   = exp(B1);
B2   = HM1/(8.31*x);
A2   = exp(B2);
B3   = ((HM-HM1)/(8.31*x));
B4   = ((HM+HM1)/(8.31*x));
A3   = exp(B4);
RM1  = C1*RM;
CM   = (8.31*((B1*B1*RM*A1)+(RM*RM1*B2*B2*A2)+(RM1*B3*B3*A3))
        /((RM+RM1*A2+A1)^2));
Y    = (C*(CM-CP))+D*C*(1-C);
/*end

```

Tabla 3. Función de ajuste para el modelo de tres estados a mezclas binarias

## Significado de los parámetros

- x, Temperatura en Kelvin
- RP, Cociente de degeneraciones asociado al compuesto puro
- HP, Cambio de entalpía relacionado a la asociación del compuesto puro
- CP, Capacidad calorífica de asociación del compuesto puro
- RM, Cociente de degeneraciones alcohol-alcohol asociado a la mezcla
- HM, Cambio de entalpía alcohol-alcohol relacionado a la mezcla
- RM1, Cociente de degeneraciones alcohol-aceptor asociado a la mezcla
- HM1, Cambio de entalpía alcohol-aceptor relacionado a la mezcla
- CM, Capacidad calorífica de asociación en la mezcla
- D, Parámetro relacionado a las fuerzas no específicas
- C, Fracción molar del alcohol
- Y, Capacidad calorífica a presión constante molar en exceso

## Resultados y Discusión

### Modalidades de ajuste

Los modelos presentados se aplicaron en formas diferentes. El modelo de dos estados se empleo para los sistemas alcohol + inerte, ya que solo pueden existir dos situaciones energéticas para el alcohol; asociado o disociado (monómero). El modelo de tres estados se utilizó para ajustar los datos de sistemas alcohol + aceptor de protones, ya que en estos sistemas el alcohol puede estar disociado, formar el complejo y autoasociarse. Finalmente los datos de sistemas alcohol + tolueno, se ajustaron empleando ambos modelos, con el propósito de estudiar si el tolueno puede considerarse como inerte, o bien, si establece una interacción lo suficientemente importante con el alcohol para formar un complejo.

La interpretación cualitativa para los sistemas alcohol + inerte ya se ha publicado por Costas, Cerdeiriña, et al. <sup>5</sup>. En este trabajo, se presenta un estudio cuantitativo para estos sistemas.

## Sistemas alcohol + inerte

Los datos de  $C_p^E$  para sistemas alcohol + inerte, se ajustaron con las ecuaciones obtenidas en el modelo para dos estados energéticos – ecuación 18. En esta función existen tres parámetros libres y ajustables. Para este trabajo se ajustaron los parámetros del modelo a los datos experimentales empleando un valor único para el parámetro D, de las fuerzas no específicas, independiente de la temperatura y común a todas las concentraciones. Los otros dos parámetros ajustables, HM y RM se calcularon para cada concentración, siendo estos independientes de la temperatura.

En la siguiente tabla se clasifica a cada uno de los parámetros involucrados en la función de ajuste.

x	Temperatura en Kelvin	Variable Conocida
RP	Cociente de degeneraciones del compuesto puro	Fijo Conocido
HP	$\Delta H$ de asociación en el compuesto puro	Fijo Conocido
CP	$C_p$ de asociación del compuesto puro	Evaluado
RM	Cociente de degeneraciones asociado a la mezcla	Variable Ajustable
HM	$\Delta H$ de asociación en la mezcla	Variable Ajustable
CM	$C_p$ de asociación de la mezcla	Evaluado
D	Parámetro relacionado a las fuerzas no específicas	Común Ajustable
C	Fracción molar del alcohol	Variable Conocida
Y	Capacidad calorífica a presión constante en exceso	Evaluado

Tabla 4. Clasificación de los parámetros del modelo de dos estados

Para evaluar los parámetros a ajustar se alimentan los datos conocidos en el programa empleado, generando de esta forma una gráfica a la cual se asignan los valores que corresponden a la concentración de cada curva, ya que hemos graficado la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura a diferentes concentraciones. Al dar de alta la función que vamos emplear para ajustar debemos determinar valores iniciales para los parámetros que varían, debido a que el programa ajusta utilizando métodos numéricos con procesos iterativos. Una vez definidos los valores iniciales y habiendo asignado la calidad de fijo o variable a cada uno de los parámetros, se inicia el proceso de ajuste, en el cual el programa variará el valor de los parámetros hasta encontrar una combinación de valores para la cual un parámetro estadístico,  $\text{Chi}^2$ , que representa a la desviación estándar, generado por el programa, encuentre un valor mínimo, estos valores son los resultados obtenidos.

Los resultados obtenidos para todos los sistemas alcohol + inerte, al aplicar el modelo de dos estados energéticos, se muestran en el apéndice A1.

En esta sección se hace un análisis de los resultados obtenidos para el sistema n-decanol + n-decano. La razón por la que se seleccionó este sistema para la discusión es que se cuenta con varias concentraciones, lo cual permite que los resultados sean más claros e indicativos. Se presentan los resultados a continuación.



## n-decanol + n-decano

Chi <sup>2</sup>	0.05948		
R <sup>2</sup>	0.99729		
HP (J/mol)	23124		
RP	627.4		
		D (J/molK)	
		14.77	± 0.63

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0043	92174369	± 395600121	36764	± 8590
0.0064	15466193	± 15151319	35441	± 1939
0.0150	341810	± 79386	28425	± 429
0.0225	49325	± 3549	25987	± 129
0.0351	20276	± 665	25856	± 90
0.0530	13325	± 371	26148	± 89
0.0984	8546	± 214	26696	± 84
0.1127	7613	± 186	26726	± 83
0.1497	5733	± 130	26558	± 80
0.2233	3745	± 81	26274	± 84
0.3067	2688	± 57	25960	± 87
0.3977	2034	± 43	25625	± 89
0.4924	1573	± 32	25227	± 86
0.6053	1165	± 21	24586	± 75
0.7157	852	± 12	23768	± 61
0.7967	765	± 10	23545	± 52
0.9298	699	± 8	23443	± 41

Tabla 5. Resultado del ajuste de todas las concentraciones para Decanol + Decano

En el recuadro de la esquina superior izquierda, aparecen los parámetros estadísticos Chi<sup>2</sup> y R<sup>2</sup>, así como los que corresponden al alcohol puro, los cuales son fijos; el ideal es que Chi<sup>2</sup>, la desviación estándar sea lo más cercano a cero y R<sup>2</sup>, la varianza, lo más cercano a uno. En la esquina superior derecha esta el valor obtenido para D. Finalmente el resto de las columnas son, para cada concentración, HM y RM con sus respectivas incertidumbres, en forma ascendente

respecto a la concentración de alcohol. Este ajuste puede apreciarse en la siguiente grafica.

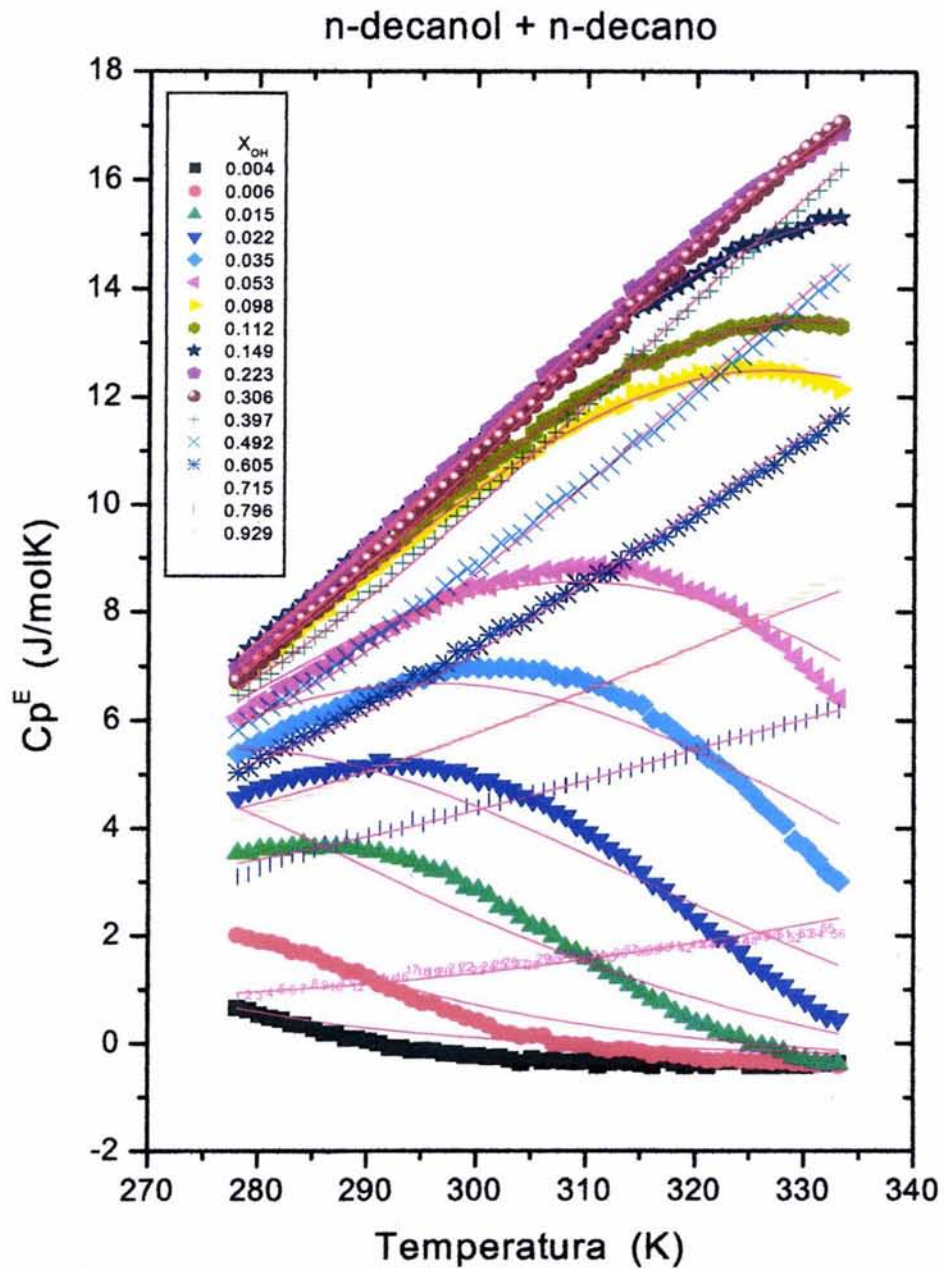


Figura 4. Resultado del ajuste con el modelo dos estados a los datos de  $C_p^E$  para todas las concentraciones de la mezcla n-decanol + n-decano. Datos de la referencia 15.

