



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

**"CAPACIDADES CALORÍFICAS DE
ALCOHOLES RAMIFICADOS
PUROS EN FUNCIÓN DE
TEMPERATURA Y PRESIÓN.
APLICACIÓN DEL MODELO
DE DOS ESTADOS"**

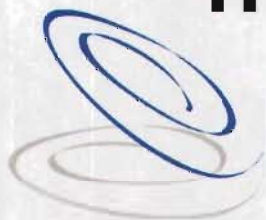
T E S I S

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

MAESTRO EN CIENCIAS

P R E S E N T A :

**I.Q. GERARDO OMAR HERNÁNDEZ
SEGURA**



**Posgrado
Ciencias
Químicas**

TUTOR: DR. MIGUEL A.
COSTAS BASÍN

AÑO: 2005

m343185



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

AGRADECIMIENTOS

A mis padres, a mi hermana, a mi tía Yolanda, a mis primas Adriana y Gabriela, y a mi demás familia, por todo el apoyo y cariño que me han brindado.

A Miguel Costas, por asesorarme, brindarme la oportunidad de viajar, además de sus valiosos comentarios y aportaciones que enriquecieron este trabajo de investigación.

Je veux remercier David Bessières. Grâce à lui, j'ai pu réaliser mon projet de recherche au Laboratoire des Fluides Complexes à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, à Pau.

A Claudio Cerdeiriña, por sus comentarios y aportaciones a esta tesis.

A los miembros del jurado que revisaron esta tesis.

A todos los integrantes del laboratorio 102.

A los profesores y compañeros del Departamento de Físicoquímica, en especial a Josefina Becerril y a Abraham. Gracias por su apoyo.

Al CONACyT y la DGEP por las becas otorgadas y el apoyo de los proyectos 41328Q de CONACyT, y del PAPIIT-UNAM IN113302.

A mis amigos de antaño (Vero e Isra); a Mary por su apoyo, cariño y confianza; a Zoraya y Teresa; a mis amigos de la licenciatura (Juancho, Lucy, Blanca, Roxy, Al, Vero, Luis, Cielo y Marianet); a Alma, Geonel, Baldo, Lulú y Martín; a Cristina; a mis amigos del CENLEX-IPN (Mónica, Gabriel, Isabel, Susy, Ángeles, Marycruz y los profesores Lilián, José, Ulises, Patricia, Julieta, Rosa Linda A.) y finalmente, a mis amigos de la maestría (Chucho, Sergio, Norma-PRD, Araceli,...etc.). A todos ellos, les agradezco su apoyo y sobre todo, los buenos momentos que hemos pasado juntos.

A James Ponton (mi pana), Diego González, Javier Vijande, Frédéric Plantier y Sandrine Tchionvo por su ayuda desinteresada y su apoyo cuando más lo necesité durante mi estancia en Francia. Merci beaucoup!

A la UNAM "*mi alma mater*" por darme la oportunidad de realizar un posgrado.

Gracias por todo...

*A mis padres y a mi hermana.
En memoria de mi abuela Aurora,
donde quiera que te encuentres.
A mi familia y amigos.*

SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL

TEMA:

Laboratorio 102 de Termofísica, adscrito al Departamento
de Fisicoquímica, Facultad de Química,
Universidad Nacional Autónoma de México,
México, D.F.

Laboratoire des Fluides Complexes, Faculté de Sciences,
Université de Pau et des Pays de l'Adour,
Pyrénées Atlantiques, Pau, France.



ÍNDICE

ÍNDICE

	Pág.
ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y CONSTANTES FÍSICAS	i
RESUMEN	v
INTRODUCCIÓN	vi
1. ANTECEDENTES	1
1.1. MODELO TERMODINÁMICO-ESTADÍSTICO DE DOS ESTADOS	1
1.1.1. Contribuciones a la capacidad calorífica isobárica de un líquido puro	1
1.1.2. Descripción del modelo termodinámico-estadístico de dos estados	4
1.1.3. Análisis cualitativo de $C_{p,m}(T)$	8
2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	13
2.1. SUSTANCIAS EMPLEADAS	13
2.2. MEDICIÓN DE LA DENSIDAD	13
2.2.1. Descripción del equipo	13
2.2.2. Llenado del densímetro	15
2.2.3. Principio de medición y calibración del equipo	15
2.3. MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA ISOBÁRICA	18
2.3.1. Descripción del equipo	18
2.3.2. Principio del funcionamiento del calorímetro	20
2.3.3. Presentación del dispositivo de presión y llenado de la celda de medición	22
2.3.4. Utilización del C80 para la medición de la capacidad calorífica isobárica	24

	Pág.
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	31
3.1. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES	31
3.1.1. Tratamiento de datos experimentales para $\rho(T,P)$	31
3.1.2. Tratamiento de datos experimentales para $C_{p,m}(T,P)$	32
3.1.3. Obtención de $V_m(T,P)$, $\alpha(T,P)$ y $\kappa(T,P)$	33
3.2. ESTIMACIÓN DE ERRORES EN LOS DATOS EXPERIMENTALES	34
3.2.1. Ecuaciones de propagación de errores	36
3.2.2. Estimación de errores en la medición de la densidad	36
3.2.3. Estimación de errores en la medición de la capacidad calorífica Isobárica	39
3.3. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA ISOBÁRICA PARA ALCOHOLES RAMIFICADOS	40
3.3.1. Análisis cualitativo de $C_{p,m}(T,P)$	40
3.3.2. Análisis cuantitativo de $C_{p,m}(T,P)$	44
4. CONCLUSIONES	60
5. RECOMENDACIONES	62
APÉNDICE A. DEDUCCIÓN DE LA RELACIÓN TERMODINÁMICA QUE DEFINE A LA CAPACIDAD CALORÍFICA ISOBÁRICA RESIDUAL	63
APÉNDICE B. DEDUCCIÓN DEL MODELO DE DOS ESTADOS	65

**APÉNDICE C. DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN PARA EL
CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL FLUIDO EN ESTUDIO $\rho(T,P)$ 70**

**APÉNDICE D. DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS
PARA ALCOHOLES..... 73**

D1. 3-pentanol..... 73

D2. 3-metil-3-pentanol 79

D3. 3-etil-3-pentanol 85

**APÉNDICE E. GRÁFICAS DE DATOS EXPERIMENTALES Y
PROPIEDADES TERMODINÁMICAS CALCULADAS PARA
ALCOHOLES..... 91**

E1. Densidades $\rho(T,P)$ 91

E2. Capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T,P)$ 93

E3. Volúmenes molares $V_m(T,P)$ 94

E4. Coeficientes de expansión isobárica $\alpha(T,P)$ 96

E5. Compresibilidades isobáricas $\kappa(T,P)$ 97

**APÉNDICE F. ECUACIONES PARA EL CÁLCULO DE LA
CAPACIDAD CALORÍFICA DE GAS IDEAL $C_p^{id}(T)$ PARA LOS
ALCOHOLES..... 99**

**APÉNDICE G. ESTIMACIÓN DE ERRORES EN LOS DATOS
EXPERIMENTALES..... 100**

G1. 3-pentanol..... 100

G2. 3-metil-3-pentanol 104

G3. 3-etil-3-pentanol..... 108

APÉNDICE H. DEDUCCIÓN DE LA IGUALDAD

TERMODINÁMICA PARA LA VARIACIÓN DE $C_{p,m}$ CON P

$(\partial C_{p,m}/\partial P)_T$ 112

APÉNDICE I. SINTAXIS DE LA FUNCIÓN DE AJUSTE

PROGRAMADA EN ORIGIN 114

I1. Ajustes individuales o con uno o dos parámetros comunes 114

I2. Ajuste global para los tres alcoholes..... 114

REFERENCIAS.....115



**ABREVIATURAS,
SÍMBOLOS Y
CONSTANTES
FÍSICAS**

ABREVIATURAS, SÍMBOLOS Y CONSTANTES FÍSICAS

n-decano:	nC_{10}
3-pentanol:	$3P$
3-metil-3-pentanol:	$3M3P$
3-etil-3-pentanol:	$3E3P$
Estado asociado:	A
Estado disociado:	A_i
Constante característica del densímetro:	A
Constante característica del densímetro:	B
Capacidad calorífica isobárica molar:	$C_{p,m}$
Capacidad calorífica isobárica de gas ideal:	C_p^{id}
Capacidad calorífica isobárica residual:	C_p^{res}
Capacidad calorífica isobárica residual no específica:	$C_p^{res,ns}$
Capacidad calorífica isobárica residual de asociación:	$C_p^{res,ass}$
Capacidad calorífica isobárica específica del fluido:	$\widehat{C}_{p,f}$
Capacidad calorífica isobárica específica de la muestra:	$\widehat{C}_{p,x}$
Capacidad calorífica isobárica molar de la muestra:	C_{p,m_x}
Energía total del sistema:	E
Cambio de energía entre los niveles:	$\Delta E = \varepsilon_A - \varepsilon_{A_i}$
Fuerza electromotriz unitaria:	e_i
Fuerza electromotriz total:	E
Degeneración en el estado asociado:	g_A
Número de degeneraciones en el estado disociado:	g_{A_i}
Función energía libre de Gibbs:	G

Función entalpía:	H
Entalpía del gas ideal:	H^{id}
Entalpía residual:	H^{res}
Entalpía para una molécula en el estado j :	h_j
Entalpía en el estado asociado:	H_{A_i}
Entalpía en el estado disociado:	H_A
Entalpía específica de la celda:	\hat{H}_c
Entalpía específica del fluido:	\hat{H}_f
Cambio de entalpía entre los dos estados:	$\Delta H = H_A - H_{A_i}$
Entalpía de vaporización:	ΔH_{vap}
Constante de restitución de fuerza:	k
Constante de calibración:	$K / V_{c,med}$
Sensibilidad:	K
Masa de diapasón + fluido:	m
Masa de la celda:	m_c
Masa del fluido:	m_f
Masa del diapasón:	m_0
Masa molar:	M
Número de moléculas:	N
Presión:	P
Flujo de calor:	\dot{q}
Flujo de calor unitario:	\dot{q}_i
Flujo de calor diferencial:	\dot{q}_{dif}
Calor:	q
Capacidad de autoasociación:	$r = g_A / g_{A_i}$
Función entropía:	S

Temperatura:	T
Temperatura de ebullición:	T_{eb}
Tiempo:	t
Energía interna:	U
Energía específica asociada a las paredes de la celda:	\hat{U}_c
Energía específica del fluido:	\hat{U}_f
Variable dependiente:	u
Variable dependiente:	v
Volumen:	V
Volumen de la celda:	V_c
Volumen específico del fluido:	\hat{V}_f
Volumen molar:	V_m
Volumen en el estado asociado:	V_{A_1}
Volumen en el estado disociado:	V_{A_2}
Volumen interno del diapasón:	V_0
Cambio de volumen entre los dos estados:	$\Delta V = V_{A_2} - V_{A_1}$
Trabajo:	W
Variable independiente:	x
Función de partición para una molécula:	y
Función de partición para el sistema:	Y
Conductancia térmica:	γ_i
Pequeña diferencia de temperatura:	$\delta\theta_i$
Velocidad de calentamiento:	dT / dt
Energía en el estado asociado:	ε_{A_1}
Energía en el estado disociado:	ε_{A_2}
Poder termoeléctrico:	ε_i

Periodo de oscilación:	Λ
Periodo de oscilación en el vacío:	Λ_0
Periodo de oscilación del agua:	Λ_{H_2O}
Periodo de oscilación del fluido:	Λ_f
Densidad:	ρ
Densidad del fluido:	ρ_f
Densidad del agua:	ρ_{H_2O}
Densidad de la muestra X:	ρ_X
Función de partición en un conjunto microcanónico:	Ω
Coefficiente de expansión isobárica:	$\alpha = (1/V_m)(\partial V_m / \partial T)_P$
Compresibilidad isotérmica:	$\kappa = -(1/V_m)(\partial V_m / \partial P)_T$
Frecuencia:	ν
Parámetro estadístico ji cuadrada:	χ^2
Varianza:	σ^2
Varianza para la variable independiente u :	σ_u^2
Varianza para la variable independiente v :	σ_v^2
Varianza para la variable dependiente x :	σ_x^2
Desviación estándar:	σ
Error estimado para la variable dependiente x :	σ_x
Error estimado en la densidad de la muestra:	σ_{ρ_X}
Error estimado en la capacidad calorífica de la muestra:	$\sigma_{C_{p,mX}}$
Constante de Boltzman:	$k_B = 1.380 \times 10^{-23} \text{ J/K}$
Constante universal de los gases:	$R = 8.314 \text{ J/K mol}$



RESUMEN

RESUMEN

Se midieron las capacidades caloríficas isobáricas de una serie de tres alcoholes ramificados puros con impedimento estérico creciente (3-pentanol, 3-metil-3-pentanol y 3-etil-3-pentanol) en el intervalo comprendido entre 0.1 y 60 MPa para la presión y de 313.15 a 423.15 K para la temperatura. Se aplicó un modelo termodinámico estadístico de dos estados a estos datos experimentales de $C_{p,m}(T,P)$, obteniendo los valores de los tres parámetros del modelo (r , ΔH y $C_p^{res,ns}$), además de la estimación de ΔV . Para describir el comportamiento de $C_{p,m}(T,P)$, se propusieron diferentes modalidades de ajuste que fueron analizadas y discutidas detalladamente en términos del significado físico de los parámetros.

A decorative border with a Greek key pattern surrounds the page. The top and bottom borders feature a repeating square motif, while the left and right borders feature a repeating square motif with a central circle.

INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

La información disponible en la literatura muestra que la dependencia con temperatura de la capacidad calorífica de líquidos puros, $C_{p,m}(T)$, presenta varias formas, a saber: (i) curvas monótonicamente crecientes, (ii) curvas con un mínimo y (iii) curvas con un punto de inflexión, de convexo a cóncavo. Se ha argumentado en la literatura especializada que no existe ninguna relación general que sea capaz de explicar todas esas dependencias [1]. Sin embargo, recientemente se ha desarrollado un modelo de dos estados a partir de la termodinámica estadística [2] que es capaz de describir de manera unificada estas tres dependencias y, además, predecir otras dos: (iv) curvas con un punto de inflexión, de cóncavo a convexo y (v) curvas con un máximo. Estas predicciones se han comprobado con datos recientes de la literatura para las curvas del tipo (iv) [2] y con mediciones de $C_{p,m}(T)$ a presión atmosférica para alcoholes impedidos estéricamente para las curvas tipo (v), como son el 3-metil-3-pentanol (3M3P) y el 3-etil-3-pentanol (3E3P) [2]. El modelo también es capaz de describir la dependencia de la capacidad calorífica con la presión, es decir, que $C_{p,m}(T,P)$ para alcoholes lineales a presiones elevadas, muestra un máximo seguido de un mínimo, al aumentar T . Para este tipo de alcoholes, la diferencia en $C_{p,m}$ entre el máximo y mínimo es de sólo 10 J/K mol.

En este trabajo, se amplía el estudio para líquidos que presenta un máximo, en $C_{p,m}(T)$, como es el caso de los alcoholes ramificados (3M3P y 3E3P) reportados por primera vez en la Ref. [2], y de otro líquido que también puede seguir este comportamiento, como es el 3-pentanol (3P), que ha sido medido a presión atmosférica en el intervalo de temperatura donde se encuentra en estado líquido (298.1 a 367.7 K), pero que, debido a la limitante de su punto de ebullición que se encuentra antes del máximo, aún no había sido posible observarlo [3]. Estos tres líquidos puros conforman una serie de alcoholes con impedimento estérico creciente, entendiéndose esto como la dificultad (cada vez mayor al ir de 3P a 3E3P) para formar puentes de hidrógeno.

Con el fin de ampliar el intervalo de temperatura más allá del punto normal de ebullición de esta serie de tres alcoholes puros, además de tener la posibilidad de observar a mayores temperaturas la región en donde podría encontrarse un mínimo, se realizó la medición de $C_{p,m}(T,P)$ dentro del intervalo de temperatura 313.15 a 423.15 K y de presión 0.1 a 60 MPa. Con estos datos, se hicieron ajustes para obtener los valores de los tres parámetros del modelo de dos estados para estos alcoholes, empleando el programa Origin 6.1[®] [4]. Posteriormente, se realizó un análisis del significado físico de estos parámetros, observando la evolución del máximo que describe $C_{p,m}$ con P , y comprobando la capacidad del modelo de dos estados para describir $C_{p,m}(P)$.

Esta tesis está dividida en tres secciones, cuyo contenido es el siguiente de manera resumida:

En la primera sección, se presentan las contribuciones que constituyen la capacidad calorífica para un líquido. Se hace una descripción detallada del modelo de dos estados a partir de la mecánica estadística y de la interpretación física de los parámetros del mismo y se presenta un análisis cualitativo de $C_{p,m}(T)$.

En la segunda sección, se muestran algunas de las propiedades físicas de las sustancias utilizadas como muestra y referencia durante los experimentos, se hace una descripción detallada de los dispositivos empleados para medir la capacidad calorífica y la densidad en función de temperatura y presión, comprendidas en el intervalo de estudio, y se describe el procedimiento para su calibración.

En la tercera sección, se presenta el tratamiento, las estimaciones de errores asociados a las mediciones y la discusión de los datos experimentales, haciendo un análisis cualitativo y cuantitativo de los mismos, así como las modalidades de ajuste al modelo de dos estados.

A decorative border with a Greek key pattern surrounds the page. The top and bottom borders feature a repeating square motif, while the left and right borders feature a repeating square motif with a central circle.

ANTECEDENTES

1. ANTECEDENTES

1.1. MODELO TERMODINÁMICO-ESTADÍSTICO DE DOS ESTADOS

1.1.1. Contribuciones a la capacidad calorífica isobárica de un líquido puro

Considerando como un estado de referencia al gas ideal, la capacidad calorífica isobárica de un líquido puro, $C_{p,m}$ puede expresarse como:

$$C_{p,m} = C_p^{id} + C_p^{res} \quad (1.1)$$

En la ecuación anterior, la primera contribución se refiere a la capacidad calorífica isobárica del gas ideal C_p^{id} , la cual depende de los grados de libertad de las moléculas, pero no de sus interacciones. La C_p^{id} crece con temperatura de manera monótona así como con el tamaño molecular, mientras que dC_p^{id}/dT crece al incrementarse el tamaño molecular. La segunda contribución se refiere a la capacidad calorífica isobárica residual C_p^{res} , la cual puede ser modelada empleando la siguiente relación termodinámica [5]:

$$C_p^{res} = C_{p,m} - C_p^{id} = - \left(\frac{d\Delta H_{vap}}{dT} \right)_{sat} - \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] \left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} \quad (1.2)$$

En este caso, se consideró que $H^{res} \cong -\Delta H_{vap}$ a presiones de saturación bajas. La deducción de la ecuación (1.2) se presenta en el Apéndice A. Sin embargo, cuando el líquido se encuentra muy por debajo de las condiciones críticas, el segundo término es despreciable [5], por lo que la aproximación para C_p^{res} es:

$$C_p^{res} = - \left(\frac{d\Delta H_{vap}}{dT} \right)_{sat} \quad (1.3)$$

Como ΔH_{vap} es una propiedad configuracional, es decir, que depende de las interacciones entre las moléculas, entonces, C_p^{res} puede descomponerse a su vez, en dos contribuciones:

$$C_p^{res} = C_p^{res,ns} + C_p^{res,ass} \quad (1.4)$$

La capacidad calorífica isobárica residual no específica o de dispersión, $C_p^{res,ns}$ se refiere a las contribuciones por ejemplo, de las fuerzas de dispersión de London, de las fuerzas electrostáticas de largo alcance o de los efectos de volumen libre, entre otras y crece con el tamaño molecular [2]. En el caso de la contribución de la capacidad calorífica isobárica residual de asociación $C_p^{res,ass}$, se refiere a la autoasociación de las moléculas en un líquido puro, cuya definición se tratará con más detalle en la sección 1.1.2.

Se considera que las moléculas están asociadas en el seno del líquido, cuando las fuerzas intermoleculares son de tal magnitud, más allá de cierto valor crítico mínimo, que permiten la formación de un agregado molecular que es detectable mediante mediciones de alguna propiedad del sistema, ya sea utilizando métodos espectroscópicos o termodinámicos.

La importancia relativa de $C_p^{res,ns}$ y $C_p^{res,ass}$ puede mostrarse empleando datos de dos líquidos que se usarán como ejemplos y cuyas capacidades caloríficas de gas ideal son similares [6], pero que difieren marcadamente en su capacidad de asociación, como son el 1-hexanol, que es un líquido fuertemente asociado y el n-heptano, que es un líquido en el que la asociación está ausente.

En la figura 1.1 (a) se muestra $C_{p,m}(T)$ para ambos líquidos, mientras que en la figura 1.1 (b) se presentan $C_p^{id}(T)$ y $C_p^{res}(T)$ [obtenido como $C_{p,m}(T) - C_p^{id}(T)$]. Como el n-heptano no es un líquido asociado, $C_p^{res,ass} = 0$, y $C_p^{res}(T) = C_p^{res,ns}$. Para el 1-hexanol, $C_p^{res,ass}$ y $C_p^{res,ns}$ contribuyen a C_p^{res} . Considerando que la asociación es la principal diferencia entre el 1-hexanol y el n-heptano, o equivalentemente que $C_p^{res,ns}$ es aproximadamente el mismo para ambos líquidos, $C_p^{res,ass}$ para el 1-hexanol puede estimarse como se muestra en la figura 1 (b), en la

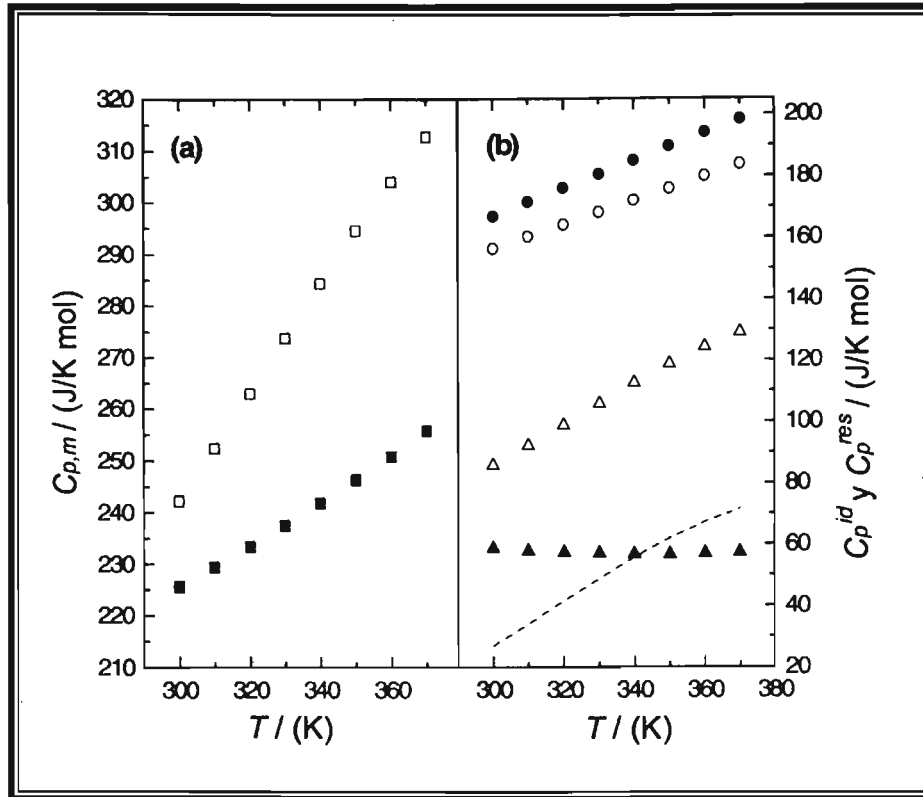


Figura 1.1. [2]. (a) Gráfica que muestran las capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}$ para 1-hexanol (\square) y n-heptano (\blacksquare) y sus contribuciones (b) C_p^{id} para 1-hexanol (\circ) y n-heptano (\bullet) y $C_p^{res} = C_{p,m} - C_p^{id}$ para 1-hexanol (Δ) y n-heptano (\blacktriangle); la línea punteada representa $[C_p^{res}(1\text{-hexanol}) - C_p^{res}(n\text{-heptano})]$.

línea punteada $[C_p^{res}(1\text{-hexanol}) - C_p^{res}(n\text{-heptano})]$. Es claro que una buena aproximación es considerar que $C_p^{res,ns}$ es independiente de la temperatura. Esto tiene sustento en trabajos para líquidos no asociados, donde se ha observado que C_p^{res} varía ligeramente con temperatura, como ocurre en el caso de los alcanos ramificados [6-8], además de que existen teorías aplicadas a líquidos no asociados, como la teoría de Flory [9,10], que predice que C_p^{res} es prácticamente independiente de la temperatura, por lo que $(dC_p^{res}/dT) \cong 0$.

A partir de esto, se puede decir que para líquidos no asociados, la contribución que predomina en $C_{p,m}(T)$ es $C_p^{id}(T)$, y esto implica que:

$$\frac{dC_{p,m}}{dT} \cong \frac{dC_p^{id}}{dT} \quad (1.5)$$

Contrariamente, para líquidos asociados, ambas contribuciones son importantes, y entonces:

$$\frac{dC_{p,m}}{dT} \cong \frac{dC_p^{id}}{dT} + \frac{dC_p^{res,ass}}{dT} \quad (1.6)$$

donde se ha considerado que $(dC_p^{res,ns}/dT) \cong 0$. Para describir el comportamiento de $C_{p,m}(T)$, es necesario desarrollar un modelo que explique de manera satisfactoria la contribución de $C_p^{res,ass}(T)$, y de eso se hablará en la siguiente sección.

1.1.2. Descripción del modelo termodinámico-estadístico de dos estados

Debido a su simplicidad y capacidad para describir los elementos esenciales del comportamiento físico de los sistemas, el modelo de dos estados ha sido empleado en el estudio de fenómenos tales como el desdoblamiento de las proteínas [11], el efecto hidrofóbico en soluciones acuosas [12], las propiedades anormales del agua pura [13], la capacidad calorífica isobárica de exceso en mezclas de n-alcoholes y n-alcanos [14], y la capacidad calorífica isobárica para líquidos puros como son n-alcanos, 1-alcoholes, y alcoholes ramificados [2], entre otros. En la Ref. [2], se empleó el modelo de dos estados para describir el comportamiento de $C_{p,m}(T)$. A continuación, se presenta una descripción breve de este modelo.

La idea básica del modelo consiste en asumir que cada molécula del líquido puro puede estar en uno de dos niveles de energía, correspondientes al estado asociado (A_i) con energía ε_{A_i} , y al estado disociado (A) con energía ε_A , tal que:

$$\Delta E = \varepsilon_A - \varepsilon_{A_i} > 0 \quad (1.7)$$

Los cambios en el volumen $\Delta V = V_A - V_{A_i}$ y la entalpía $\Delta H = H_A - H_{A_i}$ entre los dos niveles de energía también están considerados, de tal forma que:

$$\Delta E = \Delta H - P\Delta V \quad (1.8)$$

Cada nivel tiene degeneración g_{A_i} y g_A , con energías ε_{A_i} y ε_A , entalpías H_{A_i} y H_A y volúmenes V_{A_i} y V_A respectivamente. Así, $V_A = \langle V \rangle_A$ y $H_A = \langle H \rangle_A$ representan respectivamente el promedio del volumen y de la entalpía en un colectivo donde las moléculas no se pueden asociar, mientras que $V_{A_i} = \langle V \rangle_{A_i}$ y $H_{A_i} = \langle H \rangle_{A_i}$ representan respectivamente el promedio del volumen y de la entalpía en un colectivo donde todas las moléculas están asociadas.

Las degeneraciones representan el número de diferentes (posibles) arreglos o geometrías accesibles a las moléculas como son la posición de los átomos, los ángulos de enlace, etc. y que son compatibles con cada uno de los dos estados. Por ello, $g_A \gg g_{A_i}$, y esto quiere decir que el número de geometrías accesibles para una molécula decrece abruptamente al pasar del estado disociado al estado asociado, tomando en cuenta el tipo de interacciones intermoleculares que producen dicha asociación.

De acuerdo con lo anterior, se asume que un líquido puro es un sistema con N moléculas consideradas como objetos idénticos e independientes. La función de partición para este sistema Y , está relacionada con la función de partición para un objeto individual y , a través de la expresión siguiente [15,16]:

$$Y = y^N \quad (1.9)$$

Empleando el conjunto isotérmico-isobárico para y [17], aplicado a los estados A y A_i se tiene:

$$y = g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT} \quad (1.10)$$

La función termodinámica característica para este conjunto es la energía libre de Gibbs, la cual está definida como:

$$G = -k_B T \ln Y \quad (1.11)$$

Al sustituir las ecuaciones (1.9) y (1.10) en (1.11) se obtiene:

$$G = -RT \ln \left[g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT} \right] \quad (1.12)$$

Y a partir de la ecuación (1.12), $C_p^{res,ass} = -T \left(\partial^2 G / \partial T^2 \right)_p$, cuya ecuación es [2]:

$$C_p^{res,ass} = R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{r e^{\Delta H/RT}}{\left(r + e^{\Delta H/RT} \right)^2} \quad (1.13)$$

$\Delta H = H_A - H_{A_i}$ representa el cambio de entalpía molar de asociación, al viajar del estado A al estado A_i , y se supuso independiente de T . Si el líquido se autoasocia vía puente de hidrógeno, entonces ΔH es la entalpía molar de formación de puente de hidrógeno. Mientras tanto, $r = g_A / g_{A_i}$ representa la capacidad de autoasociación del líquido en cuestión, también considerado independiente de T . La deducción de la ecuación (1.13) se muestra detalladamente en el Apéndice B de esta tesis.

Por otra parte, los números de ocupación para cada uno de los niveles, en términos de las fracciones molares, son:

$$x_A = \frac{N_A}{N} = \frac{r}{r + e^{\Delta H/RT}} \quad (1.14)$$

$$x_{A_i} = \frac{N_{A_i}}{N} = \frac{e^{\Delta H/RT}}{r + e^{\Delta H/RT}} \quad (1.15)$$

cuya deducción también se muestra en el Apéndice B. De acuerdo con las ecuaciones (1.14) y (1.15) y tomando en cuenta la restricción $g_A \gg g_{A_i}$, para una

fuerte asociación o bajas temperaturas ($\Delta H \gg RT$) y $N_A \ll N_{A_i}$, mientras que para una débil asociación o altas temperaturas ($\Delta H \ll RT$) y $N_A \gg N_{A_i}$.

En la figura 1.2 (a) se presenta una gráfica de la dependencia con temperatura de $C_p^{res,ass}$, obtenida a partir de la ecuación (1.13), para algunos valores arbitrarios de ΔH y r . Las tendencias pueden resumirse en lo siguiente: a) cuando ΔH decrece (a r fija), o bien, r crece (a ΔH fija), el máximo es desplazado a más bajas temperaturas y, b) cuando r crece, el valor del máximo de $C_p^{res,ass}$ se incrementa en magnitud y el pico se vuelve más estrecho. Esto quiere decir que r puede considerarse como una medida de la capacidad de autoasociación de las moléculas en el líquido. Se observa además, que a partir de la ecuación (1.15) a T

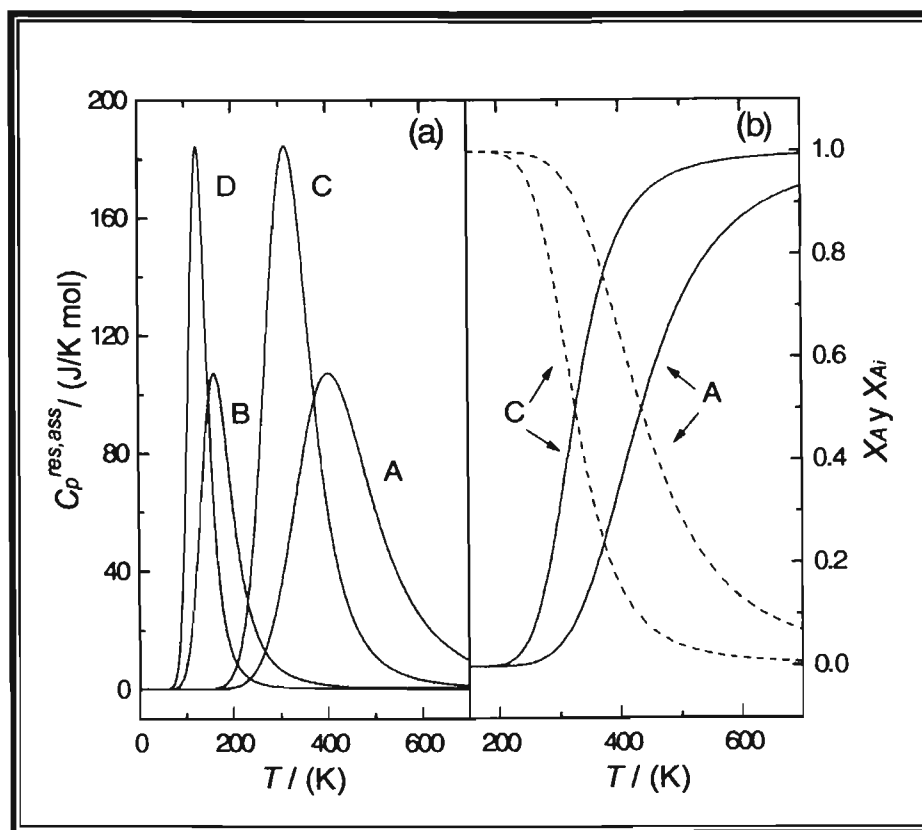


Figura 1.2. [2]. (a) Gráfica que muestra la capacidad calorífica residual de asociación $C_p^{res,ass}(T)$, obtenida a partir de la ecuación (1.13) para diferentes valores arbitrarios de ΔH (J/mol) y de r . Los valores son respectivamente: 25 000 y 1 000 (A), 10 000 y 1 000 (B), 25 000 y 10 000 (C) y 10 000 y 10 000 (D); (b) gráfica que muestra las fracciones molares obtenidas a partir de las ecuaciones (1.14) y (1.15). El estado asociado está representado por la línea discontinua, mientras que el estado disociado está representado por la línea continua.

y ΔH constantes, cuando r decrece, la fracción mol de las moléculas asociadas se incrementa, como se muestra en la figura 1.2 (b). En otras palabras, cuando r adopta valores pequeños, esto corresponde a una alta capacidad de autoasociación de las moléculas. Por el contrario, valores grandes de r ocurren como resultado de un decremento de g_A , y esto se debe al aumento del impedimento estérico en las moléculas, o bien al incremento del tamaño molecular, que implica una reducción del número de posibles geometrías o arreglos donde dos o más moléculas pueden asociarse.

