



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE QUÍMICA

MODELO DE DOS ESTADOS PARA LA DETERMINACIÓN DE
LA PRESIÓN DE SATURACIÓN DE ALCOHOLES Y TIOLES
LÍQUIDOS.

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
I N G E N I E R O Q U Í M I C O
P R E S E N T A
CARLOS OLMO ARMAS ALEMÁN



MÉXICO, D.F.

2006



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

Jurado asignado:

Presidente	Dr. Miguel Antonio Costas Basín
Vocal	M. en C. José Fernando Barragán Aroche
Secretario	Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira
1er. Suplente	Dr. Angel Piñeiro Guillén
2º. Suplente	Dr. Rodolfo Acevedo Chávez

Desarrollado en la Facultad de Química, Edificio B, Departamento de Físicoquímica, 1er. Piso, cubiculario B-106.

Dr. Milton Thadeu García Medeiros de Oliveira
Asesor del tema

Carlos Olmo Armas Alemán
Sustentante

Agradecimientos

A mi familia, por apoyarme incondicionalmente en todas mis decisiones. Gracias **mamá**, gracias **papá**, todos mis logros son dedicados a ustedes; los quiero.

A Milton, mi *papá académico*, gracias por tu paciencia, tu guía y tu amistad.

A la UNAM, por haberme dado las herramientas profesionales.

A mis amigos, por haberse cruzado en mi vida.

A mi *Camila*

ÍNDICE

Resumen	2
Capítulo primero. Antecedentes	4
1.1 El problema de la predicción de propiedades termodinámicas.	5
1.2 Importancia de las propiedades termodinámicas en la Ingeniería Química.	8
1.3 Ejemplos en los que se utilizan la Capacidad Calorífica a Presión Constante y la Presión de Saturación de sustancias puras.	11
1.4 Las relaciones entre las propiedades termodinámicas.	16
1.5 Modelos disponibles para la presión de saturación y la capacidad calorífica de sustancias puras.	21
1.5.1 Capacidades caloríficas de líquidos.	22
Capítulo segundo. El Modelo de Dos Estados	27
2.1 Descripción del Modelo de Dos Estados.	28
2.2 Asociación en líquidos puros.	30
2.3 Modelo de asociación de dos estados.	31
2.4 Capacidad calorífica isobárica a partir de una función de partición.	32
2.5 Cálculo de Presión de Saturación a partir de una función de partición.	36
Capítulo tercero. Ajuste a Datos Experimentales	40
3.1 Metodología.	41
3.2 Resultados.	42
Capítulo cuarto. Análisis de Resultados	49
4.1 Acerca del ajuste a datos experimentales.	50
4.2 Contribución de asociación.	50
4.3 Contribución no específica.	51
4.4 Extrapolación y predicción.	53
Conclusiones	55
Referencias	58
Apéndices	60
Apéndice A	61
Apéndice B	63
Apéndice C	65
Apéndice D	81

RESUMEN

En el ejercicio diario de sus actividades laborales, el Ingeniero Químico utiliza a menudo bancos de datos, los cuales le proporcionan propiedades fisicoquímicas de las sustancias con las que está trabajando. Sin embargo, muchas veces dicha información se encuentra limitada y no le permite saber el comportamiento de las sustancias a las condiciones requeridas. Es por esto que se ve obligado a hacer extrapolaciones, estimaciones o predicciones de las propiedades en cuestión.

Por lo tanto, es necesario innovar en este campo de la fisicoquímica, buscando nuevos métodos que nos permitan la predicción de propiedades termodinámicas de sustancias puras en fase líquida. Un buen método de predicción debe proveer propiedades confiables, requerir un mínimo de información de entrada, tener un error muy pequeño y sobre todo acortar el tiempo de cálculo.

En esta tesis se propone un método de correlación y estimación para la presión de saturación de sustancias que presenten auto-asociación, específicamente 1-alcoholes y 1-tioles líquidos puros respectivamente, basado en el Modelo de Asociación de Dos Estados (TSAM). Dicho modelo se basa en el desarrollo de una función de partición isotérmica-isobárica que describe las propiedades termodinámicas de sustancias puras que presentan auto asociación, asumiendo que solo son accesibles dos estados a las moléculas: asociado o no-asociado; Las moléculas del seno del líquido pueden estar asociadas por fuerzas específicas, o no asociadas (Cerdeiriña et al., 2004). Con el tratamiento matemático adecuado se llega a una ecuación con cinco o seis parámetros, los cuales son interpretados y correlacionados con las propiedades de la sustancia pura en estudio. De los parámetros mencionados para la función de partición isotérmica-isobárica, tres o cuatro son determinados a partir de la capacidad calorífica y dos a partir de la presión de saturación. Además, los parámetros son comunes a las ecuaciones para cálculo de la capacidad calorífica y de la presión de saturación.

La ecuación de presión de vapor desarrollada fue ajustada a datos experimentales de presión de saturación de 1-alcoholes y 1-tioles. Los ajustes fueron exitosos, hasta temperaturas cercanas al punto crítico. Hay una clara relación de los parámetros resultantes con el tamaño de la cadena. Se

utilizó la tendencia observada para estimar los parámetros relativos al 1-nonanol y para predecir su presión de saturación.

Gracias a la forma de la ecuación resultante, ésta se puede separar cuantitativamente en dos contribuciones principales para la presión de vapor: la primera de ellas debida a la asociación (por puentes de hidrógeno) y la segunda relativa a las fuerzas intermoleculares no específicas. Para verificar si estas contribuciones a la presión de vapor tienen realmente un sentido físico, se comparó la contribución no específica del 1-hexanol con la presión de vapor del n-heptano, moléculas con tamaños de cadena similares. Las dos curvas coinciden en un buen grado, evidenciando la interpretación física correcta de los términos de la ecuación propuesta.

capítulo primero
A N T E C E D E N T E S

1.1 El problema de la predicción de propiedades termodinámicas.

Un Ingeniero Civil no podría diseñar un puente sin antes conocer las propiedades de los materiales del mismo, por ejemplo, el acero y el concreto. De manera similar, los Científicos e Ingenieros necesitan frecuentemente saber las propiedades de líquidos y gases para el ejercicio de sus actividades. En el caso del Ingeniero de Proceso, es esencial saber las propiedades físicas de fluidos para poder diseñar diferentes clases de productos, procesos y equipo industrial. Incluso, los Físicos Teóricos deben frecuentemente comparar datos teóricos con propiedades medidas experimentalmente.

Las propiedades físicas de cada sustancia dependen directamente de la naturaleza de las moléculas de la misma. Y esto se puede apreciar a lo largo de la historia; la teoría molecular no fue aceptada sino hasta el siglo XIX; años después, a comienzos del siglo XX, es posible hallar evidencia experimental que soporte esta teoría. Hoy en día, la simulación por computadora nos permite ir más lejos, crear modelos más complejos y completos que nos permitan explicar el comportamiento molecular de las sustancias.

La primera teoría cinética de los gases - que se refiere a éstos como esferas duras en constante movimiento - fue una gran contribución al progreso en el entendimiento del comportamiento estadístico de un sistema compuesto por un gran número de moléculas. Sin embargo, desviaciones de esta teoría condujeron a estudios acerca de las interacciones moleculares, basadas en el hecho de que las moléculas se atraen al estar separadas y se repelen al estar juntas.

En el año 1750, Bosovich sugirió que las moléculas - a las que él se refería como átomos - estaban dotadas de una fuerza potencial tal que cualquier par de átomos se atraen o repelen con una fuerza dependiente de la distancia que los separa (Poling et al., 2001). Es decir, a grandes distancias la atracción varía inversamente al cuadrado de la distancia, de acuerdo con la mecánica Newtoniana.