El parámetro RM es enorme a bajas concentraciones de alcohol y los valores decaen exponencialmente conforme la concentración de alcohol aumenta, aproximándose al valor del alcohol puro.

La diferencia de entalpías HM adquiere un valor máximo a bajas concentraciones y desciende con un comportamiento lineal conforme la concentración del alcohol aumenta, aproximándose también al valor encontrado para el alcohol puro.

Los valores tan grandes para las incertidumbres de los resultados a bajas concentraciones, indican que el modelo no funciona en estas circunstancias. Para confirmar esto se realizó otro ajuste a este sistema sin emplear las cinco concentraciones más bajas. El resultado del ajuste se presenta a continuación.

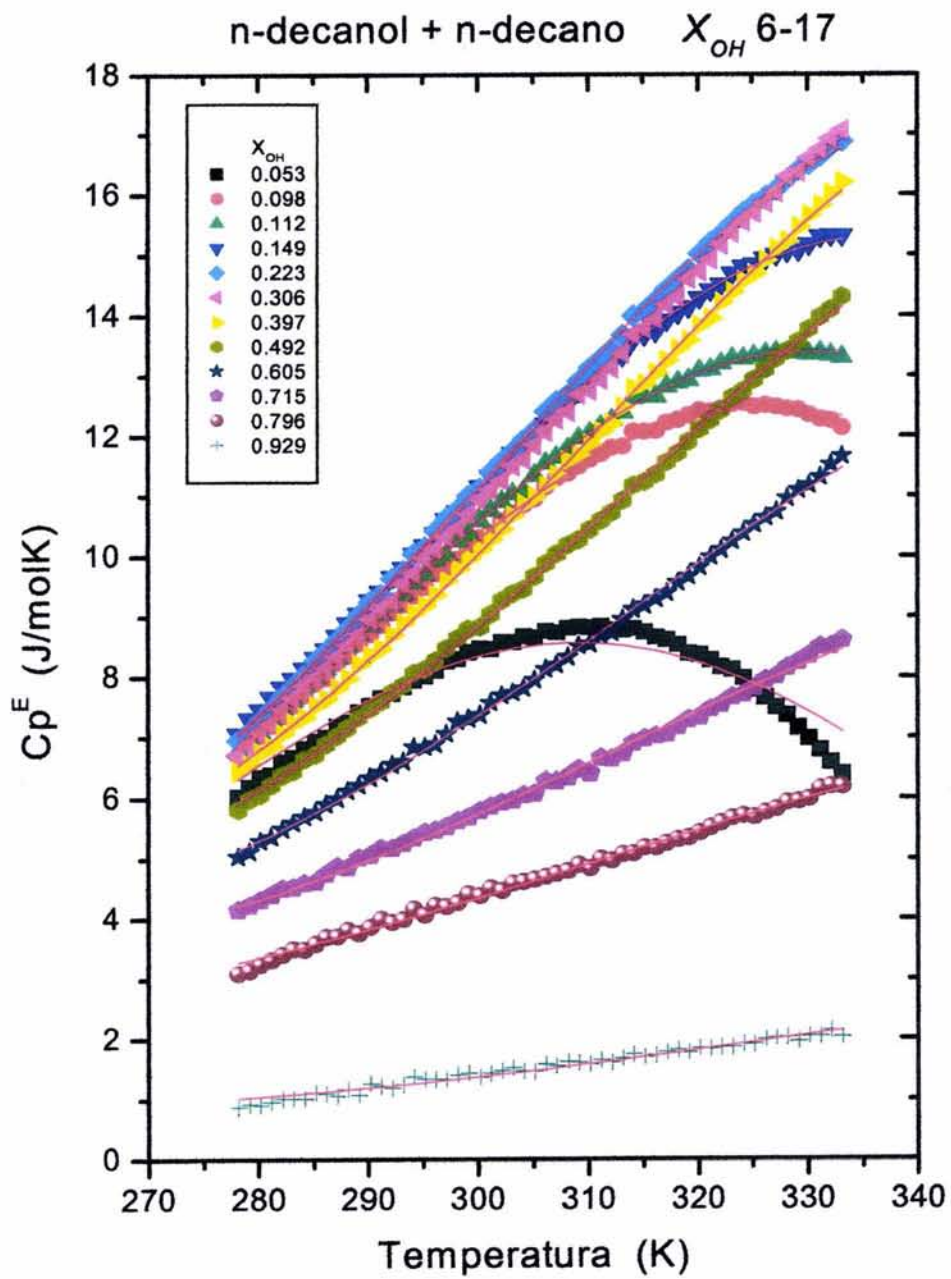


Figura 5. . Resultado del ajuste con el modelo dos estados a los datos de  $Cp^E$  para la mezcla Decanol + Decano, sin las cinco concentraciones mas bajas. Datos de la referencia 15.

siendo los parámetros obtenidos los siguientes:

### n-decanol + n-decano 6-17

Chi <sup>2</sup>	0.00867		
R <sup>2</sup>	0.99943		
HP (J/mol)	23124		
RP	627.4		
		D (J/molk)	
		12.71	± 0.24

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0530	14052	± 149	26264	± 34
0.0984	8820	± 83	26725	± 32
0.1127	7821	± 72	26739	± 31
0.1497	5868	± 50	26555	± 30
0.2233	3800	± 30	26237	± 31
0.3067	2635	± 20	25804	± 32
0.3977	1930	± 15	25358	± 32
0.4924	1446	± 10	24859	± 31
0.6053	1086	± 7	24274	± 27
0.7157	858	± 5	23739	± 23
0.7967	756	± 4	23462	± 20
0.9298	679	± 3	23325	± 15

Tabla 6. Resultado del ajuste para Decanol + Decano, sin las cinco concentraciones mas bajas.

Al comparar estos dos ajustes podemos observar que el comportamiento general es equivalente en ambos casos. En este ajuste RM también decae exponencialmente y tiende hacia el valor del puro, HM también decae hacia el puro en forma lineal, como lo hizo en el primer ajuste. El parámetro asociado a fuerzas no específicas es menor en este caso, pero la diferencia es relativamente pequeña, de  $14.77 \pm 0.63$  a  $12.71 \pm 0.24$  J/molk, de tal forma que son del mismo orden de magnitud. Los parámetros estadísticos en este nuevo ajuste resultan aceptables.

La Figura 6 muestra que RM decae exponencialmente conforme la concentración de alcohol aumenta. De acuerdo al significado de este parámetro, que representa el cociente de degeneraciones esto significa que, a bajas concentraciones de alcohol  $g_A$  es mucho mayor que  $g_{An}$ . Esto indica que al ser pocas las moléculas de alcohol presentes en la solución, estarán presentes de manera monomérica y conforme aumenta la concentración comenzarán a asociarse.

En cuanto a HM, los valores a cada concentración de alcohol son similares. Esto indica que las interacciones que se presentan entre alcoholes en medio inerte son semejantes a las que ocurren en el compuesto puro. Sin embargo, la figura 6 muestra que HM decrece linealmente con una pendiente relativamente pequeña ( $m = -4289.4$ ). Los valores de HM indican que la entalpía de formación del puente de hidrógeno que se forma a baja concentraciones de alcohol, es ligeramente mayor al que se forma en el estado puro. Por último, el valor de D indica que a concentración equimolar la contribución residual no específica al  $C_p^E$ , es decir ( $C_p^{r,ne}$ )<sup>E</sup> =  $D/4 = 3$  J/molK, esto significa que la contribución que domina es la que corresponde a la asociación.

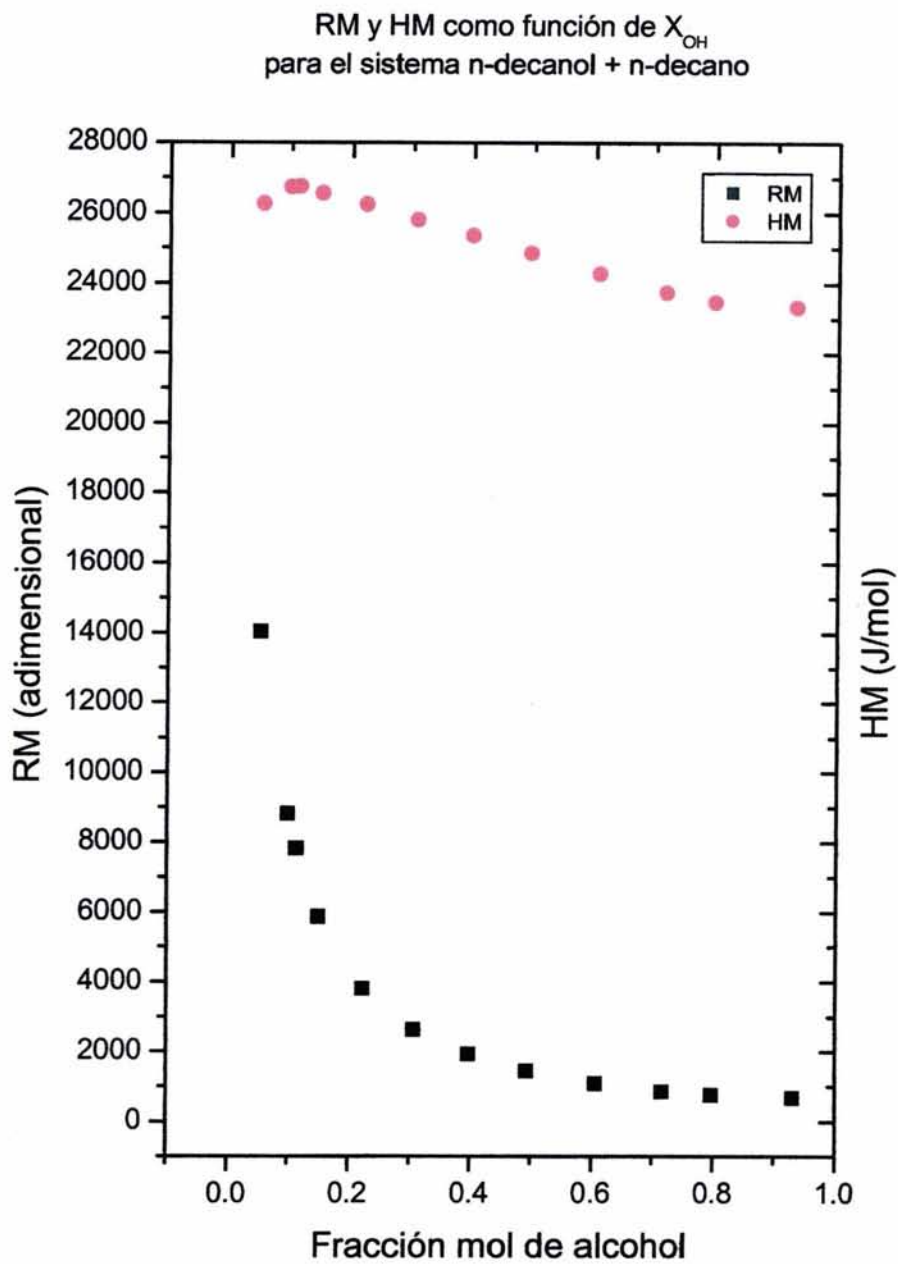


Figura 6. Variación de RM y HM como función de la fracción mol de alcohol

La Figura 7 presenta las contribuciones a la capacidad calorífica molar a presión constante en exceso a 298.15 K, de acuerdo a las ecuaciones 51 a 54. Se presentan entonces la contribución por asociación del compuesto puro (CpAp), de

la solución ( $C_{pAs}$ ) y de exceso ( $C_{pAmix}$ ), la contribución por fuerzas no específicas de exceso ( $C_{pD}$ ), la suma de estas contribuciones ( $C_{pmod2}$ ) se compara con los valores experimentales para esta temperatura ( $C_{pexp2}$ ).