1.1.3. Análisis cualitativo de $C_{p,m}(T)$

En la figura 1.3 se muestra un esquema cualitativo para la capacidad calorífica isobárica de un líquido como función del parámetro adimensional $RT/\Delta H$. En la figura 1.3 (a) se presentan los tres componentes de $C_{p,m}$, los cuales son: C_p^{id} , $C_p^{res,ns}$, y $C_p^{res,ass}$. Aquí se consideró a $C_p^{res,ns}$ independiente de la temperatura, mientras que C_p^{id} presenta dos casos: (1) para moléculas pequeñas y (2) moléculas grandes. En la figura 1.3 (b) se muestran los cinco tipos de curvas (i)-(v) que presenta $C_{p,m}(T)$, las cuales han sido descritas por el presente modelo. Es importante señalar que la dependencia con temperatura de $C_{p,m}$ es resultado en gran medida de las contribuciones de C_p^{id} y $C_p^{res,ass}$. En el caso de las curvas tipo (i), pueden presentarse a bajas temperaturas y con valores grandes para ΔH , o bien, a altas temperaturas y con valores pequeños para ΔH [2].

En la figura 1.4, se muestran algunos ejemplos de $C_{p,m}(T)$ a presión atmosférica para series homólogas de líquidos, cuyos datos fueron tomados de la literatura y que describen los tipos de curvas (i)-(iii) como los 1-alcoholes, o bien, las curvas tipo (ii) como los 1-tioles, todos ellos a presión atmosférica. Para el caso de las curvas tipo (v), recientemente C. Cerdeiriña y cols. [2] fueron los primeros en encontrar experimentalmente este tipo de comportamiento en alcoholes con alto impedimento estérico, también a presión atmosférica, como son el 3M3P y el 3E3P, (véase la figura 1.5), los cuales, junto con el 3P (que no está incluido en

dicho trabajo), conforman una serie de alcoholes con impedimento estérico creciente, que son el objeto de estudio de esta tesis.

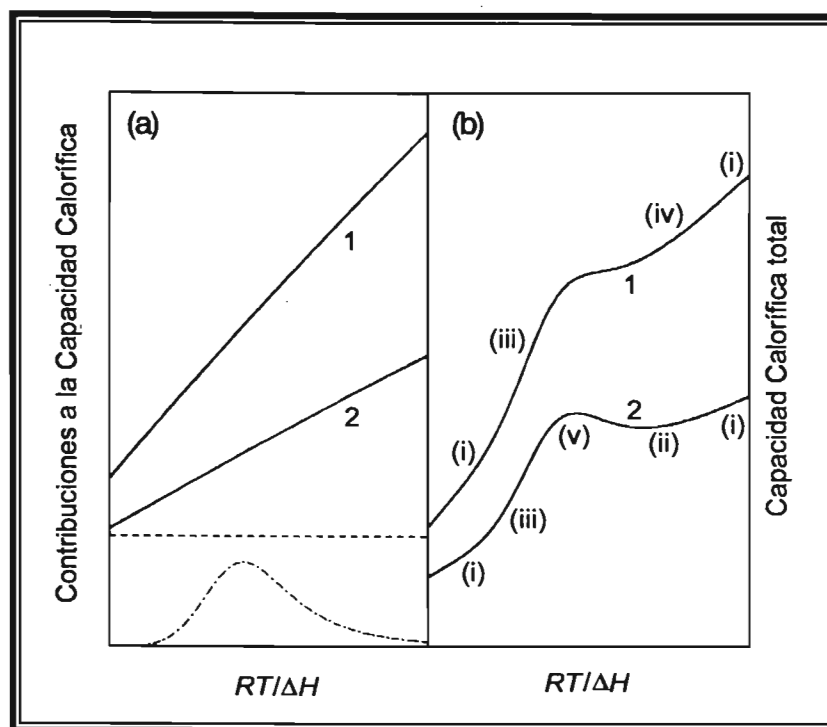


Figura 1.3. [2]. Esquema cualitativo para la capacidad calorífica isobárica de un líquido $C_{p,m}$ como función del parámetro adimensional $RT/\Delta H$. (a) Las tres contribuciones a $C_{p,m}$ de acuerdo con las ecuaciones (1.1) y (1.4) son: $C_p^{res,ass}$ (línea punteada), $C_p^{res,ns}$ (línea discontinua) y C_p^{id} (línea continua); C_p^{id} muestra dos casos: (1) para moléculas pequeñas y (2) para moléculas grandes. (b) $C_{p,m}$ total para los casos (1) y (2); se presentan las cinco tipos de curvas (i)-(v) observadas para la capacidad calorífica isobárica $C_{p,m}$.

Para series homólogas de sustancias, donde ΔH se espera que sea constante, como el tamaño molecular incrementa $C_{p,m}(T)$, debe seguir el comportamiento del caso 1 en la figura 1.3 (b), que va de las curvas tipo (i) al (iv), pasando por las tipo (iii), y finalmente, se regresa al tipo (i). Este es el caso de la serie de los 1-alcoholes, como se puede observar en la figura 1.4 (a), donde la asociación es fuerte debido a los enlaces de hidrógeno $O-H\cdots O$. Si ΔH es pequeño, para una serie homóloga como son los 1-tioles, donde la asociación se lleva a cabo a través de los enlaces de hidrógeno $S-H\cdots S$, ocurre el comportamiento tipo (ii), como se muestra para el caso de los tres 1-tioles de cadena corta, en la figura 1.4 (b).

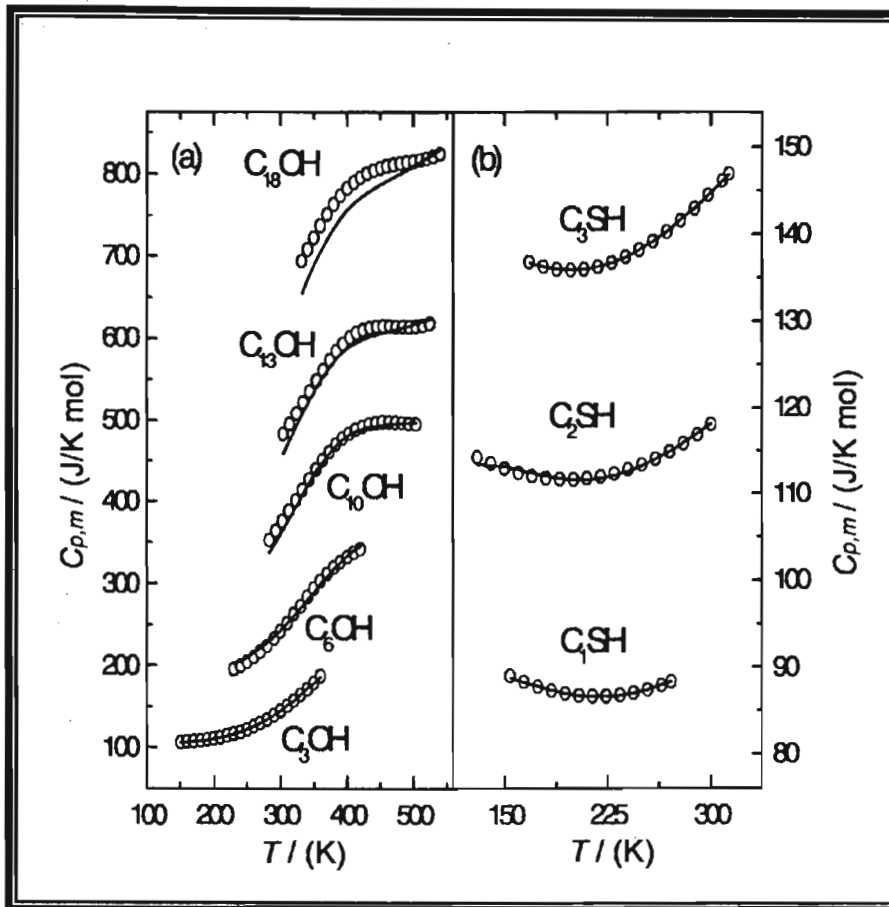


Figura 1.4. [2]. Ejemplos de líquidos puros que ilustran las curvas tipo (i)-(iv) que describe el comportamiento de $C_{p,m}(T)$ a 0.1 MPa. (a) 1-propanol [C_3OH , tipo (i)], 1-hexanol [C_6OH , tipo (iii)], 1-decanol [$C_{10}OH$, tipo (iv)], 1-tridecanol [$C_{13}OH$, tipo (iv)] y 1-octadecanol [$C_{18}OH$, tipo (iv)]; (b) metanotiol [C_1SH , tipo (ii)], etanotiol [C_2SH , tipo (ii)] y 1-propanotiol [C_3SH , tipo (ii)]. Las líneas continuas representan $C_{p,m}$ calculado a partir del modelo propuesto.

Para sustancias donde el valor de r es grande, la contribución de $C_p^{res,ass}$ se vuelve más importante, como se puede comprobar al comparar las curvas A y C en la figura 1.2 (a), produciendo un máximo en $C_{p,m}(T)$, (curva tipo (v)) y este es el caso para alcoholes con alto impedimento estérico. Véase la figura 1.5.

En general, se puede decir que el comportamiento de $C_{p,m}(T)$ para una sustancia en particular, depende de la entalpía de asociación ΔH y de la capacidad de autoasociación de las moléculas r , y que esta última a su vez, depende de la geometría y tamaño molecular.

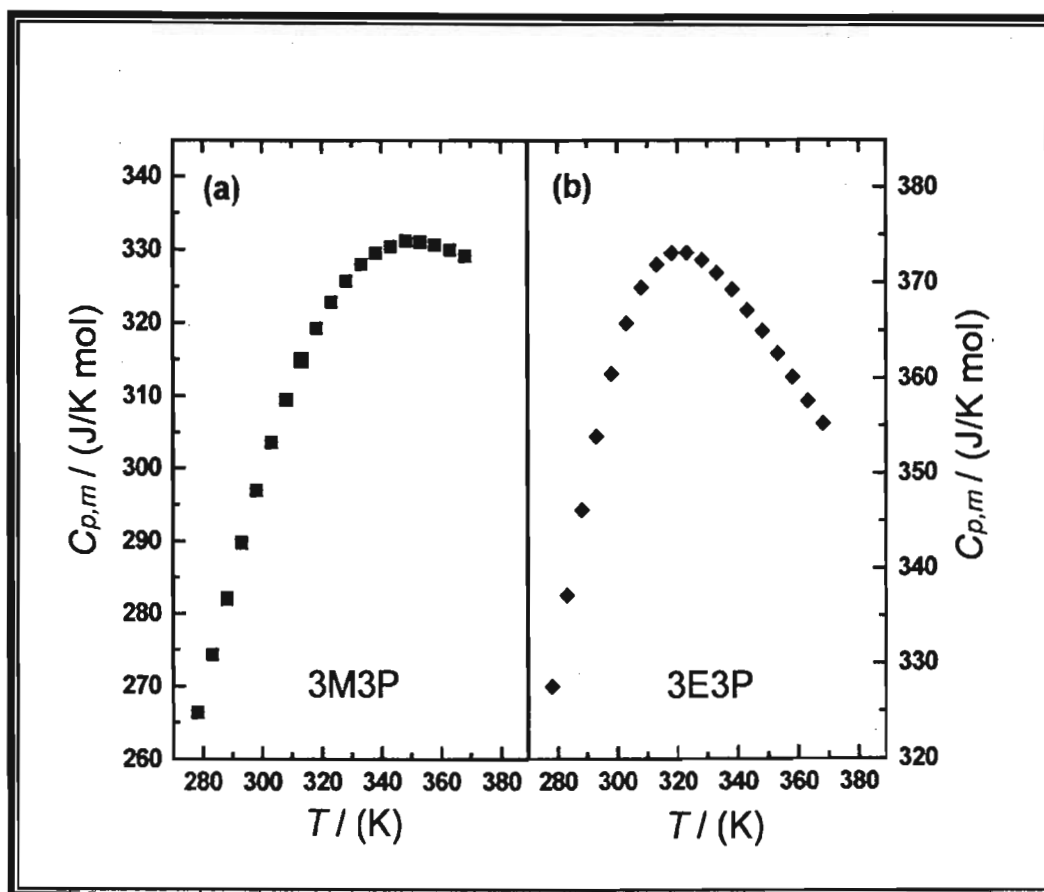


Figura 1.5. [2]. Capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}$ medidas a presión atmosférica empleando un calorímetro SETARAM Micro DSC II para: (a) 3-metil-3-pentanol (3M3P) y (b) 3-etil-3-pentanol (3E3P).

Por otra parte, $C_p^{id}(T)$ depende también del tamaño molecular e influye en el intervalo de temperatura donde la sustancia se encuentra en el estado líquido. Un examen detallado de los datos disponibles en la literatura [1,5], muestra que a presión atmosférica, la mayoría de las sustancias pertenecen sólo a uno de los cinco tipos de curvas que describe $C_{p,m}(T)$, debido a que a presión atmosférica, el paso de un tipo de comportamiento a otro se ve interrumpido por los puntos normales de fusión y de ebullición. No obstante, incrementando la presión se puede ampliar el intervalo de temperatura para tener más posibilidades de observar más de un tipo de comportamiento de $C_{p,m}(T)$ en el estado líquido.

En este estudio, se medirá $C_{p,m}(T,P)$ para tres alcoholes, dentro del intervalo de estudio ya antes mencionado, para aplicar a estos datos experimentales el modelo de dos estados, obteniendo los tres parámetros ajustables, comprobando la capacidad del modelo para describir $C_{p,m}(P)$, y además, observar la evolución del máximo que describe $C_{p,m}$ con P .



METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

2.1. SUSTANCIAS EMPLEADAS

Todas las sustancias que se emplearon fueron productos de Aldrich Chemical Company, sin ninguna purificación adicional. El agua que se utilizó como sustancia de referencia en la medición de las densidades, fue purificada en un sistema desionizador Easy Pure. A continuación, en la tabla I se muestran algunas de las propiedades físicas de las sustancias de trabajo.

Tabla I. Propiedades físicas de las sustancias empleadas [18].

Sustancia:	Fórmula:	<i>M</i> / (g/mol)	<i>T</i> _{eb} / °C a 0.1 MPa	Pureza:
3P	(CH ₃ CH ₂) ₂ CHOH	88.15	115	98 %
3M3P	(CH ₃ CH ₂) ₂ CH ₃ COH	102.17	123	99 %
3E3P	(CH ₃ CH ₂) ₃ COH	116.20	141	98 %
nC ₁₀	CH ₃ (CH ₂) ₈ CH ₃	142.28	174	98 %
agua	H ₂ O	18.01	100	99.99 %

2.2. MEDICIÓN DE LA DENSIDAD

2.2.1. Descripción del equipo

En la figura 2.1 se presenta el esquema del dispositivo empleado para la medición de la densidad. Este método permite obtener densidades a diferentes presiones y temperaturas para líquidos o gases. Para ello, se empleó un densímetro de tubo vibratorio ANTON PAAR, modelo DMA 60 (17) (véase la figura 2.2), equipado con una celda para altas presiones modelo DMA 512P (10). A su vez, este dispositivo está conectado con un volumen amortiguador TOP INDUSTRIE (3), que sirve para contener el fluido presurizador (mercurio) (4) y evita que éste se introduzca al sistema. La temperatura de la muestra se midió con un termómetro digital AOIP (8) conectado a un sensor termopar (9), mientras

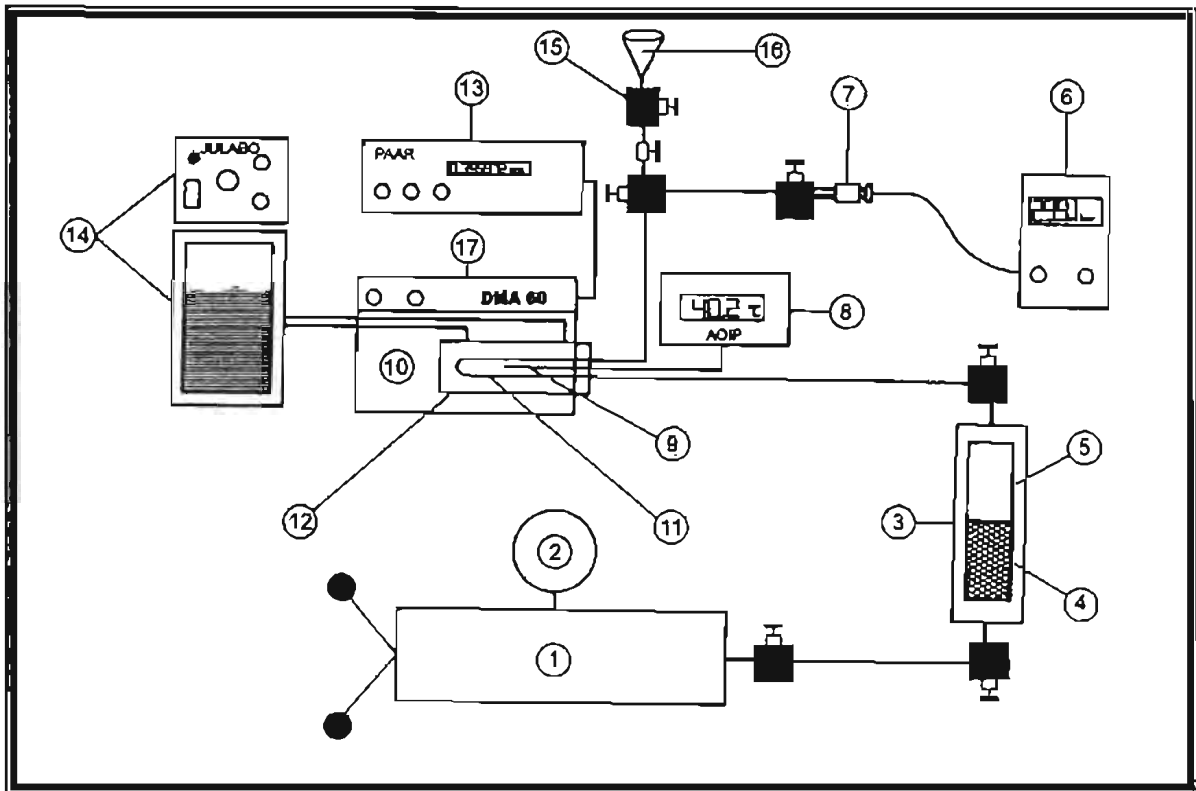


Figura 2.1. Esquema que muestra el dispositivo empleado para la medición de la densidad: (1) bomba volumétrica manual; (2) manómetro; (3) volumen amortiguador TOP INDUSTRIE; (4) mercurio; (5) muestra; (6) manómetro digital; (7) transductor pizoeléctrico de presión; (8) termómetro digital AOIP; (9) termopar; (10) celda para altas presiones DMA 512P; (11) diapasón; (12) baño de circulación; (13) frecuenciómetro; (14) unidad de control de temperatura JULABO; (15) válvula de entrada; (16) embudo de cristal; (17) densímetro DMA 80.

que para la manipulación de la misma se empleó un baño de circulación (12) acoplado a una unidad de control JULABO (14). La presión se midió con un manómetro digital (6) conectado a un transductor pizoeléctrico de presión (7), mientras que el control de la misma se hizo con la ayuda de una bomba volumétrica manual (1) acoplada a otro manómetro (2). A su vez, el período de oscilación de los líquidos se midió empleando un frecuenciómetro (13) [19].

El intervalo de medición que ofrece este equipo, está comprendido entre 0.1 y 70 MPa para la presión, mientras que para la temperatura está entre 253 y 423 K, con una precisión de $1 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ en densidad.

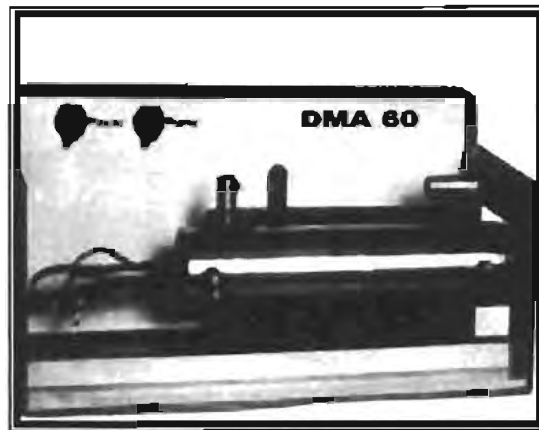


Figura 2.2. Fotografía que muestra el densímetro de tubo vibratorio ANTON PAAR modelo DMA 60 empleado en la medición de la densidad.

2.2.2. Llenado del densímetro

La muestra se vierte progresivamente en la celda de medición, con ayuda de un embudo de vidrio (15) conectado a la válvula de entrada (16). Se debe tener especial cuidado de no introducir burbujas de aire dentro del sistema, lo que podría afectar la confiabilidad en las mediciones. Una vez que se encuentra el fluido dentro de la celda, la válvula se cierra y se verifica que no existan fugas en el sistema [19].

2.2.3. Principio de medición y calibración del densímetro

El funcionamiento del densímetro está basado en las propiedades de un oscilador mecánico: el principio para la medición de la densidad reside en la evaluación de la frecuencia de oscilación de un tubo, resultado de una excitación impuesta no amortiguada. Este tubo en forma de "U" o diapasón (11), de volumen interno $V_0(T,P)$ y de masa fija m_0 desconocidos, contiene el fluido en estudio de densidad $\rho(T,P)$. Este fenómeno puede ser descrito como el movimiento armónico simple de un cuerpo hueco de masa m , con una constante de restitución de fuerza k propia del diapasón, de acuerdo con la siguiente ecuación [20,21]:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m}} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_0 + \rho V_0}} \quad (2.1)$$

El recíproco de la frecuencia, corresponde al periodo de oscilación:

$$\Lambda = \frac{1}{\nu} = 2\pi \sqrt{\frac{m_0 + \rho V_0}{k}} \quad (2.2)$$

de donde:

$$\Lambda^2 = \frac{4\pi^2}{k} (m_0 + \rho V_0) \quad (2.3)$$

Así, la densidad del fluido en estudio, está relacionada con el cuadrado del periodo de oscilación a través de la siguiente ecuación:

$$\rho(T, P) = A(T, P) \Lambda^2 + B(T, P) \quad (2.4)$$

y a partir de aquí se encuentra que:

$$A(T, P) = \frac{k(T, P)}{4\pi^2 V_0(T, P)}, \quad B(T, P) = \frac{-m_0}{V_0(T, P)}$$

A y B son las constantes características del equipo, las cuales pueden ser determinadas midiendo los periodos de oscilación Λ_1 y Λ_2 de dos fluidos empleados como referencia de densidades conocidas ρ_1 y ρ_2 . Sin embargo, un análisis de la literatura muestra que no hay datos de densidad con precisión suficiente (en la cuarta cifra) en el intervalo de estudio ($0.1 \leq P \leq 60$) MPa y ($303.15 \leq T \leq 403.15$) K, a excepción del agua, para la cual se dispone de datos de densidad con buena precisión (1×10^{-4} g/cm³) en amplios intervalos de presión y temperatura [22].

B. Lagourette y cols. [20] reportan un método de calibración, usando una doble referencia (agua y vacío), asumiendo que sólo la constante B varía significativamente con la presión y la temperatura, mientras que la constante A sólo varía con la temperatura, transformándose la ecuación (2.4) en:

$$\rho(T, P) = A(T) \Lambda^2 + B(T, P) \quad (2.5)$$

En estas condiciones, se requiere medir el periodo de oscilación en función de T, P de un fluido de referencia (se eligió el agua), así como el periodo de oscilación del diapasón al vacío, pero sólo en función de la temperatura. Esto se hizo al conectar una bomba de vacío auxiliar al sistema, logrando una presión inferior a 10^{-4} MPa. Combinando la ecuación (2.5) aplicada a los datos de los periodos de oscilación del agua $\Lambda_{H_2O}(T, P)$, así como los del vacío $\Lambda_0(T)$, se llega a la relación siguiente, que sirve para el cálculo de la densidad del fluido en estudio [16]:

$$\rho_f(T, P) = \rho_{H_2O}(T, P) + \rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa}) \left[\frac{\Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)}{\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)} \right] \quad (2.6)$$

La deducción de la ecuación (2.6) se presenta en el Apéndice C. Cabe mencionar, que a presión atmosférica, el agua sólo puede utilizarse como fluido de referencia sólo hasta la vecindad de los 100 °C (373.15 K), ya que como se sabe, esta temperatura es su punto normal de ebullición. Por ello, a partir de esa temperatura, se debe de emplear otro fluido de referencia, siempre y cuando existan datos de densidad disponibles en la literatura y que su punto normal de ebullición se encuentre fuera del intervalo de estudio. En este caso, se eligió el n-decano (nC_{10}) [23], cuyo punto normal de ebullición se puede verificar en la tabla I.

A pesar de las posibles fuentes de error debidas a la incertidumbre de la temperatura de equilibrio (± 0.1 K), de la presión (± 0.05 MPa), así como de la calibración del equipo (incertidumbre sobre los datos de referencia), los autores indican que la desviación que presenta este método es menor al 0.1 %, al comparar sus datos experimentales con datos reportados en la literatura [20].

2.3. MEDICIÓN DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA ISOBÁRICA

El dispositivo empleado para este estudio fue un calorímetro diferencial SETARAM modelo C80 tipo CALVET, adaptado para la medición de la capacidad calorífica isobárica a altas presiones.

2.3.1. Descripción del equipo

El calorímetro está conformado de un cilindro vertical montado sobre una base rectangular. Véase la figura 2.3.

Del centro del calorímetro al exterior, se puede encontrar sucesivamente: los fluxiómetros de medición y de referencia (3), que rodean a las celdas. El bloque calorimétrico (4), que está hecho de aluminio, constituye el termostato auxiliar. La temperatura es medida por un termopar situado entre las dos celdas (5), mientras que la temperatura impuesta por el experimentador es regulada y controlada por otro termopar localizado en la periferia del bloque calorimétrico (6). El calentamiento se asegura a través de un elemento térmico que rodea al bloque calorimétrico (7), y que a su vez está circundado por una funda aislada térmicamente en su pared exterior (8) y (10), por la que puede circular el aire de enfriamiento, impulsado por un ventilador, y en cuya parte inferior tiene unos orificios que permiten el intercambio térmico con el medio ambiente (11) [19].

Sobre la parte superior del bloque se localiza una cámara interna (12), en donde están alojados dos tubos que constituyen una prolongación de la zona ocupada por las celdas (13). La cámara esta cerrada por una cubierta (9), bajo la cual se encuentra un tapón móvil (14), cuya función es aislar el calorímetro una vez que están colocadas las celdas preparadas con la muestra en su interior.

La regulación del calorímetro se lleva a cabo desde una computadora empleando un controlador CS 32 y una fuente de poder [24].

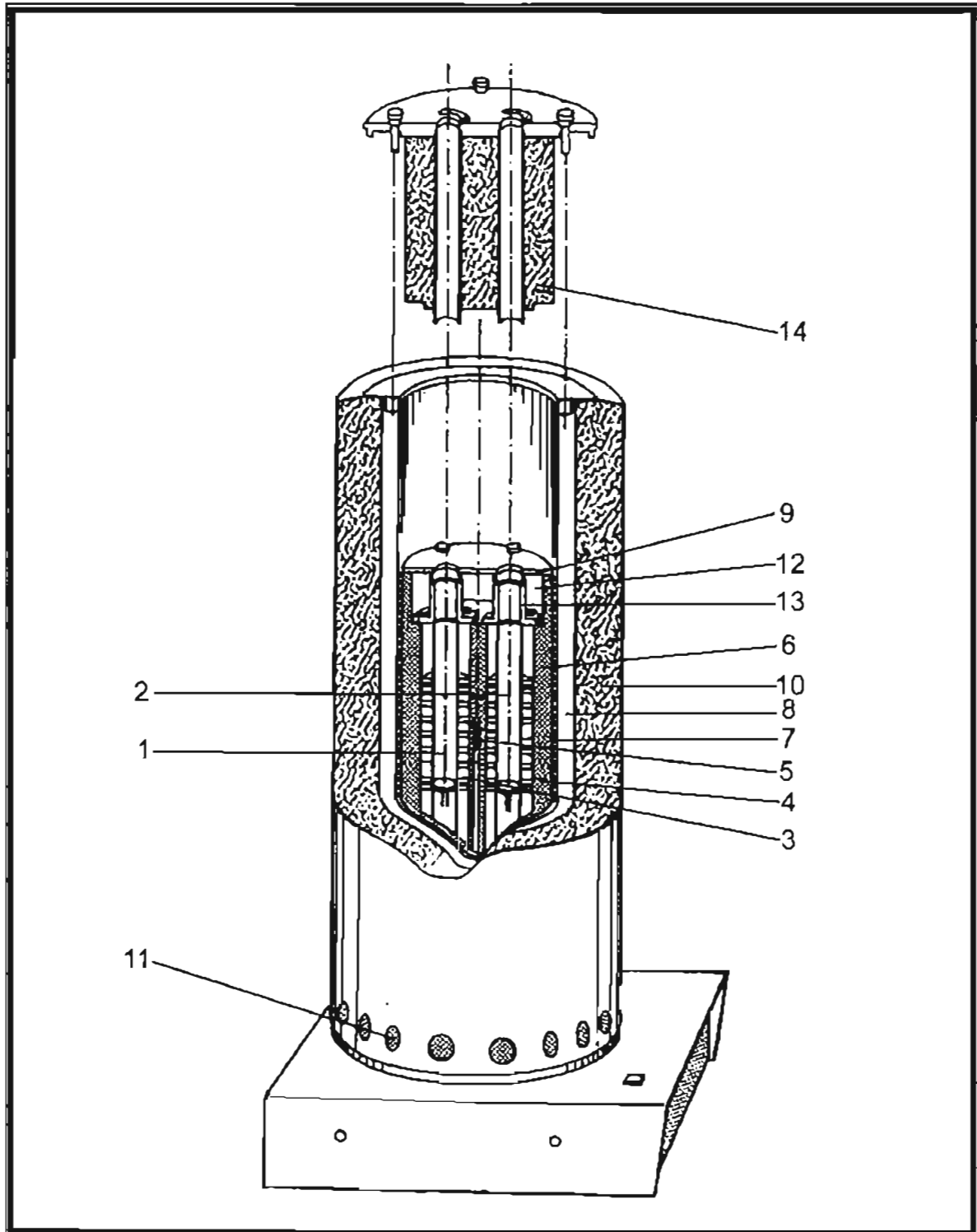


Figura 2.3. [19]. Esquema del calorímetro C80: (1) celda de medición; (2) celda de referencia; (3) fluxiómetros de medición y referencia; (4) bloque calorimétrico; (5) tempar de medición; (6) tempar regulador; (7) elemento térmico; (8) funda aislada térmicamente; (9) cubierta de la cámara interna; (10) aislante térmico; (11) orificios para la ventilación; (12) cámara interna; (13) prolongación de la zona ocupada por las celdas; (14) tapón aislante.

2.3.2. Principio del funcionamiento del calorímetro

Siguiendo el principio de Calvet [25], las dos celdas calorimétricas, (una de medición y otra de referencia), son colocadas en la cavidad del bloque calorimétrico, cuya temperatura es impuesta por un regulador. Cada celda está rodeada de un fluxiómetro, cuya función es medir el flujo de calor intercambiado entre la celda y el bloque calorimétrico. Cada uno de los fluxiómetros está constituido de un arreglo de 18 termopares, que conducen el calor, y a su vez, cada termopar está formado por 2 filamentos metálicos soldados entre si en su parte interna y externa. Cuando existe una pequeña diferencia de temperatura $\delta\theta_i$, entre las dos soldaduras, provoca la inducción de una fuerza electromotriz e_i , tal que:

$$e_i = \varepsilon_i \delta\theta_i \quad (2.7)$$

donde ε_i es el poder termoeléctrico del par metálico.

Si una celda es la fuente de un flujo de calor \dot{q} continuo y constante, entonces se establecerá un régimen estacionario, de tal manera que se transmite un flujo de calor al bloque calorimétrico, a través de la conducción de los termopares. Cada uno de ellos i , transmite un flujo de calor elemental \dot{q}_i cuando hay una diferencia de temperatura:

$$\dot{q}_i = \gamma_i \delta\theta_i \quad (2.8)$$

donde γ_i es la conductancia térmica.

Al sustituir la ecuación (2.8) en (2.7) se obtiene:

$$e_i = \frac{\varepsilon_i}{\gamma_i} \dot{q}_i \quad (2.9)$$

Como los termopares están conectados en serie unos con respecto a otros, entonces, la fuerza electromotriz total será:

$$E = \sum_i e_i \quad (2.10)$$

De manera análoga, el flujo de calor total será:

$$\dot{q} = \sum_i \dot{q}_i \quad (2.12)$$

Si se sustituye la ecuación (2.9) en (2.10) se tiene:

$$E = \sum_i \frac{\varepsilon_i}{\gamma_i} \dot{q}_i \quad (2.13)$$

Pero γ_i y ε_i son idénticos para todos los termopares, entonces:

$$E = \sum_i \frac{\varepsilon}{\gamma} \dot{q}_i \quad (2.14)$$

Definiendo $K = \frac{\gamma}{\varepsilon}$ y al sustituir la ecuación (2.12) en (2.14) se obtiene:

$$\dot{q} = KE \quad (2.15)$$

donde K es la sensibilidad, expresada en $\text{mW}/\mu\text{V}$. La ecuación anterior implica que la señal eléctrica inducida en todo el conjunto de los termopares, es directamente proporcional al flujo de calor total [19].

2.3.3. Presentación del dispositivo de presión y llenado de la celda de medición

En la figura 2.4 se muestra el esquema general de todo el dispositivo experimental [26]. La celda de medición (2) fue conectada al sistema presurizado empleando un tanque de nitrógeno Aga Francia, (19) y una bomba neumática Booster, TOP INDUSTRIE (18), que permite elevar la presión hasta 100 MPa.