Luego, en 1875, Maxwell reafirmaba diciendo “La fuerza última es una repulsión que se incrementa ilimitadamente conforme la distancia disminuye ilimitadamente, de manera que dos átomos nunca coinciden” (Poling et al., 2001).

La Termodinámica Clásica por sí sola no puede proveer propiedades físicas; sólo los experimentos o la Teoría Molecular pueden hacer eso. Pero la termodinámica reduce los esfuerzos teóricos y/o experimentales al relacionar una propiedad física con otra. Por ejemplo, la ecuación de Clausius- Clapeyron, provee un método útil para obtener entalpías de vaporización a partir de presiones de vapor experimentalmente medibles.

El Ingeniero de Proceso, que es llamado frecuentemente para el diseño de una planta que produzca un producto químico nuevo (o uno ya conocido, pero de una nueva manera), encuentra a menudo que la información sobre propiedades físicas requeridas no está disponible. Es posible realizar experimentos que nos permitan obtener dichas propiedades, pero en la mayoría de los casos no es lo más factible, ya que dichos experimentos tienden a ser muy costosos y consumen mucho tiempo. Es por ésto que casi siempre el Ingeniero de Proceso tiene que estimar al menos alguna de las propiedades requeridas.

Gran parte de los mejores métodos de estimación utilizan ecuaciones basadas en un modelo sencillo, con correlaciones empíricas de los parámetros que no son dados por esa teoría. Por ejemplo, la ecuación de estado de van der Waals.

$$\left(P + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (1.1)$$

La ecuación (1.1) puede ser interpretada a partir de la idea de que la presión sobre una pared contenedora, ejercida por las moléculas, es disminuida por la atracción entre las masas de las moléculas en el seno del gas. Además, el espacio disponible en el cual se mueven las moléculas es menor que el volumen total disponible en el recipiente, dado que las mismas moléculas presentan cierto volumen debido a su tamaño. De ahí que las constantes a y b tengan algún significado físico, a pesar de que las mejores descripciones requieren que éstos varíen con las condiciones, las cuales son, temperatura y densidad.

La correlación de a y b en términos de otras propiedades de una sustancia es un ejemplo del uso de una forma teórica modificada empíricamente.

Existen diferentes tipos de estimación. No obstante, es recomendable que un buen sistema para la estimación de una propiedad física cumpla con las características siguientes (Poling et al., 2001):

- Proveer propiedades físicas y termodinámicas confiables para sustancias puras y para mezclas a cualquier temperatura, presión y composición;
- Requerir un mínimo de información de entrada;
- Tener el algoritmo que conlleve al mínimo error;
- Indicar el error probable;
- Optimizar el tiempo de cálculo.

La ley de los estados correspondientes, que fue propuesta por Van der Waals en 1873, expresa la generalización de que las propiedades de equilibrio que dependen de ciertas fuerzas intermoleculares están relacionadas con las propiedades crítica. Los estados correspondientes dan bases importantes para el desarrollo de correlaciones y métodos de estimación.

Resumiendo todo lo expuesto anteriormente, podemos decir que hay diferentes caminos para determinar propiedades termodinámicas. El primero de ellos y el más fiable (siempre y cuando se disponga de recursos y tiempo suficientes) es en el laboratorio; al registrar datos experimentales que se puedan usar en diagramas y tablas termodinámicas, como T vs. S , H vs. S , H vs. P y/o *tablas de vapor*, podremos obtener la propiedad que nos interesa conocer. El segundo camino es el uso de ecuaciones de estado, ya que relaciona las variables que describen el estado de un material (gas, líquido o sólido); hay una gran variedad de ecuaciones de estado y debemos ser cautelosos en la elección de las mismas. También podemos optar por los métodos de contribuciones de grupos, que si bien resultan prácticos por la cantidad de compuestos que se pueden llegar a abarcar, están restringidos por la fase de la sustancia y los rangos de temperatura y naturaleza química ofrecidos por los mismos.

Dado que los métodos actuales de predicción pueden ser complejos, el cálculo de las propiedades termodinámicas puede ser largo y tener un costo alto en tiempo. Resulta evidente que son necesarios métodos nuevos de estimación de propiedades termodinámicas, que no estén enfocados a un tipo de sustancia en particular y que a su vez sean sencillos, exactos, acorten el tiempo de cálculo y nos den un rango mayor de temperatura disponible.

1.2 Importancia de las propiedades termodinámicas en la Ingeniería Química.

Se le formuló a una estudiante de ingeniería química la siguiente serie de preguntas:

1) ¿Son importantes para tus labores académicas las propiedades termodinámicas?

“Sí, son importantes para mis labores académicas, ya que sin ellas no se conoce realmente la materia ni su comportamiento y no sería posible hacer ninguna predicción a futuro sobre la misma”.

2) ¿Para qué las utilizas?

“Para conocer el comportamiento de la materia, cómo manejarla, para diseñar procesos en general”.

3) ¿Podrías prescindir de ellas?

“Definitivamente no”

Las respuestas proporcionadas por la estudiante evidencian la relevancia de las propiedades termodinámicas en la ingeniería química; que si bien resultaron ser indispensables para una estudiante, lo son aún más para un profesional, cuyo nivel de responsabilidad es mayor, ya que algún error en el manejo, cálculo o interpretación de las mismas puede trascender negativamente.

Como se ha mencionado anteriormente, una de las funciones frecuentes de un ingeniero de proceso es el diseño de una planta, y para ello necesita conocer las propiedades de los fluidos que llevará en su seno dicha estructura. Sin embargo, el ingeniero no sólo diseña, también controla

los procesos al operar el equipo; aquí se resalta nuevamente la importancia de las propiedades termodinámicas, ya que ellas nos dan cifras que hablan acerca del desarrollo de nuestro proceso.

La aplicación práctica de la termodinámica a los procesos de flujo se hace usualmente a cantidades finitas de fluido que experimentan cambios de estado finitos (Smith et al., 2001). Imagínese el flujo de un gas por una tubería. Si conocemos las propiedades termodinámicas de entrada y de salida de dicho gas y aplicamos el principio de la conservación de energía, podremos conocer la cantidad de energía que se intercambié con los alrededores de la tubería; eso sin saber aún nada acerca del material de la tubería o sus dimensiones. La termodinámica es una herramienta tan útil y eficaz que no podemos prescindir de ella, debemos aprovecharla al máximo.

La mayor parte del equipo empleado en las industrias químicas, del petróleo y otras relacionadas, está diseñada para el movimiento de fluidos. A los fluidos podemos manipularlos de diferentes formas: los movemos de un sitio a otro, los evaporamos, los condensamos, los comprimimos, los licuamos, los calentamos, los enfriamos y por qué no, hasta cambiamos sus propiedades químicas al hacerlos reaccionar con otros. Para lograr estos cambios recurrimos a principios, como el principio del momento lineal; a leyes, como la de la conservación de la masa y/o las leyes de la termodinámica.

Para que las manipulaciones mencionadas puedan ser llevadas a cabo, necesitamos de una bomba para que el fluido se mueva, de un intercambiador para que éste se enfríe o caliente, de un reactor para que se transforme o de un compresor para que se comprima y todos estos equipos necesitan de una fuente de energía para que lleven a cabo su cometido.