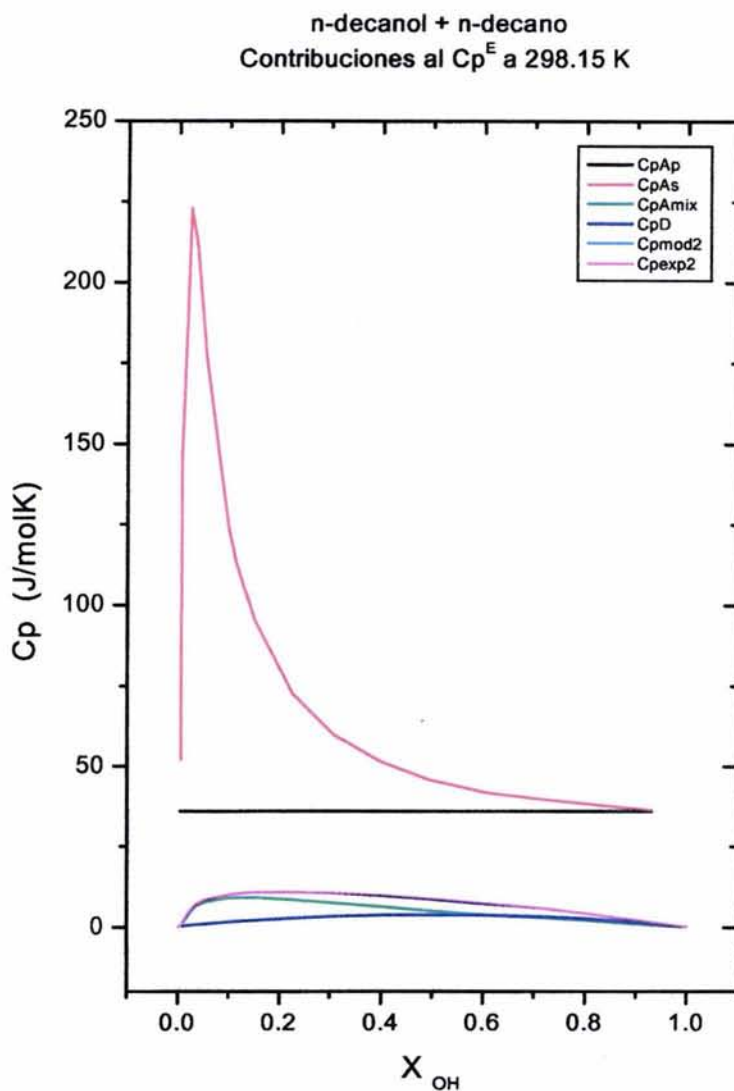


Figura 7. Contribuciones a la Capacidad Calorífica para n-decanol + n-decano a 298.15 K

La parte inferior de la grafica anterior, se presenta ampliada para mostrar las contribuciones de asociación y por fuerzas no específicas en exceso al  $C_p^E$ , así



como la comparación de los datos experimentales con los valores obtenidos mediante el modelo presentado de dos estados – ecuación 18.

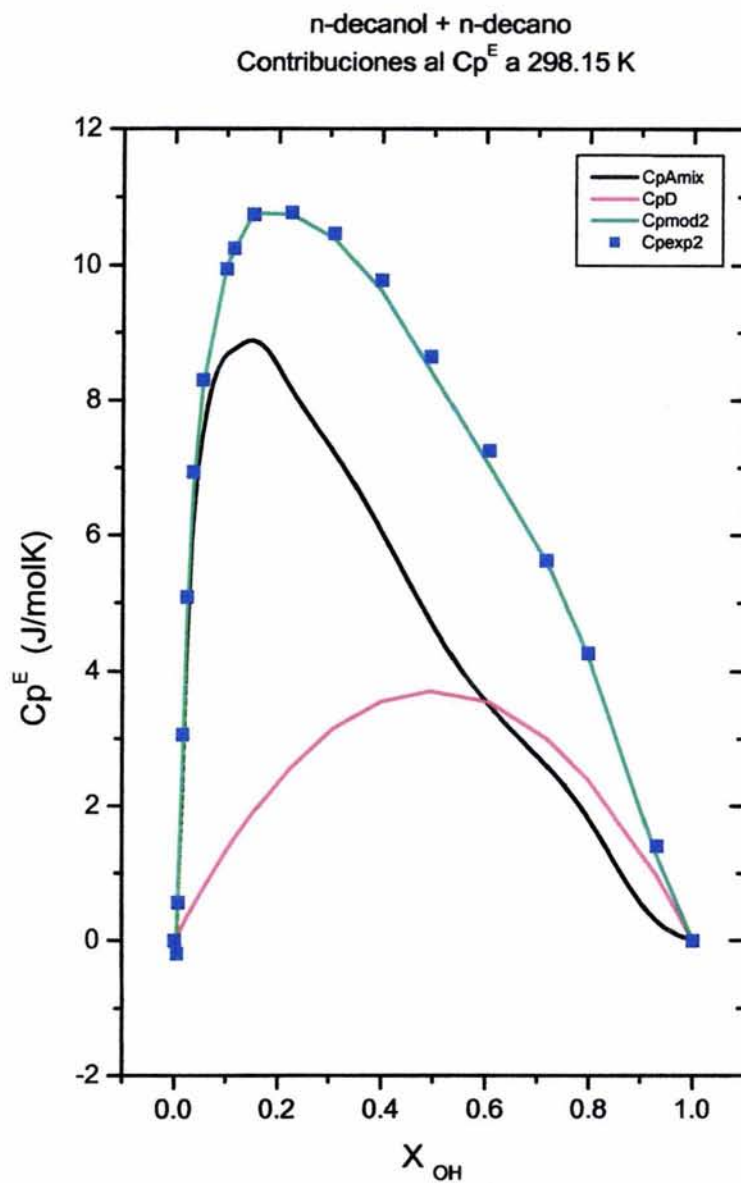


Figura 8. Contribuciones a la Capacidad Calorífica para n-decanol + n-decano a 298.15 K.

A continuación se presentan los resultados a tres distintas temperaturas.

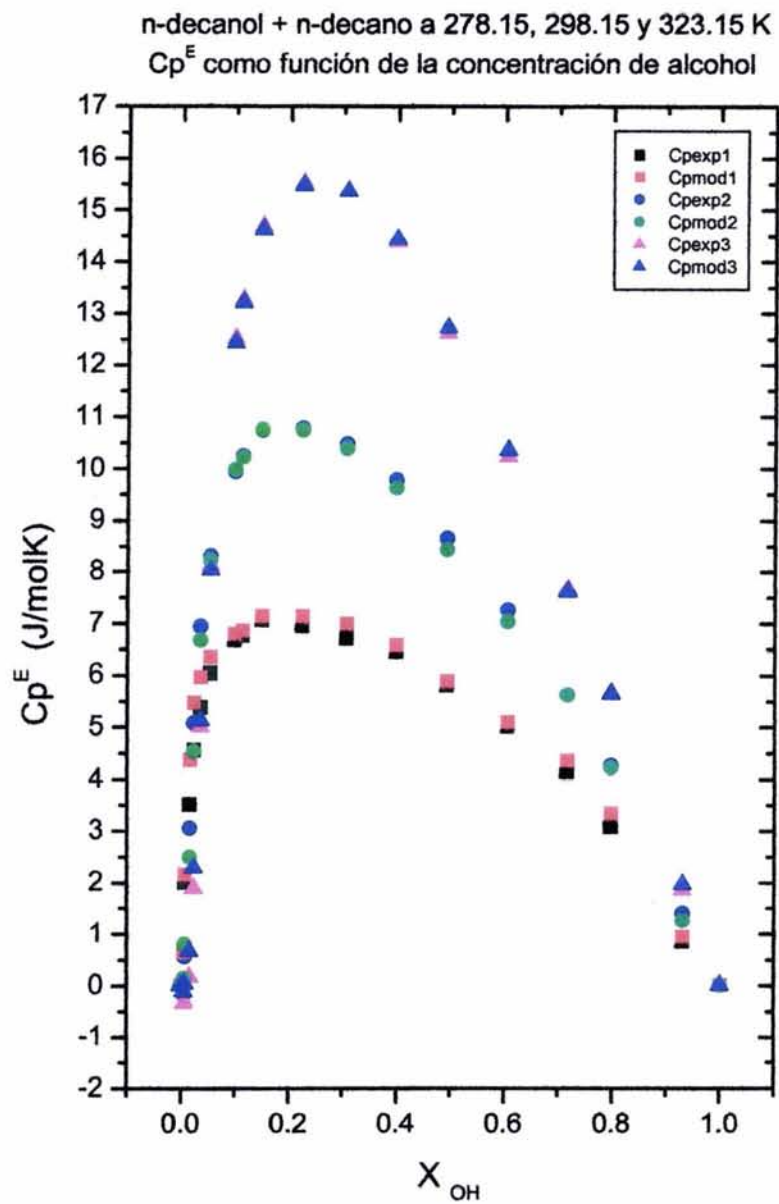


Figura 9. Capacidad Calorífica en función de la concentración para tres temperaturas. Modelo vs. Experimento . 278.15 K (1), 298.15 K (2), 323.15 K (3).

## Sistemas alcohol + aceptor de protones

Se aplicó el modelo de tres estados para estudiar estos sistemas haciendo uso de la función de ajuste presentada en la sección anterior - ecuación 38.

En este caso los parámetros ajustables son, nuevamente  $D$ , asociada a fuerzas no específicas que se ajustó, al igual que en el caso de dos estados, como variable fija e independiente de la temperatura; la diferencia de entalpías  $HM_1$ , correspondiente a la entalpía de formación del complejo  $AB$ , ajustada como variable común a todas las concentraciones e independiente de la temperatura y un parámetro  $C1$  que relaciona a los cocientes de degeneraciones mediante la Ecuación 55.