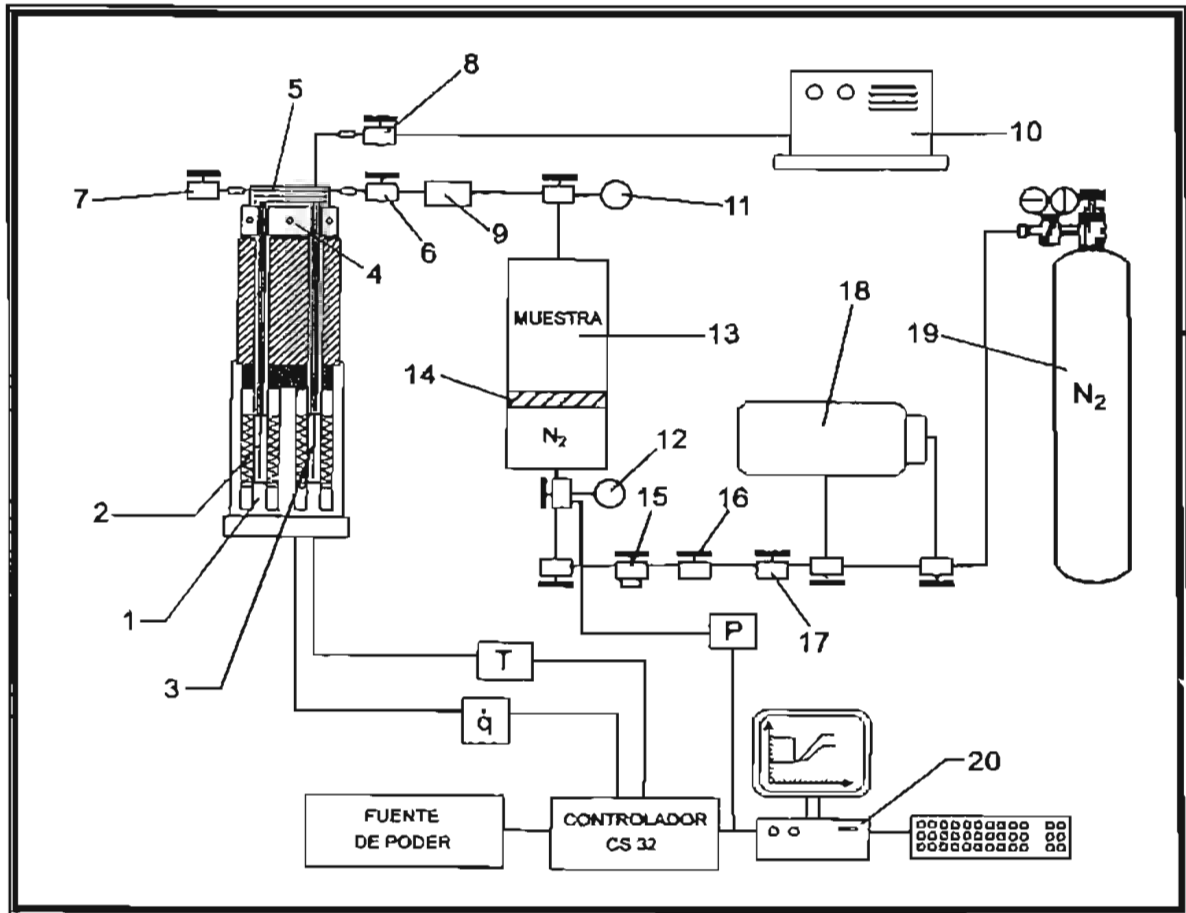


Figura 2.4. [26]. Vista general del dispositivo experimental: (1) calorímetro; (2) celda de medición; (3) celda de referencia; (4) termostato; (5) capilar enrollado en el bloque; (6) válvula de inyección; (7) válvula de retención; (8) válvula de paso; (9) reductor 1/4-1/16 in; (10) bomba de vacío; (11) y (12) válvulas con manómetros HBM (0.1-100 MPa); (13) separador TOP INDUSTRIE; (14) pistón móvil; (15) válvula de seguridad; (16) y (17) válvulas Autoclave Engineers; (18) bomba neumática TOP INDUSTRIE; (19) tanque de N₂; (20) computadora.

Dos válvulas Autoclave Engineers fueron conectadas en serie después de la bomba. La primera sirve para aislar el sistema de alta presión (16), mientras que la segunda funciona como purga a la salida de la bomba (17). Con el fin de prevenir cualquier accidente, se instaló en el sistema una válvula de seguridad, cuya presión de ruptura es de 110 MPa (15) [19].

También se conectó al sistema un separador TOP INDUSTRIE, cuyo volumen interno es de 1.2 L (13), y que contiene en su interior un pistón móvil (14) que sirve para separar el fluido presurizador (nitrógeno) del fluido de interés. La presión fue monitoreada por dos manómetros HBM 0.1-100 MPa (11) y (12), unidos respectivamente a dos válvulas situadas en los extremos del separador, con el fin de controlar e igualar las presiones, tanto del gas presurizador, como del fluido de interés. Los controladores del calorímetro y de la presión fueron sincronizados permitiendo así una adquisición simultánea de todos los datos experimentales de presión P , así como los de temperatura T y señal calorimétrica $\dot{q} = \delta q / dt$, al mismo tiempo en que son guardados en la computadora y procesados con ayuda de un programa elaborado por Labview (20) [27]. Un equipo diseñado de esta forma es conocido como un calorímetro PVT o transiómetro [28].

Por otra parte, las celdas de medición y referencia (figura 2.5), están constituidas por una parte cilíndrica sobre la cual está soldado un tubo externo (a) y que a su vez está asegurado a la parte superior de la celda, mientras que el tubo interno (b) se extiende hasta el fondo de la misma y de esta manera se impide la formación de burbujas cuando se realiza el llenado con el fluido de interés. Cada celda tiene un volumen interno de 8 cm³, y ambas están diseñadas para trabajar a una presión y temperatura de servicio máximas de 100 MPa y 673 K respectivamente [19,29].

Para el llenado de la celda de medición, primero se desconecta el separador del sistema, y posteriormente se llena con la muestra a través de la válvula superior (11). El fluido llega hasta la celda de medición, pasando por el reductor 1/4-1/16 in (9) y la válvula de inyección (6). La válvula de retención (7) impide que el fluido

salga por el otro extremo de la conexión en forma de "T" unido a la celda de medición. Por último, el separador se conecta con el sistema, revisando cuidadosamente que no existan fugas [19]. Véase la figura 2.4.

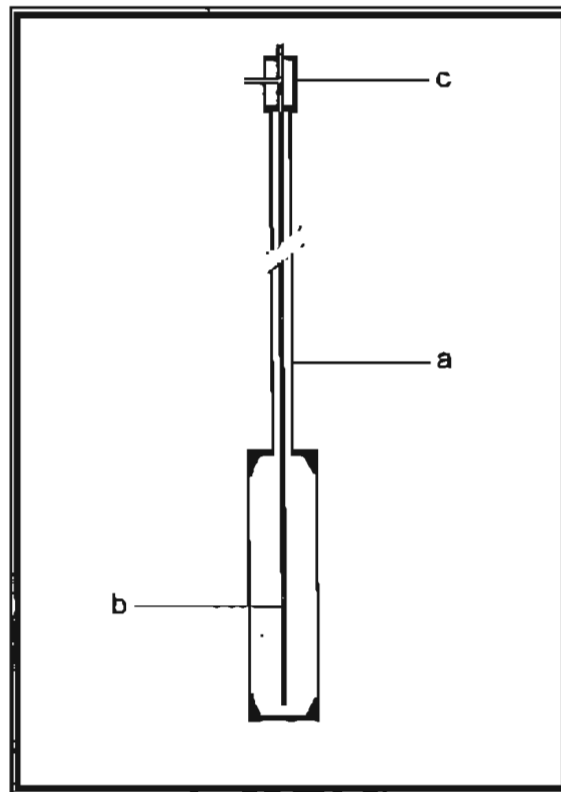


Figura 2.6. [19]. Esquema que muestra una de las celdas (acero inoxidable XN 26 TWS) empleadas en la medición de la capacidad calorífica isobárica: (a) tubo externo; (b) tubo interno; (c) conexión en forma de "T".

2.3.4. Utilización del C80 para la medición de la capacidad calorífica isobárica

Cuando se lleva a cabo en el calorímetro una medición de la capacidad calorífica isobárica, la temperatura del bloque calorimétrico va cambiando progresivamente, y esto provoca que el fluido de interés se dilate o se contraiga. Esto implica que la masa de la muestra contenida en la celda varíe con la temperatura. Al aplicar la primera ley de la termodinámica, la variación de la

energía total del sistema dE (muestra + celda), considerado abierto, se llega a la siguiente relación:

$$dE = \delta W + \delta q + \hat{H}_f dm_f \quad (2.16)$$

donde δW es el trabajo realizado, δq es la energía térmica intercambiada, \hat{H}_f es la entalpía específica del fluido y dm_f es la variación de la masa del fluido contenido en la celda.

Como el sistema no desarrolla ningún tipo de trabajo, $\delta W = 0$, transformándose la ecuación (2.16) en:

$$dE = \delta q + \hat{H}_f dm_f \quad (2.17)$$

Por otro lado, la energía total del sistema se puede descomponer en dos términos:

$$E = m_c \hat{U}_c + m_f \hat{U}_f \quad (2.18)$$

donde m_c es la masa de la celda, \hat{U}_c es la energía específica asociada a las paredes de la celda, m_f es la masa del fluido y \hat{U}_f es la energía específica propia del fluido contenido en la celda. Cabe mencionar que el subíndice f se refiere al fluido, mientras que el subíndice c se refiere a la celda.

Si se diferencia la ecuación (2.18) considerando que la masa de la celda no cambia, entonces se obtiene:

$$dE = m_c d\hat{U}_c + d(m_f \hat{U}_f) \quad (2.19)$$

Por definición, la entalpía es igual a:

$$H = U + PV \quad \text{entonces} \quad U = H - PV \quad (2.20)$$

Al diferenciar la ecuación anterior a presión constante:

$$dH = dU - PdV \quad (2.21)$$

Para la celda, a volumen constante se tiene:

$$d\hat{U}_c = d\hat{H}_c \quad (2.22)$$

Y para el fluido:

$$d\hat{U}_f = d\hat{H}_f - Pd\hat{V}_f \quad (2.23)$$

Al sustituir las ecuaciones (2.22) y (2.23) en (2.19) se obtiene:

$$\begin{aligned} dE &= m_c d\hat{U}_c + d(m_f \hat{U}_f) = m_c d\hat{H}_c + m_f d\hat{U}_f + \hat{U}_f dm_f \\ dE &= m_c d\hat{H}_c + m_f (d\hat{H}_f - Pd\hat{V}_f) + (\hat{H}_f - P\hat{V}_f) dm_f \\ dE &= m_c d\hat{H}_c + m_f d\hat{H}_f - m_f Pd\hat{V}_f + \hat{H}_f dm_f - P\hat{V}_f dm_f \\ dE &= m_c d\hat{H}_c + m_f d\hat{H}_f + \hat{H}_f dm_f - Pd(m_f \hat{V}_f) \end{aligned} \quad (2.24)$$

Suponiendo que la celda no sufre ninguna deformación, implica que $d(m_f \hat{V}_f) = dV_c = 0$, entonces la ecuación anterior se convierte en:

$$dE = m_c d\hat{H}_c + m_f d\hat{H}_f + \hat{H}_f dm_f \quad (2.25)$$

Al sustituir la ecuación (2.25) en (2.17) y despejando δq , se tiene:

$$\begin{aligned} m_c d\hat{H}_c + m_f d\hat{H}_f + \hat{H}_f dm_f &= \delta q + \hat{H}_f dm_f \\ \delta q &= m_c d\hat{H}_c + m_f d\hat{H}_f = m_c d\hat{H}_c + \rho_f V_c d\hat{H}_f \end{aligned} \quad (2.26)$$

donde ρ_f es la densidad del fluido.

Además, la expresión de la entalpía a presión constante es:

$$d\hat{H}_f = \tilde{C}_{p,f} dT \quad (2.27)$$

Al sustituirla en la ecuación (2.26) se obtiene:

$$\delta q = m_c d\hat{H}_c + V_c \rho_f \hat{C}_{p,f} dT \quad (2.28)$$

El flujo de calor intercambiado entre el bloque calorimétrico y la celda, cuando se establece el equilibrio térmico es:

$$\frac{\delta q}{dt} = m_c \frac{d\hat{H}_c}{dt} + V_c \rho_f \hat{C}_{p,f} \frac{dT}{dt} \quad (2.29)$$

donde t es el tiempo y dT/dt es la velocidad de calentamiento que el experimentador controla.

Gracias al montaje diferencial que posee este equipo, se puede obtener la diferencia entre el flujo de calor intercambiado entre el bloque calorimétrico y cada una de las dos celdas (medición y referencia), es decir:

$$\left(\frac{\delta q}{dt} \right)_{dif} = \left(\frac{\delta q}{dt} \right)_{med} - \left(\frac{\delta q}{dt} \right)_{ref} \quad (2.30)$$

Y al sustituir la ecuación (2.29) en la (2.30), empleando el subíndice *med* para la celda de medición y el subíndice *ref* para la celda de referencia, la expresión resultante es:

$$\dot{q}_{dif} = m_{c,med} \left(\frac{d\hat{H}_c}{dt} \right)_{c,med} + V_{c,med} (\rho_f \hat{C}_{p,f})_{c,med} \frac{dT}{dt} - m_{c,ref} \left(\frac{d\hat{H}_c}{dt} \right)_{c,ref} - V_{c,ref} (\rho_f \hat{C}_{p,f})_{c,ref} \frac{dT}{dt} \quad (2.31)$$

A partir de la ecuación (2.31) y realizando dos calibraciones, es posible estar en condiciones de medir la capacidad calorífica isobárica de una muestra de interés. La primera calibración, llamada "blanco", consistió en medir el flujo de calor intercambiado entre el bloque calorimétrico y las celdas de medición y referencia vacías \dot{q} (vacío, vacío), lo que implica que en la ecuación (2.31)

$$(\rho_f \hat{C}_{p,f})_{c,med} = (\rho_f \hat{C}_{p,f})_{c,ref} = 0, \text{ resultando:}$$

$$\dot{q}(\text{vacío,vacío}) = m_{c,med} \left(\frac{d\hat{H}}{dt} \right)_{c,med} - m_{c,ref} \left(\frac{d\hat{H}}{dt} \right)_{c,ref} \quad (2.32)$$

La segunda calibración, se llevó a cabo con la celda de referencia vacía, y con la celda de medición llena con un fluido que se usará como referencia (en este caso fue el nC₁₀). Algunas de sus propiedades físicas se muestran en la tabla I. El flujo de calor intercambiado entre las celdas y el bloque está representado por $\dot{q}(\text{nC}_{10}, \text{vacío})$. En este caso, se puede afirmar que:

$$\text{Para la celda de referencia } (\rho_f \hat{C}_{p,f})_{c,ref} = 0,$$

$$\text{Para la celda de medición } (\rho_f \hat{C}_{p,f})_{c,med} = (\rho \hat{C}_{p,f})_{nC_{10}}, \text{ entonces:}$$

$$\dot{q}(\text{nC}_{10}, \text{vacío}) = m_{c,med} \left(\frac{d\hat{H}}{dt} \right)_{c,med} + V_{c,med} (\rho \hat{C}_{p,f})_{nC_{10}} \frac{dT}{dt} - m_{c,ref} \left(\frac{d\hat{H}}{dt} \right)_{c,ref} \quad (2.33)$$

La combinación de estas dos mediciones, sirven para determinar la constante de calibración del equipo comprendido en el intervalo de estudio (0.1 a 60 MPa y 303.15 a 323.15 K). Al restar la ecuación (2.32) a la (2.33) se obtiene:

$$\dot{q}(\text{nC}_{10}, \text{vacío}) - \dot{q}(\text{vacío,vacío}) = V_{c,med} (\rho \hat{C}_{p,f})_{nC_{10}} \frac{dT}{dt} \quad (2.34)$$

Despejando a $V_{c,med}$, se tiene [30]:

$$V_{c,med} = \frac{\dot{q}(\text{nC}_{10}, \text{vacío}) - \dot{q}(\text{vacío,vacío})}{(\rho \hat{C}_{p,f})_{nC_{10}} \frac{dT}{dt}} \quad (2.35)$$

Como indica la ecuación (2.15) $\dot{q} = KE$, y al sustituirla en la ecuación (2.35):

$$V_{c,med} = \frac{KE(\text{nC}_{10}, \text{vacío}) - KE(\text{vacío,vacío})}{(\rho \hat{C}_{p,f})_{nC_{10}} \frac{dT}{dt}} = K \left[\frac{E(\text{nC}_{10}, \text{vacío}) - E(\text{vacío,vacío})}{(\rho \hat{C}_{p,f})_{nC_{10}} \frac{dT}{dt}} \right] \quad (2.36)$$

Despejando la constante de calibración $K/V_{c,med}$ se obtiene finalmente:

$$\frac{K}{V_{c,med}} = \frac{(\rho \hat{C}_{p,f})_{nC_{10}} \frac{dT}{dt}}{E(nC_{10}, \text{vacío}) - E(\text{vacío}, \text{vacío})} \quad (2.37)$$

donde $K/V_{c,med}$ tiene unidades de $W/V \text{ cm}^3$. Aquí todo el miembro derecho de la ecuación (2.37) es conocido, y cabe mencionar que esta ecuación se debe usar a cada T y a cada P . Sin embargo, estudios anteriores han demostrado que esta constante de calibración no varía apreciablemente con la presión, de manera que se puede hacer una simplificación, considerando que sólo varía con la temperatura [31]. Por esta razón, sólo fueron necesarios datos de densidad y capacidad calorífica del nC_{10} a presión atmosférica, dentro del intervalo de temperatura antes descrito [7,32].

Una vez calculada la constante de calibración, se comparó con datos ya antes obtenidos, de tal forma que el error promedio entre las calibraciones no excediera el 0.1 %. Llenando la celda de medición con la muestra X, y manteniendo la de referencia al vacío, puede determinarse la capacidad calorífica isobárica de la muestra. Partiendo de la ecuación (2.36), y despejando la capacidad calorífica de la muestra $\hat{C}_{p,x}$, se tiene [30,33]:

$$\hat{C}_{p,x} = \frac{K}{V_{c,med}} \frac{E(X, \text{vacío}) - E(\text{vacío}, \text{vacío})}{\rho_x \frac{dT}{dt}} \quad (2.38)$$

La ecuación (2.38) indica que para obtener la capacidad calorífica de la muestra, se requiere obtener experimentalmente la densidad del fluido como función de T y P , dentro del mismo intervalo de trabajo. La manera de obtener estos datos fue explicado detalladamente en la sección 2.2.

Las unidades en las que se expresa $\hat{C}_{p,x}$ en (2.38) son kJ/K kg . Para convertirla en unidades de J/K mol , sólo se necesita multiplicar esta cantidad por la masa

molar M de la sustancia en estudio y dividirla entre 10^6 , que es un factor de conversión. Entonces, la ecuación (2.38) se transforma en:

$$C_{p,m_x} = \frac{K}{V_{c,med}} \frac{[E(X,vacio) - E(vacio,vacio)]M}{\rho_x \frac{dT}{dt} 10^6} \quad (2.39)$$

Los datos de la capacidad calorífica reportados en este trabajo, fueron obtenidos empleando el método continuo, lo que significa que el flujo de calor intercambiado para incrementar la temperatura a una velocidad de calentamiento dada, es directamente proporcional a la señal calorimétrica emitida. El valor de la velocidad de calentamiento dT/dt elegido en todas las mediciones fue de 0.15 K/min, valor que fue el óptimo para establecer un régimen cuasi-estacionario necesario para alcanzar el equilibrio térmico entre el bloque calorimétrico y las celdas [30].

D. Bessières y cols. [19,34] informan que en estudios previos donde se midió $C_{p,m}(T,P)$ para algunos n-alcenos tales como n-undecano, n-duodecano y n-tridecano, emplearon al nC₁₀ como líquido de referencia para la calibración del calorímetro, y han comparado sus datos con los reportados en la literatura, indicando que la desviación que presenta este método es menor al 0.2 %, mientras que la precisión del equipo es de 1.8 J/K mol.



RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. TRATAMIENTO DE DATOS EXPERIMENTALES

Los datos experimentales que se midieron en este trabajo fueron la densidad $\rho(T,P)$ y la capacidad calorífica isobárica $C_{p,m}(T,P)$ para tres alcoholes ramificados puros, los cuales son: 3-pentanol (3P), 3-metil-3-pentanol (3M3P), y 3-etil-3-pentanol (3E3P), en los intervalos de $(0.1 \leq P \leq 60)$ MPa y $(303.15 \leq T \leq 423.15)$ K. Todos estos datos se reportan en el Apéndice D. De manera adicional, fue posible obtener otras propiedades termodinámicas a partir de los datos de $\rho(T,P)$, como son el volumen molar $V_m(T,P)$, el coeficiente de expansión isobárica $\alpha(T,P)$ y la compresibilidad isotérmica $\kappa(T,P)$. A continuación, se describirá el tratamiento de los datos experimentales para ρ y $C_{p,m}$, así como el cálculo de V_m , α y κ .

3.1.1. Tratamiento de datos experimentales para $\rho(T,P)$

Para este caso, las mediciones se hicieron cada 10 K, en el intervalo de estudio de 303.15 a 403.15 K en temperatura y de 0.1 a 60 MPa en presión. Véase las tablas D1.1, D2.1 y D3.1. A cada presión, estos datos fueron ajustados a polinomios de la forma siguiente:

$$\rho[T/(K)|(g/cm^3)] = \sum_{i=0}^2 B_i T^i \quad (3.1)$$

donde B_i son los coeficientes obtenidos por el método de los mínimos cuadrados [35], empleando el programa Origin 6.1[®] [4], cuyos valores así como sus desviaciones estándar σ , se muestran en las tablas D1.2, D2.2 y D3.2 del Apéndice D. Las representaciones gráficas de las densidades experimentales se presentan en el Apéndice E. La ecuación (3.1) sirve para estimar ρ a cualquier

temperatura a una presión fija, y esto tiene el objeto de obtener $C_{p,m}$ empleando la ecuación (2.38).

Dado que el densímetro sólo puede llegar hasta 403.15 K, se emplearon los polinomios de segundo grado de la ecuación 3.1 para extrapolar $\rho(T,P)$ entre 403.15 y 423.15 K y así obtener $C_{p,m}(T,P)$ hasta 423.15 K, puesto que los datos de $\rho(T,P)$ son suaves (ver gráficas en Apéndice E), además de que los polinomios reproducen bien esos datos con un error promedio menor a 0.1 %.

3.1.2. Tratamiento de datos experimentales para $C_{p,m}(T,P)$

Para la capacidad calorífica isobárica, las mediciones se hicieron cuando fue posible, en el intervalo de estudio propuesto, comprendido en 313.15 a 420.15 K para la temperatura y en 0.1 a 60 MPa para la presión. Estos datos se exhiben a intervalos de 5 K para cada presión en las tablas D1.3, D2.3 y D3.3 del Apéndice D. Las representaciones gráficas de las capacidades caloríficas experimentales se presentan en el Apéndice E. Posteriormente, esos datos fueron ajustados a polinomios de la forma:

$$C_{p,m}[T/(K)] \text{ (J/K mol)} = \sum_{i=0}^n B_i T^i \quad (3.2)$$

donde $n = 3$ para 3P y 3M3P, tanto que $n = 4$ para 3E3P. Los coeficientes B_i así como sus desviaciones estándar σ se presentan en las tablas D1.4, D2.4 y D3.4, del Apéndice D. Es importante señalar que los polinomios ajustados a los datos de $C_{p,m}(T)$ para 3P y 3M3P fueron de tercer grado y para el 3E3P fue de cuarto grado, puesto que esos polinomios son los que mejor reproducen los datos experimentales con un error promedio menor a 0.1 %. La ecuación (3.2), ayuda a estimar $C_{p,m}(T)$ para cada presión a cualquier temperatura, dentro del intervalo experimental. En este caso, se hizo esa estimación cada grado como se verá más adelante en las gráficas de $C_{p,m}(T)$. Para obtener la capacidad calorífica residual experimental, primero se buscaron los datos de $C_p^{id}(T)$ en la literatura para cada

alcohol. En el caso del 3P y 3M3P los datos fueron tomados de la Ref. [6], mientras que para el 3E3P, fueron estimados usando un método de contribuciones de grupo [36] (véase Apéndice F). La capacidad calorífica residual $C_p^{res}(T)$ a cada presión, se obtiene como:

$$C_p^{res}(T) = C_{p,m}(T) - C_p^{id}(T) \quad (3.3)$$

La contraparte teórica de la ecuación (3.3) es $C_p^{res} = C_p^{res,ns} + C_p^{res,ass}$, donde $C_p^{res,ass}$ puede expresarse empleando el modelo de dos estados, es decir:

$$C_p^{res}(T) = C_p^{res,ns} + R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{r e^{\Delta H/RT}}{(r + e^{\Delta H/RT})^2} \quad (3.4)$$

Esta ecuación es la que se ajusta a los datos experimentales de $C_p^{res}(T)$, obtenidos a partir de la ecuación (3.3). Aquí, ΔH , r y $C_p^{res,ns}$ son los tres parámetros ajustables, cuyos valores se encuentran empleando el programa Origin 6.1[®] [4].

3.1.3. Obtención de $V_m(T,P)$, $\alpha(T,P)$ y $\kappa(T,P)$

Como ya se había mencionado, también se obtuvieron otras propiedades termodinámicas a partir de los datos de $\rho(T,P)$, como son V_m , α , y κ . Para V_m , se usó la siguiente ecuación:

$$V_m(T,P) = \frac{M}{\rho(T,P)} \quad (3.5)$$

donde M es la masa molar de la sustancia, (véase la tabla I). Los datos de V_m se muestran en las tablas D1.5, D2.5 y D3.5. Las representaciones gráficas de los volúmenes molares se presentan en el Apéndice E. También a estos datos se les ajustó polinomios que mejor describieran los datos experimentales con un error promedio menor a 0.1 % (a cada presión dentro del intervalo de temperatura, ecuación (3.6) y a cada temperatura dentro del intervalo de presión, ecuación (3.7)):

$$V_m [T / (\text{K}) | (\text{cm}^3/\text{mol})] = \sum_{i=0}^3 B_i T^i \quad (3.6)$$

$$V_m [P / (\text{MPa}) | (\text{cm}^3/\text{mol})] = \sum_{i=0}^3 B_i P^i \quad (3.7)$$

Los coeficientes B_i y sus desviaciones estándar σ , para la ecuación (3.6) se presentan en las tablas D1.6, D2.6 y D3.6, mientras que para la ecuación (3.7) se muestran en las tablas D1.8, D2.8 y D3.8. Partiendo de la ecuación (3.6), se calcularon los coeficientes de expansión isobárica α , empleando la siguiente ecuación [37]:

$$\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \quad (3.8)$$

De manera análoga, se calcularon las compresibilidades isotérmicas κ , a partir de la ecuación (3.7), de la forma siguiente [37]:

$$\kappa = -\frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_T \quad (3.9)$$

Los datos de α se presentan en las tablas D1.7, D2.7 y D3.7, mientras que los de κ se exhiben en las tablas D1.9, D2.9 y D3.9. Las representaciones gráficas de los coeficientes de expansión isobárica, así como las compresibilidades isotérmicas se presentan en el Apéndice E. Cabe señalar que para hacer los ajustes, se utilizó el programa Origin 6.1[®] [4].

3.2. ESTIMACIÓN DE ERRORES EN LAS MEDICIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

La densidad y la capacidad calorífica isobárica no son medidas directamente en los dispositivos descritos en las secciones 2.2.1 y 2.3.1, respectivamente, sino que dependen de otras variables, las cuales poseen una incertidumbre asociada con

su medición. Así, de acuerdo con la ecuación (2.6), la densidad del fluido en estudio $\rho_f(T,P)$, depende de los periodos de oscilación del fluido en cuestión $\Lambda_f(T,P)$, del agua $\Lambda_{H_2O}(T,P)$, del vacío $\Lambda_0(T)$ y de la densidad del agua $\rho_{H_2O}(T,P)$. Por su parte, como lo indica la ecuación (2.38), la capacidad calorífica isobárica de la muestra X $C_{p,m_x}(T,P)$, depende de la constante de calibración $K/V_{c,med}(T)$, la densidad del fluido en estudio $\rho_x(T,P)$, y las señales calorimétricas del “blanco” $E(vacío, vacío)$ y de la muestra $E(X, vacío)$. Las incertidumbres asociadas a estas variables independientes se deben a la imprecisión de los instrumentos empleados o a la imprecisión en las observaciones realizadas por el experimentador, o una combinación de ambas. Si las variables medidas son reproducibles, entonces la incertidumbre en una sola medición corresponde a la estimación de la desviación estándar σ [38].

Cuando se requiere obtener la incertidumbre de las variables dependientes, como son $\rho_f(T,P)$ y $C_{p,m_x}(T,P)$, primero, es preciso conocer las incertidumbres asociadas a las variables experimentales o independientes, las cuales ya han sido reportadas y se muestran a continuación en la tabla II.

Tabla II. Incertidumbres asociadas a las variables experimentales [19].

Variable Independiente:	Incertidumbre:
Temperatura	± 0.1 K
Presión	± 0.05 MPa
Periodo de oscilación	$\pm 5 \times 10^{-6}$ ms
Densidad del agua	$\pm 1 \times 10^{-4}$ g/cm ³
Constante de calibración	$\pm 2 \times 10^{-2}$ W/V cm ³

Los datos en esta tabla permiten hacer la estimación de los errores asociados en las mediciones de la densidad y de la capacidad calorífica isobárica de los tres alcoholes, en los intervalos ($0.1 \leq P \leq 60$) MPa y ($303.15 \leq T \leq 403.15$) K, las cuales se explican a continuación.

3.2.1. Ecuaciones de propagación de errores

Sea x una función de al menos dos variables independientes medibles, $x = f(u, v)$ y sean a y b dos constantes. Las ecuaciones que permiten obtener la varianza σ_x^2 para x , en términos de las varianzas σ_u^2 y σ_v^2 para las variables u y v son las siguientes [38]:

$$\text{Suma:} \quad x = au \pm bv \quad \sigma_x^2 = a^2 \sigma_u^2 + b^2 \sigma_v^2 \pm 2ab\sigma_{uv}^2 \quad (3.10)$$

$$\text{Producto:} \quad x = \pm auv \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} = \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} + 2 \frac{\sigma_{uv}^2}{uv} \quad (3.11)$$

$$\text{Cociente:} \quad x = \pm \frac{au}{v} \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} = \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} - 2 \frac{\sigma_{uv}^2}{uv} \quad (3.12)$$

Cuando no hay correlación entre u y v , $\sigma_{uv}^2 = 0$ [38], transformándose las ecuaciones anteriores en:

$$x = au \pm bv \quad \sigma_x^2 \cong a^2 \sigma_u^2 + b^2 \sigma_v^2 \quad (3.13)$$

$$x = \pm auv; \quad x = \pm \frac{au}{v} \quad \frac{\sigma_x^2}{x^2} \cong \frac{\sigma_u^2}{u^2} + \frac{\sigma_v^2}{v^2} \quad (3.14)$$

3.2.2. Estimación de errores en la medición de la densidad

Como ya se mencionó en la sección 2.2.3, la ecuación para el cálculo de la densidad del fluido en estudio es:

$$\rho_f(T, P) = \rho_{H_2O}(T, P) + \rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa}) \left[\frac{\Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)}{\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)} \right] \quad (3.15)$$

Las incertidumbres asociadas son: la del periodo de oscilación σ_λ y la de la densidad del agua $\sigma_{\rho_{H_2O}}$, (véase tabla II) y no están correlacionadas.

A continuación, se procede a estimar la varianza asociada a $\Lambda_f^2(T, P)$, considerando que Λ_f^2 puede expresarse como un producto, es decir, $\Lambda_f^2 = \Lambda_f \Lambda_f$. Al aplicar la ecuación (3.14), con $x = \Lambda_f^2$, $u = \Lambda_f$, $v = \Lambda_f$, $a = b = 1$, se tiene:

$$\frac{\sigma_{\Lambda_f^2}^2}{(\Lambda_f^2)^2} = \frac{\sigma_\lambda^2}{\Lambda_f^2} + \frac{\sigma_\lambda^2}{\Lambda_f^2} \quad \sigma_{\Lambda_f^2}^2 = 2\sigma_\lambda^2 \Lambda_f(T, P) \quad (3.16)$$

De manera análoga, se estiman las varianzas asociadas a $\Lambda_{H_2O}^2(T, P)$, $\Lambda_{H_2O}^2(T, 0,1 \text{ MPa})$ y $\Lambda_0^2(T)$, obteniéndose:

$$\sigma_{\Lambda_{H_2O}^2}^2 = 2\sigma_\lambda^2 \Lambda_{H_2O}(T, P) \quad (3.17)$$

$$\sigma_{\Lambda_{H_2O}^2}^2 = 2\sigma_\lambda^2 \Lambda_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa}) \quad (3.18)$$

$$\sigma_{\Lambda_0^2}^2 = 2\sigma_\lambda^2 \Lambda_0(T) \quad (3.19)$$

En seguida, se obtiene la varianza para el numerador σ_n^2 y denominador σ_d^2 , (véase la ecuación (3.15)).

Para el numerador: $x = \Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)$, $u = \Lambda_f^2(T, P)$, $v = \Lambda_{H_2O}^2(T, P)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\Lambda_f^2}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\Lambda_{H_2O}^2}^2$, $a = b = 1$, y aplicando la ecuación (3.13):

$$\sigma_n^2 = 2\sigma_\lambda^2 [\Lambda_f^2(T, P) + \Lambda_{H_2O}^2(T, P)] \quad (3.20)$$

Para el denominador: $x = \Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)$, $u = \Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa})$,
 $v = \Lambda_0^2(T)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\Lambda_{H_2O}^2}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\Lambda_0^2}^2$, $a = b = 1$, y aplicando la ecuación (3.13):

$$\sigma_d^2 = 2\sigma_\lambda^2 \left[\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) + \Lambda_0^2(T) \right] \quad (3.21)$$

Después, se estima la varianza σ_c^2 para el cociente, aplicando la ecuación (3.14), con $x = [(\Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)) / (\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T))]$ ($x = C$),
 $u = \Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)$, $v = \Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)$, $\sigma_u^2 = \sigma_n^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_d^2$, $a = 1$,
 obteniéndose:

$$\sigma_c^2 = C^2 \left[\frac{\sigma_n^2}{[\Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)]^2} + \frac{\sigma_d^2}{[\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)]^2} \right] \quad (3.22)$$

Posteriormente, se estima la varianza σ_p^2 para el producto $\rho(T, 0.1 \text{ MPa})C$, aplicando la ecuación (3.14). Entonces, $x = \rho(T, 0.1 \text{ MPa})C$, $u = \rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa})$,
 $v = C$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_{H_2O}}^2$ (véase la tabla II), $\sigma_v^2 = \sigma_c^2$, $a = 1$, y se obtiene:

$$\sigma_p^2 = \rho_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa})C^2 \left[\frac{\sigma_c^2}{C^2} + \frac{\sigma_{\rho_{H_2O}}^2}{\rho_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa})} \right] \quad (3.23)$$

Finalmente, se obtiene la varianza para la densidad de la muestra X $\sigma_{\rho_x}^2$, empleando la ecuación (3.13), con $x = \rho_{H_2O}(T, P) + \rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa})C$,
 $u = \rho_{H_2O}(T, P)$, $v = \rho(T, 0.1 \text{ MPa})C$, $\sigma_u^2 = \sigma_{\rho_{H_2O}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_p^2$, $a = 1$, entonces:

$$\sigma_{\rho_x}^2 = \sigma_{\rho_{H_2O}}^2 + \sigma_p^2 \quad (3.24)$$

Y el error asociado en la medición de la densidad para la muestra X será:

$$\sigma_{\rho_x} = \sqrt{\sigma_{\rho_{H_2O}}^2 + \sigma_p^2} \quad (3.25)$$

Las estimaciones de los errores para las densidades de los tres alcoholes se muestran en el Apéndice G. Estas estimaciones indican que el máximo error en la medición de la densidad es de $3 \times 10^{-4} \text{ g/cm}^3$.