Sucede que las propiedades termodinámicas también son de gran utilidad en este campo porque las fuentes energéticas son muy variadas y más aún las formas en que podemos aprovecharlas. Por ejemplo, en una planta de energía de vapor, se puede utilizar el principio del ciclo (de la máquina) de Carnot, el cual aprovecha las diferencias de temperatura entre dos distintas fuentes térmicas para así generar un trabajo. La planta consiste en una fuente térmica que es una caldera generadora de vapor, una turbina que aprovecha la energía transportada por el mismo, un

condensador que es la segunda fuente térmica y una bomba que se encargará de transportar el fluido condensado nuevamente a la caldera (Smith et al., 2001). En este caso podemos imaginar la gran cantidad de cálculos que será necesario hacer, y la mayoría de ellos, son cálculos que involucran propiedades termodinámicas; no obstante, un adecuado tratamiento de los datos combinado con un uso adecuado de las relaciones entre las propiedades termodinámicas, nos permitirán no solo el diseño sino una operación controlada de una planta generadora de energía por medio de vapor.

Hasta ahora sólo se han mencionado equipos industriales, que para su diseño y operación necesitan de las propiedades termodinámicas. En general, la mayoría de estos equipos están destinados a la fabricación de productos útiles en nuestras vidas. Por ejemplo: detergentes, alimentos, pasta dental, medicamentos, suavizantes de ropa, pinturas, insecticidas, cosméticos, etcétera. En la elaboración de dichos productos, el ingeniero químico hace uso de la fisicoquímica de superficies, utilizando diagramas termodinámicos y apoyándose en ecuaciones como la de Young-Laplace, la ecuación de absorción de Gibbs, la ecuación de Gibbs-Dühem y la ecuación de Langmuir, entre otras; ellas le permiten diseñar productos con características particulares, como un detergente que no haga espuma.

Por otro lado, la termodinámica es útil al facilitar el estudio de los equilibrios de fases, porque a partir de datos como composición, temperatura, presión y potencial químico, entre otros, y sus interrelaciones, podemos detallar el diseño y la operación de un tanque de separación, de una torre de destilación, de una torre de apagado, de una torre de absorción, de un reactor químico, así como hasta calcular el avance de una reacción química.

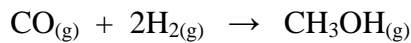
Uno de los equipos que aparecen con mayor frecuencia en cualquier industria química es un intercambiador de calor; los hay de diferentes clases y su diseño toma tiempo ya que se requiere una gran cantidad de especificaciones acerca del material de construcción y las sustancias, sobre todo las propiedades termodinámicas de las últimas. Por la misma versatilidad del intercambiador de calor, es necesario saber la dependencia con la temperatura de las propiedades termodinámicas de los fluidos del intercambiador. De ahí surge la necesidad de modelos que describan el

comportamiento de las propiedades de los fluidos en función de la temperatura o alguna otra variable importante en el proceso.

1.3 Ejemplos en los que se utilizan la Capacidad Calorífica a Presión Constante y la Presión de Saturación de sustancias puras.

Los usos de la capacidad calorífica y la presión de saturación – también conocida como presión de vapor – son muy variados; van desde el cálculo de calores de reacción para una simple reacción química, hasta el diseño de un intercambiador de calor. En los problemas siguientes se ejemplifican dichos usos.

Ejemplo 1-A Calcule el calor estándar de la reacción de síntesis del metanol a 800°C:



Solución: Se aplica la definición del calor estándar de reacción:

$$\Delta H^\circ = \sum_i v_i \Delta H_{fi}^\circ \quad (1.2)$$

A la reacción de arriba, a una temperatura de referencia $T_o = 298.15 \text{ K}$ con datos de la literatura para cada uno de los compuestos, se obtiene el calor estándar de reacción $\Delta H_{298}^0 = -90135 \text{ J/mol}$. Ahora bien, el calor estándar de reacción a 800°C (1073.51 K) se obtiene de la expresión:

$$\Delta H^\circ = \Delta H_o^\circ + R \int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p^\circ}{R} dT \quad (1.3)$$

Si el calor específico de las especies se representa como una función empírica de la temperatura:

$$C_p / R = A + BT + CT^2 + DT^{-2} \quad (1.4)$$

la integral del segundo término toma la forma:

$$\int_{T_o}^T \frac{\Delta C_p}{R} dT = (\Delta A)T_o(\tau - 1) + \frac{\Delta B}{2}T_o^2(\tau^2 - 1) + \frac{\Delta C}{3}T_o^3(\tau^3 - 1) + \frac{\Delta D}{T_o} \left(\frac{\tau - 1}{\tau} \right) \quad (1.5)$$

donde $\tau \equiv T/T_o$ y $\Delta A = \sum_i v_i A_i$

La evaluación de los parámetros de la ecuación (1.5) se basa en los siguientes valores, tomados de la referencia (Smith et al., 2001).

		$C_p^{gi}/R = A + BT + CT^2 + DT^{-2}; T \text{ en K}$			
i	v_i	A	10^3 B	10^6 C	10^{-5} D
CH ₃ OH	-1	2.211	12.216	-3.450	0.000
CO	-1	3.376	0.557	0.000	-0.031
H ₂	-2	3.249	0.422	0.000	0.083

Tabla 1.1 Parámetros para cálculo de C_p .

Por tanto, el valor de la integral de la ecuación (1.5) para $T = 1073.15$ K es -1615.5 K. De acuerdo con la ecuación (1.3), el calor de reacción a 1073.15 K es $\Delta H^\circ = -103566$ J/mol.

El ejemplo anterior demuestra la necesidad de un modelo para la variación de la capacidad calorífica en función de la temperatura. Si no tuviésemos dicho modelo sería imposible determinar el calor de una reacción a una temperatura dada. Además, la capacidad calorífica también es de gran importancia en otras ramas de la ingeniería química.

La transferencia de calor es una de estas ramas, que basándose en la conducción, convección y radiación, logra diseñar hornos y/o equipos que “calienten” o “enfrien” corrientes o que las evaporen o condensen. La cantidad de datos requerida es elevada y cada uno de ellos juega un papel primordial en el cálculo de equipos. Pero no todo se queda en el diseño; una vez que los hemos diseñado, podemos ensamblarlos de tal manera que obtengamos aún más beneficio de ellos, optimizando procesos y así reducir costos.

Ahora bien, se han visto algunas aplicaciones de la capacidad calorífica en la ingeniería química. No obstante, hay otra propiedad igual de importante, la presión de saturación, la cual es utilizada en problemas de equilibrios de fases y por ende está presente en las operaciones de separación.

En el equilibrio de fases, es necesario saber la distribución de cierto componente entre las diferentes fases del sistema, para lo cual J. W. Gibbs introdujo un concepto denominado potencial químico, que está relacionado con la presión y temperatura por medio de relaciones termodinámicas.

Lewis y Randall sugirieron expresar el potencial químico en términos de una función auxiliar un poco más tangible: la fugacidad (Prausnitz et al., 2000). Esta es una “presión corregida”, es decir, para un componente de una mezcla de gases ideales es igual a la presión parcial de ese componente.

Ya que se explicó grosso modo lo que es fugacidad, a continuación se ilustra el cálculo de la misma, mientras que simultáneamente se presenta el uso de la presión de saturación.

Ejemplo 1-B Calcular la fugacidad del agua líquida pura a 1 atm y a 25°C.