Dados los significados de los cocientes de degeneraciones,  $r$  y  $r_1$ , presentados en las ecuaciones 14 y 33 respectivamente, el parámetro  $C1$ , representa al cociente  $g_{AB}/g_A$ , la degeneración del complejo entre la degeneración del alcohol libre o monomérico. Debido a que el análisis en el modelo de dos estados se hizo haciendo referencia al cociente  $g_A/g_{A_1}$ , es conveniente realizar el análisis del inverso de  $C1$ , esto es  $g_A/g_{AB}$ , de esta forma podemos hablar en un caso de las degeneraciones del alcohol autoasociado y en el otro de la formación del complejo, ambos referidos a la degeneración del alcohol en estado monomérico.

Con el fin de estudiar la formación del complejo, se consideró que las interacciones alcohol - alcohol deben ser equivalentes a las asociaciones que estos compuestos presentan en medio inerte, por lo tanto se fijaron los valores de las variables correspondientes a los obtenidos al aplicar el modelo de dos estados para estos compuestos en sistemas con compuestos inertes.

La siguiente tabla clasifica a cada uno de los parámetros involucrados en la función de ajuste.

X	Temperatura en Kelvin	Variable Conocida
RP	Cociente de degeneraciones del compuesto puro	Fijo Conocido
HP	$\Delta H$ de asociación en el compuesto puro	Fijo Conocido
CP	Cp de asociación del compuesto puro	Evaluado
RM	Cociente de degeneraciones de autoasociación	Variable Conocida
HM	$\Delta H$ de asociación en la mezcla	Variable Conocida
RM <sub>1</sub>	Cociente de degeneraciones asociado al complejo	Variable Ajustable
HM <sub>1</sub>	Cambio de entalpía asociado al complejo	Fijo Ajustable
CM	Cp de asociación en la mezcla	Evaluado
D	Parámetro relacionado a las fuerzas no específicas	Común Ajustable
C	Fracción molar del alcohol	Variable Conocida
Y	Capacidad calorífica a presión constante en exceso	Evaluado

Tabla 7. Clasificación de los parámetros del modelo de tres estados

Los ajustes para los sistemas 3M3P + AP y FB, se hicieron empleando datos a tres concentraciones. Para el caso de los sistemas n-butanol + AP y FB se realizaron ajustes con tres concentraciones; los resultados obtenidos para las concentraciones altas de alcohol no fueron satisfactorios y se optó por realizar el ajuste excluyendo a estas concentraciones. La razón por la cual el modelo no funciona satisfactoriamente a altas concentraciones de alcohol es que ocurre una reacción de transesterificación, en la cual se sustituye una parte del éster por la cadena alifática del alcohol mediante un intermediario tetraédrico; así, en el sistema hay presentes más especies de las que el modelo considera. Aunque esta reacción también ocurre a bajas concentraciones de alcohol, solo es significativa en la solución concentrada <sup>12,13,19</sup>.

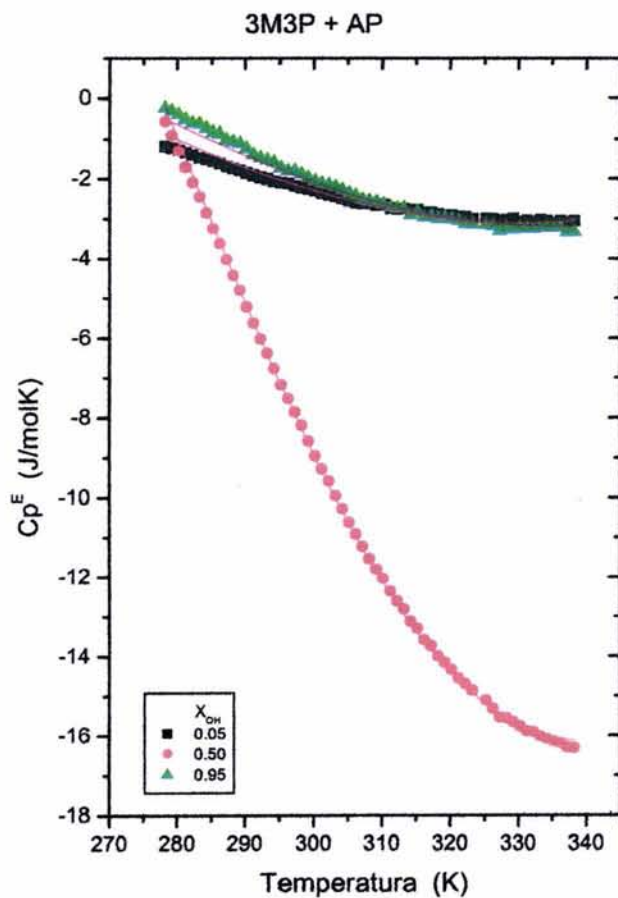
A manera de ejemplo se presenta el resultado para uno de estos sistemas (Los resultados para todos los sistemas se presentan en el Apéndice A2).

### 3M3P + AP

Chi <sup>2</sup>	0.01741
R <sup>2</sup>	0.99925
HP (J/mol)	20863
RP	1077.8

X <sub>OH</sub>	C1		RM	HM (J/mol)
0.05	0.01516	± 0.00031	199315	28162
0.5	0.00946	± 0.00007	4591	23670
0.95	0.00089	± 5.42E-06	1240	21170

D (J/molK)	-6.65	± 0.97
HM1(J/mol)	14709.47	± 22.81



Se puede observar en la tabla 3M3P + AP, que el comportamiento del parámetro C1 decrece conforme la concentración de alcohol aumenta. Al analizar este cociente de degeneraciones respecto a la degeneración del estado independiente  $g_A$ , (calculando  $1/C1$ ) podemos observar que al aumentar la concentración de alcohol la cantidad de complejos alcohol + éster formados disminuye, presentándose entonces la mayor cantidad de ellos cuando el alcohol se encuentra a baja concentración.

Toda vez que asumimos que las interacciones alcohol – alcohol en este tipo de sistemas debería ser similar a la que se produce en medio inerte, el parámetro mas significativo en esta modalidad de ajuste es la energía de asociación alcohol + aceptor de protones,  $HM_1$ . Debido a la estructura y grupos químicos capaces de formar puente de hidrógeno en los componentes de la mezcla, es de esperarse que esta interacción sea de menor energía a la que establecen los alcoholes lineales cuando se autoasocian. El valor obtenido para este sistema es similar al que se obtiene para los demás sistemas que se ajustaron mediante esta modalidad (ver Apéndice A2), es decir 14709 y 13821 J/mol para 3M3P + AP y FB, así como 15998 y 15004 J/mol para n-butanol + AP y FB, respectivamente, sin tener ninguno de estos valores desviaciones significativas.

Para confirmar el resultado obtenido para este tipo de interacciones, colaboradores en la Universidad de Vigo <sup>20</sup>, realizaron cálculos cuánticos para estos tipos de asociación. Dado que los ésteres contienen en su estructura a dos átomos de oxígeno, los puentes de hidrógeno entre el hidrógeno del grupo hidroxilo del alcohol y cada átomo de oxígeno, deben de tener distinta energía. Por tanto se hizo el cálculo para ambos puentes de hidrógeno. Los resultados obtenidos mediante el cálculo cuántico (MP2 + BSSE) son de 13110 J/mol para el puente de hidrógeno con el oxígeno que se encuentra  $\alpha$  al carbonilo y 16110 J/mol para el puente con el oxígeno del grupo carbonilo del éster.

Al comparar los valores obtenidos al ajustar datos experimentales de  $C_p^E$  mediante el modelo de tres estados presentado con los cálculos teóricos de química cuántica, podemos observar que los resultados obtenidos en ambos casos están en el mismo rango de energía. Dado que el modelo de tres estados no es capaz de distinguir entre las dos interacciones que pueden producir puentes de hidrógeno, el valor que se obtiene es un promedio entre estas interacciones. El promedio de los  $HM_1$  obtenidos en los cuatro sistemas estudiados es de 14883 J/mol, mientras que el promedio de los valores calculados mediante química cuántica es de 14610 J/mol. La concordancia entre ambos valores implica que el modelo de tres estados captura los elementos esenciales del comportamiento de estas mezclas, teniendo sus parámetros un significado físico claro.

Las interacciones que ocurren con el alcohol lineal son ligeramente mayores a las que establece 3M3P, este es un resultado esperado ya que por razones estéricas el hidroxilo del alcohol ramificado está más impedido que el del alcohol lineal para establecer interacciones.

Para este sistema, la capacidad calorífica a presión constante es negativa, a diferencia de los sistemas presentados alcohol-inerte. En dichos sistemas, la contribución por fuerzas no específicas (parámetro D) fue también positiva. Para los cuatro sistemas alcohol + aceptor de protones que se presentan en esta sección, el parámetro asociado a las fuerzas no específicas es negativo y de mayor magnitud para los sistemas con butanol. Los resultados obtenidos para estos sistemas se encuentran en el apéndice A2.

## Sistemas alcohol + tolueno

Los sistemas alcohol + tolueno se ajustaron empleando los dos modelos presentados – ecuaciones 18 y 38, de la misma forma que fueron ajustados para los demás sistemas en cada modalidad. Esto con el fin de comprobar si los alcoholes se asocian con el tolueno, o si este se comporta como un compuesto inerte. La interacción esperada debe ser de menor energía dado que se establecería con la nube  $\pi$  generada por los enlaces en resonancia del compuesto aromático y el protón ácido en el grupo hidroxilo del alcohol.

Al realizar los ajustes mediante el modelo de dos estados (ver apéndice A3), los resultados son semejantes a los obtenidos cuando estudiamos los sistemas alcohol + inerte. En este caso se considera al tolueno como inerte. Las gráficas en el apéndice A3 muestran que la descripción de los datos experimentales es satisfactorio. El parámetro HM, representando la interacción alcohol – alcohol, tiene un comportamiento lineal con la concentración de alcohol, aunque en el caso de butanol + tolueno la pendiente de esta recta resulta positiva a diferencia de todos los demás sistemas, para los cuales la pendiente resultó negativa y con tendencia hacia el valor de la autoasociación del compuesto puro.

El cociente de degeneraciones RM, al igual que en los demás sistemas tiene un decaimiento exponencial que se aproxima al valor del cociente en el alcohol puro. Para ambos sistemas la contribución a la capacidad calorífica a presión constante por fuerzas no específicas es negativa, siendo mayor en el caso del alcohol ramificado.