3.2.3. Estimación de errores en la medición de la capacidad calorífica isobárica

En la sección 2.3.4, se mencionó que la ecuación que sirve para el cálculo de la capacidad calorífica de la muestra X es la siguiente:

$$C_{p,m_x} = \frac{K}{V_{c,med}} \frac{[E(X,vacio) - E(vacio,vacio)]M}{\rho_x \frac{dT}{dt} 10^6} \quad (3.26)$$

Las incertidumbres asociadas son: las de la densidad de la muestra σ_{ρ_x} y las de la constante de calibración del calorímetro $\sigma_{K/V_{c,med}}$ (véase tabla II), y no están correlacionadas. Las incertidumbres asociadas a las señales calorimétricas, se consideran despreciables [19], mientras que dT/dt y M son constantes, de tal manera que se puede considerar que:

$$a = \frac{[E(X,vacio) - E(vacio,vacio)]M}{\frac{dT}{dt} 10^6} \quad (3.27)$$

Sustituyendo la ecuación (3.27) en la (3.26), se obtiene:

$$C_{p,m_x} = a \frac{K/V_{c,med}(T)}{\rho_x(T,P)} \quad (3.28)$$

A continuación, se estima la varianza del cociente, que corresponde a la varianza de la capacidad calorífica isobárica de la muestra X $\sigma_{C_{p,m,X}}^2$, de manera que al aplicar la ecuación (3.14), con $x = a[(K/V_{c,med}(T))/\rho_X(T,P)]$, $u = K/V_{c,med}(T)$, $v = \rho_X(T,P)$, $\sigma_u^2 = \sigma_{K/V_{c,med}}^2$, $\sigma_v^2 = \sigma_{\rho_X}^2$ (calculadas previamente en la sección 3.2.2 para cada alcohol, en función de T y P), y a está dado por la ecuación (3.27):

$$\sigma_{C_{p,m,X}}^2 = \left[\frac{aK/V_{c,med}(T)}{\rho_X(T,P)} \right]^2 \left[\frac{\sigma_{K/V_{c,med}}^2}{[K/V_{c,med}(T)]^2} + \frac{\sigma_{\rho_X}^2}{\rho_X^2(T,P)} \right] \quad (3.29)$$

Finalmente, el error asociado en la medición de la capacidad calorífica isobárica para la muestra X será la desviación estándar, es decir, la raíz cuadrada de la varianza:

$$\sigma_{C_{p,m,X}} = \sqrt{\sigma_{C_{p,m,X}}^2} \quad (3.30)$$

Las estimaciones de los errores para las capacidades caloríficas isobáricas de los tres alcoholes se presentan en el Apéndice G. Estas estimaciones indican que el máximo error en la medición de la capacidad calorífica isobárica es de 1.8 J/K mol.

3.3. ANÁLISIS CUALITATIVO Y CUANTITATIVO DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA ISOBÁRICA PARA ALCOHOLES RAMIFICADOS

3.3.1. Análisis cualitativo de $C_{p,m}(T,P)$

En la figuras 3.1 a, 3.1 b y 3.1 c se muestran las gráficas de $C_{p,m}(T,P)$ para la serie de los tres alcoholes con impedimento estérico creciente, entendiéndose esto como la dificultad (cada vez mayor al ir de 3P a 3E3P) para formar puentes de hidrógeno. Es importante mencionar que las mediciones del 3M3P no se pudieron hacer en todo el intervalo de temperatura de estudio, así como la de 60 MPa para el 3P, debido a dificultades para alcanzar la estabilidad en el equipo.

Los datos experimentales de $C_{p,m}$ a presión atmosférica para estos tres alcoholes fueron comparados con datos en la literatura existentes. Así el 3M3P y el 3E3P fueron comparados con los datos reportados en la Ref. [2], mientras que el 3P fue comparado con los reportados en la Ref. [3], en cuyos casos, el error promedio no fue mayor al 1 %.

Para el caso del 3P, (figura 3.2 a (1)), el intervalo de medición fue de 0.1 a 60 MPa y de 313.15 a 420.15 K. Se midió a altas presiones para ampliar el intervalo de temperatura donde el 3P es líquido, y así observar el máximo que presenta $C_{p,m}(T)$ (curva tipo (v) en la figura 1.3 (b)), aunque poco pronunciado, lo que no pudo apreciarse con las mediciones a presión atmosférica.

La figura 3.2 a (2) muestra el caso del 3M3P, cuyo intervalo de medición fue de 0.1 a 60 MPa 313.15 a 403.15 K. Aquí se aprecia claramente la presencia de un máximo (curva tipo (v) en la figura 1.3 (b)).

En la figura 3.2 a (3) se presenta el 3E3P, cuyo intervalo de estudio fue de 0.1 a 60 MPa y de 311.15 a 420.15 K. Al igual que en el 3M3P, también fue posible observar la presencia de un máximo (curva tipo (v)), y se ve que a temperaturas ligeramente mayores a 420.15 K, $C_{p,m}$ vaya a la región donde se encuentra un mínimo (curva tipo (ii), en la figura 1.3 (b)).

Se puede observar que para un alcohol dado, $C_{p,m}$ decrece con aumento de P , y esto se puede racionalizar con la siguiente igualdad termodinámica, cuya deducción se presenta en el Apéndice H [19]:

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_P = -T \left[V_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P + \alpha \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \right] \quad (3.31)$$

Dado que $(\partial V_m/\partial T)_P$, $(\partial \alpha/\partial T)_P$ y α son positivas para estos alcoholes, entonces $(\partial C_{p,m}/\partial P)_T$ debe ser negativa.

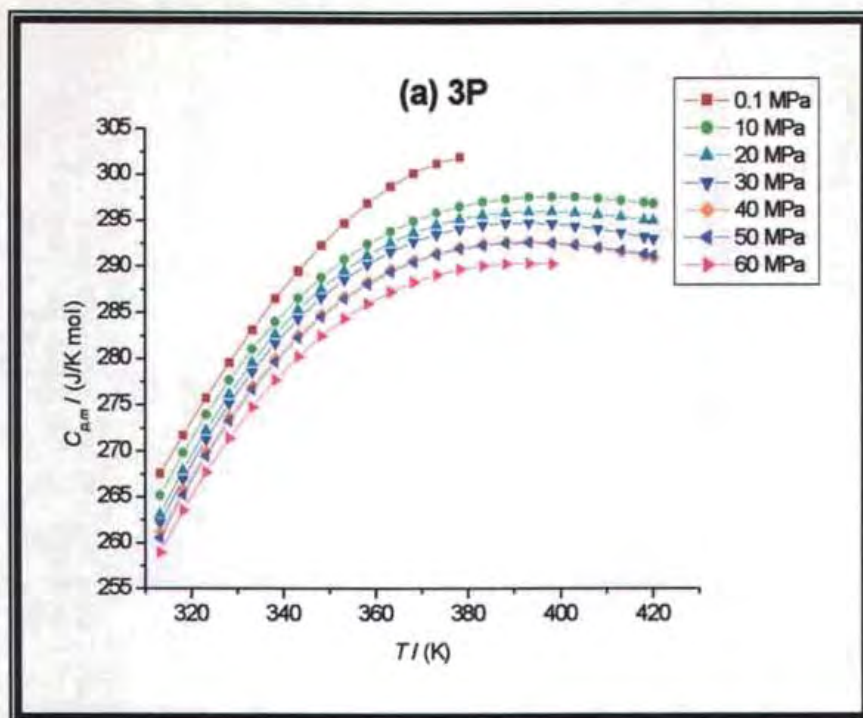


Figura 3.1 a. Gráfica experimental de $C_{p,m}(T,P)$ para 3-pentanol (3P). Para mayor claridad los datos se presentan cada 5 K.

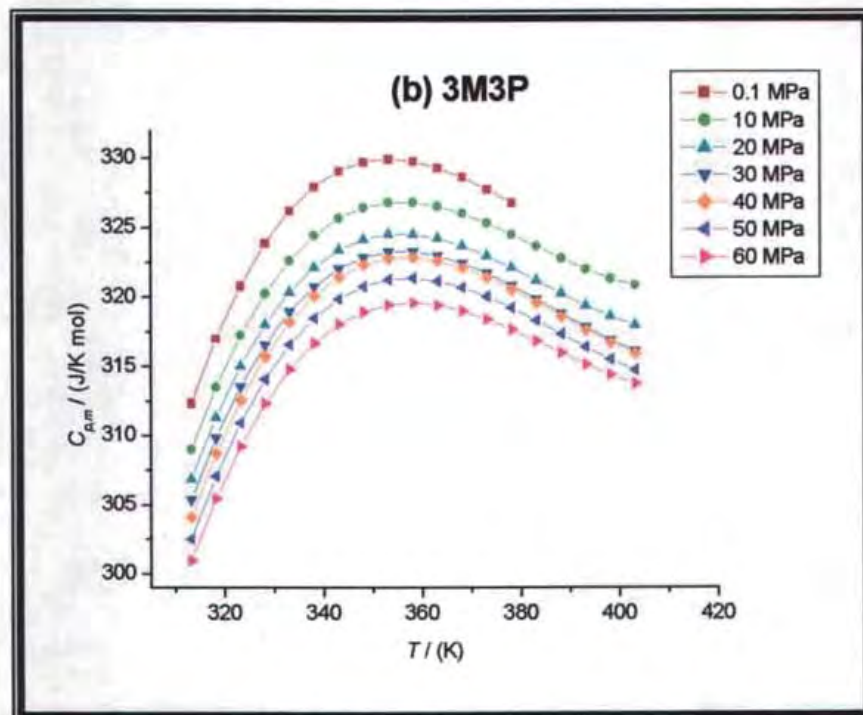


Figura 3.1 b. Gráfica experimental de $C_{p,m}(T,P)$ para 3-metil-pentanol (3M3P). Para mayor claridad los datos se presentan cada 5 K.

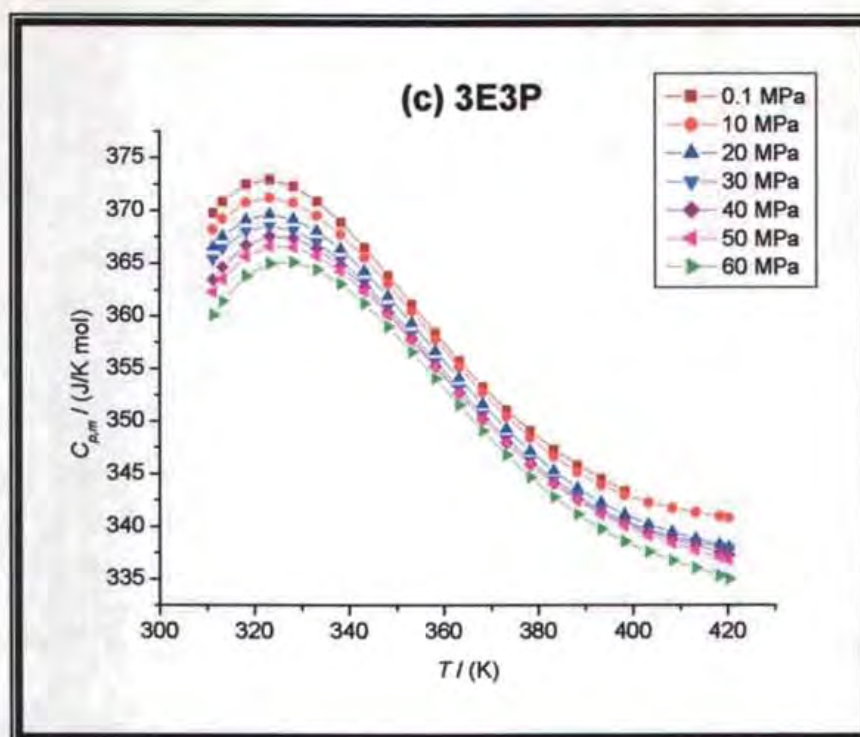


Figura 3.1 c. Gráfica experimental de $C_{p,m}(T,P)$ para 3-etil-3-pentanol (3E3P). Para mayor claridad los datos se presentan cada 5 K.

Por otra parte, al comparar $C_{p,m}(T)$ a 10 MPa de los tres alcoholes en la figura 3.2 (a), se observa claramente que a medida que el alcohol está más impedido estéricamente, el máximo se desplaza a temperaturas menores. Sin embargo, en la figura 3.1 se aprecia que para los tres alcoholes, el valor máximo está situado prácticamente a la misma temperatura para todas las presiones. También puede apreciarse que para una misma presión (por ejemplo a 10 MPa en la figura 3.2 (a)), los valores de $C_{p,m}(T)$ son mayores y por lo tanto, la magnitud del máximo va siendo mayor a medida que el alcohol está más impedido estéricamente. Esto se debe al aumento de la masa molar M , así como las contribuciones de C_p^{id} y $C_p^{res,ass}$ que se explicarán más adelante. En la figura 3.2 (b) se muestra la gráfica de $(dC_{p,m}/dT)$ vs T obtenida a partir de la derivación de la ecuación (3.2) para cada alcohol, a la presión de 10 MPa. Se aprecia claramente que para el 3P, el máximo se localiza alrededor de 398 K, para el 3M3P se encuentra alrededor de 355 K, mientras que para el 3E3P se ubica aproximadamente en 322 K.

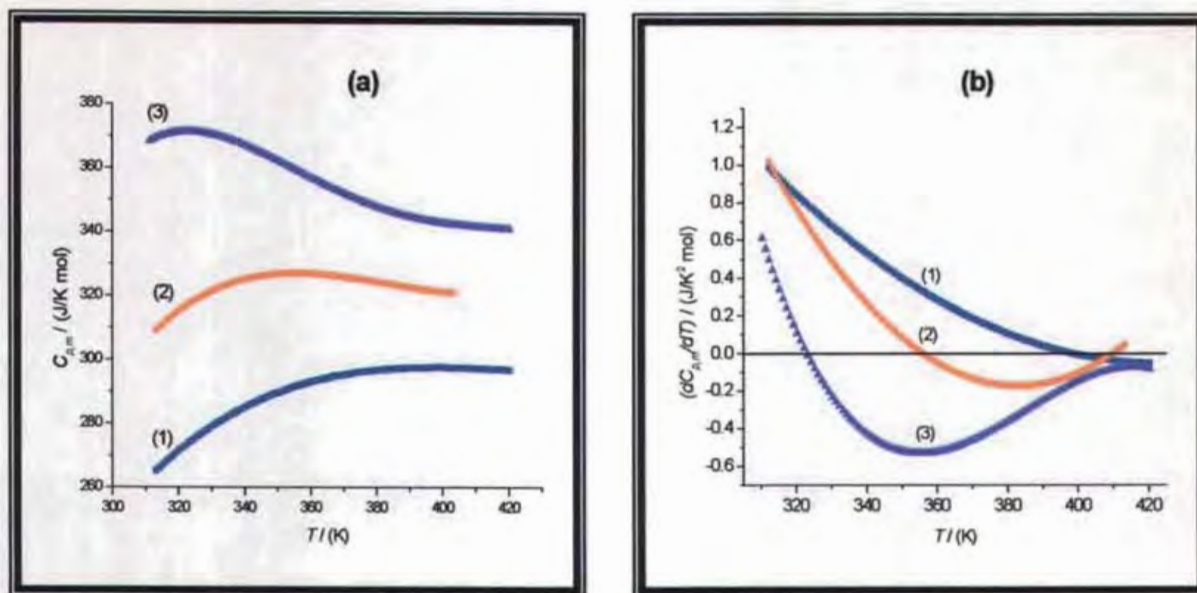


Figura 3.2. Gráficas que muestran: (a) $C_{p,m}(T)$ a 10 MPa; (b) $(dC_{p,m}/dT)$ a 10 MPa, para los tres alcoholes: (1) 3P, (2) 3M3P, (3) 3E3P.

3.2.2. Análisis cuantitativo de $C_{p,m}(T,P)$

En la figura 3.3 (a) se presenta a manera de ejemplo, $C_p^{id}(T)$ y $C_{p,m}(T)$ a 10 MPa de los tres alcoholes. A las demás presiones, el comportamiento es análogo. Como se puede observar, $C_p^{id}(T)$ tiene un crecimiento monótonico con la temperatura, además de que sus valores son mayores a medida que aumenta el tamaño molecular del alcohol. En la figura 3.3 (b) se muestra C_p^{res} obtenido para todos los alcoholes a partir de la ecuación (3.3). Se observa que a medida que el alcohol está más impedido estéricamente, el máximo de C_p^{res} va aumentando en magnitud y se va recorriendo hacia temperaturas menores.

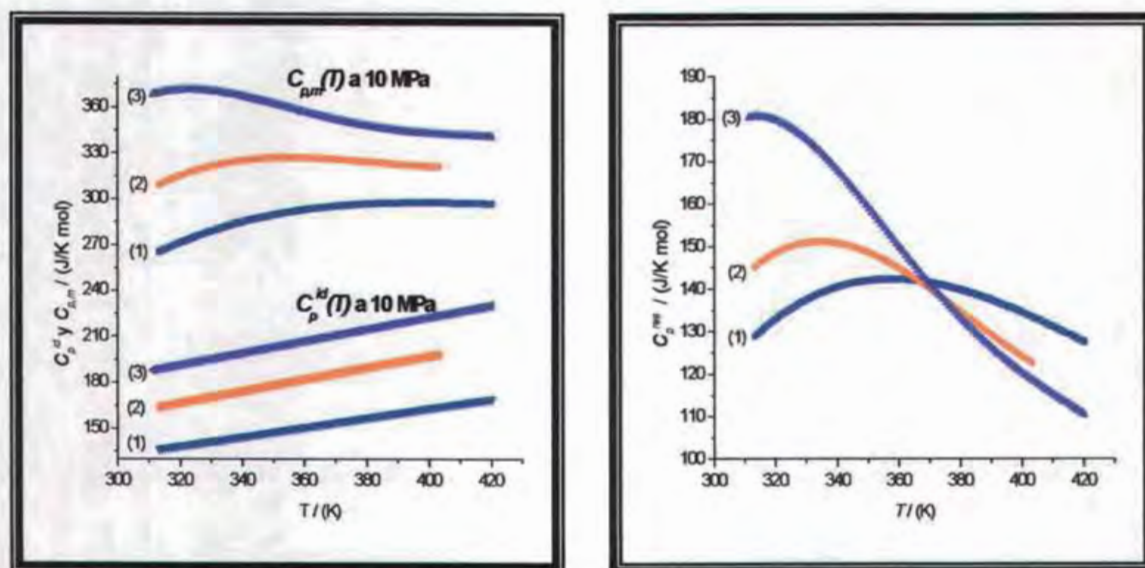


Figura 3.3. (a) Gráfica que muestra $C_p^{id}(T)$ y $C_{p,m}(T)$ a 10 MPa para cada uno de los tres alcoholes: (1) 3P, (2) 3M3P, (3) 3E3P; (b) gráfica que presenta $C_p^{res} = C_{p,m}(T) - C_p^{id}(T)$ a 10 MPa.

Una vez que se obtuvieron los datos de C_p^{res} , se procedió a probar diversas modalidades de ajuste, empleando la ecuación (3.4), con el objeto de encontrar los valores de los parámetros del modelo de dos estados, y en general, de estudiar las diferencias que hay entre $C_{p,m}$ de los tres alcoholes a través de una descripción no sólo desde el punto de vista estadístico, sino también en términos del significado físico de los parámetros que contribuyen en el comportamiento de $C_{p,m}$. En el Apéndice I se muestra la sintaxis de la función tal y como se programó en Origin Versión 6.1[®] [4]. Se hicieron 5 ajustes distintos, ya que los valores de los parámetros en uno, llevaron a sugerir el siguiente. El primero de ellos, consistió en llevar a cabo un ajuste individual para cada alcohol a cada presión. A manera de ejemplo, en la figuras 3.4 a, 3.4 b y 3.4 c sólo se presentan las gráficas de los ajustes a 10 MPa.

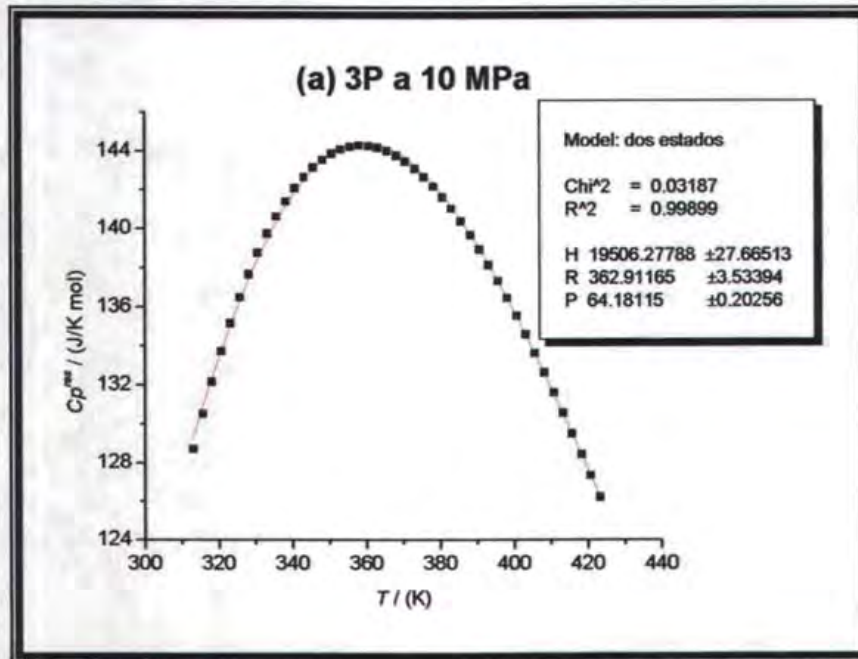


Figura 3.4 a. Gráfica que muestra un ejemplo de ajuste individual a 10 MPa del modelo de dos estados, empleando la ecuación (3.4) a intervalos de 1 K para C_p^{res} del 3P. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K. P es $C_p^{res,rs}$. Los datos experimentales están representados por el símbolo (■), mientras que la línea continua representa la función de ajuste.

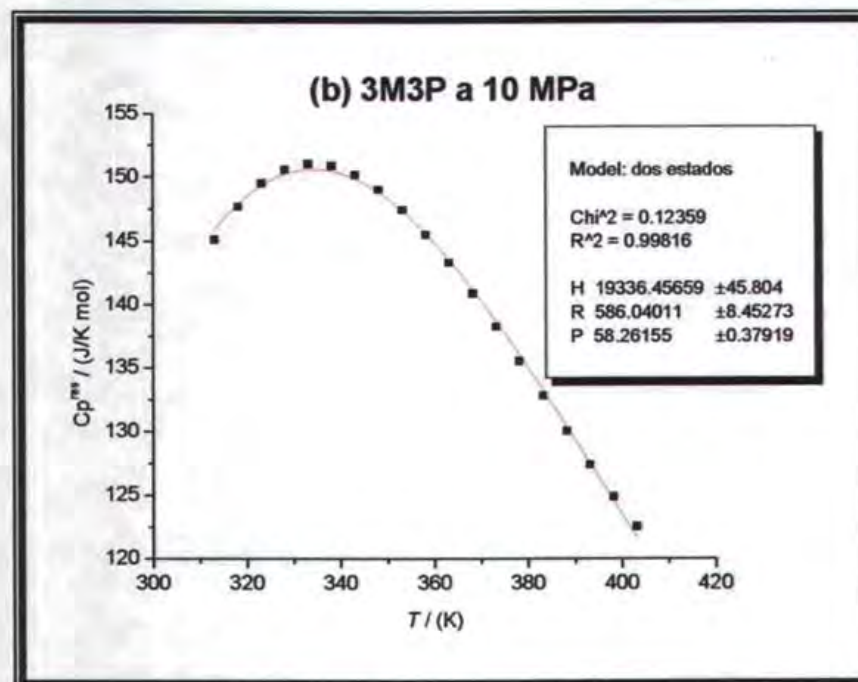


Figura 3.4 b. Gráfica que muestra un ejemplo de ajuste individual a 10 MPa del modelo de dos estados, empleando la ecuación (3.4) a intervalos de 1 K para C_p^{res} del 3P. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K. P es $C_p^{res,rs}$. Los datos experimentales están representados por el símbolo (■), mientras que la línea continua representa la función de ajuste.

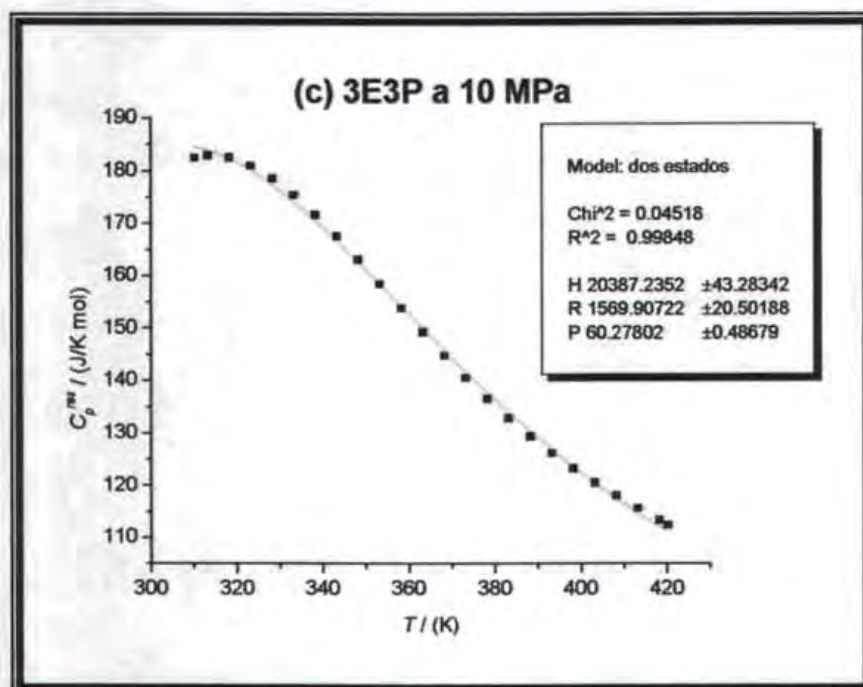


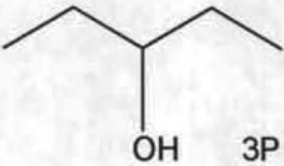
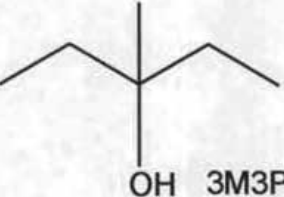
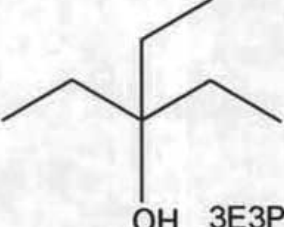
Figura 3.4 c. Gráfica que muestra un ejemplo de ajuste individual a 10 MPa del modelo de dos estados, empleando la ecuación (3.4) a intervalos de 1 K para C_p^{res} del 3E3P. Para mayor claridad, los datos se presentan cada 5 K. P es $C_p^{res,ns}$. Los datos experimentales están representados por el símbolo (■), mientras que la línea continua representa la función de ajuste.

En la tabla III se presentan los valores de los tres parámetros ajustables, del ajuste 1 con sus respectivas incertidumbres, y el parámetro estadístico χ^2 , obtenidos al aplicar la ecuación (3.4), así como la estructura química de cada alcohol [39,40].

Este tipo de ajuste tiene la ventaja de que puede estimarse el cambio en el volumen debido a la asociación ΔV así como el cambio de energía entre los dos niveles ΔE para cada alcohol a presión atmosférica, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\Delta H = \Delta E + P\Delta V \quad (3.32)$$

Tabla III. Ajuste 1. Parámetros del modelo de dos estados para los alcoholes impedidos estéricamente, obtenidos a diferentes presiones.

Sustancia:	P / (MPa)	ΔH / (J/mol)	r	$C_p^{res,ns}$ / (J/K mol)	χ^2
 OH 3P	0.1	19304 ± 54	311 ± 7.5	70.3 ± 0.5	0.032
	10	19506 ± 27	362 ± 3.5	64.1 ± 0.2	0.031
	20	19921 ± 34	429 ± 5.2	59.7 ± 0.2	0.056
	30	19832 ± 27	403 ± 3.8	57.8 ± 0.2	0.030
	40	19776 ± 65	413 ± 9.3	57.0 ± 0.4	0.191
	50	20166 ± 39	488 ± 6.6	51.8 ± 0.2	0.079
	60	19463 ± 28	376 ± 4.0	55.7 ± 0.2	0.037
 OH 3M3P	0.1	20101 ± 32	786 ± 9.0	54.0 ± 0.2	0.023
	10	19336 ± 45	586 ± 8.4	58.2 ± 0.3	0.123
	20	19411 ± 36	604 ± 7.0	55.2 ± 0.2	0.083
	30	19557 ± 25	632 ± 5.1	52.6 ± 0.2	0.042
	40	19630 ± 29	637 ± 6.1	51.6 ± 0.2	0.057
	50	19582 ± 28	623 ± 5.7	50.6 ± 0.2	0.051
	60	19386 ± 33	581 ± 6.3	50.7 ± 0.2	0.069
 OH 3E3P	0.1	19572 ± 54	1274 ± 16	69.9 ± 0.4	0.456
	10	20387 ± 43	1569 ± 20	60.2 ± 0.4	0.045
	20	20365 ± 36	1540 ± 17	59.1 ± 0.3	0.031
	30	20348 ± 38	1529 ± 17	58.2 ± 0.3	0.035
	40	20605 ± 52	1616 ± 26	54.8 ± 0.5	0.065
	50	20544 ± 47	1555 ± 23	54.8 ± 0.4	0.053
	60	19519 ± 46	1137 ± 12	63.6 ± 0.4	0.601

Bajo la hipótesis que ΔV es constante, la ecuación (3.32) indica que ΔH vs P es una recta donde ΔV es la pendiente, y ΔE es la ordenada al origen, cuyos valores están dados en la tabla IV. Destaca el hecho de que a medida que el alcohol está más impedido estéricamente, el cambio de volumen debido a la asociación es mayor. Es importante mencionar que para la estimación de ΔV , y ΔE se consideraron sólo los puntos que muestren una tendencia general en la que ΔH crece linealmente con P , además de considerar los errores en los valores obtenidos de ΔH .

Tabla IV. Valores estimados para ΔV y ΔE a partir de un ajuste individual para cada alcohol a cada presión, empleando la ecuación (3.32).

Sustancia:	ΔV / (cm ³ /mol)	ΔE / (J/mol)
3P	3.63 ± 1.4	19727 ± 44
3M3P	10.34 ± 1.6	19228 ± 48
3E3P	13.41 ± 1.1	19998 ± 34

Los valores de ΔH en la tabla III, para los tres alcoholes son muy parecidos entre sí, y muy cercanos a los valores de los alcoholes lineales [41]. Esto sugiere hacer un segundo ajuste para cada alcohol empleando un ΔH común para todas las presiones, cuyas gráficas se muestran en la figuras 3.5 a, 3.5 b y 3.5 c y los resultados se exhiben en la tabla V.

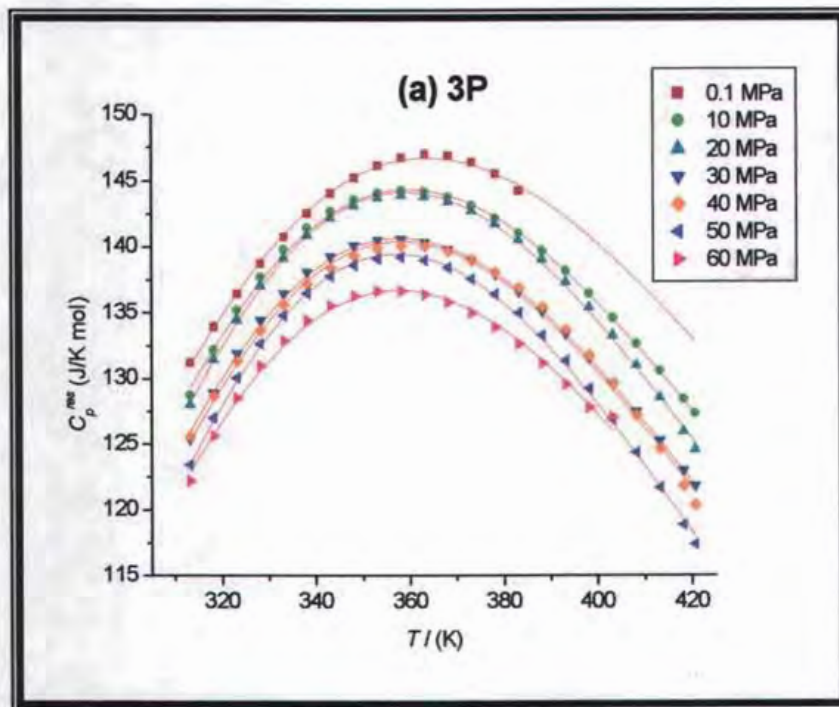


Figura 3.5 a. Gráfica que muestra un ajuste con ΔH común a todas las presiones para el 3P. Para mayor claridad los datos se presentan a intervalos de 5 K. Las líneas continuas representan la función de ajuste.