Datos:

$$B = -0.46 \text{ L mol}^{-1} \quad (\text{segundo coeficiente virial})$$

$$P_{sat}(25^\circ\text{C}) = 0.03 \text{ atm} \quad (\text{presión de saturación})$$

$$v_L = 0.018 \text{ L mol}^{-1} \quad (\text{volumen molar del líquido})$$

Para calcular la fugacidad de un líquido puro se utiliza la siguiente ecuación (Prausnitz et al., 2000):

$$f_L = f_{sat} \exp\left(\int_{P_{sat}}^P \frac{v_L}{RT} dP\right) \quad (1.6)$$

Para un gas que obedece a la ecuación virial se puede calcular la f_{sat} mediante la siguiente relación:

$$f_{sat}(25^{\circ}C) = P_{sat} \exp\left(\frac{P_{sat} B}{RT}\right)$$

$$f_{sat}(25^{\circ}C) = 0.03 \exp\left(\frac{(0.03)(-0.46)}{(0.082)(298.15)}\right) = 0.0299 atm$$

Sustituyendo en (1.5):

$$f_L = 0.0299 \exp\left(\frac{0.018(1-0.03)}{(0.082)(298.15)}\right) = 0.0300045 atm$$

De aquí que la presión de saturación es una propiedad clave para el cálculo de fugacidades de líquidos puros y, consecuentemente, de las propiedades de mezclas líquidas.

Ejemplo 1-C Una mezcla líquida de 25 kmol de benceno (B), 25 kmol de tolueno (T) y 50 kmol de agua (W), está en equilibrio con su vapor a $50^{\circ}C$. Suponiendo que el benceno y el tolueno siguen la ley de Raoult, pero que ambos son inmiscibles con el agua, calcúlese:

- (a) La presión total sobre la mezcla.
- (b) La composición del vapor suponiendo que sigue la ley de Dalton.

Solución. Las presiones de vapor de los tres componentes a $50^{\circ}C$ son

$$P_W^s = 12.3 kPa \quad P_B^s = 40.0 kPa \quad P_T^s = 11.3 kPa$$

- (a) Las fracciones molares en la fase líquida orgánica son

$$x_B = \frac{25}{50} = 0.5 \quad x_T = \frac{25}{50} = 0.5$$

A partir de la ley de Raoult

$$p_i = P_i^s x_i \quad (1.7)$$

Calculamos las presiones parciales del tolueno y benceno con (1.7)

$$p_B = (40.0)(0.5) = 20.0 \text{ kPa}$$

$$p_T = (11.3)(0.5) = 5.65 \text{ kPa}$$

La fase separada agua-líquido, ejerce una presión parcial igual a su presión de vapor. Por tanto

$p_w = P_w^s = 12.3 \text{ kPa}$. Entonces la presión total es

$$P = p_B + p_T + p_w \quad (1.8)$$

Sustituyendo:

$$P = 20.0 + 5.65 + 12.3 = 37.95 \text{ kPa}$$

(b) De la ley de Dalton $p_i = P y_i$ para la fase vapor tenemos la solución siguiente:

$$y_B = \frac{20.0}{37.95} = 0.527 \quad y_T = \frac{5.65}{37.95} = 0.149 \quad y_w = \frac{12.3}{37.95} = 0.324$$

Por medio de los ejemplos mostrados es fácil percibir la utilidad y necesidad de propiedades como la capacidad calorífica y la presión de saturación en las diferentes ramas de la ingeniería química. Aquí sólo se mostraron algunas de sus aplicaciones – las más básicas – inmediatas, pero

se les puede llegar a necesitar en casos que ni siquiera mencionamos aquí. La termodinámica es muy amplia y sus propiedades y las relaciones entre ellas nos permiten predecir comportamientos así como comprender en conjunto con otras disciplinas el por qué de una infinidad de fenómenos.

1.4 Las relaciones entre las propiedades termodinámicas

Existen muchas propiedades termodinámicas y las relaciones entre éstas son igualmente variadas. Por ejemplo, tenemos:

- Entalpía (H).
- Entropía (S).
- Energía Interna (U).
- Capacidad Calorífica (C_P).

Estas propiedades son utilizadas para evaluar efectos energéticos de procesos mediante balances de energía. Por ejemplo, la entropía (S) se usa para calcular las propiedades de procesos irreversibles, así como en la evaluación de las consecuencias de la irreversibilidad en procesos reales (Poling et al., 2001).

Algunas de las propiedades mencionadas anteriormente no son medibles directamente y llegan a ser denominadas *conceptuales* (Poling et al., 2001). Sus variaciones pueden ser obtenidas de experimentos si utilizamos relaciones termodinámicas entre propiedades mensurables y ser estimadas a partir de modelos para ecuaciones de estado y para la C_P .

Además de no ser mensurables directamente, no es posible determinar el valor absoluto de dichas propiedades conceptuales. Sólo es posible determinar diferencias de estas propiedades entre dos estados. Su importancia radica en que son funciones de estado, es decir, que a diferencia de los efectos caloríficos o de trabajo, los cambios en sus valores sólo dependen de los estados inicial y final.

Si relacionamos las propiedades fundamentales por medio de las dos primeras leyes de la termodinámica, obtendremos ecuaciones que permiten calcular los cambios de entalpía y entropía entre diferentes estados de equilibrio a partir de datos de P , V , T y de capacidad calorífica.

<p>Definición de H, A y G</p> $H = U + PV$ $A = U - TS$ $G = U + PV - TS = H - TS = A + PV$
<p>Ecuaciones fundamentales y relaciones entre ellas</p> $dU = TdS - PdV \quad dA = -SdT - PdV$ $dH = TdS + VdP \quad dG = -SdT + VdP$ $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_S = -P = \left(\frac{\partial A}{\partial V}\right)_T \quad \left(\frac{\partial A}{\partial T}\right)_V = -S = \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P$
<p>Capacidades caloríficas</p> $\left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V = C_V \quad \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P = C_P$

Tabla 1.2 Algunas relaciones termodinámicas importantes para una sustancia con composición constante (Prausnitz et al., 2000).

Las relaciones entre propiedades fundamentales presentadas en la Tabla 1.2 son ecuaciones de índole general para una sustancia homogénea a composición constante.

Aparte de las relaciones mencionadas anteriormente, se necesitará de otras tantas para realizar un adecuado desarrollo de este trabajo. Estas serán la ecuación de Clausius-Clapeyron y la Ecuación de Gibbs-Helmholtz. Para demostrar la primera se parte de la condición de equilibrio entre dos fases, α y β , de una sustancia pura (Castellan, 1998):

$$\mu_\alpha(T, p) = \mu_\beta(T, p) \tag{1.9}$$

Si la presión se cambia hasta un valor $P + dP$, la temperatura de equilibrio será $T + dT$ y el potencial químico cambiará a $\mu + d\mu$. Por tanto, a $T + dT$ y $P + dP$, la condición de equilibrio es:

$$\mu_{\alpha}(T, p) + d\mu_{\alpha} = \mu_{\beta}(T, p) + d\mu_{\beta} \quad (1.10)$$

Restando la ecuación (1.9) de la ecuación (1.10), se tiene:

$$d\mu_{\alpha} = d\mu_{\beta} \quad (1.11)$$

Aplicando la ecuación de Gibbs-Dühem y al expresar $d\mu$ en términos de dp y dT :

$$d\mu_{\alpha} = -\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dp \quad (1.12)$$

$$d\mu_{\beta} = -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dp \quad (1.13)$$

Sustituyendo las ecuaciones (1.12) y (1.13) en la ecuación (1.11):

$$-\bar{S}_{\alpha}dT + \bar{V}_{\alpha}dp = -\bar{S}_{\beta}dT + \bar{V}_{\beta}dp \quad (1.14)$$

Al reordenar la ecuación (1.14), y utilizar las relaciones expuestas al principio de este capítulo, resulta:

$$(\bar{S}_{\beta} - \bar{S}_{\alpha})dT = (\bar{V}_{\beta} - \bar{V}_{\alpha})dp \quad (1.15)$$

$$\frac{dT}{dp} = \frac{\Delta V}{\Delta S} \quad (1.16)$$

O bien:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T\Delta V} \quad (1.17)$$