En el ajuste de estos sistemas mediante el modelo de tres estados energéticos, el parámetro  $HM_1$  asociado a la formación de complejos AB, representará la energía de enlace alcohol – tolueno; en este caso el tolueno no se considera inerte sino un aceptor de protones capaz de formar un complejo con el alcohol. Nuevamente



suponemos que las interacciones alcohol + alcohol que se presentan en estos sistemas son iguales a las que ocurren en un medio inerte y, por lo tanto, al establecer los valores iniciales de los parámetros, se consideraron constantes e iguales a los obtenidos en los sistemas con decano.

Los valores obtenidos para  $HM_1$  son 10290 y 10588 J/mol para n-butanol + tolueno y 3M3P + tolueno, respectivamente. Como era de esperarse, estos valores son menores a los obtenidos para alcohol + éster. De nuevo, recurrimos a la química cuántica<sup>20</sup> para conocer, de acuerdo a esta técnica, el valor de la energía para esta interacción. El cálculo cuántico (MP2 + BSSE) arroja un resultado de 10565 J/mol, prácticamente el valor que se obtiene mediante este modelo.

Al comparar el desempeño de los dos modelos, podemos ver que pese a que la calidad del ajuste para el modelo dos estados resulta mejor y se describen los sistemas con menos parámetros que en el caso de tres estados (ver apéndice A3), el valor obtenido para  $HM_1$  en el modelo de tres estados corresponde satisfactoriamente a la energía de enlace estimada mediante el cálculo cuántico. Por tanto, consideramos que la descripción es más adecuada mediante el modelo para tres estados. Podemos decir entonces que el tolueno no es un compuesto inerte, que en los sistemas alcohol + tolueno existe asociación entre ambos componentes y que, por tanto, hay tres distintos niveles de energía.

## Conclusiones

Los modelos de dos y tres niveles energéticos presentados en este trabajo son capaces de describir al  $C_p^E$  de disoluciones líquidas binarias. Los parámetros del modelo tienen un significado físico claro.

Al estudiar sistemas líquidos binarios encontramos que el modelo presentado para dos niveles energéticos es suficiente para describir el comportamiento experimental de  $C_p^E$  de los sistemas alcohol + inerte.

La interacción que se establece entre alcoholes y tolueno es de magnitud suficiente para considerar que se asocian. De acuerdo con esto, son necesarios tres niveles energéticos para describir a los sistemas alcohol + tolueno.

Los sistemas alcohol + aceptor de protones se comportan como sistemas de tres niveles de energía, el primero corresponde a la energía del alcohol libre o monomérico la segunda a la energía de moléculas de alcohol autoasociadas y la tercera a la energía de los complejos formados entre las moléculas de alcohol y el aceptor de protones.

La contribución por asociación, causada por la formación de puentes de hidrógeno, a la capacidad calorífica a presión constante en exceso domina sobre la contribución debida a fuerzas no específicas.