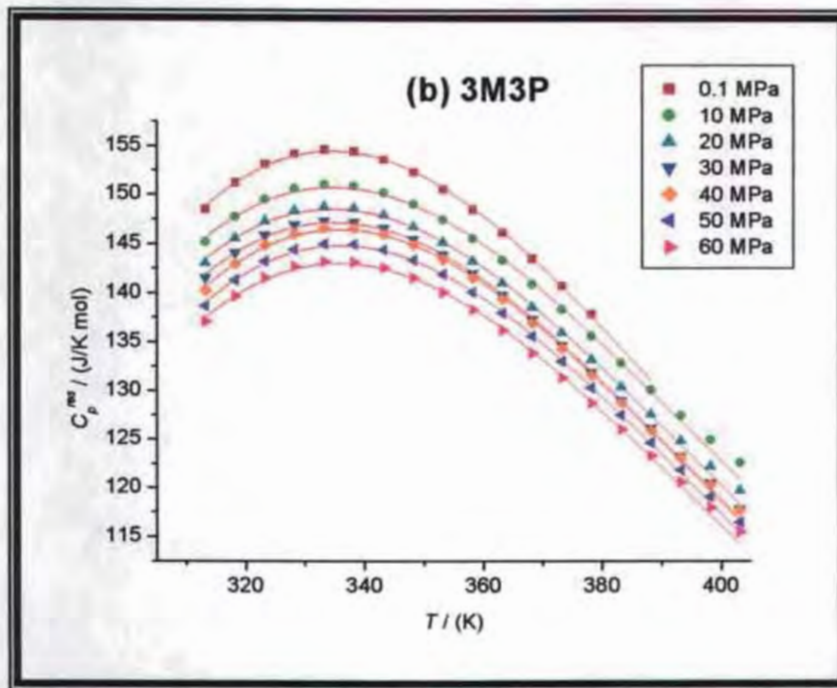


Figura 3.5 b. Gráfica que muestra un ajuste con ΔH común a todas las presiones para el 3M3P. Para mayor claridad los datos se presentan a intervalos de 5 K. Las líneas continuas representan la función de ajuste.

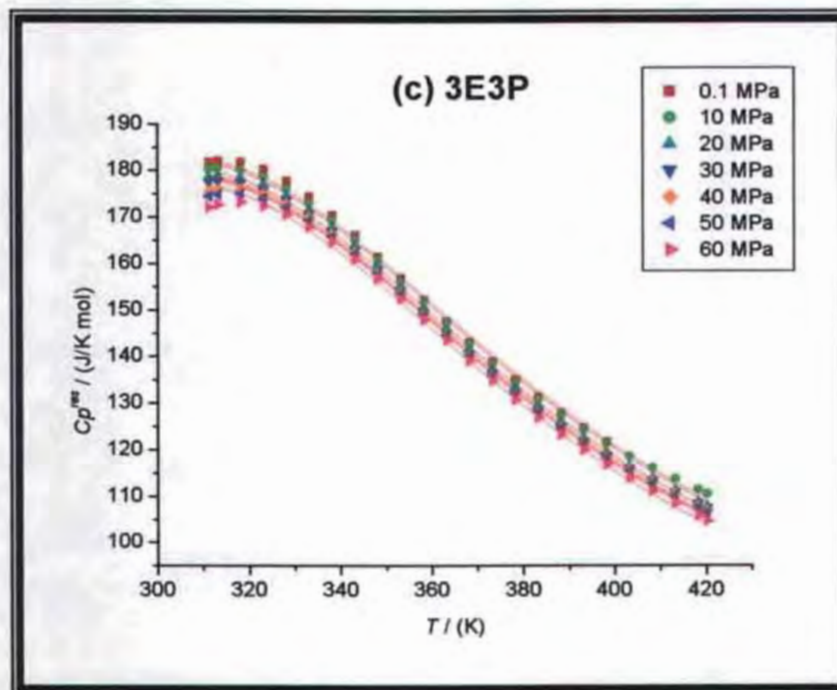
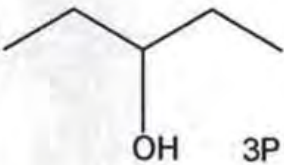
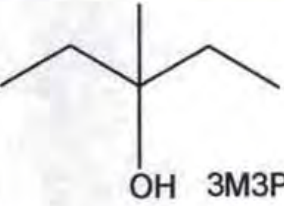
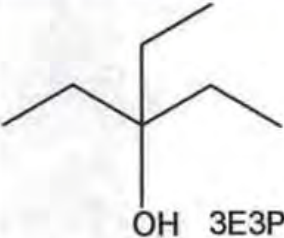


Figura 3.5 c. Gráfica que muestra un ajuste con ΔH común a todas las presiones para el 3E3P. Para mayor claridad los datos se presentan a intervalos de 5 K. Las líneas continuas representan la función de ajuste.

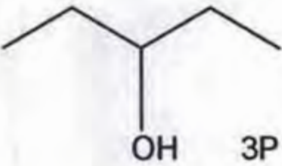
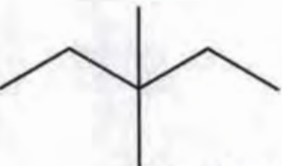
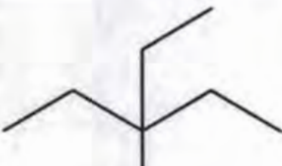
Tabla V. Ajuste 2. Parámetros del modelo de dos estados para los alcoholes impedidos estéricamente, obtenidos a diferentes presiones para cada alcohol con ΔH común para todas las presiones.

Sustancia:	P / (MPa)	r	$C_p^{res,ns}$ / (J/K mol)
$\Delta H = (19029 \pm 10)$ J/mol $X^2 = 0.051$			
 OH 3P	0.1	273 ± 1.5	73.3 ± 0.1
	10	308 ± 1.2	66.2 ± 0.1
	20	309 ± 1.2	64.7 ± 0.1
	30	313 ± 1.2	63.3 ± 0.1
	40	318 ± 1.2	61.2 ± 0.1
	50	314 ± 1.2	61.2 ± 0.1
	60	320 ± 1.3	58.7 ± 0.1
$\Delta H = (19860 \pm 11)$ J/mol $X^2 = 0.019$			
 OH 3M3P	0.1	722 ± 2.9	56.2 ± 0.1
	10	706 ± 2.9	53.4 ± 0.1
	20	708 ± 2.9	51.1 ± 0.1
	30	704 ± 2.9	49.8 ± 0.1
	40	693 ± 2.8	49.5 ± 0.1
	50	689 ± 2.8	48.1 ± 0.1
	60	689 ± 2.8	46.3 ± 0.1
$\Delta H = (19353 \pm 17)$ J/mol $X^2 = 0.626$			
 OH 3E3P	0.1	1217 ± 8.3	72.1 ± 0.2
	10	1167 ± 7.3	70.8 ± 0.2
	20	1169 ± 7.3	69.3 ± 0.2
	30	1157 ± 7.2	68.3 ± 0.2
	40	1131 ± 7.0	67.4 ± 0.1
	50	1108 ± 6.8	66.7 ± 0.1
	60	1099 ± 6.7	65.1 ± 0.1

En la tabla V se presentan los valores de los parámetros para el ajuste 2, en el que ΔH es común para todas las presiones y para cada alcohol. Nuevamente se observa que los valores de ΔH para los tres alcoholes son muy parecidos entre sí, siendo el valor promedio de 19 414 J/mol. Al considerar a ΔH común para todas las presiones, el ajuste tiene el inconveniente (aproximación) de que a partir de la ecuación (3.32) $\Delta V = 0$ y que $\Delta H = \Delta E$.

Los resultados de este ajuste sugieren que es posible hacer otro para cada alcohol en el que el parámetro r sea considerado común para todas las presiones. Este ajuste es consistente con la derivación del modelo de dos estados donde r es considerado independiente de T , y por tanto, es lógico que también deba serlo con P . En la tabla VI se muestran los resultados de esta tercera modalidad de ajuste.

Tabla VI. Ajuste 3. Parámetros del modelo de dos estados para los alcoholes impedidos estéricamente, obtenidos a diferentes presiones para cada alcohol con r común para todas las presiones.

Sustancia:	P / (MPa)	ΔH / (J/mol)	$C_p^{res,ns}$ / (J/K mol)
$r = (311 \pm 1.2)$ $\chi^2 = 0.052$			
 OH 3P	0.1	19308 ± 10	70.3 ± 0.09
	10	19055 ± 11	66.0 ± 0.08
	20	19051 ± 11	64.5 ± 0.08
	30	19017 ± 11	63.4 ± 0.08
	40	18972 ± 11	61.6 ± 0.08
	50	19004 ± 11	61.4 ± 0.08
	60	18961 ± 11	59.3 ± 0.08
$r = (616 \pm 3.0)$ $\chi^2 = 0.093$			
 OH 3M3P	0.1	19409 ± 15	60.3 ± 0.1
	10	19498 ± 16	56.9 ± 0.1
	20	19478 ± 16	54.6 ± 0.1
	30	19478 ± 16	53.2 ± 0.1
	40	19527 ± 16	52.5 ± 0.1
	50	19549 ± 16	50.9 ± 0.1
	60	19568 ± 15	49.2 ± 0.1
$r = (1147 \pm 4.9)$ $\chi^2 = 0.652$			
 OH 3E3P	0.1	19147 ± 31	73.9 ± 0.3
	10	19226 ± 28	72.1 ± 0.3
	20	19288 ± 28	69.8 ± 0.3
	30	19296 ± 28	68.8 ± 0.3
	40	19396 ± 27	67.0 ± 0.3
	50	19493 ± 25	65.4 ± 0.2
	60	19551 ± 25	63.3 ± 0.2

En esta modalidad de ajuste, se aprecia que los valores de ΔH son cercanos entre sí para los tres alcoholes a todas las presiones, pero que siguen una dependencia lineal con P , motivo por el cual fue posible estimar los valores de ΔV y ΔE , empleando la ecuación (3.32), y estos se presentan a continuación en la tabla VII. Al igual que en el ajuste 1, donde fueron estimados ΔV y ΔE , no se consideraron los datos a presión atmosférica, excepto para el 3E3P.

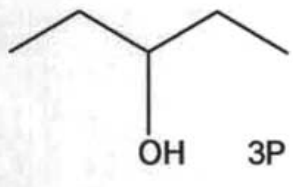
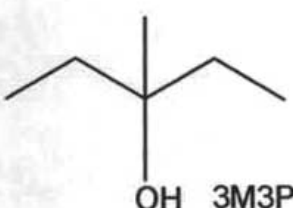
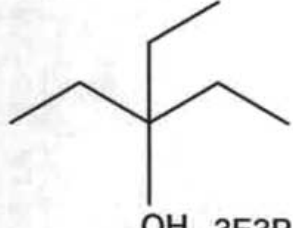
Tabla VII. Valores estimados para ΔV y ΔE a partir de un ajuste con r común a todas las presiones empleando la ecuación (3.32).

Sustancia:	ΔV / (cm ³ /mol)	ΔE / (J/mol)
3P	-1.87 ± 0.2	19075 ± 10
3M3P	2.27 ± 0.2	19432 ± 10
3E3P	6.68 ± 0.5	19142 ± 19

De acuerdo con la tabla VII, se observa que para el 3P se obtiene un ΔV negativo. Una posible explicación de este hecho es que al ser el alcohol con el menor impedimento estérico de la serie, cuando este se disocia, existe una contracción en el volumen debido a que las moléculas pueden arreglarse de una manera más compacta en comparación cuando estas se encuentran asociadas. Para los otros dos alcoholes, ΔV es positivo, y esto puede indicar que cuando estos alcoholes se disocian, ocurre un aumento en el volumen debido a su impedimento estérico. Para los tres alcoholes, las magnitudes del ΔV son menores a las que se obtuvieron en la tabla III, y con una menor incertidumbre. En el caso de ΔE , sus valores son muy cercanos entre sí para los tres alcoholes, lo que hace suponer que puede considerarse como constante.

A partir de las dos modalidades de ajuste, en donde ΔH y r fueron tomados respectivamente como parámetros comunes a todas las presiones, se puede proponer una cuarta modalidad de ajuste considerando a estos dos parámetros comunes para cada alcohol a todas las presiones. Los resultados son mostrados en la tabla VIII.

Tabla VIII. Ajuste 4. Parámetros del modelo de dos estados para los alcoholes impedidos estéricamente, obtenidos a diferentes presiones para cada alcohol con r y ΔH comunes para todas las presiones.

Sustancia:	P / (MPa)	$C_p^{res,ns}$ / (J/molK)
$r = (321 \pm 2.4)$ $\Delta H = (19116 \pm 21)$ J/mol $X^2 = 0.239$		
 OH 3P	0.1	68.7 ± 0.1
	10	65.4 ± 0.1
	20	63.9 ± 0.1
	30	62.7 ± 0.1
	40	60.9 ± 0.1
	50	60.7 ± 0.1
	60	58.6 ± 0.1
$r = (608 \pm 3.9)$ $\Delta H = 19463 \pm 20$ J/mol $X^2 = 0.170$		
 OH 3M3P	0.1	60.3 ± 0.1
	10	57.2 ± 0.1
	20	54.8 ± 0.1
	30	53.4 ± 0.1
	40	52.9 ± 0.1
	50	51.5 ± 0.1
	60	49.9 ± 0.1
$r = (1143 \pm 5.5)$ $\Delta H = 19335 \pm 20$ J/mol $X^2 = 0.858$		
 OH 3E3P	0.1	71.4 ± 0.2
	10	70.7 ± 0.2
	20	69.2 ± 0.2
	30	68.3 ± 0.2
	40	67.8 ± 0.2
	50	67.4 ± 0.2
	60	66.0 ± 0.2

Como en las otras modalidades de ajuste, en esta se observa que los valores para r , van aumentando conforme la estructura del alcohol tiene mayor impedimento estérico. El valor promedio de ΔH para los tres alcoholes es de 19 304 J/mol.

Se aprecia que los valores de ΔH son cercanos entre sí. Este ajuste tiene la ventaja de que es más compacto con respecto a los anteriores (menos parámetros), dejando a $C_p^{res,ns}$ como único parámetro libre a cada presión, pero

tiene el inconveniente de que a partir de la ecuación (3.32) se encuentra que $\Delta V = 0$ (aproximación) y $\Delta E = \Delta H$.

Se puede proponer llevar a cabo un ajuste global, considerando un ΔH común para los tres alcoholes a todas las presiones, mientras que r será un parámetro común para cada alcohol a todas las presiones (nuevamente, r independiente de P), dejando a $C_p^{res,ns}$ como único parámetro libre. A continuación, la figura 3.6, muestra la gráfica del ajuste global, mientras que en la tabla IX se presentan sus resultados. La sintaxis de la función que se programó en Origin Versión 6.1[®] [4] se presenta en el Apéndice I.

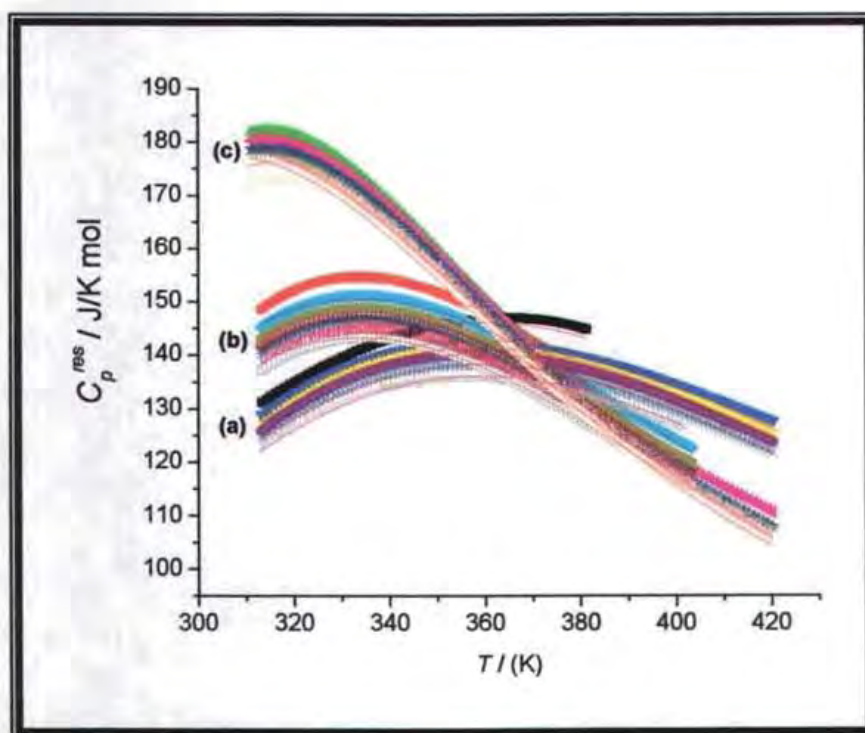
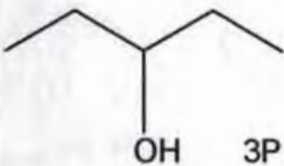
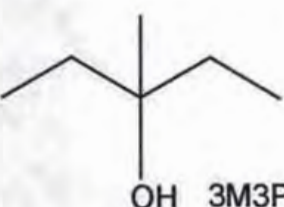
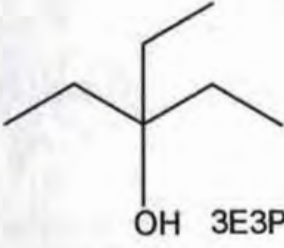


Figura 3.6. Gráfica que muestra el ajuste global para los tres alcoholes con un único ΔH común y con r común para cada alcohol: (a) 3P; (b) 3M3P y (c) 3E3P. Las líneas continuas representan la función de ajuste.

En la tabla IX, se muestran los resultados del ajuste global 5 que contempla los tres alcoholes. El ΔH obtenido tiene un valor de 19 286 J/mol, que es común para todos los alcoholes a cualquier presión. Esta modalidad de ajuste tiene la ventaja de ser la más compacta de todas, pero el inconveniente es que al igual que en el ajuste 4, $\Delta V = 0$ (aproximación) y $\Delta E = \Delta H$.

Tabla IX. Ajuste 5. Parámetros del modelo de dos estados para los alcoholes impedidos estéricamente, obtenidos a diferentes presiones para cada alcohol ΔH común para los tres alcoholes a todas las presiones y r común a todas las presiones para cada alcohol.

Sustancia:	P / (MPa)	$C_p^{res,ns}$ / (J/K mol)
$\Delta H = (19267 \pm 28)$ J/mol		$\chi^2 = 0.464$
$r = (339 \pm 3.3)$		
 OH 3P	0.1	67.5 ± 0.1
	10	64.2 ± 0.1
	20	62.7 ± 0.1
	30	61.6 ± 0.1
	40	59.8 ± 0.1
	50	59.5 ± 0.1
	60	57.5 ± 0.1
$r = (571 \pm 5.7)$		
 OH 3M3P	0.1	62.0 ± 0.1
	10	58.8 ± 0.1
	20	56.4 ± 0.1
	30	55.0 ± 0.1
	40	54.5 ± 0.1
	50	53.0 ± 0.1
	60	51.4 ± 0.1
$r = (1128 \pm 10.9)$		
 OH 3E3P	0.1	72.1 ± 0.1
	10	71.3 ± 0.1
	20	69.8 ± 0.1
	30	68.9 ± 0.1
	40	68.4 ± 0.1
	50	68.0 ± 0.1
	60	66.6 ± 0.1

En la tabla X, se presenta un resumen comparativo de las 5 modalidades de ajuste, indicando las ventajas y desventajas de cada una de ellas.

Tabla X. Resumen comparativo de parámetros para las 5 modalidades de ajuste.

Ajuste:	ΔH	r	$C_p^{res,ns}$	Ventajas:	Desventajas:
1	Para cada alcohol a cada P .	Para cada alcohol a cada P .	Para cada alcohol a cada P .	Se puede estimar ΔV .	r depende de P . Todos los parámetros libres Valores de ΔV con mucha incertidumbre.
2	Para cada alcohol común a toda P .	Para cada alcohol a cada P .	Para cada alcohol a cada P .	Menos parámetros.	$\Delta V = 0$ (aproximación).
3	Para cada alcohol a cada P .	Para cada alcohol común a toda P .	Para cada alcohol a cada P .	Se puede estimar ΔV con poca incertidumbre. Menos parámetros r independiente de P .	2 parámetros libres (ΔH y $C_p^{res,ns}$ dependen de P).
4	Para cada alcohol común a toda P .	Para cada alcohol común a toda P .	Para cada alcohol a cada P .	Ajuste más compacto (menos parámetros). r independiente de P .	$\Delta V = 0$ (aproximación).
5	Para todos los alcoholes común a toda P .	Para cada alcohol común a toda P .	Para cada alcohol a cada P .	Ajuste que es el más compacto de los 5. Muestra el poder del modelo de dos estados.	$\Delta V = 0$ (aproximación).

En todas ellas, se encontró que los valores obtenidos para ΔH son muy cercanos entre sí, y que además, como es el caso de los ajustes 1 y 3, se observó que este parámetro sigue una dependencia lineal con P , de manera que fue posible estimar ΔV y ΔE , empleando la ecuación (3.32). Sin embargo, se encontró que para el ajuste 1, la incertidumbre en los valores de ΔV para los tres alcoholes es mayor con respecto a las del ajuste 3, mientras que en el ajuste 3, ΔV es negativo para el 3P, pero se aprecia que en ambos ajustes, la tendencia es el

aumento de ΔV , a medida que el alcohol está más impedido estéricamente. Por el contrario, los ajustes 2 y 4, suponen un ΔH común para todas las presiones para cada alcohol, tanto que el ajuste 5, supone un ΔH común para todos los alcoholes a todas las presiones, de manera que, una desventaja en estos tres casos, es considerar $\Delta V = 0$ (aproximación) y $\Delta H = \Delta E$.

Por otra parte, se pudo observar que en el caso de los ajustes 1 y 2, para cada alcohol, los valores de r no siguen una tendencia general frente a la presión, aunque sus valores son parecidos entre sí. Esto indica que probablemente es un parámetro independiente de P , y por esta razón, en los ajustes 3, 4 y 5 se hace esa suposición, asumiendo que r es común para cada alcohol a todas las presiones. También es importante señalar que si se comparan los valores de r para cada alcohol en todas las modalidades de ajuste, se cumple la predicción hecha por el modelo: a medida que el grupo hidroxilo está más impedido estéricamente, el valor de r se incrementa, y esto se ve reflejado en la disminución de la capacidad de autoasociación del alcohol. Así, la secuencia de la capacidad de autoasociación en esta serie de alcoholes ramificados con impedimento estérico creciente, de mayor a menor de acuerdo con el parámetro r es: $3P > 3M3P > 3E3P$. Los valores de r también explican el comportamiento del máximo de $C_{p,m}(T)$, que se va desplazando a menores temperaturas, como consecuencia de un desplazamiento análogo del $C_p^{res,ass}(T)$, pues a medida que r crece, es decir, como puede verse en la figura 1.2 (curvas A vs C ó B vs D) el pico se desplaza a temperaturas menores.

Con respecto al $C_p^{res,ns}$, se observa claramente en todas las modalidades de ajuste que sus valores decrecen ligeramente con P para cada alcohol, como lo predice la teoría de Flory [2,9,10] y la cual no considera asociación alguna, sino sólo fuerzas de dispersión no específicas. En este contexto, la disminución de $C_{p,m}$ frente a P , que se observa en las figuras 3.1 a, 3.1 b y 3.1 c, se debe sólo a la variación de la contribución del $C_p^{res,ns}$ con P , la cual es prácticamente la misma a toda P . Esto queda evidenciado por los valores del ajuste 5 en la tabla IX.

Por otra parte, la manera en la que $C_{p,m}(T)$ de un alcohol difiere del otro, depende de las características de asociación de cada uno (r y ΔH).

De acuerdo con el análisis anterior, los mejores ajustes son el 3 y el 5.

Para el caso del ajuste 3, se asume r independiente de P , permite estimar ΔV para los tres alcoholes con una incertidumbre menor en comparación con el ajuste 1, además de que resulta ser una modalidad de ajuste más compacta que la 1.

El ajuste 5 resultó ser la modalidad más compacta (con menos parámetros libres), además de mostrar claramente el poder del modelo de dos estados: r crece con el impedimento estérico e independiente de P , ΔH puede considerarse constante para los tres alcoholes y $C_p^{res,ns}$ decrece con P .



CONCLUSIONES

4. CONCLUSIONES

1. Se midió la densidad y la capacidad calorífica isobárica en función de T y P del 3-pentanol, 3-metil-3-pentanol y 3-etil-3-pentanol y se derivaron otras propiedades termodinámicas como son el volumen molar, el coeficiente de expansión isobárica y la compresibilidad isotérmica.
2. El modelo de dos estados presentado en la Ref. [2], es capaz de describir el comportamiento de la capacidad calorífica isobárica $C_{p,m}(T,P)$ de una serie de alcoholes ramificados, a partir del significado físico de los tres parámetros ajustables.
3. Se confirmó la existencia del máximo para el 3P, ya que no había sido posible observarlo a presión atmosférica.
4. Se encontró que para una misma presión, a medida que el alcohol está más impedido estéricamente, el máximo se desplaza a temperaturas menores.
5. El parámetro más importante que rige el comportamiento de $C_p^{res,ass}$ para los tres alcoholes es r , puesto que está directamente relacionado con la estructura química del líquido en cuestión. A partir de esto, se puede decir que la capacidad de autoasociación de esta serie de alcoholes va disminuyendo a medida que el alcohol presenta mayor impedimento estérico.
6. Se puede considerar que la entalpía de asociación ΔH tiene el mismo valor constante para los tres alcoholes dentro del intervalo de estudio de presión y temperatura. Esto es lo mismo que pasa con los 1-alcoholes, reportados en la Ref. [2].

7. La capacidad calorífica residual de asociación $C_p^{res,ass}$ es la contribución que domina el comportamiento de $C_{p,m}(T,P)$.

8. Para un mismo alcohol, la capacidad calorífica residual no específica $C_p^{res,ns}$ decrece ligeramente con presión. Este comportamiento está de acuerdo con las predicciones hechas por la teoría de Flory [2,9,10] y con lo reportado en la Ref. [2] para los 1-alcoholes.

9. Para cada alcohol, la disminución de $C_{p,m}$ frente a P , se debe sólo a la variación de la contribución de $C_p^{res,ns}$ con P .



RECOMENDA- CIONES

5. RECOMENDACIONES

1. Ampliar el intervalo de temperatura para el 3P (a mayores temperaturas más allá del intervalo de medición usado en este trabajo), de tal manera que pueda apreciarse con mayor claridad la existencia del máximo.
2. Ampliar el intervalo de temperatura para el 3E3P (a temperaturas menores y mayores que las del intervalo de medición usado en este trabajo), con el objeto de tener más puntos experimentales a temperaturas menores al máximo, y tener la posibilidad de observar más de una región en la figura 1.3 (b) (máximo seguido de mínimo).
3. Adquirir o sintetizar el 4-propil-4-heptanol (4P4H), para hacer mediciones de $C_{p,m}(T,P)$. Dado que este alcohol está aun más impedido estéricamente que el 3E3P, se espera que el máximo pueda verse a temperaturas menores, además de que existe la posibilidad de observar a $T < 420$ K más de una región en la figura 1.3 (b) (máximo seguido del mínimo).



APÉNDICES

APÉNDICE A

DEDUCCIÓN DE LA RELACIÓN TERMODINÁMICA QUE DEFINE A LA CAPACIDAD CALORÍFICA ISOBÁRICA RESIDUAL C_p^{res}

La entalpía para un líquido puro es una función $H = H(T, P)$, y al diferenciarla se tiene:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (A1)$$

de donde, por definición [42]:

$$C_{p,m} = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P \quad (A2)$$

y se sabe que la derivada del segundo término en la ecuación (A1) equivale a [43]:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \quad (A3)$$

Sustituyendo las ecuaciones (A2) y (A3) en (A1) se obtiene:

$$dH = C_{p,m} dT + \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (A4)$$

Despejando $C_{p,m}$ de la ecuación (A4):

$$C_{p,m} = \left(\frac{dH}{dT} \right) - \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (A5)$$

Por otro lado, la entalpía para un gas ideal, es una función $H^{id} = H^{id}(T)$, y al diferenciar esta expresión se tiene:

$$dH^{id} = C_p^{id} dT \quad (A6)$$

Despejando C_p^{id} de la ecuación (A6):

$$C_p^{id} = \left(\frac{dH^{id}}{dT} \right) \quad (A7)$$

Restando la ecuación (A7) a la (A5), se obtiene:

$$C_{p,m} - C_p^{id} = \left(\frac{dH}{dT} \right) - \left(\frac{dH^{id}}{dT} \right) - \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (A8)$$

Pero: $\left(\frac{dH}{dT} \right) - \left(\frac{dH^{id}}{dT} \right) = \left(\frac{dH^{res}}{dT} \right)$ entonces:

$$C_{p,m} - C_p^{id} = \left(\frac{dH^{res}}{dT} \right) - \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] \left(\frac{dP}{dT} \right) \quad (A9)$$

A presiones de saturación bajas $H^{res} \cong -\Delta H_{vap}$ (A10) cuando se considera el proceso del estado gaseoso al líquido y $C_p^{res} = C_{p,m} - C_p^{id}$ (A11), y al sustituir ambas ecuaciones en la (A8) se obtiene finalmente la siguiente relación termodinámica [5]:

$$C_p^{res} = - \left(\frac{d\Delta H_{vap}}{dT} \right)_{sat} - \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] \left(\frac{dP}{dT} \right)_{sat} \quad (A12)$$

Es importante mencionar que en la Ref. [2] se reporta esta relación termodinámica de manera errónea.

APÉNDICE B

DEDUCCIÓN DEL MODELO DE DOS ESTADOS

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 el número de partículas, T la temperatura y P la presión [43].

Las restricciones que rigen estos conjuntos de sistemas serían la energía total de los mismos, el número de partículas y el volumen total del conjunto. De esta forma, la función de partición Y para un conjunto isotérmico-isobárico está definida como [43]:

$$Y(N, T, P) = \sum_E \sum_V \Omega(N, V, E) e^{-E/k_B T} e^{-PV/k_B T} \quad (\text{B1})$$

Por definición: $h = E + PV$ y sustituyendo en (B1) tenemos:

$$Y(N, T, P) = \sum_j \Omega(N, V, E) e^{-h_j/k_B T} = \sum_j \Omega(N, V, E) e^{-Nh_j/Nk_B T}$$

pero $R = Nk_B$, y $H_j = Nh_j$, entonces:

$$Y(N, T, P) = \sum_j \Omega(N, V, E) e^{-H_j/RT} \quad (\text{B2})$$

La función termodinámica característica para este conjunto es la energía libre de Gibbs, la cual está definida como:

$$G = -k_B T \ln Y \quad (\text{B3})$$

Considerando un sistema con N moléculas idénticas e independientes, la función de partición será:

$$Y = y^N \quad (\text{B4})$$

Asumiendo que cada molécula puede estar en dos niveles energéticos, $j = A, A_i$ la función de partición será:

$$y = g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT} \quad (\text{B5})$$

Sustituyendo (B4) en (B3) se obtiene:

$$G = -k_B T \ln y^N = -Nk_B T \ln y$$

o bien $G = -RT \ln y \quad (\text{B6})$

Ahora, sustituyendo (B5) en (B6) se tiene:

$$G = -RT \ln [g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}] \quad (\text{B7})$$

Calculando $S = -\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$ a partir de (B7):

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = -\frac{1}{T} \left[\frac{g_A H_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} H_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}}{g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}} \right] - R \ln [g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}] \quad (\text{B8})$$

$$\text{entonces } S = \frac{1}{T} \left[\frac{g_A H_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} H_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}}{g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}} \right] + R \ln [g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}] \quad (\text{B9})$$

Multiplicando y dividiendo el primer término por $e^{H_A/RT}$:

$$S = \frac{1}{T} \left[\frac{g_A H_A e^{-H_A/RT} e^{H_A/RT} + g_{A_i} H_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT} e^{H_A/RT}}{g_A e^{-H_A/RT} e^{H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT} e^{H_A/RT}} \right] + R \ln [g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}]$$

$$S = \frac{1}{T} \left[\frac{g_A H_A + g_{A_i} H_{A_i} e^{(H_A - H_{A_i})/RT}}{g_A + g_{A_i} e^{(H_A - H_{A_i})/RT}} \right] + R \ln [g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}]$$

Definiendo $\Delta H = H_A - H_{A_i}$ se obtiene:

$$S = \frac{1}{T} \left[\frac{g_A H_A + g_{A_i} H_{A_i} e^{\Delta H / RT}}{g_A + g_{A_i} e^{\Delta H / RT}} \right] + R \ln \left[g_A e^{-H_A / RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i} / RT} \right] \quad (\text{B10})$$

Multiplicando y dividiendo el primer término por g_{A_i} se tiene:

$$S = \frac{1}{T} \left[\frac{(g_A / g_{A_i}) H_A + H_{A_i} e^{\Delta H / RT}}{(g_A / g_{A_i}) + e^{\Delta H / RT}} \right] + R \ln \left[g_A e^{-H_A / RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i} / RT} \right]$$

Definiendo $r = g_A / g_{A_i}$ como el cociente de degeneraciones el cual es independiente de T . Al sustituirlo en la ecuación anterior, se tiene:

$$S = \frac{1}{T} \left[\frac{r H_A + H_{A_i} e^{\Delta H / RT}}{r + e^{\Delta H / RT}} \right] + R \ln \left[g_A e^{-H_A / RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i} / RT} \right] \quad (\text{B11})$$

Calculando $C_p^{res,ass} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p = -T \left(\frac{\partial^2 G}{\partial T^2} \right)_p$ a partir de (B11):

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= \left[\frac{r H_A + H_{A_i} e^{\Delta H / RT}}{r + e^{\Delta H / RT}} \right] \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{1}{T} \right) + \frac{1}{T} \frac{\partial}{\partial T} \left[\frac{r H_A + H_{A_i} e^{\Delta H / RT}}{r + e^{\Delta H / RT}} \right] + \\ &+ R \frac{\partial}{\partial T} \ln \left[g_A e^{-H_A / RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i} / RT} \right] \end{aligned}$$

Derivando y simplificando términos:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p &= -\frac{1}{T^2} \left[\frac{r H_A + H_{A_i} e^{\Delta H / RT}}{r + e^{\Delta H / RT}} \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{(-\Delta H / RT^2) r H_A + (\Delta H / RT^2) r H_{A_i} e^{\Delta H / RT}}{(r + e^{\Delta H / RT})^2} \right] + \\ &+ \frac{1}{T^2} \left[\frac{g_A H_A e^{-H_A / RT} e^{H_A / RT} + g_{A_i} H_{A_i} e^{-H_{A_i} / RT} e^{H_{A_i} / RT}}{g_A e^{-H_A / RT} e^{H_A / RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i} / RT} e^{H_{A_i} / RT}} \right] \end{aligned}$$

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T^2} \left[\frac{rH_A + H_A e^{\Delta H/RT}}{r + e^{\Delta H/RT}} \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{(\Delta H/RT^2) r (H_A - H_A) e^{\Delta H/RT}}{(r + e^{\Delta H/RT})^2} \right] +$$

$$+ \frac{1}{T^2} \left[\frac{g_A H_A e^{-H_A/RT} e^{H_A/RT} + g_A H_A e^{-H_A/RT} e^{H_A/RT}}{g_A e^{-H_A/RT} e^{H_A/RT} + g_A e^{-H_A/RT} e^{H_A/RT}} \right]$$

Aplicando las definiciones de ΔH y r :

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = -\frac{1}{T^2} \left[\frac{rH_A + H_A e^{\Delta H/RT}}{r + e^{\Delta H/RT}} \right] + \frac{1}{T} \left[\frac{(\Delta H/RT^2) r \Delta H e^{\Delta H/RT}}{(r + e^{\Delta H/RT})^2} \right] + \frac{1}{T^2} \left[\frac{rH_A + H_A e^{\Delta H/RT}}{r + e^{\Delta H/RT}} \right]$$

Eliminando términos semejantes:

$$\left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)_p = \frac{1}{T} \left(\frac{\Delta H^2}{RT^2} \right) \frac{r e^{\Delta H/RT}}{(r + e^{\Delta H/RT})^2} = \frac{R}{T} \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{r e^{\Delta H/RT}}{(r + e^{\Delta H/RT})^2} \quad (B12)$$

Pero $C_p^{res,ass} = T \left(\frac{\partial S}{\partial T} \right)_p$ y sustituyendo (B12) se tiene:

$$C_p^{res,ass} = R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{r e^{\Delta H/RT}}{(r + e^{\Delta H/RT})^2} \quad (B13)$$

Por otro lado, el C_p^{res} tiene dos contribuciones, cuya ecuación es:

$$C_p^{res} = C_p^{res,ns} + C_p^{res,ass} \quad (B14)$$

Sustituyendo (A13) en (A14) finalmente se obtiene:

$$C_p^{res} = C_p^{res,ns} + R \left(\frac{\Delta H}{RT} \right)^2 \frac{r e^{\Delta H/RT}}{(r + e^{\Delta H/RT})^2} \quad (B15)$$

La ecuación (B15) representa el modelo de dos estados, cuyos parámetros ajustables son $C_p^{res,ns}$, ΔH , y r .