Las ecuaciones (1.16) y (1.17) son expresiones de la ecuación de Clapeyron, la cual es fundamental para el análisis del equilibrio entre dos fases de una sustancia pura. Ahora bien, en el caso de un equilibrio entre una fase condensada, ya sea sólida o líquida, con vapor, se usa la ecuación de Clausius-Clapeyron, cuyo desarrollo se muestra a continuación (Castellan, 1998). Reescribiendo (1.17) como:

$$\frac{dp}{dT} = \frac{\Delta S}{\Delta V} = \frac{\Delta H}{T(\bar{V}_g - \bar{V}_c)} \quad (1.18)$$

donde ΔH es calor molar de vaporización, \bar{V}_c es el volumen molar de la fase condensada, \bar{V}_g es el volumen molar del vapor y T es la temperatura del equilibrio de fases. El volumen molar de la fase vapor, a condiciones lejanas al punto crítico, es mucho mayor que el del líquido. Así, se puede aproximar: $\bar{V}_g - \bar{V}_c \approx \bar{V}_g$. Suponiendo que el gas es ideal, este volumen es igual a RT/P . Así, la ecuación (1.18) se transforma en:

$$\frac{d \ln p}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.19)$$

La ecuación (1.19), que es la ecuación de Clausius-Clapeyron, relaciona la presión de vapor del líquido con el calor de vaporización y la temperatura.

Por otro lado, también será de utilidad saber la dependencia de la energía libre de Gibbs con la temperatura (Castellan, 1998); dicha dependencia puede escribirse de varias maneras, por ejemplo, de la tabla 1.2 :

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T} \right)_p = -S \quad (1.20)$$

Si se despeja el término $-S$ de la definición para la energía de Gibbs, proporcionada en la misma tabla, y se sustituye en la expresión anterior, queda:

$$\left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P = \frac{G-H}{T} \quad (1.21)$$

Por otro lado, la variación de G/T contra cambios de temperatura está dada por:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_P = \frac{1}{T} \left(\frac{\partial G}{\partial T}\right)_P - \frac{1}{T^2} G \quad (1.22)$$

Sustituyendo la ecuación (1.20) en la expresión anterior se tiene:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_P = -\frac{S}{T} - \frac{1}{T^2} G \quad (1.23)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_P = -\frac{TS+G}{T^2} \quad (1.24)$$

Y nuevamente, haciendo uso de las definiciones para las propiedades fundamentales H y G proporcionadas en la tabla 1.2, la ecuación (1.24) se reduce a:

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G}{T}\right)_P = -\frac{H}{T^2} \quad (1.25)$$

que es la ecuación de Gibbs – Helmholtz. Se puede mostrar que esta relación es válida para las correspondientes propiedades residuales. Una propiedad residual es la diferencia entre la propiedad real y la propiedad ideal:

$$G^R \equiv G - G^{gi} \quad (1.26)$$

$$H^R \equiv H - H^{gi} \quad (1.27)$$

$$\left(\frac{\partial}{\partial T} \frac{G^R}{T}\right)_P = -\frac{H^R}{T^2} \quad (1.28)$$

donde G es la energía libre de Gibbs, H la entalpía y los superíndices gi y R se refieren respectivamente al gas ideal y residual.

Estas dos relaciones serán utilizadas posteriormente en el desarrollo de una función para el cálculo de la presión de saturación.

1.5 Modelos disponibles para la presión de saturación y la capacidad calorífica de sustancias puras.

La capacidad calorífica a presión constante es obtenida normalmente de mediciones calorimétricas y se define como (Castellan, 1998):

$$C_p = \left(\frac{\partial H}{\partial T}\right)_P \quad (1.29)$$

mientras que la capacidad calorífica a volumen constante es:

$$C_v = \left(\frac{\partial U}{\partial T}\right)_V \quad (1.30)$$

C_p y C_v se relacionan mediante:

$$C_p = C_v - T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P^2 / \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (1.31)$$

Para gases ideales:

$$C_p^o = C_v^o + R \quad (1.32)$$

Se puede demostrar que la capacidad calorífica residual C_p^R puede ser calculada mediante el conocimiento de una ecuación de estado, a través de la relación (Poling et al., 2001):

$$C_p^R = C_p - C_p^{gi} \quad (1.33)$$

$$C_p^R = -T \int_0^p \left(\frac{\partial^2 \bar{V}}{\partial T^2} \right)_P dP \quad (1.34)$$

El problema en la utilización práctica de (1.34) reside en la disponibilidad de una ecuación de estado. En el caso de los líquidos que presentan auto asociación, recientemente se han desarrollado algunas ecuaciones de estado basadas en la metodología SAFT (Statistical Association Fluid Theory) (Prausnitz et al., 2000). Sin embargo, las parametrizaciones presentadas tienen como foco el cálculo de densidades de líquido, de vapor y presiones de saturación. El cálculo de C_p^R a través de (1.34) con los parámetros reportados no es satisfactorio cuando se compara con datos experimentales. Por otro lado, tales ecuaciones presentan resultados excelentes para presiones de saturación (Medeiros et al., 2006).

A continuación presentamos algunas características y algunos métodos comúnmente utilizados en ingeniería para estimación de estas dos propiedades.

1.5.1 Capacidades caloríficas de líquidos

Las capacidades caloríficas de los líquidos C_{pl} no tienen una fuerte dependencia de la temperatura, excepto cuando se está por arriba de la temperatura reducida $T_r = 0.7$ a 0.8 . Recordar que $T_r = (T/T_{crítica})$. A altas temperaturas reducidas, los valores de C_{pl} son

grandes y dependen fuertemente de la temperatura, aun más en las cercanías del comportamiento crítico.

Cerca del punto normal de ebullición, la mayoría de los compuestos orgánicos líquidos tienen una capacidad calorífica de entre 1.2 y 2 J g⁻¹ K⁻¹. Alrededor de este rango de temperatura no hay efectos de presión (Poling et al., 2001).

Hay mucha información sobre C_{pl} debajo del punto de ebullición normal; no obstante, existe poca información arriba de dicho punto.

Normalmente, las capacidades caloríficas de los líquidos están reportadas como funciones empíricas de la temperatura, con los parámetros determinados a partir de ajustes a datos experimentales.

Usualmente, en la falta de una ecuación empírica, se recurre a métodos de contribuciones de grupos o estados correspondientes para la estimación de capacidades caloríficas de líquidos, tales como son los citados a seguir (Poling et al., 2001):

- Chueh & Swanson, con 58 grupos estructurales.
- Domalsky & Hearing. Cubre hasta 1312 compuestos, utiliza 600 grupos, pero todo esto sólo a 298.15 K.
- Rùzicka & Domalsky (1993). Este método calcula C_{pl} desde el punto de fusión hasta el punto normal de ebullición por medio de una expresión en función de la temperatura y que además utiliza 3 parámetros: A , B y C , los cuales dependen del número de grupos y sus características. Abarca diferentes grupos.