## Referencias

1. M. Costas, D. Patterson, *Order destruction and order creation in binary mixtures of non electrolytes. Thermochemica Acta*, **1987**, 120, 161-181.
2. M. Zabranzky, M. Bures and V. Ruzicka, *Types of curves for the temperature dependence of the heat capacity of pure liquids. Thermochem. Acta*, **1993**, 215, 25-45.
3. M. Costas, C. Cerdeiriña, et. al., *Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association. J. Chem. Phys.*, **2004**, 120(14), 6648- 6659.
4. [www.originlab.com](http://www.originlab.com)
5. M. Costas, C. Cerdeiriña, et. al., *Temperature dependence of the excess molar heat capacities for Alcohol-Alkane mixtures. Experimental testing of the predictions from a two-state model. J. Phys. Chem. B* **2002**, 106, 185-191.
6. Terrel L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics*, Dover Publications Inc., New York, 1986.
7. Donald A. McQuarry, *Statistical Mechanics*, Harper & Row, New York, 1976.
8. Donald A. McQuarry & Jhon D. Simon, *Physical Chemistry, a molecular approach*, University Science Books, California, 1997.
9. Gilbert W. Castellan, *Fisicoquímica*, Fondo Educativo Interamericano, 3ª Edición, 1983.
10. J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E.G. de Acevedo, *Molecular Thermodynamics of Fluid Phase Equilibria*, 2nd Ed., Prentice Hall, 1986.
11. Vinogradov y Linnell, *Hydrogen Bonding*, Ed. Van Nostrand Reinhold Company, 1971.
12. John McMurry, *Química Orgánica*, International Thomson Editores, 6ta. Edición, México, 2001.
13. Morrison, Boyd, *Química Orgánica*, Adison Wesley Interamericana, 5ta Edición, 1987.

14. Riddick J., Bunger W., Sakano T., *Organic Solvents, Physical properties and methods of purification*, John Wiley & Sons, 4th Ed., 1986.
15. Comunicación personal con Claudio Álvarez Cerdeiriña. Facultad de Física Universidad de Vigo, Campus Ourense, España.
16. J.A. Gates, R.H. Wood, J.C. Cobos, C. Casanova, A.H. Roux, G. Roux-Desgranges, J.P. Grolier, *Densities and heat capacities of 1-butanol + n-decane from 298 K to 400 K.*, *Fluid Phase Equilib.*, **1986**, 27, 137.
17. C. A. Cerdeiriña, J.A. Miguez, E. Carballo, C. A. Tovar, E. De la Puente, L. Romani, *Highly precise determination of the heat capacity of liquids by DSC: calibration and measurement*, *Thermochim. Acta.* **2000**, 347, 37.
18. J. Troncoso, E. Carballo, C.A. Cerdeiriña, D. González, L. Romani, *Systematic Determination of Densities and Speeds of Sound of Nitroethane + Isomers of Butanol in the Range (283.15-308.15) K* , *J.Chem. Eng. Data*, **2000**, 45, 549.
19. Comunicación personal con el M. En C. José Manuel Méndez Stivalet, departamento de Química Orgánica, Facultad de Química, UNAM.
20. Comunicación personal con Diego González-Salgado. Facultad de Física Universidad de Vigo, Campus Ourense, España.

## Apéndices

## **Apéndice A – Resultados de los Ajustes**

- A1. Sistemas alcohol + inerte
- A2. Sistemas alcohol + aceptor de protones
- A3. Sistemas alcohol + tolueno

## A1. Sistemas alcohol + inerte

n-butanol + n-decano