Se pueden definir los números de ocupación para cada uno de los estados de la siguiente manera [43]:

$$x_A = \frac{N_A}{N} \quad (\text{B16})$$

$$x_{A_i} = \frac{N_{A_i}}{N} \quad (\text{B17})$$

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

$$N_A = N \frac{g_A e^{-H_A/RT}}{g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}} \quad (\text{B18})$$

$$N_{A_i} = N \frac{g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}}{g_A e^{-H_A/RT} + g_{A_i} e^{-H_{A_i}/RT}} \quad (\text{B19})$$

Al sustituir las ecuaciones (B18) y (B19) en las (B16) y (B17) respectivamente, además de reordenarlas en función de los parámetros ΔH , y r , se obtiene:

$$x_A = \frac{r}{r + e^{\Delta H/RT}} \quad (\text{B20})$$

$$x_{A_i} = \frac{e^{\Delta H/RT}}{r + e^{\Delta H/RT}} \quad (\text{B21})$$

APÉNDICE C

DEDUCCIÓN DE LA ECUACIÓN PARA EL CÁLCULO DE LA DENSIDAD DEL FLUIDO EN ESTUDIO $\rho_f(T,P)$

La densidad del fluido de interés, está relacionada con el cuadrado del periodo de oscilación a través de la siguiente ecuación:

$$\rho(T,P) = A(T,P)\Lambda^2 + B(T,P) \quad (C1)$$

Donde A y B son las constantes características del equipo. Dado que la calibración del densímetro se llevó a cabo con agua y vacío, de acuerdo con la Ref. [20], se puede considerar que $A = A(T)$ y $B = B(T,P)$, transformándose la ecuación (C1) en:

$$\rho(T,P) = A(T)\Lambda^2 + B(T,P) \quad (C2)$$

Partiendo de la ecuación (C2), se pueden relacionar respectivamente los cuadrados de los periodos de oscilación del fluido de interés $\Lambda_f(T,P)$, los del agua $\Lambda_{H_2O}(T,P)$, y los del vacío Λ_0 , con las densidades del fluido en estudio $\rho_f(T,P)$ y las del agua $\rho_{H_2O}(T,P)$, es decir:

$$\rho_f(T,P) = A(T)\Lambda_f^2 + B(T,P) \quad (C3)$$

$$\rho_{H_2O}(T,P) = A(T)\Lambda_{H_2O}^2 + B(T,P) \quad (C4)$$

Y a presión atmosférica, la ecuación (C4) se convierte en:

$$\rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa}) = A(T)\Lambda_{H_2O}^2 + B(T, 0.1 \text{ MPa}) \quad (C5)$$

El periodo de oscilación al vacío Λ_0 , solamente depende de la temperatura $\Lambda_0 = \Lambda_0(T)$, ya que se supuso que la presión y la densidad son iguales a cero ($P = 0, \rho = 0$), obteniéndose:

$$0 = A(T)\Lambda_0^2 + B(T, P) \quad \text{o bien}$$

$$\Lambda_0^2(T) = -B(T, P) \quad (C6)$$

Despejando el cuadrado del periodo de oscilación en las ecuaciones (C3), (C4) y (C5) se tiene:

$$\Lambda_f^2(T, P) = \frac{1}{A(T)} \rho_f(T, P) - B(T, P) \quad (C7)$$

$$\Lambda_{H_2O}^2(T, P) = \frac{1}{A(T)} \rho_{H_2O}(T, P) - B(T, P) \quad (C8)$$

$$\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) = \frac{1}{A(T)} \rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa}) - B(T, P) \quad (C9)$$

Restando la ecuación (C8) a la (C7) se obtiene:

$$\Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P) = \frac{1}{A(T)} [\rho_f(T, P) - \rho_{H_2O}(T, P)] \quad (C10)$$

Despejando $\rho_f(T, P)$ de la ecuación anterior:

$$\rho_f(T, P) = \rho_{H_2O}(T, P) + A(T) [\Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)] \quad (C11)$$

Restando la ecuación (C6) a la (C9) se obtiene:

$$\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T) = \frac{1}{A(T)} \rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa}) \quad (C12)$$

Despejando $A(T)$ de (C12):

$$A(T) = \frac{\rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa})}{\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)} \quad (\text{C13})$$

Sustituyendo la ecuación (C13) en la (C11) se obtiene finalmente:

$$\rho_f(T, P) = \rho_{H_2O}(T, P) + \rho_{H_2O}(T, 0.1 \text{ MPa}) \left[\frac{\Lambda_f^2(T, P) - \Lambda_{H_2O}^2(T, P)}{\Lambda_{H_2O}^2(T, 0.1 \text{ MPa}) - \Lambda_0^2(T)} \right] \quad (\text{C14})$$

APÉNDICE D

DATOS EXPERIMENTALES Y CALCULADOS DE LOS ALCOHOLES

D1. 3-pentanol

Tabla D1.1. Densidades $\rho(T, P)$ para 3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$P / (\text{MPa})$	0.1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
303.15	0.8129	0.8200	0.8265	0.8328
313.15	0.8039	0.8115	0.8186	0.8251
323.15	0.7949	0.8030	0.8105	0.8173
333.15	0.7855	0.7944	0.8024	0.8097
343.15	0.7756	0.7852	0.7938	0.8014
353.15	0.7653	0.7757	0.7848	0.7927
363.15	0.7548	0.7658	0.7755	0.7842
373.15	0.7440	0.7554	0.7657	0.7747
383.15	0.7327	0.7448	0.7559	0.7654
393.15	¥	0.7343	0.7461	0.7563
403.15	¥	0.7234	0.7361	0.7473

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
303.15	0.8386	0.8438	0.8490
313.15	0.8312	0.8367	0.8421
323.15	0.8237	0.8296	0.8349
333.15	0.8163	0.8222	0.8280
343.15	0.8084	0.8147	0.8207
353.15	0.8004	0.8071	0.8134
363.15	0.7919	0.7990	0.8048
373.15	0.7829	0.7904	0.7974
383.15	0.7743	0.7820	0.7894
393.15	0.7655	0.7739	0.7815
403.15	0.7571	0.7657	0.7737

¥El intervalo de temperatura medido fue 303.15-383.15 K, ya que la temperatura de ebullición es de 388.15 K.

Tabla D1.2. Coeficientes B_i para la ecuación (3.1) y sus desviaciones estándar σ para 3P.

P / (MPa)	B_0	B_1	B_2	σ
0.1 ^v	0.9138016576	0.000196552	-1.7467E-6	7.466E-5
10	0.9196529842	0.000151135	-1.5834E-6	2.057E-4
20	0.9318060600	0.000073177	-1.3873E-6	2.043E-4
30	0.9566083274	-0.000069231	-1.1185E-6	3.011E-4
40	0.9678472894	-0.000129845	-9.7740E-7	2.872E-4
50	0.9735951820	-0.000159681	-8.8520E-7	2.749E-4
60	0.9960666740	-0.000280370	-6.7450E-7	2.998E-4

Tabla D1.3. Capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T, P)$ para 3P.

P / (MPa)	0.1	10	20	30
T / (K)	$C_{p,m}$ / (J/K mol)	$C_{p,m}$ / (J/K mol)	$C_{p,m}$ / (J/K mol)	$C_{p,m}$ / (J/K mol)
313.15	267.5	265.1	263.0	262.1
318.15	271.7	269.7	267.8	266.9
323.15	275.7	273.9	272.2	271.2
328.15	279.5	277.6	276.1	275.1
333.15	283.1	280.9	279.5	278.5
338.15	286.4	283.9	282.6	281.6
343.15	289.5	286.5	285.2	284.2
348.15	292.2	288.7	287.5	286.5
353.15	294.7	290.7	289.5	288.5
358.15	296.8	292.4	291.2	290.2
363.15	298.7	293.7	292.5	291.5
368.15	300.1	294.9	293.6	292.6
373.15	301.2	295.8	294.5	293.4
378.15	301.9	296.4	295.1	294.0
383.15		296.9	295.5	294.4
388.15		297.3	295.8	294.6
393.15		297.5	295.9	294.7
398.15		297.5	295.9	294.6
403.15		297.5	295.8	294.3
408.15		297.3	295.6	294.0
413.15		297.1	295.3	293.6
418.15		296.9	295.0	293.1
420.15		296.8	294.9	292.9

Tabla D1.3 (continuación)

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$
313.15	261.1	260.4	258.9
318.15	265.7	265.1	263.5
323.15	269.9	269.4	267.6
328.15	273.6	273.2	271.4
333.15	277.0	276.6	274.7
338.15	279.9	279.6	277.6
343.15	282.5	282.2	280.2
348.15	284.7	284.5	282.4
353.15	286.7	286.4	284.3
358.15	288.3	288.0	285.9
363.15	289.6	289.3	287.2
368.15	290.6	290.4	288.2
373.15	291.4	291.2	289.0
378.15	292.0	291.8	289.6
383.15	292.4	292.2	290.0
388.15	292.6	292.5	290.2
393.15	292.6	292.5	290.3
398.15	292.5	292.5	290.2
403.15	292.3	292.3	
408.15	292.0	292.0	
413.15	291.6	291.7	
418.15	291.1	291.3	
420.15	290.9	291.1	

Tabla D1.4. Coeficientes B_i en la ecuación (3.2) con $n = 3$ y sus desviaciones estándar σ para 3P.

$P / (\text{MPa})$	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
0.1	360.674836	-3.74260325	0.01830172	-2.3312E-5	0.529
10	-1800.66426	14.9694932	-0.03548655	2.7942E-5	0.247
20	-1999.51977	16.5054076	-0.03943501	3.1295E-5	0.220
30	-1893.93463	15.5790855	-0.03675339	2.8709E-5	0.174
40	-1803.64154	14.8911353	-0.03504447	2.7294E-5	0.140
50	-1900.24516	15.6815768	-0.03721278	2.9283E-5	0.145
60	-1837.99709	15.1890517	-0.03595152	2.8200E-5	0.127

Tabla D1.5. Volúmenes molares $V_m(T, P)$ para 3P calculados a partir de la ecuación (3.5).

$P / (\text{MPa})$	0,1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$
303.15	108.43	107.50	106.66	105.85
313.15	109.65	108.63	107.69	106.83
323.15	110.89	109.77	108.76	107.85
333.15	112.22	110.96	109.86	108.87
343.15	113.66	112.26	111.05	109.99
353.15	115.18	113.64	112.32	111.20
363.15	116.78	115.11	113.67	112.41
373.15	118.48	116.69	115.13	113.78
383.15	120.32	118.36	116.61	115.16
393.15	∞	120.04	118.15	116.55
403.15	∞	121.85	119.75	117.95

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$
303.15	105.11	104.47	103.83
313.15	106.05	105.36	104.68
323.15	107.02	106.26	105.58
333.15	107.99	107.22	106.46
343.15	109.04	108.19	107.41
353.15	110.14	109.22	108.38
363.15	111.31	110.32	109.52
373.15	112.59	111.52	110.55
383.15	113.85	112.73	111.67
393.15	115.15	113.90	112.79
403.15	116.44	115.12	113.93

Tabla D1.6. Coeficientes B_i para la ecuación (3.6) y sus desviaciones estándar σ para 3P.

$P / (\text{MPa})$	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
0.1 ^v	69.7968936529	0.2445600219	-0.000735141	1.1509E-6	0.010
10	102.8201720901	-0.0476664044	0.000126614	2.6980E-7	0.028
20	114.2875223906	-0.1548908165	0.000459155	-1.0230E-7	0.023
30	127.9318691924	-0.2850185003	0.000865325	-5.4470E-7	0.035
40	125.2181601040	-0.2685013864	0.000834164	-5.5070E-7	0.033
50	121.4868698612	-0.2405351049	0.000762842	-5.0910E-7	0.033
60	124.5028996889	-0.2768054287	0.000890640	-6.6730E-7	0.033

Tabla D1.7. Coeficientes de expansión isobárica $\alpha(T, P)$ para 3P calculados a partir de la ecuación (3.8).

P (MPa)	0.1	10	20	30
T (K)	α (K ⁻¹)	α (K ⁻¹)	α (K ⁻¹)	α (K ⁻¹)
303.15	0.001071	0.000963	0.000893	0.000845
313.15	0.001119	0.001022	0.000953	0.000905
323.15	0.001172	0.001081	0.001010	0.000961
333.15	0.001229	0.001140	0.001065	0.001012
343.15	0.001290	0.001198	0.001117	0.001059
353.15	0.001354	0.001256	0.001168	0.001100
363.15	0.001421	0.001312	0.001215	0.001138
373.15	0.001491	0.001367	0.001260	0.001171
383.15	0.001563	0.001421	0.001303	0.001200
393.15	¥	0.001474	0.001343	0.001225
403.15	¥	0.001526	0.001382	0.001247

P (MPa)	40	50	60
T (K)	α (K ⁻¹)	α (K ⁻¹)	α (K ⁻¹)
303.15	0.000813	0.000781	0.000763
313.15	0.000867	0.000830	0.000809
323.15	0.000917	0.000875	0.000850
333.15	0.000963	0.000916	0.000887
343.15	0.001004	0.000953	0.000919
353.15	0.001041	0.000987	0.000947
363.15	0.001073	0.001016	0.000968
373.15	0.001101	0.001041	0.000987
383.15	0.001126	0.001063	0.001001
393.15	0.001147	0.001082	0.001011
403.15	0.001164	0.001097	0.001018

Tabla D1.8. Coeficientes B_i para la ecuación (3.7) y sus desviaciones estándar σ para 3P.

T (K)	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
303.15	108.4413519283	-0.0978396359	0.000418782	-1.1412E-6	0.014
313.15	109.6601568109	-0.1090415909	0.000549279	-1.8858E-6	0.010
323.15	110.9022906162	-0.1186942850	0.000623590	-2.0868E-6	0.006
333.15	112.2355381958	-0.1358253517	0.000921880	-4.3643E-6	0.011
343.15	113.6688365081	-0.1504161017	0.001073972	-5.1106E-6	0.006
353.15	115.1882719502	-0.1648612303	0.001206790	-5.8738E-6	0.020
363.15	116.7908984536	-0.1777561232	0.001157818	-3.6064E-6	0.020
373.15	118.5017450581	-0.1945413107	0.001433096	-6.6546E-6	0.005
383.15	120.3417045584	-0.2150549118	0.001622231	-7.4257E-6	0.017
393.15*	122.2335725930	-0.2367576586	0.001813959	-8.1923E-6	0.011
403.15*	124.3513410381	-0.2716381391	0.002270337	-1.0617E-5	0.010

Tabla D1.9. Compresibilidades isotérmicas $\kappa(T, P)$ para 3P calculadas a partir de la ecuación (3.9).

$T / (K)$	303.15	313.15	323.15	333.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	0.9015	0.9935	1.0692	1.2087
10	0.8354	0.9079	0.9734	1.0697
20	0.7731	0.8296	0.8850	0.9484
30	0.7161	0.7599	0.8058	0.8477
40	0.6642	0.6992	0.7365	0.7688
50	0.6176	0.6479	0.6775	0.7123
60	0.5770	0.6065	0.6289	0.6795

$T / (K)$	343.15	353.15	363.15	373.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	1.3215	1.4293	1.5202	1.6395
10	1.1622	1.2538	1.3525	1.4386
20	1.0228	1.1008	1.1944	1.2613
30	0.9071	0.9741	1.0499	1.1120
40	0.8165	0.8763	0.9203	0.9933
50	0.7519	0.8079	0.8069	0.9069
60	0.7144	0.7703	0.7100	0.8542

$T / (K)$	383.15	393.15	403.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	1.7847	¥	¥
10	1.5617	1.6905	1.8828
20	1.3641	1.4730	1.6164
30	1.1963	1.2874	1.3911
40	1.0621	1.1374	1.2107
50	0.9627	1.0255	1.0791
60	0.9007	0.9536	0.9994

¥El intervalo de temperatura medido fue 303.15-383.15 K, ya que la temperatura de ebullición del 3P es de 388.15 K.

D2. 3-metil-3-pentanol

Tabla D2.1. Densidades $\rho(T, P)$ para 3M3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$P / (\text{MPa})$	0.1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
303.15	0.8189	0.8260	0.8328	0.8391
313.15	0.8097	0.8173	0.8245	0.8312
323.15	0.8003	0.8086	0.8161	0.8230
333.15	0.7905	0.7992	0.8074	0.8148
343.15	0.7803	0.7899	0.7986	0.8063
353.15	0.7697	0.7801	0.7894	0.7975
363.15	0.7591	0.7703	0.7800	0.7888
373.15	0.7483	0.7598	0.7701	0.7795
383.15	0.7371	0.7494	0.7606	0.7702
393.15	0.7260	0.7390	0.7512	0.7616
403.15	¥	0.7287	0.7417	0.7528

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
303.15	0.8449	0.8502	0.8554
313.15	0.8373	0.8429	0.8484
323.15	0.8294	0.8354	0.8404
333.15	0.8215	0.8274	0.8334
343.15	0.8134	0.8198	0.8260
353.15	0.8053	0.8119	0.8184
363.15	0.7964	0.8038	0.8106
373.15	0.7879	0.7954	0.8026
383.15	0.7789	0.7870	0.7944
393.15	0.7709	0.7791	0.7869
403.15	0.7625	0.7713	0.7793

ESTA TESIS NO SALE
DE LA BIBLIOTECA

Tabla D2.2. Coeficientes B_i para la ecuación (3.1) y sus desviaciones estándar σ para 3M3P.

$P / (\text{MPa})$	B_0	B_1	B_2	σ
0.1 ^v	0.978094289	-0.000130147	-1.3012E-6	1.427E-4
10	0.985915918	-0.000187901	-1.1186E-6	2.140E-4
20	1.009522955	-0.000330583	-8.3026E-7	2.970E-4
30	1.024893142	-0.000418502	-6.3875E-7	3.286E-4
40	1.032206550	-0.000457007	-5.2831E-7	3.284E-4
50	1.040173169	-0.000498545	-4.2014E-7	2.770E-4
60	1.042501406	-0.000505759	-3.6678E-7	2.922E-4

Tabla D2.3. Capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T,P)$ para 3M3P.

$P / (\text{MPa})$	0.1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$
313.15	312.3	308.9	306.8	305.3
318.15	316.9	313.4	311.2	309.8
323.15	320.8	317.2	314.9	313.5
328.15	323.8	320.2	317.9	316.5
333.15	326.2	322.6	320.3	318.9
338.15	327.9	324.3	322.1	320.7
343.15	329.0	325.6	323.3	322.0
348.15	329.7	326.4	324.1	322.8
353.15	329.9	326.7	324.4	323.2
358.15	329.7	326.7	324.4	323.2
363.15	329.3	326.5	324.2	322.9
368.15	328.6	325.9	323.6	322.4
373.15	327.7	325.2	322.9	321.7
378.15	326.7	324.4	322.1	320.8
383.15		323.6	321.1	319.8
388.15		322.7	320.2	318.8
393.15		321.9	319.3	317.8
398.15		321.3	318.5	316.8
403.15		320.8	317.9	316.0

Tabla D2.3 (continuación)

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$
313.15	304.0	302.4	300.9
318.15	308.6	307.0	305.4
323.15	312.5	310.8	309.2
328.15	315.6	314.0	312.3
333.15	318.1	316.5	314.7
338.15	320.0	318.4	316.6
343.15	321.4	319.8	318.0
348.15	322.3	320.7	318.9
353.15	322.7	321.2	319.4
358.15	322.8	321.3	319.5
363.15	322.6	321.1	319.4
368.15	322.0	320.6	318.9
373.15	321.3	320.0	318.3
378.15	320.5	319.2	317.6
383.15	319.5	318.2	316.8
388.15	318.5	317.3	315.9
393.15	317.6	316.3	315.1
398.15	316.7	315.4	314.3
403.15	315.9	314.7	313.7

Tabla D2.4. Coeficientes B_i en la ecuación (4.2) con $n = 3$ y sus desviaciones estándar σ para 3M3P.

$P / (\text{MPa})$	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
0.1	-4497.530125	38.39863176	-0.101348094	8.86968E-5	0.157
10	-4074.270170	34.81990858	-0.091429193	7.96229E-5	0.268
20	-3942.334842	33.66430797	-0.088110926	7.64442E-5	0.194
30	-3775.406452	32.16799540	-0.083699819	7.21352E-5	0.142
40	-3887.193589	33.03026895	-0.085934429	7.40743E-5	0.597
50	-3798.454034	32.27324111	-0.083839794	7.21678E-5	0.122
60	-3783.753083	32.21597245	-0.083921875	7.24835E-5	0.139

Tabla D2.5. Volúmenes molares $V_m(T, P)$ para 3M3P calculados a partir de la ecuación (3.5).

$P / (\text{MPa})$	0,1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$
303.15	124.77	123.70	122.69	121.77
313.15	126.18	125.02	123.92	122.92
323.15	127.67	126.36	125.20	124.15
333.15	129.26	127.85	126.55	125.40
343.15	130.95	129.36	127.95	126.72
353.15	132.75	130.98	129.43	128.12
363.15	134.60	132.65	131.00	129.54
373.15	136.54	134.48	132.68	131.09
383.15	138.62	136.34	134.33	132.67
393.15	140.75	138.26	136.02	134.16
403.15	¥	140.23	137.76	135.73

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$	$V_m / (\text{cm}^3/\text{mol})$
303.15	120.93	120.18	119.45
313.15	122.03	121.23	120.43
323.15	123.20	122.31	121.59
333.15	124.38	123.49	122.61
343.15	125.62	124.63	123.70
353.15	126.89	125.85	124.85
363.15	128.29	127.12	126.06
373.15	129.69	128.46	127.31
383.15	131.17	129.83	128.62
393.15	132.54	131.14	129.84
403.15	134.00	132.47	131.12

Tabla D2.6. Coeficientes B_i para la ecuación (3.6) y sus desviaciones estándar σ para 3M3P.

$P / (\text{MPa})$	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
0.1 ^v	129.4184132969	-0.1746776140	0.000552711	-8.9269E-8	0.013
10	136.7739807594	-0.2417605507	0.000759537	-3.4359E-7	0.023
20	160.1600224708	-0.4574560909	0.001418528	-1.0457E-6	0.027
30	161.9896463418	-0.4829723239	0.001517160	-1.1922E-6	0.035
40	159.8194671187	-0.4698036751	0.001491419	-1.2027E-6	0.036
50	149.4059487622	-0.3856651440	0.001262615	-1.0171E-6	0.029
60	124.8314108925	-0.1772230576	0.000671000	-4.7772E-7	0.043

Tabla D2.7. Coeficientes de expansión isobárica $\alpha(T, P)$ para 3M3P calculados a partir de la ecuación (3.8).

$P / (\text{MPa})$	0.1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$
303.15	0.001088	0.001003	0.000932	0.000888
313.15	0.001151	0.001063	0.000995	0.000948
323.15	0.001211	0.001120	0.001052	0.000999
333.15	0.001268	0.001173	0.001103	0.001044
343.15	0.001322	0.001222	0.001146	0.001082
353.15	0.001373	0.001268	0.001184	0.001113
363.15	0.001422	0.001311	0.001215	0.001137
373.15	0.001468	0.001350	0.001239	0.001154
383.15	0.001512	0.001386	0.001258	0.001165
393.15	0.001552	0.001419	0.001272	0.001171
403.15	¥	0.001449	0.001281	0.001171

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$
303.15	0.000851	0.000827	0.000820
313.15	0.000905	0.000873	0.000851
323.15	0.000952	0.000914	0.000878
333.15	0.000993	0.000947	0.000904
343.15	0.001026	0.000975	0.000926
353.15	0.001053	0.000998	0.000945
363.15	0.001072	0.001015	0.000961
373.15	0.001086	0.001026	0.000974
383.15	0.001093	0.001032	0.000984
393.15	0.001096	0.001033	0.000993
403.15	0.001092	0.001030	0.000998

Tabla D2.8. Coeficientes B_i para la ecuación (3.7) y sus desviaciones estándar σ para 3M3P.

$T / (\text{K})$	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
303.15	124.7851367267	-0.1141719026	0.00050304	-1.3343E-6	0.008
313.15	126.2032921235	-0.1260967276	0.00064234	-2.3637E-6	0.016
323.15	127.6760716256	-0.1362947669	0.00064505	-1.1252E-6	0.022
333.15	129.2853659590	-0.1539228644	0.00093963	-3.7874E-6	0.019
343.15	130.9694164697	-0.1727993247	0.00120991	-5.8076E-6	0.004
353.15	132.7676891712	-0.1918702071	0.00140436	-6.7440E-6	0.020
363.15	134.6156012326	-0.2112585413	0.00167601	-8.8900E-6	0.016
373.15	136.5618151010	-0.2224641940	0.00153389	-6.5740E-6	0.011
383.15	138.6472317747	-0.2501621910	0.00197325	-9.8464E-6	0.019
393.15 ^y	140.7871050215	-0.2760124222	0.00212365	-9.3616E-6	0.023
403.15 ^y	143.1676842944	-0.3223134604	0.00292268	-1.4981E-5	0.014

Tabla D2.9. Compresibilidades isotérmicas $\kappa(T, P)$ para 3M3P calculadas a partir de la ecuación (3.9).

$T / (K)$	303.15	313.15	323.15	333.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	0.9142	0.9983	1.0665	1.1893
10	0.8449	0.9115	0.9765	1.0658
20	0.7796	0.8331	0.8826	0.9552
30	0.7193	0.7642	0.7861	0.8594
40	0.6643	0.7052	0.6874	0.7793
50	0.6147	0.6565	0.5870	0.7156
60	0.5711	0.6190	0.4843	0.6694

$T / (K)$	343.15	353.15	363.15	373.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	1.3177	1.4432	1.5671	1.6271
10	1.1622	1.2659	1.3600	1.4408
20	1.0267	1.1109	1.1823	1.2737
30	0.9145	0.9820	1.0399	1.1304
40	0.8270	0.8818	0.9342	1.0125
50	0.7652	0.8106	0.8680	0.9215
60	0.7302	0.7704	0.8421	0.8593

$T / (K)$	383.15	393.15	403.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	1.8018	1.9580	¥
10	1.5670	1.7095	1.9137
20	1.3626	1.4872	1.6216
30	1.1936	1.2960	1.3807
40	1.0640	1.1397	1.1971
50	0.9758	1.0207	1.0750
60	0.9308	0.9418	1.0174

¥El intervalo de temperatura medido fue 303.15-393.15 K, ya que la temperatura de ebullición del 3M3P es de 388.15 K.

D3. 3-etil-3-pentanol

Tabla D3.1. Densidades $\rho(T, P)$ para 3E3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$P / (\text{MPa})$	0.1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
303.15	0.8344	0.8416	0.8479	0.8540
313.15	0.8248	0.8324	0.8390	0.8455
323.15	0.8149	0.8230	0.8303	0.8369
333.15	0.8050	0.8137	0.8214	0.8283
343.15	0.7948	0.8043	0.8122	0.8197
353.15	0.7847	0.7946	0.8033	0.8110
363.15	0.7746	0.7852	0.7942	0.8025
373.15	0.7645	0.7755	0.7853	0.7940
383.15	0.7542	0.7658	0.7765	0.7856
393.15	0.7439	0.7563	0.7675	0.7774
403.15	0.7334	0.7465	0.7585	0.7686

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$	$\rho / (\text{g/cm}^3)$
303.15	0.8594	0.8646	0.8694
313.15	0.8514	0.8568	0.8619
323.15	0.8430	0.8486	0.8539
333.15	0.8347	0.8408	0.8463
343.15	0.8265	0.8328	0.8384
353.15	0.8183	0.8247	0.8308
363.15	0.8100	0.8168	0.8232
373.15	0.8018	0.8091	0.8155
383.15	0.7940	0.8015	0.8082
393.15	0.7857	0.7938	0.8009
403.15	0.7778	0.7861	0.7938

Tabla D3.2. Coeficientes B_i para la ecuación (3.1) y sus desviaciones estándar σ para 3E3P.

$P / (\text{MPa})$	B_0	B_1	B_2	σ
0.1	1.10224615	-0.000787108	-3.1670E-7	8.763E-5
10	1.10123287	-0.000783923	-2.3830E-7	7.420E-5
20	1.11613452	-0.000876284	-2.7050E-8	1.045E-4
30	1.12603184	-0.000930073	1.0850E-7	1.248E-4
40	1.12656575	-0.000928150	1.5606E-7	1.107E-4
50	1.13123702	-0.000948911	2.3001E-7	1.245E-4
60	1.14155932	-0.000999967	3.3962E-7	1.558E-4

Tabla D3.3. Capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T, P)$ para 3E3P.

$P / (\text{MPa})$	0.1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$
311.15	369.8	368.2	366.5	365.4
313.15	370.9	369.1	367.5	366.4
318.15	372.5	370.7	369.1	368.0
323.15	372.9	371.2	369.6	368.5
328.15	372.3	370.7	369.2	368.1
333.15	370.9	369.5	368.0	367.0
338.15	368.9	367.7	366.3	365.3
343.15	366.5	365.5	364.2	363.2
348.15	363.9	363.0	361.8	360.8
353.15	361.2	360.4	359.3	358.2
358.15	358.4	357.7	356.7	355.6
363.15	355.8	355.1	354.1	353.1
368.15	353.3	352.7	351.6	350.6
373.15	351.1	350.4	349.2	348.3
378.15	349.1	348.4	347.1	346.2
383.15	347.4	346.6	345.2	344.4
388.15	345.9	345.1	343.6	342.8
393.15	344.6	343.9	342.2	341.5
398.15	343.4	342.9	341.1	340.4
403.15		342.2	340.2	339.6
408.15		341.7	339.4	339.0
413.15		341.3	338.8	338.5
418.15		340.9	338.2	338.0
420.15		340.7	338.0	337.8

Tabla D3.3 (continuación)

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$
311.15	363.4	362.2	360.1
313.15	364.6	363.5	361.4
318.15	366.7	365.6	363.8
323.15	367.5	366.5	365.0
328.15	367.3	366.5	365.1
333.15	366.4	365.7	364.4
338.15	364.8	364.2	363.0
343.15	362.7	362.3	361.2
348.15	360.4	360.1	359.0
353.15	357.8	357.6	356.6
358.15	355.2	355.1	354.1
363.15	352.6	352.6	351.5
368.15	350.2	350.2	349.1
373.15	347.9	347.9	346.8
378.15	345.9	345.9	344.7
383.15	344.1	344.0	342.8
388.15	342.5	342.5	341.1
393.15	341.3	341.1	339.7
398.15	340.2	340.0	338.6
403.15	339.4	339.1	337.6
408.15	338.7	338.3	336.7
413.15	338.1	337.7	336.0
418.15	337.5	337.0	335.3
420.15	337.2	336.7	335.0

Tabla D3.4. Coeficientes B_i en la ecuación (3.2) con $n = 4$ y sus desviaciones estándar σ para 3E3P.

$P / (\text{MPa})$	B_0	B_1	B_2	B_3	B_4	σ
0.1	-28529.5978	311.667558	-1.25278828	0.0022261	-1.4773E-6	0.192
10	-21703.9872	234.250551	-0.92469012	0.0016101	-1.0449E-6	0.151
20	-20298.7040	218.700927	-0.86080183	0.0014945	-9.6724E-7	0.274
30	-20427.4731	220.029470	-0.86588032	0.0015029	-9.7221E-7	0.326
40	-23568.2666	254.021177	-1.00365205	0.0017506	-1.1390E-6	0.176
50	-22068.2692	237.290212	-0.93428915	0.0016239	-1.0528E-6	0.339
60	-22615.6609	242.654977	-0.95397564	0.0016559	-1.0724E-6	0.219

Tabla D3.5. Volúmenes molares $V_m(T, P)$ para 3E3P calculados a partir de la ecuación (3.5).