1.5.2 Presión de saturación de fluidos puros

Muchas estimaciones y ecuaciones de correlación de presión de saturación parten de integrar la ecuación de Clausius-Clapeyron, la cual relaciona la presión de vapor o saturación del líquido

con el calor de vaporización y la temperatura, cuando hay un equilibrio entre la fase condensada líquida y el vapor. En su desarrollo, se asume que el vapor se comporta como gas ideal. Se expresa como (ver ecuación 1.19):

$$\frac{d \ln p_v}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (1.35)$$

Para integrar dicha ecuación se deben hacer aproximaciones acerca del término $\Delta H/RT^2$ con relación a la temperatura. La aproximación más simple es que dicho término sea constante e independiente de la temperatura. Entonces, al denotar como A a la constante de integración, tenemos:

$$\ln p_v = A + \frac{B}{T} \quad (1.36)$$

La anterior es una aproximación satisfactoria cuando se trabaja con intervalos pequeños de temperatura. Sin embargo, para rangos mayores de temperatura, especialmente cuando extrapolamos por debajo del punto normal de ebullición, la ecuación arroja datos pobres de presión de vapor (Poling et al., 2001).

A continuación se enlistan algunos de los métodos disponibles para el cálculo de presiones de saturación.

- **Ecuación de Antoine (1888).** Antoine propuso una modificación a la ecuación anterior (Poling et al., 2001):

$$\log_{10} p_{vp} = A - \frac{B}{T + C - 273.15} \quad (1.37)$$

El rango de temperatura aplicable no es grande y en la mayoría de los casos corresponde a un intervalo de presión de 0.01 a 2 bar aproximadamente. La ecuación de Antoine nunca

debe ser usada fuera de los límites de temperatura establecidos. La extrapolación más allá de esos límites puede llevarnos a resultados absurdos.

- **Ecuación de Wagner.** La ecuación puede representar el comportamiento de la presión de vapor reducida de muchas sustancias, a lo largo de rangos de temperatura correspondientes a un estado líquido. Tiene cuatro parámetros ajustables (Poling et al., 2001):

$$\ln p_{vpr} = (a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^3 + d\tau^6) / T_r \quad (1.38)$$

$$\ln p_{vpr} = (a\tau + b\tau^{1.5} + c\tau^{2.5} + d\tau^5) / T_r \quad (1.39)$$

- **Ecuación de Antoine extendida.** El Centro de Investigación Termodinámica en Texas A&M, ha utilizado la siguiente ecuación para extender la descripción del comportamiento de la presión de vapor a altas temperaturas. Del lado izquierdo, la ecuación es igual al logaritmo base 10 de la presión de vapor reducida, mientras que en el lado derecho hallamos una expresión dependiente de la temperatura; además necesita de 8 parámetros: A, B, C, E, F, n, T_c y t_o . No se recomienda utilizar esta ecuación fuera del rango sugerido en tablas (Poling et al., 2001).

$$\log_{10} P_{vpr} = A - \frac{B}{T + C - 273.15} + 0.43429x^n + Ex^8 + Fx^{12} \quad (1.40)$$

en donde P_{vpr} es la presión de vapor reducida (bar), T es la temperatura (K), $x = (T - t_o - 273.15) / T_c$ y los demás son parámetros de tablas.

- **Método de los estados correspondientes.** Para aumentar la exactitud, varios investigadores han propuesto una ecuación con tres parámetros. La expansión de Pitzer resulta ser una de las más exitosas, aunque no deja de ser compleja pues se necesita establecer la función para $f^{(0)}$, $f^{(1)}$ y $f^{(2)}$, respectivamente. Sin embargo, mucho se ha trabajado en esta área y se han publicado numerosas expresiones que ayudan al desarrollo

de esta expansión, la cual (aparte de los parámetros), depende también de la temperatura reducida. Una de las expresiones más recomendadas para los parámetros de la expansión de Pitzer es la desarrollada por Ambrose & Walton (Poling et al., 2001).

$$\ln p_{vp} = f^{(0)}(T_r) + w f^{(1)}(T_r) + w^2 f^{(2)}(T_r) \quad (1.41)$$

$$f^{(0)} = \frac{-5.97616\tau + 1.29874\tau^{1.5} - 0.60394\tau^{2.5} - 1.06841\tau^5}{T_r} \quad (1.42)$$

$$f^{(1)} = \frac{-5.03365\tau + 1.11505\tau^{1.5} - 5.41217\tau^{2.5} - 7.46628\tau^5}{T_r} \quad (1.43)$$

$$f^{(2)} = \frac{-0.64771\tau + 2.41539\tau^{1.5} - 4.26979\tau^{2.5} + 3.25259\tau^5}{T_r} \quad (1.44)$$

Otro método de estados correspondientes es el de Riedel (1954), quien propuso una ecuación dependiente de la temperatura para la presión de vapor. Como todas las ecuaciones de los métodos anteriores, y ésta no es la excepción, cuenta con 4 parámetros: A , B , C y D . Hay un término en la ecuación (T^6) que permite describir el punto de inflexión de la curva de presión de vapor en la región de presiones altas. La gran debilidad de las expresiones de estados correspondientes es su incapacidad de correlacionar adecuadamente las propiedades de sustancias que presenten auto asociación, objeto de estudio de esta tesis.

capítulo segundo
EL MODELO DE DOS ESTADOS

2.1 Descripción del Modelo de Dos Estados

En la resolución de un problema – de cualquier índole – es mejor elaborar un planteamiento claro y sencillo que uno largo y complejo. El modelo de los dos estados ha servido a muchos estudiantes, profesionales e investigadores porque es simple.

Este modelo puede ser empleado en nuestra propia casa con la televisión, la cual puede estar encendida o apagada; basta oprimir un botón para pasar de un estado a otro, de un estado en el que la pantalla está completamente oscura a uno en el que se encuentra llena de colores. Al principio puede parecer risible, pero las aplicaciones de este modelo traen grandes beneficios dependiendo de la aplicación que se le dé; veamos algunas de ellas.

Si cambiamos nuestro sistema, y en vez de una televisión visualizamos una célula, ésta tiene una membrana que la separa de su entorno. Dicha membrana tiene una especie de puertas llamadas canales iónicos, las cuales sólo permiten el paso de ciertos iones –aquellos que quepan por dicha puerta-; sucede que estos canales iónicos son controlados por medio de cambios en la diferencia de potencial eléctrico. Las proteínas que forman estos canales iónicos son sensibles a dicha diferencia de potencial en la membrana celular (Jiang, 2004). De manera que aplicando el modelo de dos estados, ciertos investigadores han encontrado relaciones entre los estados abierto/cerrado de los canales iónicos controlados por cambios de voltaje y la sensibilidad de dichos canales iónicos a la temperatura. Es decir, se percataron de que no solo hay respuesta a cambios de voltaje sino también a cambios en la temperatura ambiente, lo cual ayudará a comprender mejor el comportamiento celular.

En el caso anterior, se aplicó el modelo de dos estados a un sistema debido a la incertidumbre causada por la posible relación entre dos de sus variables. Sin embargo, no siempre es *aplicado* el modelo de dos estados, a veces, los dos estados son *descubiertos* en un sistema por medio de una experimentación. Esto es lo que sucedió durante el estudio de la fusión de una proteína contenedora de un único aminoácido (denominado *T1*); se detectó a través de la espectrofluorometría que el espectro de la proteína es la suma de dos simples espectros típicos del aminoácido *T1*: Uno localizado en un ambiente hidrofóbico y otro completamente compatible

con agua (Filenko et al., 1986). La evidencia anterior implica que existen dos formas de proteína en la región de transición (recordemos que se está estudiando la fusión de la proteína): nativa o desnaturalizada. El que una proteína esté en un estado u otro puede implicar que sea asimilable o no asimilable, tóxica o no tóxica, o que simplemente realice o no sus funciones. No se encontraron estados intermedios, por lo tanto, al proceso de fusión del aminoácido *TI* le corresponde el modelo de dos estados.

Ya se ha mencionado que el modelo de dos estados es simple y eficaz, pero hay otra característica que lo hace mejor: su versatilidad. Si lo podemos utilizar en la biología o en la química, por qué no en la economía. Resulta interesante cómo se aprovecha el supuesto de dos estados en el mercado bursátil.