3M3P + n-decano

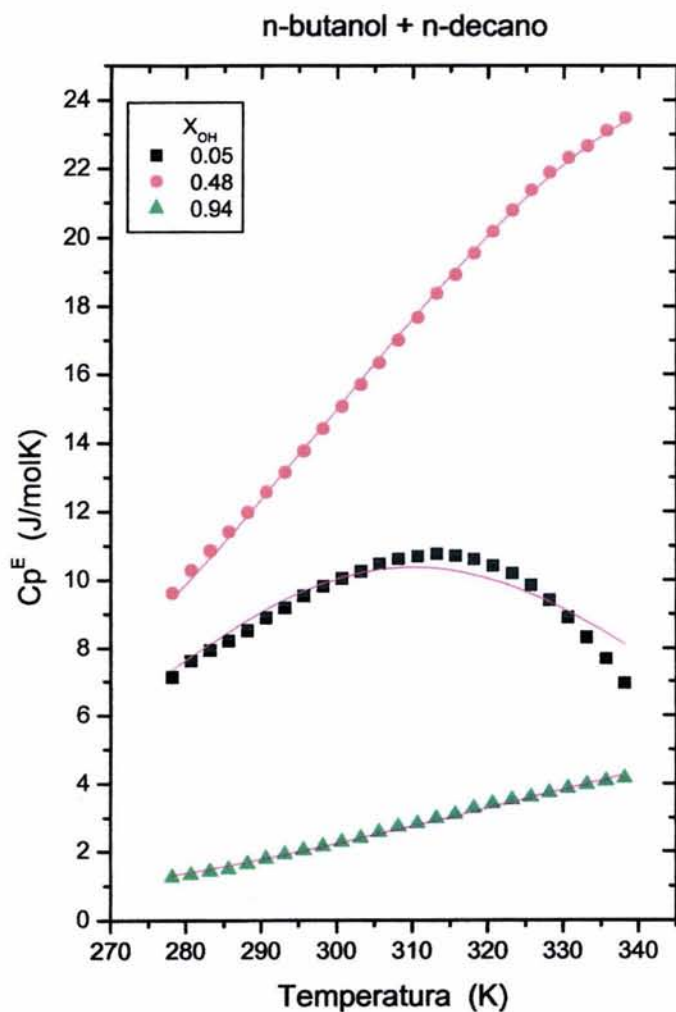
n-decanol + n-decano

## n-butanol + n-decano

Chi <sup>2</sup>	0.0606
R <sup>2</sup>	0.99865
RP	264.4
HP (J/mol)	23124

D (J/molK)	
0.74	± 2

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0525	23444	± 1567	27228	± 169
0.4895	783	± 20	22990	± 165
0.9487	311	± 10	23214	± 125



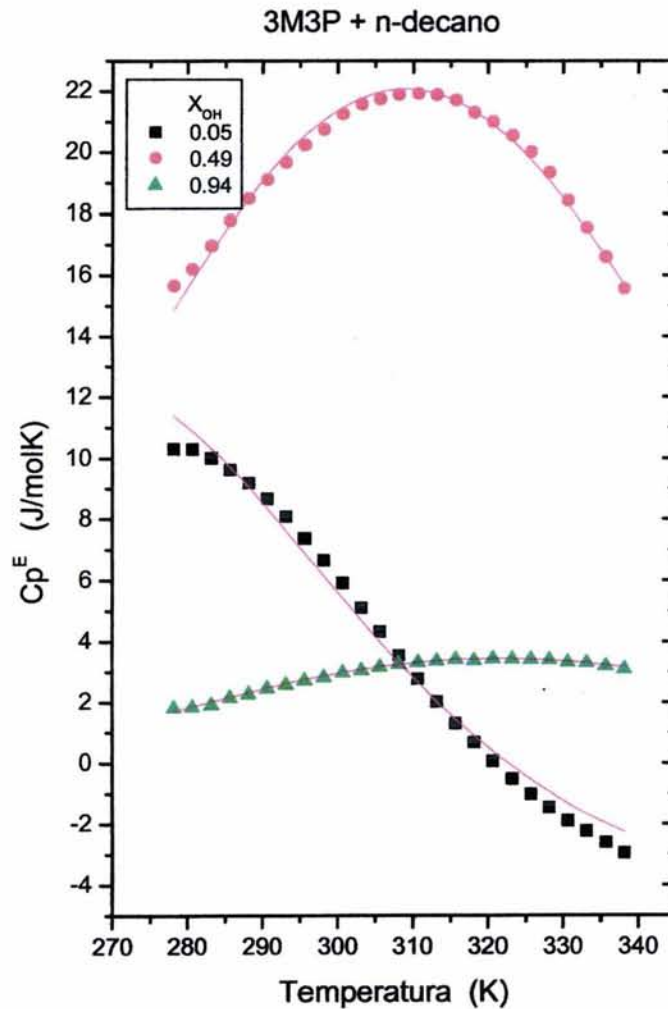


### 3M3P + n-decano

Chi <sup>2</sup>	0.09917
R <sup>2</sup>	0.99865
RP	1077.8
HP (J/mol)	20863

D (J/molK)	-13.47 ± 2
------------	------------

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0500	199316	± 17349	28162	± 168
0.4959	4591	± 159	23670	± 76
0.9496	1240	± 7	21170	± 18

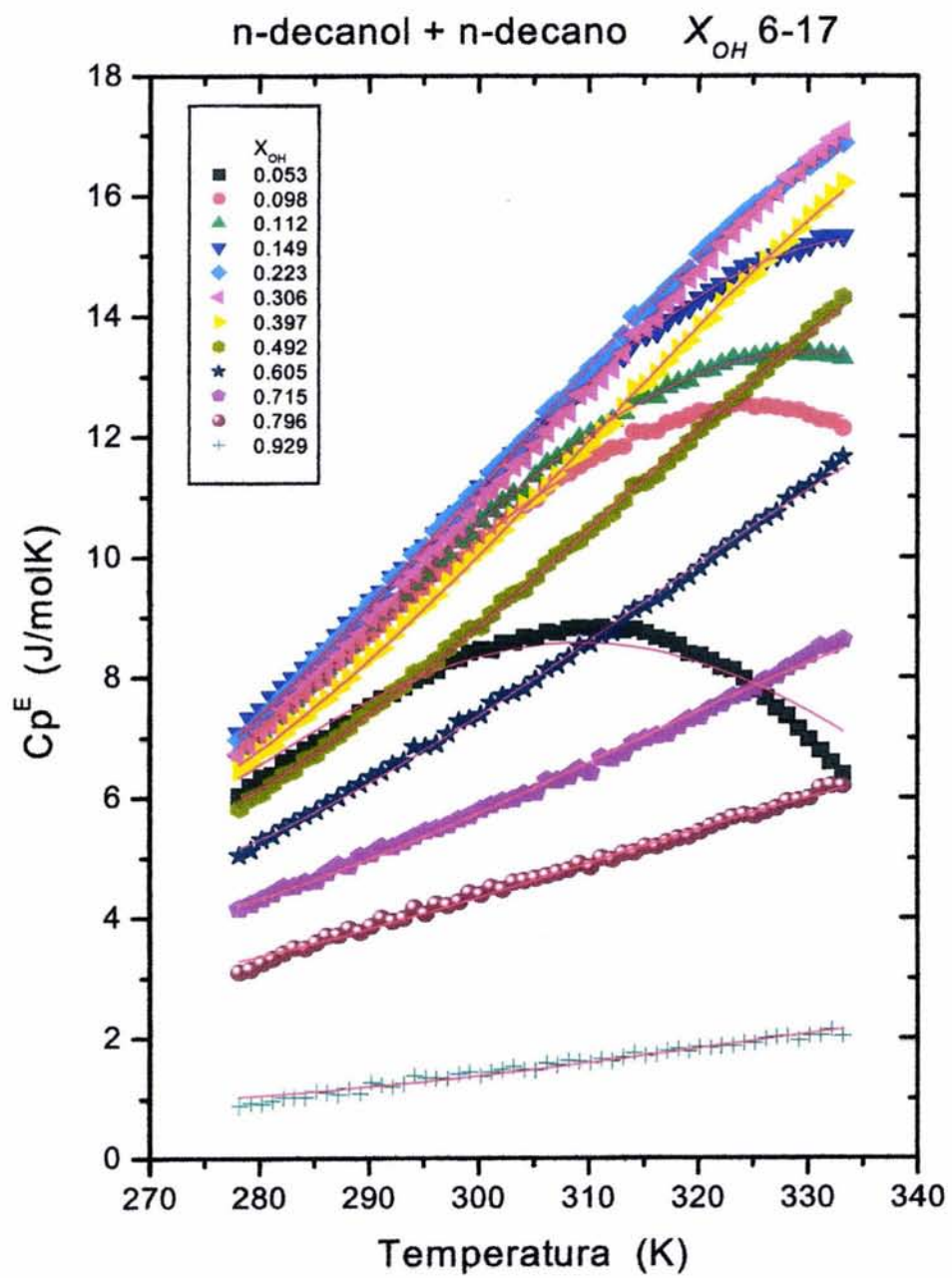


### n-decanol + n-decano 6-17

Chi <sup>2</sup>	0.00867
R <sup>2</sup>	0.99943
HP (J/mol)	23124
RP	627.4

D (J/molk)	
12.71	± 0.24

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0530	14052	± 149	26264	± 34
0.0984	8820	± 83	26725	± 32
0.1127	7821	± 72	26739	± 31
0.1497	5868	± 50	26555	± 30
0.2233	3800	± 30	26237	± 31
0.3067	2635	± 20	25804	± 32
0.3977	1930	± 15	25358	± 32
0.4924	1446	± 10	24859	± 31
0.6053	1086	± 7	24274	± 27
0.7157	858	± 5	23739	± 23
0.7967	756	± 4	23462	± 20
0.9298	679	± 3	23325	± 15



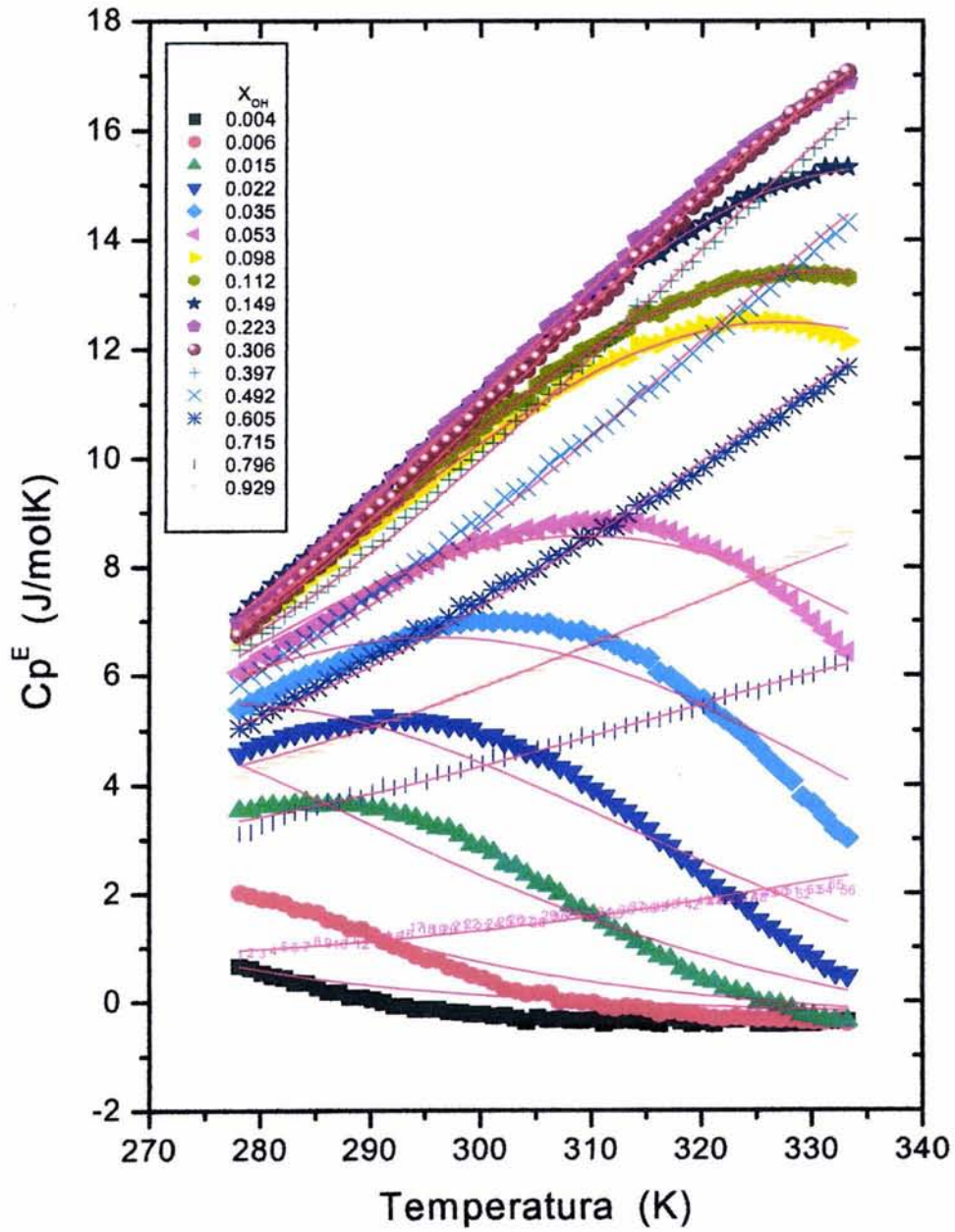
### n-decanol + n-decano

Chi <sup>2</sup>	0.05948
R <sup>2</sup>	0.99729
HP (J/mol)	23124
RP	627.4

D (J/molK)	
14.77	± 0.63

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0043	92174369	± 395600121	36764	± 8590
0.0064	15466193	± 15151319	35441	± 1939
0.0150	341810	± 79386	28425	± 429
0.0225	49325	± 3549	25987	± 129
0.0351	20276	± 665	25856	± 90
0.0530	13325	± 371	26148	± 89
0.0984	8546	± 214	26696	± 84
0.1127	7613	± 186	26726	± 83
0.1497	5733	± 130	26558	± 80
0.2233	3745	± 81	26274	± 84
0.3067	2688	± 57	25960	± 87
0.3977	2034	± 43	25625	± 89
0.4924	1573	± 32	25227	± 86
0.6053	1165	± 21	24586	± 75
0.7157	852	± 12	23768	± 61
0.7967	765	± 10	23545	± 52
0.9298	699	± 8	23443	± 41

n-decanol + n-decano



## **A2. Sistemas alcohol + aceptor de protones**

**3M3P + acetato de propilo - AP**

**3M3P + formiato de butilo - FB**

**n-butanol + acetato de propilo - AP**

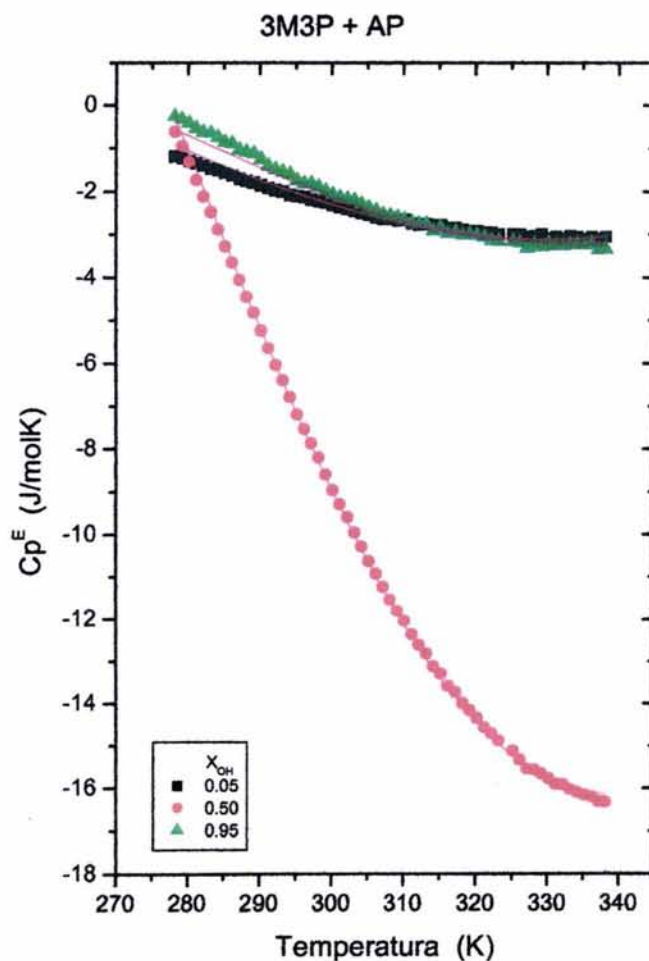
**n-butanol + formiato de butilo - FB**

### 3M3P + AP

Chi <sup>2</sup>	0.01741
R <sup>2</sup>	0.99925
HP (J/mol)	20863
RP	1077.8

X <sub>OH</sub>	C1		RM	HM (J/mol)
0.05	0.01516	± 0.00031	199315	28162
0.5	0.00946	± 0.00007	4591	23670
0.95	0.00089	± 5.42E-06	1240	21170

D (J/molK)	-7	± 1
HM1(J/mol)	14709	± 23

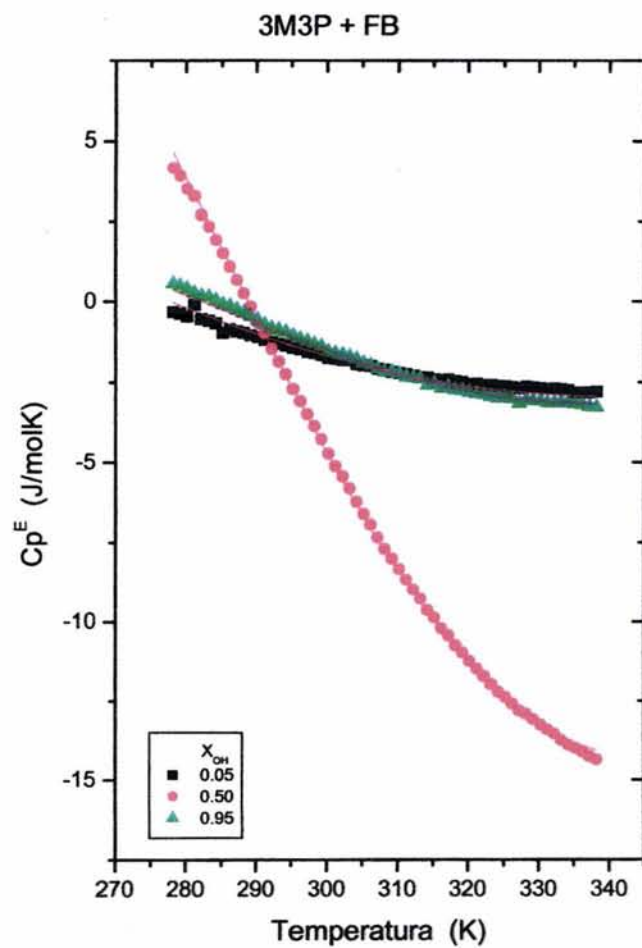


### 3M3P + FB

Chi <sup>2</sup>	0.01419
R <sup>2</sup>	0.99919
HP (J/mol)	20863
RP	1077.8

X <sub>OH</sub>	C1		RM	HM (J/mol)
0.05	0.01686	± 0.00023	199315	28162
0.5	0.01191	± 0.00007	4591	23670
0.95	0.00126	± 6.90E-06	1240	21170

D (J/molK)	-2.5	± 0.72
HM1(J/mol)	13821	± 20



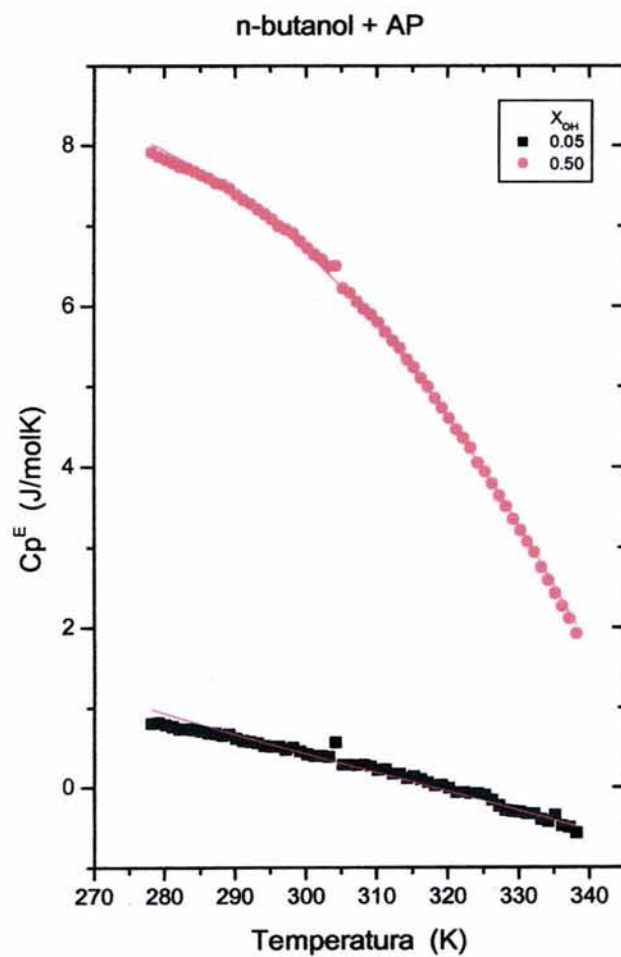


### n-butanol + AP

Chi <sup>2</sup>	0.00439
R <sup>2</sup>	0.99952
HP (J/mol)	23124
RP	264.4

X <sub>OH</sub>	C1		RM	HM (J/mol)
0.05	0.02768	± 0.00018	23444	27228