P / (MPa)	0,1	10	20	30
T (K)	V_m / (cm ³ /mol)	V_m / (cm ³ /mol)	V_m / (cm ³ /mol)	V_m / (cm ³ /mol)
303.15	139.26	138.06	137.04	136.07
313.15	140.89	139.60	138.50	137.44
323.15	142.60	141.19	139.95	138.85
333.15	144.35	142.81	141.47	140.29
343.15	146.21	144.48	143.07	141.75
353.15	148.09	146.25	144.65	143.28
363.15	150.01	148.00	146.30	144.81
373.15	152.00	149.85	147.97	146.34
383.15	154.07	151.73	149.65	147.91
393.15	156.21	153.65	151.41	149.47
403.15	158.43	155.67	153.20	151.19

P / (MPa)	40	50	60
T / (K)	V_m / (cm ³ /mol)	V_m / (cm ³ /mol)	V_m / (cm ³ /mol)
303.15	135.21	134.40	133.65
313.15	136.49	135.62	134.82
323.15	137.84	136.93	136.09
333.15	139.21	138.21	137.30
343.15	140.60	139.52	138.59
353.15	142.01	140.89	139.86
363.15	143.46	142.27	141.16
373.15	144.92	143.61	142.49
383.15	146.35	144.98	143.78
393.15	147.90	146.39	145.09
403.15	149.39	147.82	146.39

Tabla D3.6. Coeficientes B_i para la ecuación (3.6) y sus desviaciones estándar σ para 3E3P.

P / (MPa)	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
0.1	104.8666322979	0.0934049880	-0.000030614	3.1859E-7	0.016
10	109.1669414556	0.0535967482	0.000090691	1.5483E-7	0.013
20	119.2837087689	-0.0432536243	0.000396589	-2.0016E-7	0.015
30	105.9345442050	0.0645661895	0.000104910	3.2720E-8	0.024
40	119.3720817757	-0.0525919547	0.000438463	-3.0590E-7	0.016
50	119.7427140415	-0.0593351283	0.000462117	-3.5290E-7	0.018
60	136.6742878985	-0.2108744704	0.000904727	-7.9846E-7	0.014

Tabla D3.7. Coeficientes de expansión isobárica $\alpha(T, P)$ para 3E3P obtenidos a partir de la ecuación (3.8).

$P / (\text{MPa})$	0,1	10	20	30
$T / (\text{K})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$
303.15	0.001168	0.001096	0.001036	0.001008
313.15	0.001192	0.001117	0.001056	0.001018
323.15	0.001216	0.001138	0.001074	0.001027
333.15	0.001241	0.001159	0.001091	0.001036
343.15	0.001265	0.001180	0.001106	0.001045
353.15	0.001290	0.001201	0.001120	0.001053
363.15	0.001315	0.001221	0.001132	0.001061
373.15	0.001340	0.001241	0.001143	0.001070
383.15	0.001365	0.001261	0.001153	0.001077
393.15	0.001390	0.001280	0.001161	0.001085
403.15	0.001414	0.001299	0.001168	0.001092

$P / (\text{MPa})$	40	50	60
$T / (\text{K})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$	$\alpha / (\text{K}^{-1})$
303.15	0.000953	0.000919	0.000879
313.15	0.000967	0.000931	0.000896
323.15	0.000979	0.000940	0.000909
333.15	0.000989	0.000948	0.000918
343.15	0.000998	0.000954	0.000923
353.15	0.001004	0.000958	0.000925
363.15	0.001010	0.000961	0.000923
373.15	0.001013	0.000962	0.000918
383.15	0.001016	0.000961	0.000909
393.15	0.001016	0.000959	0.000898
403.15	0.001016	0.000955	0.000883

Tabla D3.8. Coeficientes B_i para la ecuación (3.7) y sus desviaciones estándar σ para 3E3P.

$T / (\text{K})$	B_0	B_1	B_2	B_3	σ
303.15	139.2644906424	-0.1256437873	0.00075344	-3.6624E-6	0.013
313.15	140.8903854147	-0.1336804607	0.00069897	-2.6099E-6	0.020
323.15	142.6097952579	-0.1502337661	0.00095413	-4.3739E-6	0.008
333.15	144.3583397599	-0.1643990017	0.00111605	-5.6471E-6	0.013
343.15	146.2093368556	-0.1809694625	0.00124654	-5.8187E-6	0.033
353.15	148.1020968514	-0.1979814116	0.00142310	-6.9107E-6	0.015
363.15	150.0240127510	-0.2157761201	0.00162239	-8.1399E-6	0.019
373.15	152.0169904041	-0.2318155250	0.00162075	-6.7785E-6	0.015
383.15	154.0976919483	-0.2550277337	0.00183081	-7.4416E-6	0.014
393.15	156.2439334499	-0.2820383486	0.00222638	-1.0413E-5	0.030
403.15	158.4701673091	-0.3064678072	0.00246181	-1.1845E-5	0.027

Tabla D3.9. Compresibilidades isotérmicas $\kappa(T, P)$ para 3E3P obtenidas a partir de la ecuación (3.9).

$T / (K)$	303.15	313.15	323.15	333.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	0.9012	0.9479	1.0522	1.1374
10	0.8089	0.8631	0.9382	1.0067
20	0.7290	0.7860	0.8383	0.8944
30	0.6638	0.7188	0.7547	0.8032
40	0.6135	0.6615	0.6884	0.7343
50	0.5786	0.6146	0.6399	0.6884
60	0.5596	0.5785	0.6097	0.6661

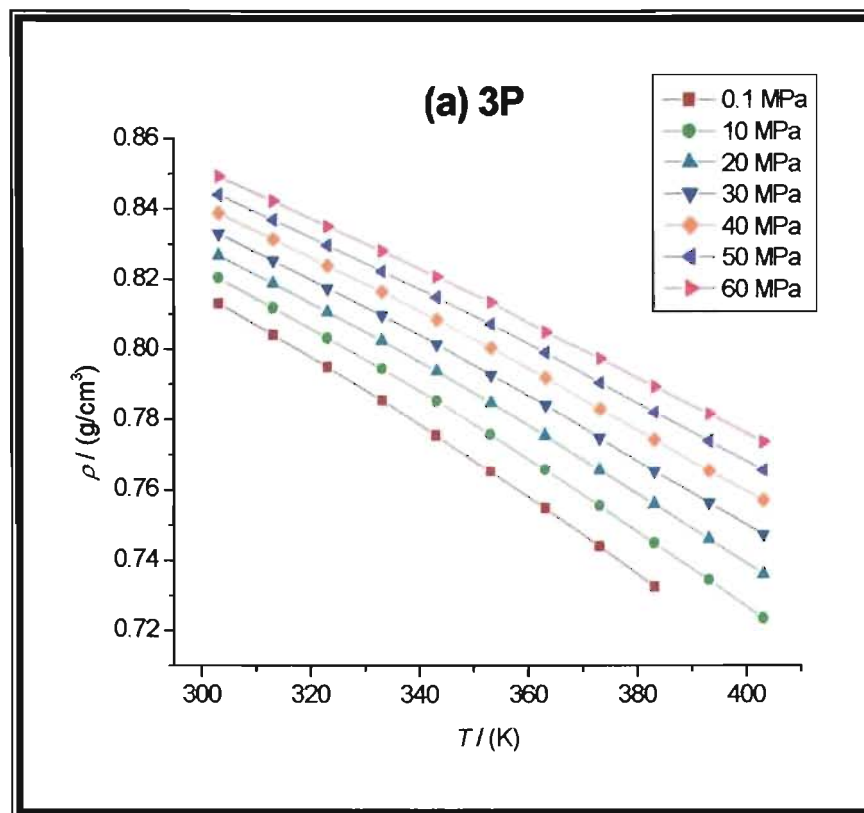
$T / (K)$	343.15	353.15	363.15	373.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	1.2361	1.3350	1.4362	1.5230
10	1.0921	1.1733	1.2552	1.3443
20	0.9652	1.0325	1.0980	1.1835
30	0.8599	0.9161	0.9696	1.0446
40	0.7765	0.8261	0.8717	0.9294
50	0.7164	0.7630	0.8054	0.8396
60	0.6799	0.7282	0.7721	0.7757

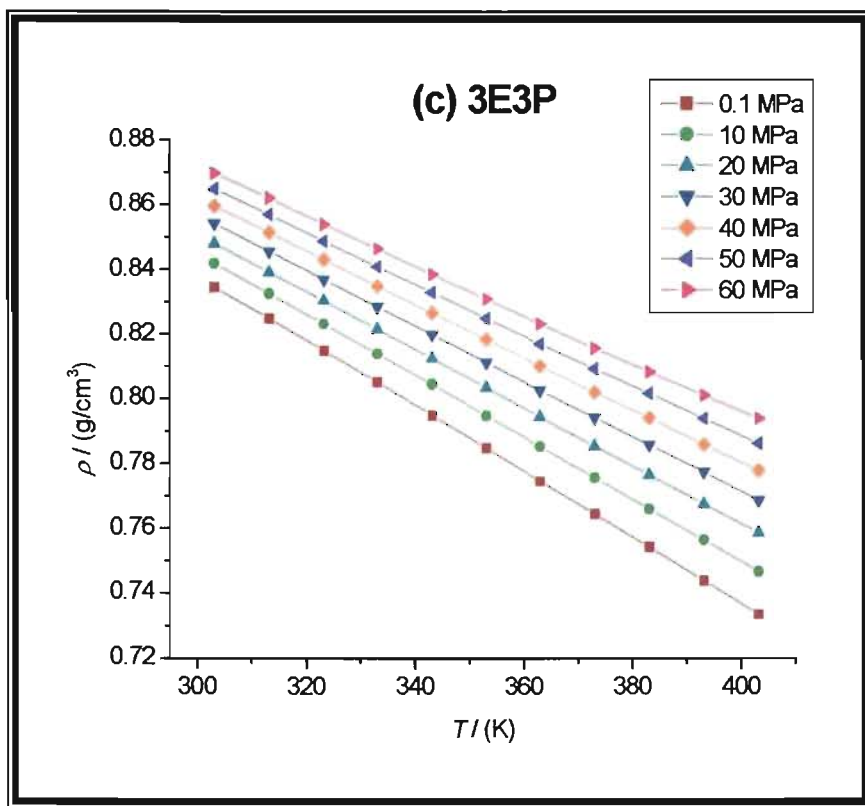
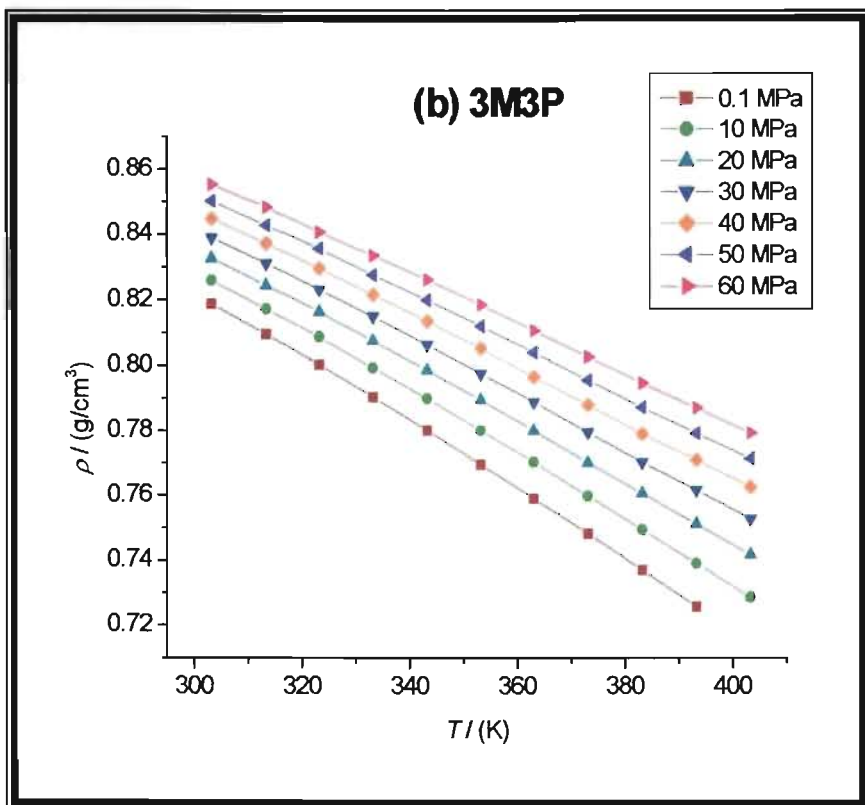
$T / (K)$	383.15	393.15	403.15
$P / (MPa)$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$	$\kappa / (GPa^{-1})$
0.1	1.6529	1.8027	1.9313
10	1.4542	1.5661	1.6753
20	1.2744	1.3571	1.4505
30	1.1174	1.1813	1.2616
40	0.9859	1.0407	1.1137
50	0.8812	0.9393	1.0088
60	0.8047	0.8776	0.9494

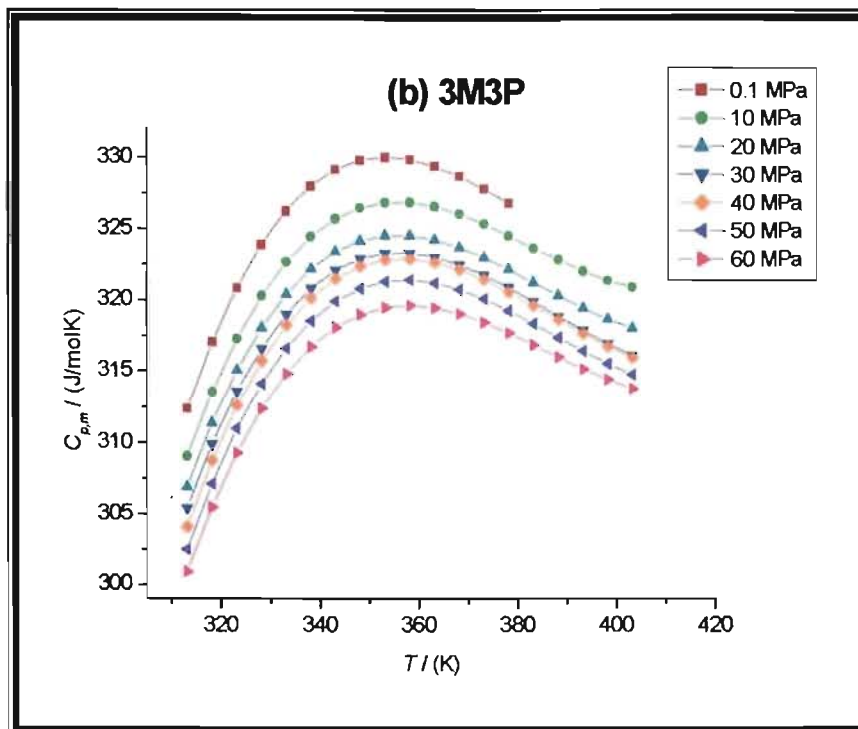
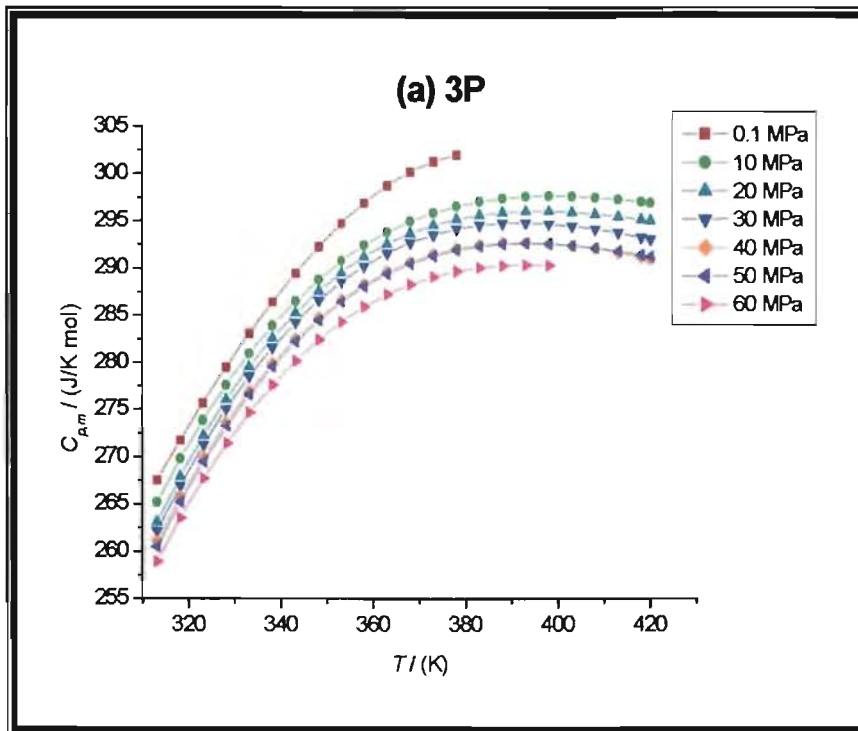
APÉNDICE E

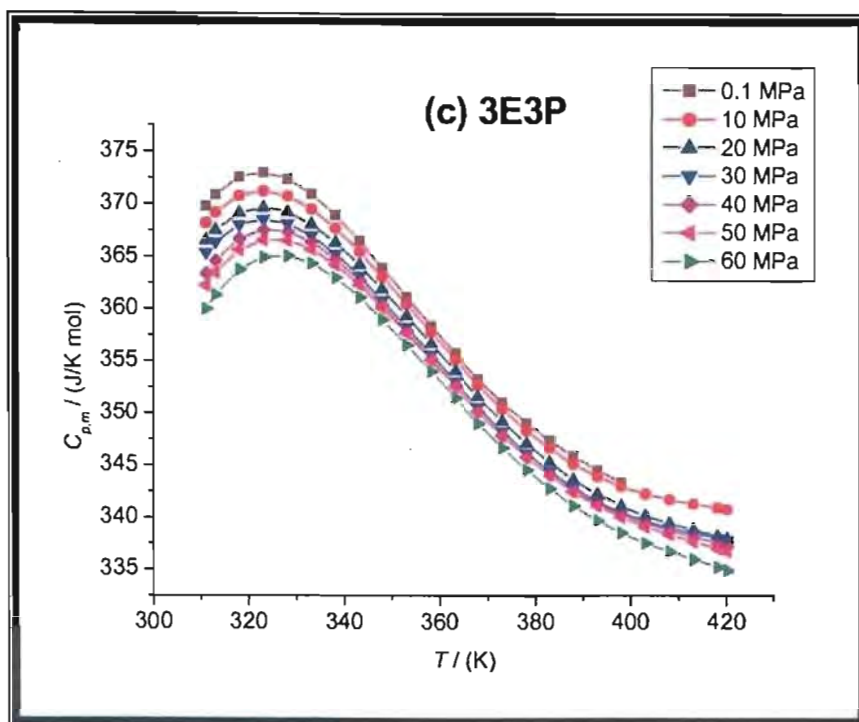
GRÁFICAS DE DATOS EXPERIMENTALES Y PROPIEDADES TERMODINÁMICAS CALCULADAS PARA LOS ALCOHOLES

E1. Densidades $\rho(T,P)$

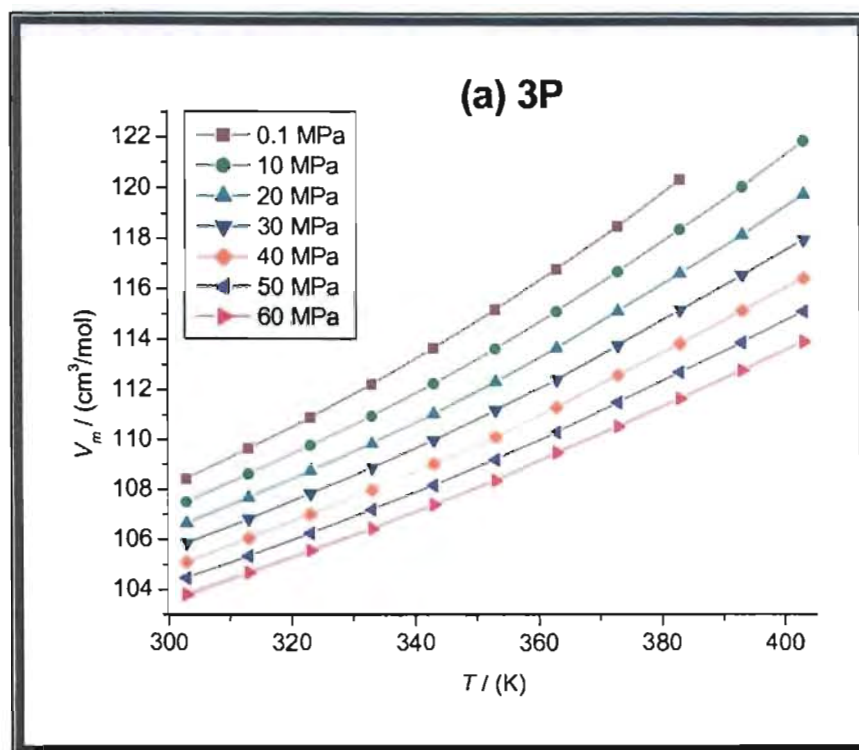


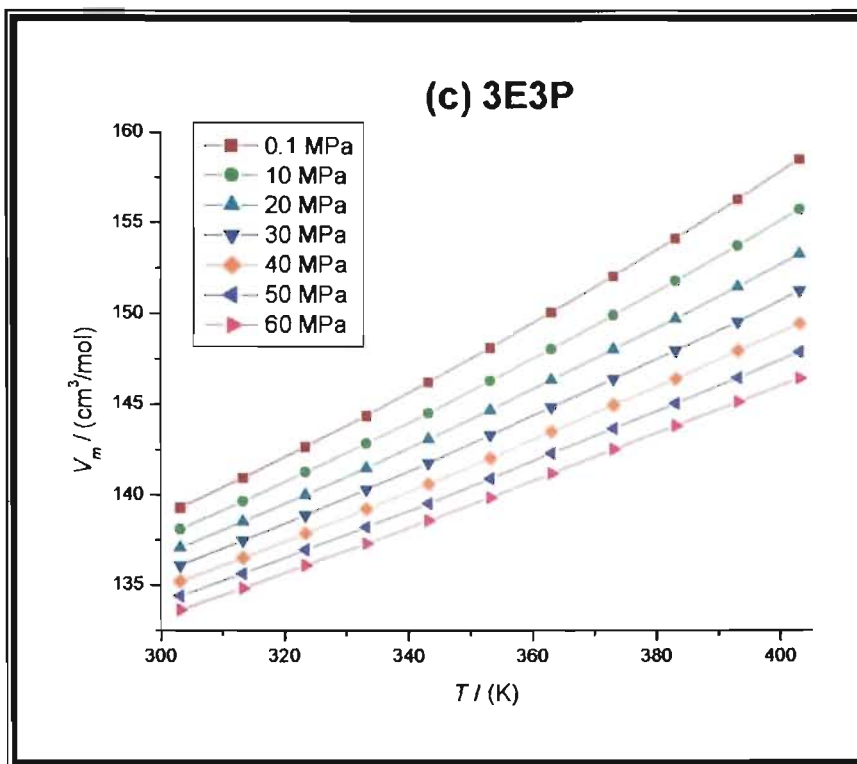
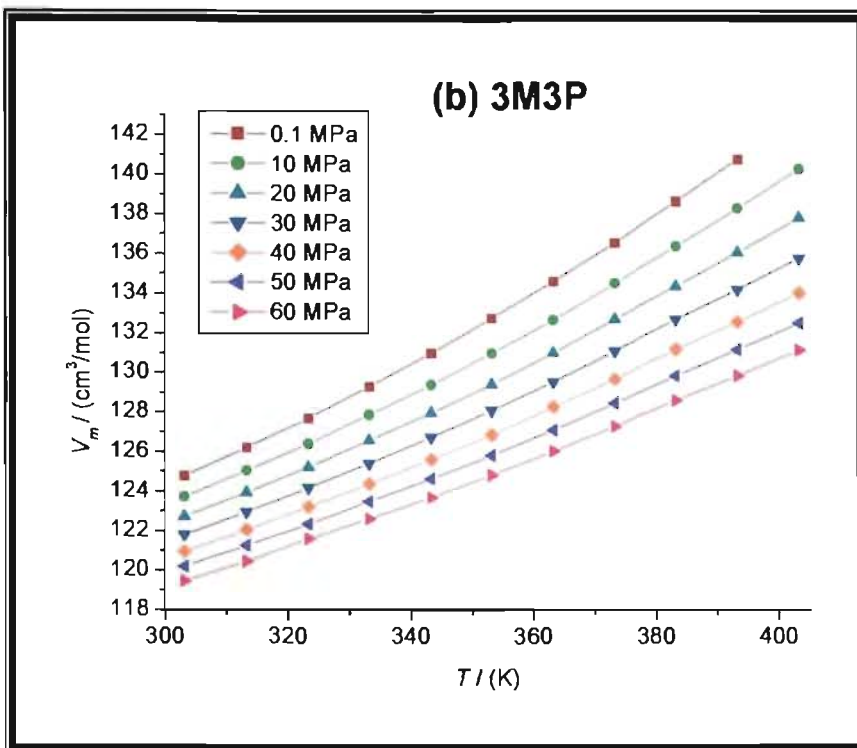


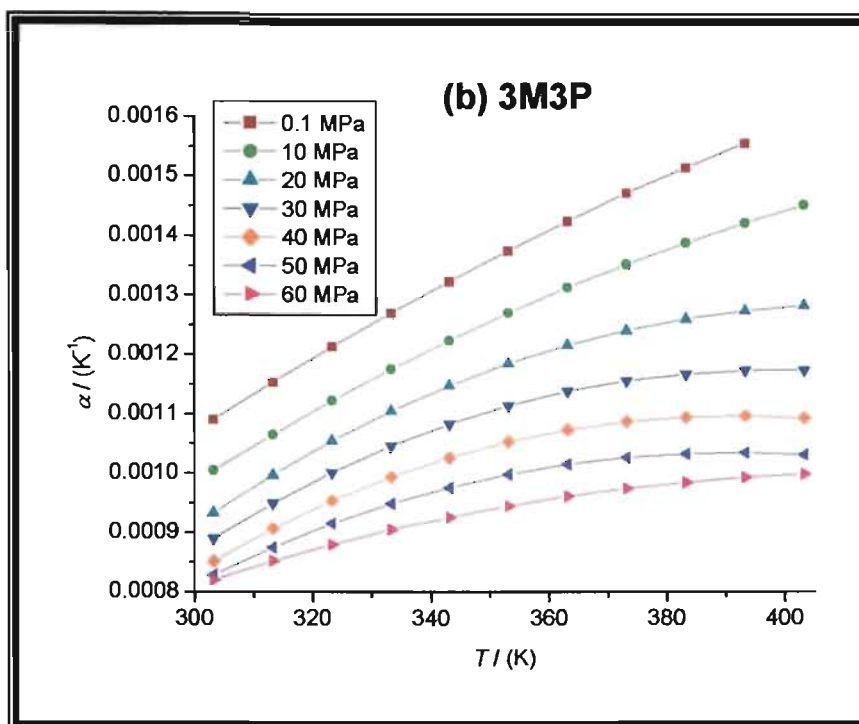
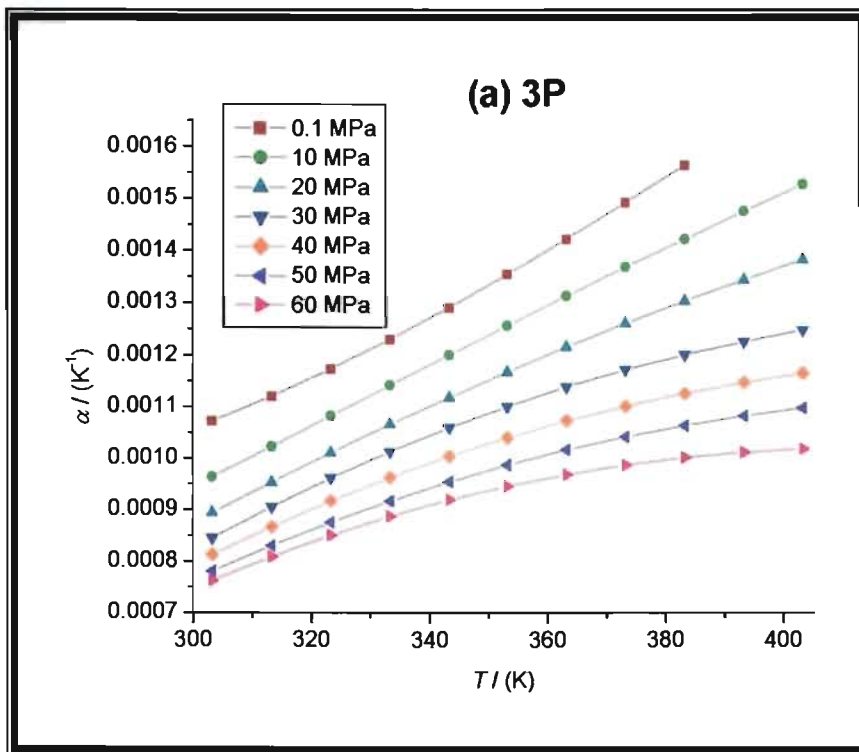
E2. Capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T,P)$ 

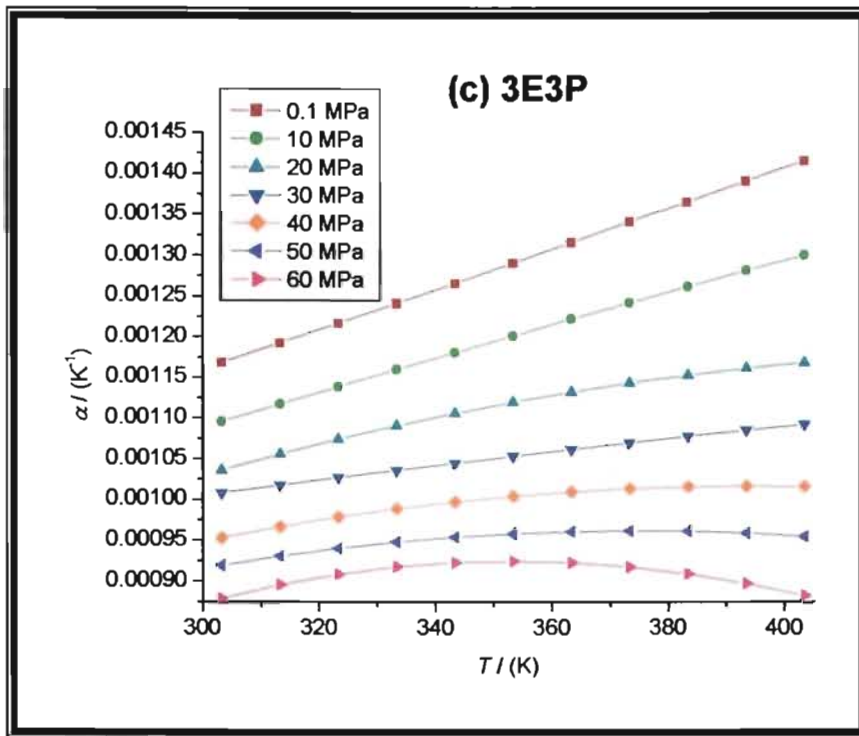


E3. Volúmenes molares $V_m(T,P)$

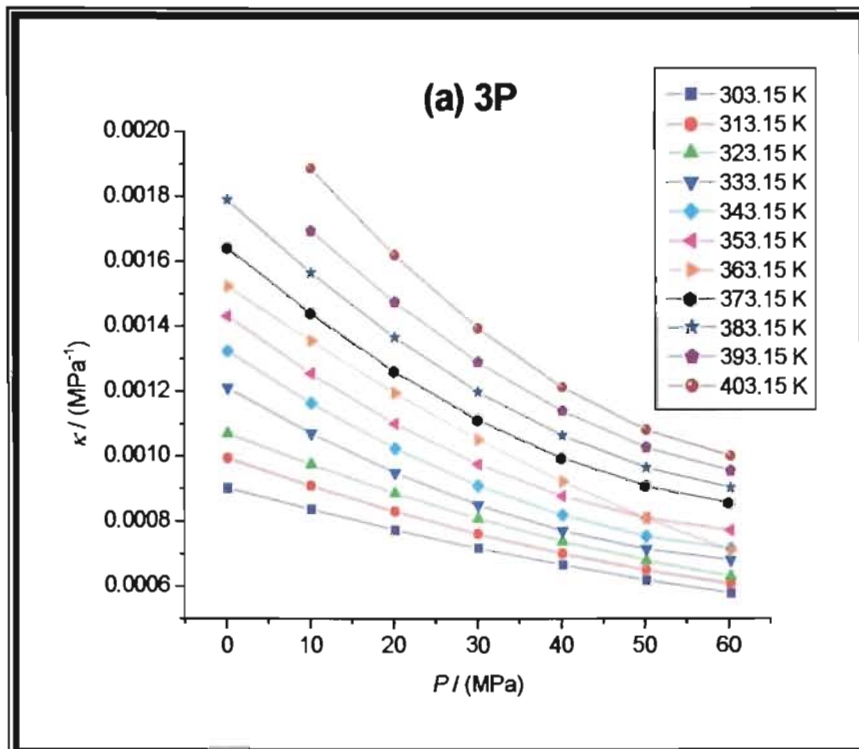


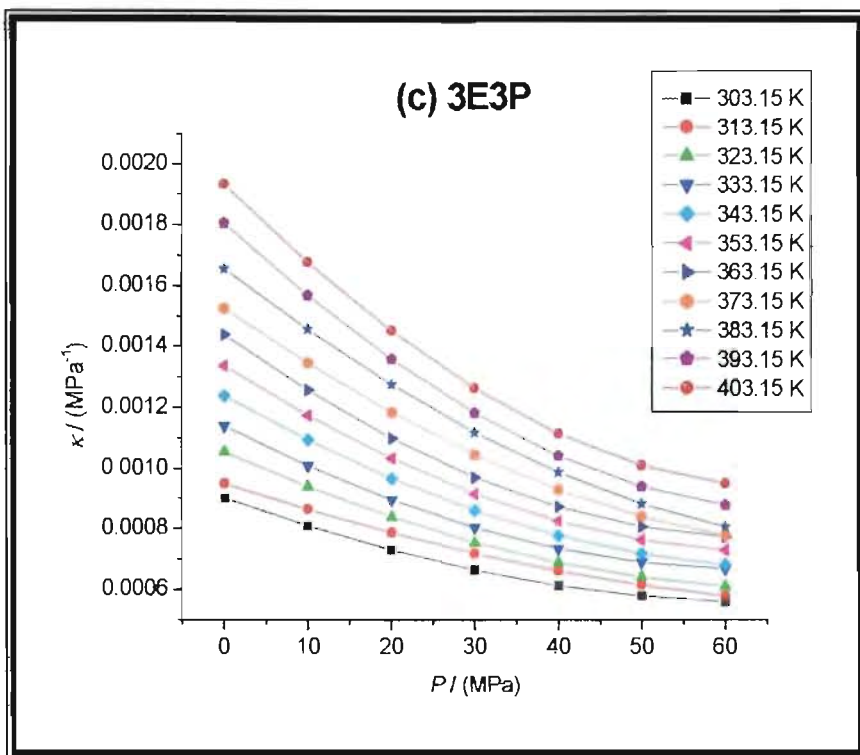
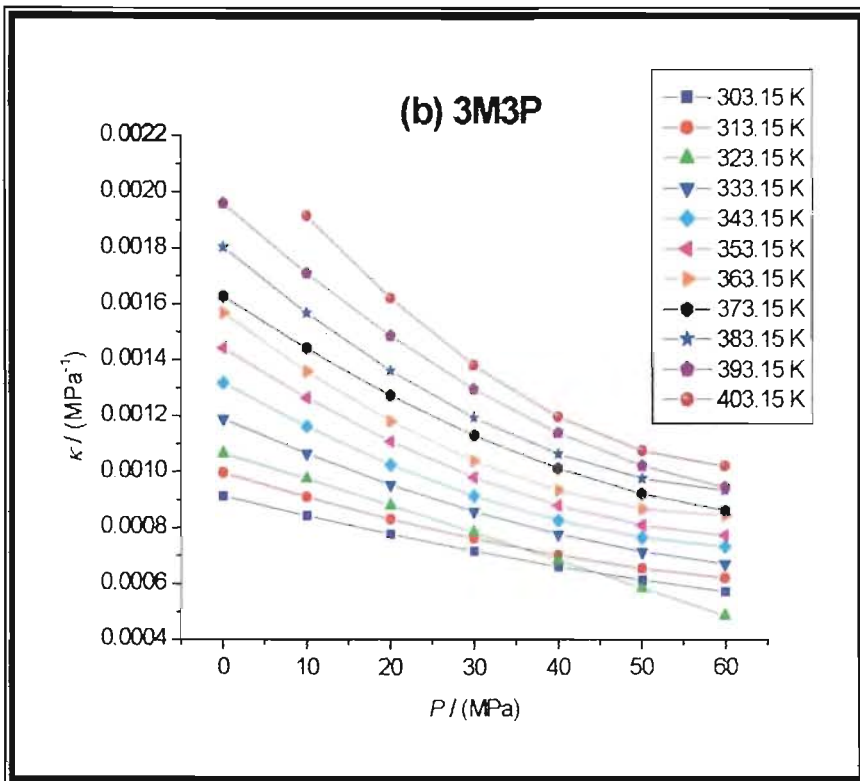


E4. Coeficientes de expansión isobárica $\alpha(T,P)$ 



E5. Compresibilidades isotérmicas $\kappa(T,P)$





APÉNDICE F

ECUACIONES PARA EL CÁLCULO DE LA CAPACIDAD CALORÍFICA DE GAS IDEAL $C_p^{id}(T)$ PARA LOS ALCOHOLES

La ecuación para el cálculo de C_p^{id} (J/K mol) del 3P y 3M3P fue tomada de la Ref. [6], la cual es la siguiente:

$$C_p^{id}(T) = A_1 + B_1 F_1^2 \frac{\exp(F_1)}{(1 - \exp(F_1))^2} + B_2 F_2^2 \frac{\exp(F_2)}{(1 - \exp(F_2))^2} \quad (F1)$$

donde $F_i = -C_i/T$ (F2), el intervalo válido de temperatura está comprendido en $(299.15 \leq T \leq 999.15)$ K, con un error del 3 %. Los valores de las constantes de la ecuación (F1) se muestran a continuación en la tabla F.