La hipótesis de la eficiencia del mercado dice que toda información relevante y gratuita se verá reflejada completamente en los precios; por tanto, resultará imposible obtener sistemáticamente un beneficio económico positivo negociando activamente con información que sea públicamente conocida. Por otro lado, estudios de regresión lineal que incluyen el tipo de interés, afirman ser útiles en la predicción de rentabilidades del capital, a pesar de que aparezcan ocasionalmente primas de riesgo negativas (Martín et al., 1994).

Ahora bien, investigadores españoles se han dado a la tarea de predecir primas de riesgo que sean negativas, para así construir estrategias activas de inversión dinámica basadas en la dirección del tipo de interés, que generen (a pesar de los costos de transacción) rentabilidades mayores y riesgos menores que los de la estrategia pasiva de comprar y mantener la cartera del mercado. Es en este punto donde entra el modelo de los dos estados, porque suponiendo los estados flujo (bullish) / reflujo (bearish) (Martín et al., 1994) y estableciendo al tipo de interés como variable indicadora líder del rendimiento de las acciones, se logra proponer una estrategia de inversión dinámica con la que los inversionistas puedan utilizar la información contenida en los movimientos del tipo de interés para predecir el rendimiento de las acciones. Entonces, después de realizar las primeras pruebas con el modelo de dos estados, se encontraron con que la prima de riesgo media es positiva en el estado de flujo y negativa en el de reflujo. La superioridad de la Estrategia de Inversión Dinámica se debe a que evita invertir en la cartera del mercado en el

estado de reflujó. De la misma manera, cuando se produce un cambio a la baja en el mercado bursátil, la estrategia dinámica generalmente consigue evitar la inversión en el índice del mercado. Por último, a pesar de los costos de transacción en la Estrategia de Inversión Dinámica, se ha comprobado que la misma genera rentabilidades superiores a las de la estrategia pasiva.

2.2 Asociación en líquidos puros

Una de las características de las moléculas de una sustancia pura en estado líquido es su movilidad. Contrario a ésto, las moléculas de un sólido se encuentran relativamente estáticas (solo vibran); mientras que en un gas la movilidad de las moléculas es mucho mayor que en un líquido. Entonces, si en los gases y líquidos hay movimiento, lo que los diferencia son las diferentes interacciones y distancias entre sus moléculas.

La asociación, por definición, se da cuando las fuerzas intermoleculares son de tal magnitud, es decir, mayores a cierto límite inferior crítico, que un agregado de moléculas es formado. Entiéndase por agregado una especie constituida por dos o más moléculas individuales (monómero). La existencia de dicho agregado debe ser confirmada por medio de algún método experimental que detecte alguna propiedad del sistema, ya sea espectroscópica o termodinámica (Cerdeiriña et al., 2004). Cabe mencionar que el perfeccionamiento constante de las técnicas experimentales provocará un cambio en los límites de detección de las propiedades; por ende, la existencia de un agregado – si es que lo hay – será más fácil de corroborar. Si no se cuenta con evidencia experimental que confirme la existencia de nuevas especies en el líquido puro, éste se denominará **no asociado**. Al contrario, si se cuenta con evidencia que sustente este hecho, entonces se considerará como **asociado**. Hay diferentes fuerzas de asociación en líquidos puros. Éstas van desde asociaciones muy débiles entre moléculas de alcanos puros de cadena larga (llamadas orden orientacional o correlación de orientaciones moleculares) hasta asociaciones más fuertes como las presentes entre las moléculas de alcohol, los puentes de hidrógeno.

2.3 Modelo de asociación de dos estados

Una vez que se han establecido dos estados posibles para las moléculas de la sustancia pura en estado líquido y que se sabe acerca de la utilidad del modelo de dos estados, se puede construir una función de partición en la cual se exprese la asociación de un sistema en estado líquido constituido por monómeros. Dicha función será de utilidad para determinar diferentes propiedades termodinámicas del sistema. Por ejemplo, el TSAM (Two-State Association Model) ha sido empleado para explicar las dependencias de la capacidad calorífica a presión constante con la temperatura (Cerdeiriña et al., 2004).

Para comenzar, en el TSAM se asume que cada molécula sólo puede estar en dos niveles energéticos, correspondientes al estado asociado (A) con energía ε_{Ai} y al no asociado (A) con energía ε_A . Cabe hacer notar que $\Delta\varepsilon = \varepsilon_A - \varepsilon_{Ai} > 0$, es decir, la energía potencial de las moléculas asociadas es menor que la del mismo par no asociadas. La naturaleza “casi siempre” (no olvidemos la entropía) busca estados de energía baja.

Cada nivel energético tiene una degeneración característica, es decir, un número de arreglos (configuraciones) geométricos posibles. Esto se expresa por medio de los números de degeneración ω_A y ω_{Ai} , los cuales representan el número de geometrías o arreglos posibles para las moléculas en los estados de energías ε_A y ε_{Ai} , entalpías h_A y h_{Ai} . Por lógica, el número de geometrías accesibles para un estado no asociado es mayor que para uno asociado, es decir, $\omega_A \gg \omega_{Ai}$. Si consideramos N moléculas en el líquido como objetos idénticos e independientes, entonces la función de partición residual isotérmica-isobárica (Δ_r) para este sistema es:

$$\Delta_r = \omega_A \exp(-h_A / RT) + \omega_{Ai} \exp(-h_{Ai} / RT) \quad (2.1)$$

En la ecuación 2.1, las entalpías para cada nivel están expresadas en base molar; R es la constante universal de los gases y T es la temperatura.

En este trabajo se asume que las entalpías del estado asociado h_{Ai} y las del monómero disociado h_A no son independientes de la temperatura, ni tampoco lo son las degeneraciones ω_A y ω_{Ai} . Sin

embargo, la diferencia entre entalpías $\Delta h = h_A - h_{Ai}$ y la razón de degeneraciones $r = \omega_A / \omega_{Ai}$ serán consideradas constantes. En la figura 2.1 se ilustra la dependencia de las entalpías con la temperatura.

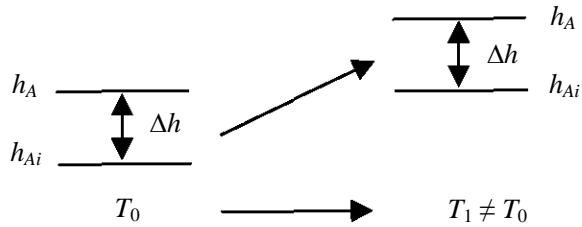


Figura 2.1 Dependencia de entalpías con temperatura

2.4 Capacidad calorífica isobárica a partir de una función de partición.

Partiendo de la definición para una propiedad residual y aplicando la misma a la capacidad calorífica, podemos escribir:

$$C_{p,m}^{\circ} = C_p^{id} + C_p^R \quad (2.2)$$

Separando la parte residual de la ecuación (2.2) en dos contribuciones:

$$C_p^R = C_p^{as} + C_p^{ns} \quad (2.3)$$

donde C_p^{as} es la capacidad calorífica de asociación y está relacionado con las fuerzas que provocan asociación de moléculas. C_p^{ns} , la capacidad calorífica no específica, tiene que ver con

contribuciones no específicas como las fuerzas de dispersión de London, fuerzas electrostáticas de largo alcance, entre otras.