0.5	0.0176	± 0.00018	783	22989

D (J/molK)	-11.5	± 0.78
HM1(J/mol)	15999	± 64

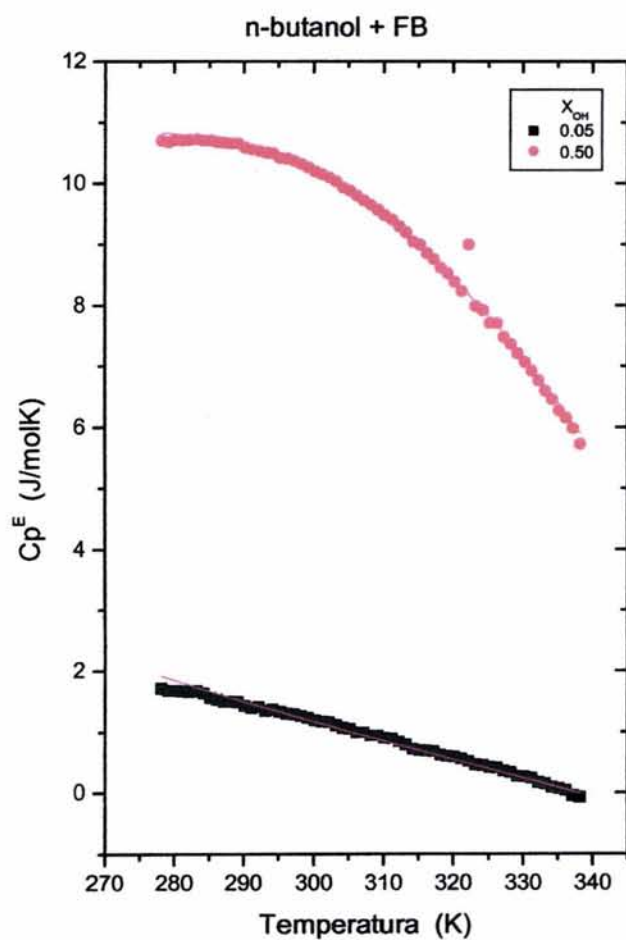


### n-butanol + FB

Chi <sup>2</sup>	0.00989
R <sup>2</sup>	0.99947
HP (J/mol)	23124
RP	264.4

X <sub>OH</sub>	C1		RM	HM (J/mol)
0.05	0.02829	± 0.0004	23444	27228
0.5	0.01885	± 0.00031	783	22989

D (J/molK)	-11	± 0.76
HM1(J/mol)	15005	± 73



### **A3. Sistemas alcohol + tolueno**

**3M3P + tolueno 2 estados**

**3M3P + tolueno 3 estados**

**n-butanol + tolueno 2 estados**

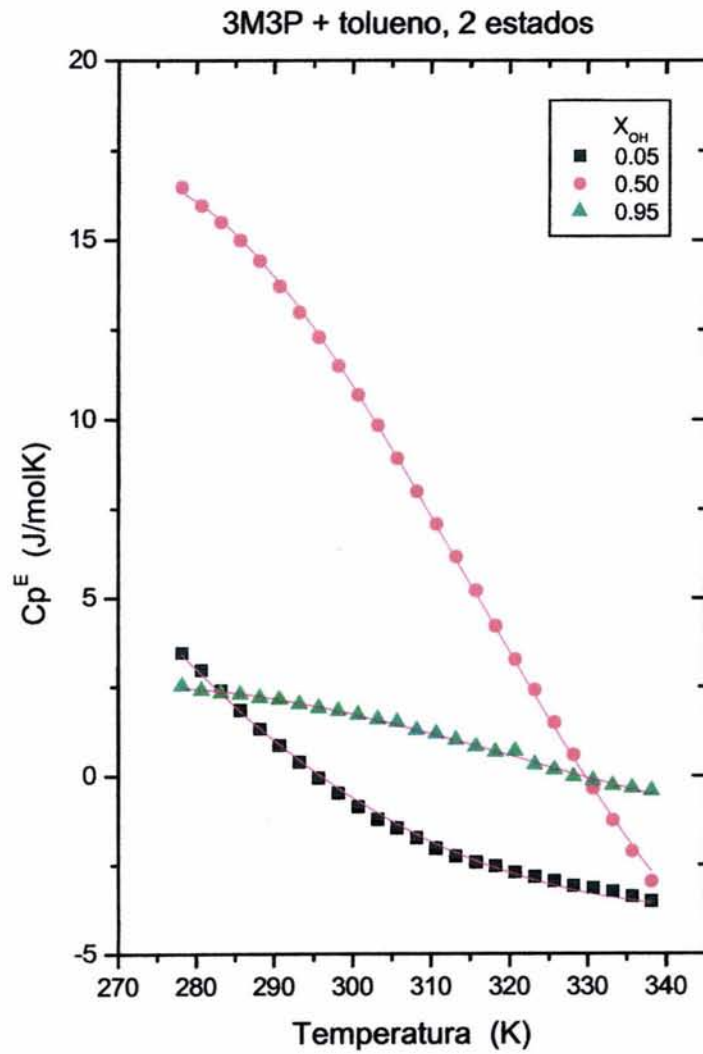
**n-butanol + tolueno 3 estados**

### 3M3P + tolueno 2 estados

Chi <sup>2</sup>	0.00896
R <sup>2</sup>	0.99971
RP	1077.8
HP (J/mol)	20863

D (J/molK)	15	± 1
------------	----	-----

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0496	47699	± 8049	21840	± 289
0.4938	1048	± 19	19155	± 42
0.9488	1042	± 2	20640	± 6

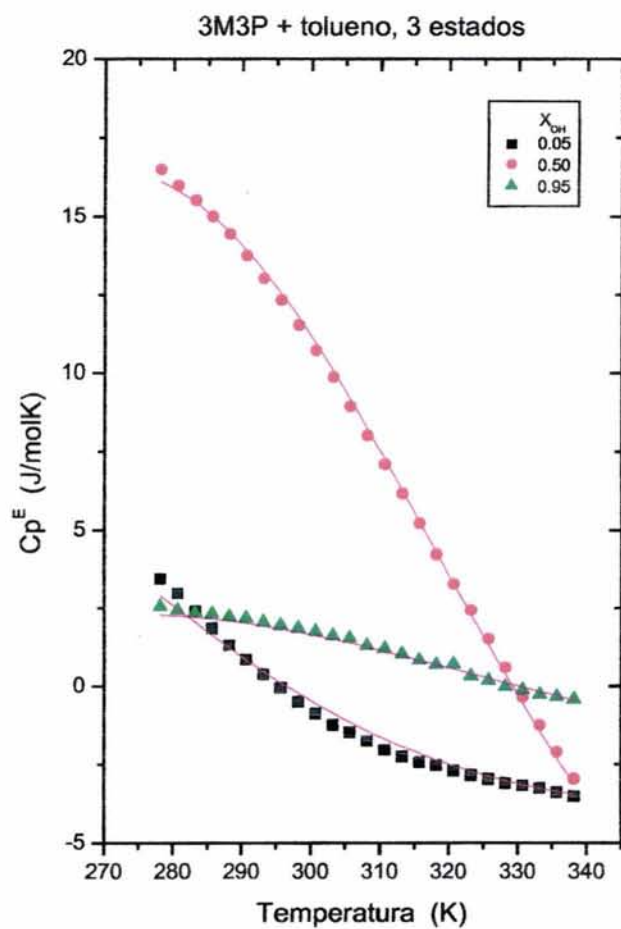


### 3M3P + tolueno 3 estados

Chi <sup>2</sup>	0.04101
R <sup>2</sup>	0.99861
HP (J/mol)	20863
RP	1077.8

X <sub>OH</sub>	C1	RM	HM (J/mol)
0.0496	0.02568 ± 0.00059	199315	28162
0.4938	0.01568 ± 0.00032	4591	23670
0.9488	0.00205 ± 0.00006	1240	21170

D (J/molK)	-15 ± 1
HM1(J/mol)	10588 ± 79

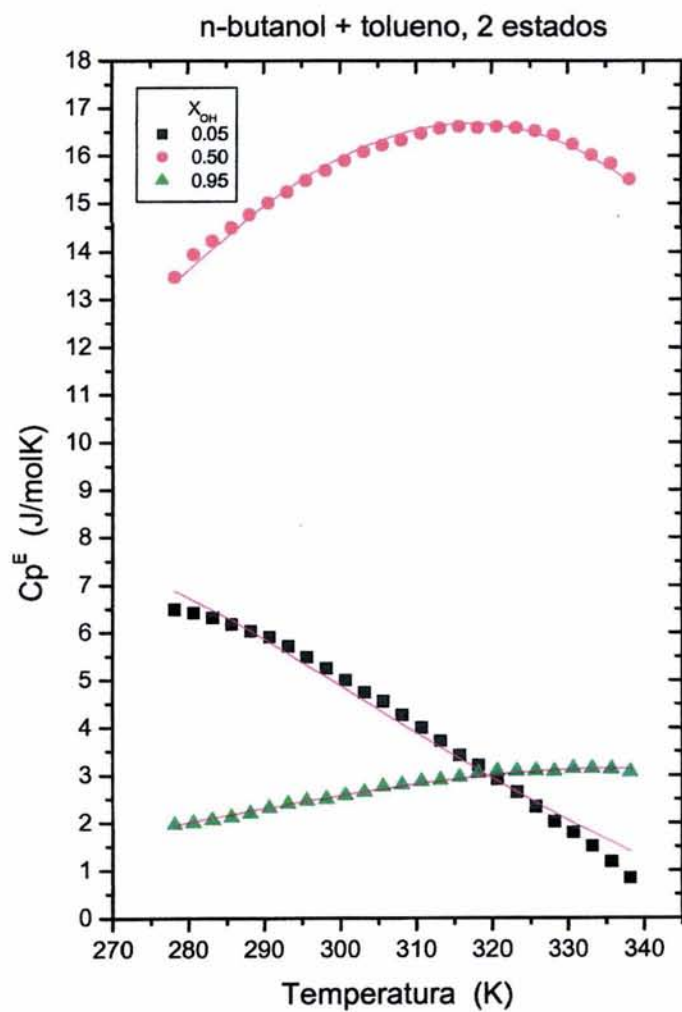


## n-butanol + tolueno 2 estados

Chi <sup>2</sup>	0.02167
R <sup>2</sup>	0.99945
RP	264.4
HP (J/mol)	23124

D (J/molK)	
9	± 2

X <sub>OH</sub>	RM		HM (J/mol)	
0.0501	3943	± 289	18897	± 140
0.5012	194	± 4	18313	± 56
0.9493	241	± 5	22385	± 85



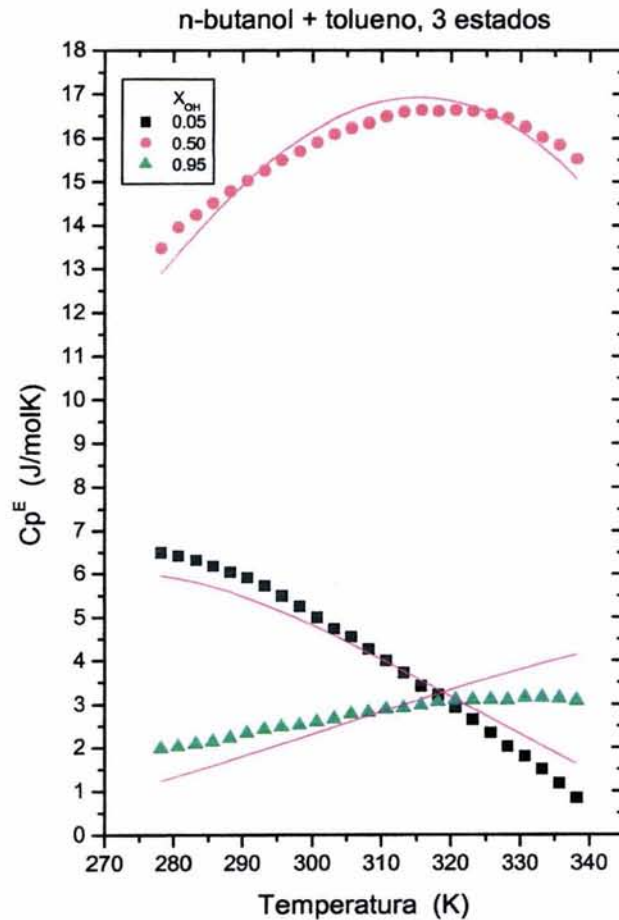
ESTA TESIS NO SALE  
DE LA BIBLIOTECA

### n-butanol + tolueno 3 estados

Chi <sup>2</sup>	0.19073
R <sup>2</sup>	0.99498
HP (J/mol)	23124
RP	264.4

X <sub>OH</sub>	C1		RM	HM (J/mol)
0.0501	0.0477	± 0.00651	23444	27228
0.5012	0.04192	± 0.00629	783	22989
0.9493	0.00437	± 0.00087	311	23213

D (J/molK)	-24.5	± 3
HM1(J/mol)	10290	± 391



## Apéndice B

### Comportamiento límite de la expresión para $C_p$ del modelo de tres estados

La capacidad calorífica en el modelo de tres estados, se describe de acuerdo a la ecuación 37. Para utilizar una notación compacta, definimos

$$A = \frac{\Delta H}{RT} \quad B = \frac{\Delta H_1}{RT}$$

De esta forma la ecuación se expresa como

$$\frac{C_p}{R} = \frac{rA^2 \exp(A) + rr_1 B^2 \exp(B) + r_1 (A - B)^2 \exp(A + B)}{(r + r_1 \exp(B) + \exp(A))^2}$$

Hay tres casos límite

Caso 1.  $\Delta H_1 = 0$  por lo tanto  $H_A = H_{AB}$

$$\frac{C_p}{R} = \frac{(r + r_1)A^2 \exp(A)}{((r + r_1) + \exp(A))^2}$$

Caso 2.  $\Delta H = 0$  por lo tanto  $H_A = H_{An}$

$$\frac{C_p}{R} = \frac{\left(\frac{1+r}{r_1}\right)B^2 \exp(B)}{\left(\left(\frac{1+r}{r_1}\right) + \exp(B)\right)^2}$$



Caso 3.  $\Delta H = \Delta H_1$  por lo tanto  $H_{An} = H_{AB}$

$$\frac{Cp}{R} = \frac{\left(\frac{r}{1+r_1}\right) A^2 \exp(A)}{\left(\left(\frac{r}{1+r_1}\right) + \exp(A)\right)^2}$$

De esta forma, redefiniendo nuevos cocientes de degeneraciones podemos expresar estas ecuaciones en forma idéntica a la ecuación 18, del modelo de dos estados.