La ecuación para el cálculo de C_p^{id} (J/K mol) del 3E3P fue obtenida a partir de un método de contribuciones de grupo [36], la cual es la siguiente:

$$C_p^{id}(T) = A_1 + B_1 T \quad (F3)$$

donde A_1 y B_1 son las constantes de la ecuación (F3), cuyos valores están reportados en la tabla F. El intervalo válido de temperatura está comprendido en $(278.15 \leq T \leq 420.15)$ K.

Tabla F. Constantes para las ecuaciones (F1) y (F3) para los tres alcoholes.

Sustancia:	Ecuación:	A ₁	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂
3P	F1	107.055	108.99	193.30	4096.820	1546.399
3M3P	F1	120.687	144.06	207.97	3741.023	1466.124
3E3P	F3	66.7071	0.3895	--	--	--

APÉNDICE G

ESTIMACIÓN DE ERRORES EN LAS MEDICIONES DE LOS DATOS EXPERIMENTALES

G1. 3-pentanol

Tabla G1.1. Estimación de errores σ_{ρ_x} en la medición de las densidades $\rho(T, P)$ para 3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$\rho / (g/cm^3)$	$\sigma_{\rho} / (g/cm^3)$
303.15	0.1	0.8129	2.95E-04
313.15	0.1	0.8039	2.77E-04
323.15	0.1	0.7949	2.77E-04
333.15	0.1	0.7855	2.95E-04
343.15	0.1	0.7756	2.77E-04
353.15	0.1	0.7653	2.77E-04
363.15	0.1	0.7548	2.94E-04
373.15	0.1	0.7440	2.69E-04
383.15	0.1	0.7327	2.68E-04
303.15	10	0.8200	2.95E-04
313.15	10	0.8115	2.95E-04
323.15	10	0.8030	2.95E-04
333.15	10	0.7944	2.94E-04
343.15	10	0.7852	2.94E-04
353.15	10	0.7757	2.94E-04
363.15	10	0.7658	2.94E-04
373.15	10	0.7554	3.00E-04
383.15	10	0.7448	3.00E-04
393.15	10	0.7343	3.00E-04
403.15	10	0.7234	3.01E-04
303.15	20	0.8265	2.95E-04
313.15	20	0.8186	2.95E-04
323.15	20	0.8105	2.95E-04
333.15	20	0.8024	2.94E-04
343.15	20	0.7938	2.94E-04
353.15	20	0.7848	2.94E-04
363.15	20	0.7755	2.94E-04
373.15	20	0.7657	2.99E-04
383.15	20	0.7559	2.99E-04
393.15	20	0.7461	3.00E-04
403.15	20	0.7361	3.00E-04

Tabla G1.1 (continuación)

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$\rho / (g/cm^3)$	$\sigma_p / (g/cm^3)$
303.15	30	0.8328	2.95E-04
313.15	30	0.8251	2.95E-04
323.15	30	0.8173	2.94E-04
333.15	30	0.8097	2.94E-04
343.15	30	0.8014	2.94E-04
353.15	30	0.7927	2.94E-04
363.15	30	0.7842	2.93E-04
373.15	30	0.7747	2.99E-04
383.15	30	0.7654	2.99E-04
393.15	30	0.7563	2.99E-04
403.15	30	0.7473	2.99E-04
303.15	40	0.8386	2.95E-04
313.15	40	0.8312	2.95E-04
323.15	40	0.8237	2.94E-04
333.15	40	0.8163	2.94E-04
343.15	40	0.8084	2.94E-04
353.15	40	0.8004	2.94E-04
363.15	40	0.7919	2.93E-04
373.15	40	0.7829	2.99E-04
383.15	40	0.7743	2.98E-04
393.15	40	0.7655	2.99E-04
403.15	50	0.7571	2.98E-04
303.15	50	0.8438	2.95E-04
313.15	50	0.8367	2.95E-04
323.15	50	0.8296	2.94E-04
333.15	50	0.8222	2.94E-04
343.15	50	0.8147	2.94E-04
353.15	50	0.8071	2.93E-04
363.15	50	0.7990	2.93E-04
373.15	50	0.7904	2.98E-04
383.15	50	0.7820	2.98E-04
393.15	50	0.7739	2.98E-04
403.15	50	0.7657	2.98E-04
303.15	60	0.8490	2.95E-04
313.15	60	0.8421	2.95E-04
323.15	60	0.8349	2.94E-04
333.15	60	0.8280	2.94E-04
343.15	60	0.8207	2.94E-04
353.15	60	0.8134	2.93E-04
363.15	60	0.8048	2.93E-04
373.15	60	0.7974	2.98E-04
383.15	60	0.7894	2.98E-04
393.15	60	0.7815	2.98E-04
403.15	60	0.7737	2.98E-04

Tabla G1.2. Estimación de errores $\sigma_{C_{p,m}}$ en la medición de las capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T,P)$ para 3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-393.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$C_{p,m} / (J/K mol)$	$\sigma_{C_{p,m}} / (J/K mol)$
313.15	0.1	267.5	1.3
323.15	0.1	275.7	1.4
333.15	0.1	283.1	1.4
343.15	0.1	289.5	1.4
353.15	0.1	294.7	1.4
363.15	0.1	298.7	1.4
373.15	0.1	301.2	1.4
313.15	10	263.0	1.3
323.15	10	272.2	1.4
333.15	10	279.5	1.4
343.15	10	285.2	1.4
353.15	10	289.5	1.4
363.15	10	292.5	1.4
373.15	10	294.5	1.4
383.15	10	295.5	1.4
393.15	10	295.9	1.4
403.15	10	295.8	1.4
313.15	20	262.1	1.3
323.15	20	271.2	1.3
333.15	20	278.5	1.4
343.15	20	284.2	1.4
353.15	20	288.5	1.4
363.15	20	291.5	1.4
373.15	20	293.4	1.4
383.15	20	294.4	1.4
393.15	20	294.7	1.4
403.15	20	294.3	1.4
313.15	30	261.1	1.3
323.15	30	269.9	1.3
333.15	30	277.0	1.4
343.15	30	282.5	1.4
353.15	30	286.7	1.4
363.15	30	289.6	1.4
373.15	30	291.4	1.4
383.15	30	292.4	1.4
393.15	30	292.6	1.4
403.15	30	292.3	1.4

Tabla G1.2 (continuación)

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$\alpha_{C_{p,m}} / (J/K \text{ mol})$
313.15	40	261.1	1.3
323.15	40	269.9	1.3
333.15	40	277.0	1.4
343.15	40	282.5	1.4
353.15	40	286.7	1.4
363.15	40	289.6	1.4
373.15	40	291.4	1.4
383.15	40	292.4	1.4
393.15	40	292.6	1.4
403.15	40	292.3	1.4
313.15	50	260.4	1.3
323.15	50	269.4	1.3
333.15	50	276.6	1.4
343.15	50	282.2	1.4
353.15	50	286.4	1.4
363.15	50	289.3	1.4
373.15	50	291.2	1.4
383.15	50	292.2	1.4
393.15	50	292.5	1.4
303.15	60	292.3	1.4
313.15	60	258.9	1.3
323.15	60	267.6	1.3
333.15	60	274.7	1.4
343.15	60	280.2	1.4
353.15	60	284.3	1.4
363.15	60	287.2	1.4
373.15	60	289.0	1.4
383.15	60	290.0	1.4
393.15	60	290.3	1.4

G2. 3-metil-pentanol

Tabla G2.1. Estimación de errores σ_{ρ_x} en la medición de las densidades $\rho(T, P)$ para 3M3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$\rho / (g/cm^3)$	$\sigma_{\rho} / (g/cm^3)$
303.15	0.1	0.8189	2.95E-04
313.15	0.1	0.8097	2.77E-04
323.15	0.1	0.8003	2.77E-04
333.15	0.1	0.7905	2.94E-04
343.15	0.1	0.7803	2.77E-04
353.15	0.1	0.7697	2.76E-04
363.15	0.1	0.7591	2.94E-04
373.15	0.1	0.7483	2.69E-04
383.15	0.1	0.7371	2.69E-04
393.15	0.1	0.7260	2.86E-04
303.15	10	0.8260	2.95E-04
313.15	10	0.8173	2.94E-04
323.15	10	0.8086	2.94E-04
333.15	10	0.7992	2.94E-04
343.15	10	0.7899	2.94E-04
353.15	10	0.7801	2.94E-04
363.15	10	0.7703	2.94E-04
373.15	10	0.7598	3.00E-04
383.15	10	0.7494	3.00E-04
393.15	10	0.7390	3.00E-04
403.15	10	0.7287	3.00E-04
303.15	20	0.8328	2.95E-04
313.15	20	0.8245	2.94E-04
323.15	20	0.8161	2.94E-04
333.15	20	0.8074	2.94E-04
343.15	20	0.7986	2.94E-04
353.15	20	0.7894	2.94E-04
363.15	20	0.7800	2.93E-04
373.15	20	0.7701	2.99E-04
383.15	20	0.7606	2.99E-04
393.15	20	0.7512	2.99E-04
403.15	20	0.7417	2.99E-04

Tabla G2.1 (continuación)

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$\rho / (g/cm^3)$	$\sigma_p / (g/cm^3)$
303.15	30	0.8391	2.95E-04
313.15	30	0.8312	2.94E-04
323.15	30	0.8230	2.94E-04
333.15	30	0.8148	2.94E-04
343.15	30	0.8063	2.94E-04
353.15	30	0.7975	2.93E-04
363.15	30	0.7888	2.93E-04
373.15	30	0.7795	2.98E-04
383.15	30	0.7702	2.98E-04
393.15	30	0.7616	2.98E-04
403.15	30	0.7528	2.98E-04
303.15	40	0.8449	2.95E-04
313.15	40	0.8373	2.94E-04
323.15	40	0.8294	2.94E-04
333.15	40	0.8215	2.94E-04
343.15	40	0.8134	2.94E-04
353.15	40	0.8053	2.93E-04
363.15	40	0.7964	2.93E-04
373.15	40	0.7879	2.98E-04
383.15	40	0.7789	2.98E-04
393.15	40	0.7709	2.98E-04
403.15	50	0.7625	2.98E-04
303.15	50	0.8502	2.95E-04
313.15	50	0.8429	2.94E-04
323.15	50	0.8354	2.94E-04
333.15	50	0.8274	2.94E-04
343.15	50	0.8198	2.93E-04
353.15	50	0.8119	2.93E-04
363.15	50	0.8038	2.93E-04
373.15	50	0.7954	2.98E-04
383.15	50	0.7870	2.98E-04
393.15	50	0.7791	2.98E-04
403.15	50	0.7713	2.97E-04
303.15	60	0.8554	2.95E-04
313.15	60	0.8484	2.94E-04
323.15	60	0.8404	2.94E-04
333.15	60	0.8334	2.94E-04
343.15	60	0.8260	2.93E-04
353.15	60	0.8184	2.93E-04
363.15	60	0.8106	2.93E-04
373.15	60	0.8026	2.98E-04
383.15	60	0.7944	2.97E-04
393.15	60	0.7869	2.97E-04
403.15	60	0.7793	2.97E-04

Tabla G2.2. Estimación de errores $\sigma_{C_{p,m}}$ en la medición de las capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T, P)$ para 3M3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$C_{p,m} / (J/K mol)$	$\sigma_{C_{p,m}} / (J/K mol)$
313.15	0.1	312.3	1.3
323.15	0.1	320.8	1.4
333.15	0.1	326.2	1.4
343.15	0.1	329.0	1.4
353.15	0.1	329.9	1.4
363.15	0.1	329.3	1.4
373.15	0.1	327.7	1.4
313.15	10	308.9	1.3
323.15	10	317.2	1.3
333.15	10	322.6	1.4
343.15	10	325.6	1.4
353.15	10	326.7	1.4
363.15	10	326.5	1.3
373.15	10	325.2	1.3
383.15	10	323.6	1.3
393.15	10	321.9	1.3
403.15	10	320.8	1.3
313.15	20	306.8	1.3
323.15	20	314.9	1.3
333.15	20	320.3	1.4
343.15	20	323.3	1.4
353.15	20	324.4	1.4
363.15	20	324.2	1.3
373.15	20	322.9	1.3
383.15	20	321.1	1.3
393.15	20	319.3	1.3
403.15	20	317.9	1.3
313.15	30	305.3	1.3
323.15	30	313.5	1.3
333.15	30	318.9	1.3
343.15	30	322.0	1.4
353.15	30	323.2	1.3
363.15	30	322.9	1.3
373.15	30	321.7	1.3
383.15	30	319.8	1.3
393.15	30	317.8	1.3
403.15	30	316.0	1.3

Tabla G2.2 (continuación)

$T / (\text{K})$	$P / (\text{MPa})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$\sigma_{C_{p,m}} / (\text{J/K mol})$
313.15	40	304.0	1.3
323.15	40	312.5	1.3
333.15	40	318.1	1.3
343.15	40	321.4	1.3
353.15	40	322.7	1.3
363.15	40	322.6	1.3
373.15	40	321.3	1.3
383.15	40	319.5	1.3
393.15	40	317.6	1.3
403.15	40	315.9	1.2
313.15	50	302.4	1.3
323.15	50	310.8	1.3
333.15	50	316.5	1.3
343.15	50	319.8	1.3
353.15	50	321.2	1.3
363.15	50	321.1	1.3
373.15	50	320.0	1.3
383.15	50	318.2	1.3
393.15	50	316.3	1.3
403.15	50	314.7	1.2
313.15	60	300.9	1.3
323.15	60	309.2	1.3
333.15	60	314.7	1.3
343.15	60	318.0	1.3
353.15	60	319.4	1.3
363.15	60	319.4	1.3
373.15	60	318.3	1.3
383.15	60	316.8	1.3
393.15	60	315.1	1.3
403.15	60	313.7	1.2

G3. 3-etil-pentanol

Tabla G3.1. Estimación de errores σ_{ρ_x} en la medición de las densidades $\rho(T, P)$ para 3E3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$\rho / (g/cm^3)$	$\sigma_{\rho} / (g/cm^3)$
303.15	0.1	0.8344	2.9E-04
313.15	0.1	0.8248	2.8E-04
323.15	0.1	0.8149	2.8E-04
333.15	0.1	0.8050	2.9E-04
343.15	0.1	0.7948	2.8E-04
353.15	0.1	0.7847	2.8E-04
363.15	0.1	0.7746	2.9E-04
373.15	0.1	0.7645	2.7E-04
383.15	0.1	0.7542	2.7E-04
393.15	0.1	0.7439	2.9E-04
403.15	0.1	0.7334	2.9E-04
303.15	10	0.8416	2.9E-04
313.15	10	0.8324	2.9E-04
323.15	10	0.8230	2.9E-04
333.15	10	0.8137	2.9E-04
343.15	10	0.8043	2.9E-04
353.15	10	0.7946	2.9E-04
363.15	10	0.7852	2.9E-04
373.15	10	0.7755	3.0E-04
383.15	10	0.7658	3.0E-04
393.15	10	0.7563	3.0E-04
403.15	10	0.7465	3.0E-04
303.15	20	0.8479	2.9E-04
313.15	20	0.8390	2.9E-04
323.15	20	0.8303	2.9E-04
333.15	20	0.8214	2.9E-04
343.15	20	0.8122	2.9E-04
353.15	20	0.8033	2.9E-04
363.15	20	0.7942	2.9E-04
373.15	20	0.7853	3.0E-04
383.15	20	0.7765	3.0E-04
393.15	20	0.7675	3.0E-04
403.15	20	0.7585	3.0E-04

Tabla G3.1 (continuación)

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$\rho / (g/cm^3)$	$\sigma_p / (g/cm^3)$
303.15	30	0.8540	2.9E-04
313.15	30	0.8455	2.9E-04
323.15	30	0.8369	2.9E-04
333.15	30	0.8283	2.9E-04
343.15	30	0.8197	2.9E-04
353.15	30	0.8110	2.9E-04
363.15	30	0.8025	2.9E-04
373.15	30	0.7940	3.0E-04
383.15	30	0.7856	3.0E-04
393.15	30	0.7774	3.0E-04
403.15	30	0.7686	3.0E-04
303.15	40	0.8594	2.9E-04
313.15	40	0.8514	2.9E-04
323.15	40	0.8430	2.9E-04
333.15	40	0.8347	2.9E-04
343.15	40	0.8265	2.9E-04
353.15	40	0.8183	2.9E-04
363.15	40	0.8100	2.9E-04
373.15	40	0.8018	3.0E-04
383.15	40	0.7940	3.0E-04
393.15	40	0.7857	3.0E-04
403.15	50	0.7778	3.0E-04
303.15	50	0.8646	2.9E-04
313.15	50	0.8568	2.9E-04
323.15	50	0.8486	2.9E-04
333.15	50	0.8408	2.9E-04
343.15	50	0.8328	2.9E-04
353.15	50	0.8247	2.9E-04
363.15	50	0.8168	2.9E-04
373.15	50	0.8091	3.0E-04
383.15	50	0.8015	3.0E-04
393.15	50	0.7938	3.0E-04
403.15	50	0.7861	3.0E-04
303.15	60	0.8694	2.9E-04
313.15	60	0.8619	2.9E-04
323.15	60	0.8539	2.9E-04
333.15	60	0.8463	2.9E-04
343.15	60	0.8384	2.9E-04
353.15	60	0.8308	2.9E-04
363.15	60	0.8232	2.9E-04
373.15	60	0.8155	3.0E-04
383.15	60	0.8082	3.0E-04
393.15	60	0.8009	3.0E-04
403.15	60	0.7938	3.0E-04

Tabla G3.2. Estimación de errores $\sigma_{C_{p,m}}$ en la medición de las capacidades caloríficas isobáricas $C_{p,m}(T, P)$ para 3E3P medidas en el intervalo de temperatura 303.15-403.15 K y de presión 0.1-60 MPa.

$T / (K)$	$P / (MPa)$	$C_{p,m} / (J/K \text{ mol})$	$\sigma_{C_{p,m}} / (J/K \text{ mol})$
313.15	0.1	370.9	1.8
323.15	0.1	372.9	1.8
333.15	0.1	370.9	1.8
343.15	0.1	366.5	1.8
353.15	0.1	361.2	1.8
363.15	0.1	355.8	1.7
373.15	0.1	351.1	1.7
383.15	0.1	347.4	1.6
393.15	0.1	344.6	1.6
313.15	10	369.1	1.6
323.15	10	371.2	1.8
333.15	10	369.5	1.8
343.15	10	365.5	1.8
353.15	10	360.4	1.8
363.15	10	355.1	1.7
373.15	10	350.4	1.7
383.15	10	346.6	1.7
393.15	10	343.9	1.6
403.15	10	342.2	1.6
313.15	20	367.5	1.6
323.15	20	369.6	1.8
333.15	20	368.0	1.8
343.15	20	364.2	1.8
353.15	20	359.3	1.8
363.15	20	354.1	1.7
373.15	20	349.2	1.7
383.15	20	345.2	1.7
393.15	20	342.2	1.6
403.15	20	340.2	1.6
313.15	30	366.4	1.6
323.15	30	368.5	1.8
333.15	30	367.0	1.8
343.15	30	363.2	1.8
353.15	30	358.2	1.8
363.15	30	353.1	1.7
373.15	30	348.3	1.7
383.15	30	344.4	1.7
393.15	30	341.5	1.6
403.15	30	339.6	1.6

Tabla G3.2 (continuación)

$T / (\text{K})$	$P / (\text{MPa})$	$C_{p,m} / (\text{J/K mol})$	$\sigma_{C_{p,m}} / (\text{J/K mol})$
313.15	40	364.6	1.8
323.15	40	367.5	1.8
333.15	40	366.4	1.8
343.15	40	362.7	1.8
353.15	40	357.8	1.7
363.15	40	352.6	1.7
373.15	40	347.9	1.7
383.15	40	344.1	1.6
393.15	40	341.3	1.6
403.15	40	339.4	1.6
313.15	50	363.5	1.8
323.15	50	366.5	1.8
333.15	50	365.7	1.8
343.15	50	362.3	1.8
353.15	50	357.6	1.7
363.15	50	352.6	1.7
373.15	50	347.9	1.7
383.15	50	344.0	1.6
393.15	50	341.1	1.6
403.15	50	339.1	1.6
313.15	60	361.4	1.8
323.15	60	365.0	1.8
333.15	60	364.4	1.8
343.15	60	361.2	1.8
353.15	60	356.6	1.7
363.15	60	351.5	1.7
373.15	60	346.8	1.7
383.15	60	342.8	1.6
393.15	60	339.7	1.6
403.15	60	337.6	1.6

APÉNDICE H

DEDUCCIÓN DE LA IGUALDAD TERMODINÁMICA PARA LA VARIACIÓN DE $C_{p,m}$ CON P ($\partial C_{p,m}/\partial P$)_T

La entalpía es una función $H = H(T, P)$, y al diferenciarla se tiene:

$$dH = \left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P dT + \left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T dP \quad (\text{H1})$$

De la expresión anterior, se sabe que [44,45]:

$$\left(\frac{\partial H}{\partial T} \right)_P = C_{p,m} \quad (\text{H2})$$

$$\left(\frac{\partial H}{\partial P} \right)_T = V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \quad (\text{H3})$$

Sustituyendo las ecuaciones (H2) y (H3) en (H1) se obtiene:

$$dH = C_{p,m} dT + \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] dP \quad (\text{H4})$$

Como (H4) es una ecuación diferencial exacta, es necesario y suficiente que se satisfaga la siguiente condición [45]:

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial P} \right)_T = \frac{\partial}{\partial T} \left[V_m - T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right] \quad (\text{H5})$$

Derivando con respecto a T el segundo término de la ecuación (H5) se tiene:

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial P} \right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P - \frac{\partial}{\partial T} \left[T \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_P \right]$$

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P - \left(\frac{\partial T}{\partial T}\right)_P \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P - T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_P = -T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \quad (H6)$$

Por definición [36]: $\alpha = \frac{1}{V_m} \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P$ (H7)

entonces: $\alpha V_m = \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P$ (H8)

Al sustituir la ecuación (H8) en la (H6) se obtiene finalmente:

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial^2 V_m}{\partial T^2}\right)_P = -T \frac{\partial}{\partial T} (\alpha V_m)_P$$

$$\left(\frac{\partial C_{p,m}}{\partial P}\right)_T = -T \left[V_m \left(\frac{\partial \alpha}{\partial T}\right)_P + \alpha \left(\frac{\partial V_m}{\partial T}\right)_P \right] \quad (H9)$$

APÉNDICE I

SINTAXIS DE LA FUNCIÓN DE AJUSTE PROGRAMADA EN ORIGIN

I1. Ajustes individuales o con uno o dos parámetros comunes

```
B = H/(8.31*x);
A = exp(B);
y = (8.31*B*B*R*A/((R+A)^2)) + P;
/*end
```

donde:

H es el cambio de entalpía de asociación (ΔH).

R es el cociente de números de degeneración (r).

P es la capacidad calorífica residual no específica ($C_p^{res,ns}$).

I2. Ajuste global para los tres alcoholes

```
B = H/(8.31*x);
A = exp(B);
R = (B1*R1)+(B2*R2)+(B3*R3);
y = (8.31*B*B*R*A/((R+A)^2)) + P;
/*end
```

donde:

H es el cambio de entalpía de asociación (ΔH)

R1, R2 y R3 son los cocientes de números de degeneración para los alcoholes 1 (r_1), 2 (r_2), y 3 (r_3) respectivamente

B1, B2 y B3 son constantes que valen 1,0,0 cuando se emplean los datos del primer alcohol (r_1), 0,1,0 para datos del segundo alcohol (r_2) y 0,0,1 para los datos del tercer alcohol (r_3)

P es la capacidad calorífica residual no específica ($C_p^{res,ns}$)



REFERENCIAS

REFERENCIAS

- [1] M. Zábranský, M. Bureš, and V. Růžička, *Thermochim. Acta* **215**, 25 (1993).
- [2] C. A. Cerdeiriña, D. González-Salgado, L. Romaní, M. C. Delgado, L. A. Torres and M. Costas, *J. Chem. Phys.* **120(14)**, 6648 (2004).
- [3] M. Čenský, K. Růžička, V. Růžička, and M. Zábranský, *Thermochim. Acta* **408**, 45 (2003).
- [4] Origin Version 6.1, OriginLab Corp. (1991-2000) Northampton MA 01060 USA.
- [5] V. Majer, V. Svoboda and J. Pick, *Heats of vaporization of fluids* (Elvesier, Amsterdam, 1989), p.p. 52.
- [6] *CData: Database of Thermodynamic and Transport Properties for Chemistry and Engineering* (Department of Physical Chemistry. Institute for Chemical Technology, distributed by FIZ Chemie GMBH, Berlin, Prague, 1991).
- [7] M. Zábranský, V. Růžička, and E. S. Domalski, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **30(5)**, 1199 (2001).
- [8] M. Zábranský, V. Růžička, V. Majer, and E. S. Domalski, *Heat Capacity of Liquids. Critical Review and recommended Values. Monograph N° 6 Vols. I and II* (American Chemical Society, Washington D.C., 1996).
- [9] P. J. Flory, *J. Am. Chem. Soc.* **87**, 1833 (1965).
- [10] L. M. Trejo Candelas, *La capacidad calorífica como sensor de estructura en soluciones líquidas: clorobenceno y poliésteres + alcanos* (Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 1990).
- [11] Z. Dzakula, and R. K. Andjus, *J. Theor. Biol.* **153**, 41 (1991).
- [12] M. Costas, B. Kronberg, and R. Silveston, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 1513 (1990).
- [13] H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **112**, 799 (2000).
- [14] C. A. Cerdeiriña, C. A. Tovar, E. Carballo, L. Romaní, M. C. Delgado, L. A. Torres, and M. Costas, *J. Phys. Chem. B* **106(1)**, 185 (2002).

-
- [15] T. L. Hill, *An Introduction to Statistical Thermodynamics* (Addison-Wesley Publishing Company, London, 1960), Chap. 3, p.p. 61.
- [16] K. J. Laidier, J. H. Meiser, *Fisicoquímica* (CECSA, México, 2003), Cap. 15, p.p. 712.
- [17] D. A. McQuarrie, *Statistical Mechanics* (Harper & Row Publishers, New York, 1990), Chap. 3, p.p. 55.
- [18] Aldrich *Manual de productos químicos finos y equipo de laboratorio* 2003-2004, México USA, p.p. 879, 1269, 1420.
- [19] D. Bessières, *Mesure de capacités calorifiques de composés hydrocarbonés sous pression. Calculs de propriétés thermophysiques dérivées* (Thèse de Doctorat, Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau, France, 1999).
- [20] B. Lagourette, C. Boned, H. Saint-Guirons, P. Xans and H. Zhou, *Meas. Sci. Technol.* **3**, 699 (1992).
- [21] R. Resnick, D. Halliday, K. S. Krane, *Física* (CECSA, México, 1995), Vol. 1, Cap. 15, p.p. 356-359, 368-370.
- [22] G. S. Kell and E. Whalley *J. Chem. Phys.* **62(9)**, 3456 (1975).
- [23] I. Cibulka and L. Hnědkovský, *J. Chem. Eng. Data* **41**, 657 (1996).
- [24] D. Bessières, H. Saint-Guirons, J. L. Daridon, P. Xans, and J. Y. Coxam, *J. Therm. Anal.* **51**, 923 (1998).
- [25] E. Calvet, et H. Prat, *Microcalorimétrie. Applications physico-chimiques et biologiques* (Masson et Cie, Paris, 1956)
- [26] D. Bessières, H. Saint-Guirons, J. L. Daridon, and J. Y. Coxam, *Meas. Sci. Technol.* **11**, N69 (2000).
- [27] D. Bessières, H. Saint-Guirons, and J. L. Daridon, *High Press. Res.* **18**, 279 (2000).
- [28] S. L. Randzio, *J. Chem. Soc. Rev.* **25**, 383 (1996).
- [29] M. Fulem, K. Růžička, and V. Růžička, *Thermochim. Acta* **382**, 119 (2002).
- [30] D. Bessières, H. Saint-Guirons, and J. L. Daridon, *J. Therm. Anal. Cal.* **62**, 621 (2000).
- [31] D. Bessières, Th. Lafitte, J. L. Daridon, and S. L. Randazio, *Thermochim. Acta* **428**, 25 (2004).
-

- [32] M. Zábbranský, V. Růžička, Jr., and E. S. Domalski, *J. Chem. Ref. Data* **30**(5) 1199 (2002).
- [33] D. Bessières, H. Saint-Guirons, and J. L. Daridon, *Phys. Chem. Liq.* **39**, 301 (2001).
- [34] D. Bessières, H. Saint-Guirons, and J. L. Daridon, *J. Therm. Anal. Cal.* **58**, 39 (1999).
- [35] R. A. Johnson, *Probabilidad y Estadística para Ingenieros de Millar y Freund* (Prentice Hall, México, 1997), Cap. 11, p.p. 330-355.
- [36] S. W. Benson, *Thermochemical Kinetics. Methods for the estimation of thermochemical data and rate parameters* (Wiley-Interscience Publication, New York, 1976), Chap. 2, p.p. 19-35.
- [37] K. S. Pitzer, *Thermodynamics* (McGraw-Hill, Inc., New York, 1995), Chap. 3, p.p. 41.
- [38] P. R. Bevington, and D. K. Robinson, *Data reduction and error analysis for the physical sciences* (McGraw Hill, Inc., New York, 1992), Chap. 3, p.p. 38-50.
- [39] J. McMurry, *Química Orgánica* (International Thompson Editores, México, 2001), Cap.17, p.p. 654.
- [40] A. Morrison y R. Boyd, *Química Orgánica* (Addison-Wesley Iberoamericana, México, 1993), Cap. 20, p.p. 750.
- [41] M. Cáceres-Alonso, M. Costas, L. Andreoli-Ball, and D. Patterson, *Can. J. Chem.* **66**, 989 (1988).
- [42] J. P. Pérez, *Thermodynamique Fondements et Applications* (Dunod Masson Sciences, Paris, 2001). Chap. 3, p.p. 52.
- [43] G. R. García Miaja, *Modelos de dos y tres estados para la descripción de las capacidades caloríficas en exceso de mezclas binarias* (Tesis de Maestría, Facultad de Química, UNAM, México, 2004).
- [44] D. A. McQuarrie, and J. D. Simon, *Physical Chemistry, a molecular approach*, (University Science Books, USA, 1997), Chap. 22, p.p. 895.
- [45] D.G. Zill, *Ecuaciones Diferenciales con aplicaciones de modelado* (Thompson Learning, México, 2002), Cap. 2, p.p. 72-75.