Las contribuciones C_p^{as} y C_p^{ns} pueden ser determinadas a partir de la función de partición representada en la ecuación 2.1. Para tal efecto podemos combinar las relaciones siguientes:

$$g_r = -RT \ln \Delta_r \quad (2.4)$$

$$C_p = -T \left(\frac{\partial^2 g}{\partial T^2} \right)_p \quad (2.5)$$

Por otro lado, la ecuación (2.1) puede ser rescrita como:

$$\Delta_r = \omega_{Ai} e^{\frac{-h_{Ai}}{RT}} \left(1 + \frac{e^{\Delta h/RT}}{r} \right) \quad (2.6)$$

o:

$$\Delta_r = \Delta_{ns} \Delta_{as} \quad (2.7)$$

donde:

$$\Delta_{ns} = \omega_A e^{-h_A/RT} \quad (2.8)$$

$$\Delta_{as} = 1 + \frac{e^{\Delta h/RT}}{r} \quad (2.9)$$

En las ecuaciones (2.6) a (2.9), Δ_{ns} y Δ_{as} son respectivamente las funciones de partición no específica y la perturbación debida a la asociación; Δh es la diferencia de entalpía entre los dos estados ($\Delta h = h_A - h_{Ai}$) y r es la razón de los números de degeneración entre los estados ($r = \omega_A / \omega_{Ai}$). Nótese que en esta descomposición, Δ_{ns} sólo depende de las características del estado no asociado (h_A y ω_A). Al sustituir (2.6) en (2.4) se obtiene:

$$g_r = -RT \left[\ln \omega_{Ai} - \frac{h_{Ai}}{RT} + \ln \left(1 + \frac{e^{\Delta h/RT}}{r} \right) \right] \quad (2.10)$$

y de la relación expresada en (2.5) se puede mostrar que C_p^R estará dado por:

$$C_p^R = C_p^{ns} + R \left(\frac{\Delta h}{RT} \right)^2 \frac{r e^{\frac{\Delta h}{RT}}}{\left(r + e^{\frac{\Delta h}{RT}} \right)^2} \quad (2.11)$$

donde:

$$C_p^{ns} = -T \left\{ \frac{\partial^2}{\partial T^2} \left[RT \left(\ln \omega_{Ai} - \frac{h_{Ai}}{RT} \right) \right] \right\}_p \quad (2.12)$$

La capacidad calorífica no específica C_p^{ns} proviene de la función de partición no específica (ecuación 2.1).

Los resultados obtenidos con este modelo de asociación, reportados por Cerdeiriña et al., indican que r y Δh pueden ser considerados como una medida de la tendencia de las moléculas a auto-asociarse o no. La función $C_p^R(T)$ representada en la ecuación (2.11) fue ajustada a datos experimentales de 1-alcoholes y 1-tioles. Los valores obtenidos para r y Δh presentaron las características físicas esperadas. A valores pequeños de r la asociación debe ser alta, pues el número de arreglos compatibles con estados de asociación se acerca al número correspondiente a estados no asociados. A valores grandes de r , utilizando la misma argumentación, la asociación es baja. Se verificó que este parámetro es creciente con el tamaño de la cadena, que es exactamente el comportamiento previsto por su significado físico. La dependencia de la asociación con Δh es todavía más clara: cuando ésta es muy grande las moléculas tienden a estar fuertemente asociadas y será necesaria una mayor energía para separarlas; contrariamente, cuando Δh tiene un valor bajo, la tendencia es que las moléculas estén débilmente asociadas. Las diferencias de entalpías entre los 1-alcoholes y 1-tioles indican este comportamiento; los

primeros tiene un valor de Δh mayor que los segundos, esto se debe a la diferencia entre el tipo de interacción molecular de cada familia (más débil en 1-tioles respecto a 1-alcoholes).

Aparte de su capacidad de ajuste a datos experimentales, la ecuación (2.11) también fue utilizada para explicar el comportamiento general del calor específico de líquidos frente a cambios de temperatura (Cerdeiriña et al., 2004). Experimentalmente se observa que existen cinco curvas diferentes que describen la dependencia de la capacidad calorífica isobárica con la temperatura:

- (i) Monótonamente creciente.
- (ii) Con un ligero mínimo.
- (iii) Con punto de inflexión (convexo a cóncavo).
- (iv) Con punto de inflexión (cóncavo a convexo).
- (v) Con un máximo.

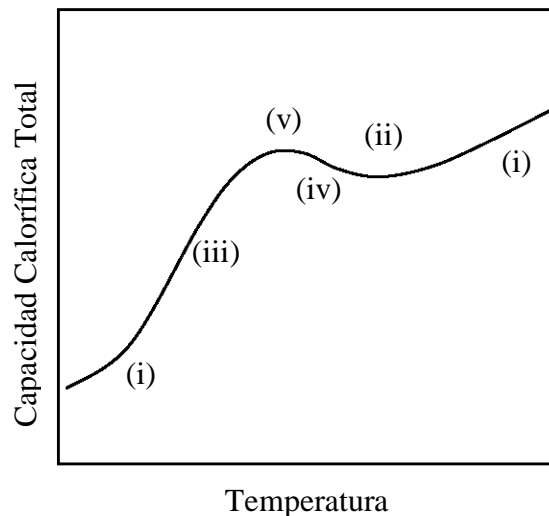


Figura 2.2 C_p vs. T

Este modelo es capaz de describir cada uno de los cinco tipos de curvas arriba mencionados. Se halló (Cerdeiriña et al., 2004) que ya sea para valores grandes de Δh y temperaturas bajas o valores pequeños de Δh y temperaturas altas, un comportamiento del tipo (i) es esperado. Luego, al trabajar con 1-alcoholes de cadena corta se observan curvas del tipo (i), y conforme el largo de la cadena aumenta, se encuentran comportamientos del tipo (iii) y (iv). A diferencia y en el caso

de los tioles se aprecia una curva correspondiente al tipo (ii) en aquellos de cadena corta. Por último, vale la pena mencionar que de acuerdo al modelo utilizado el valor de r es pequeño en los alcanos no ramificados, mediano en los 1-alcoholes y grande en los 1-tioles, lo cual nos indica una preferencia por la asociación en el primer grupo y una poca asociación en el último grupo.

2.5 Cálculo de Presión de Saturación a partir de una función de partición.

Si se coloca cierta cantidad de un líquido puro en un recipiente evacuado que tiene un volumen mayor que el del líquido, una porción del líquido se evaporará hasta llenar de vapor el volumen restante. Suponiendo que queda cierta cantidad de líquido una vez establecido el equilibrio, la *presión de vapor o presión de saturación* en el recipiente es solo una función de la temperatura del sistema (Castellan, 1998).

Uno de los objetivos principales de esta tesis es desarrollar una ecuación que prediga presiones de saturación para líquidos que presentan auto asociación. A continuación se muestra la deducción de la ecuación correspondiente a partir de la función de partición (2.6).

Partiendo de la ecuación de Clausius-Clapeyron para equilibrio líquido vapor y considerando que el vapor saturado es ideal:

$$\Delta H_{vap} = -h_{liquido}^{res} = -h_r \quad (2.13)$$

$$\frac{d}{dT} \ln p_{sat} = -\frac{h_r}{RT^2} \quad (2.14)$$

Aplicando ahora la igualdad de Gibbs-Helmholtz:

$$-\frac{h_r}{RT^2} = \frac{d}{dT} \frac{g_r}{RT} \quad (2.15)$$

se obtiene la siguiente expresión para el cálculo de la presión de saturación:

$$\frac{d}{dT} \ln p_{sat} = \frac{d}{dT} \frac{g_r}{RT} \quad (2.16)$$

Para que podamos sustituir la ecuación 2.10 directamente en 2.16, es necesaria una expresión para la energía libre del fluido de referencia compuesto únicamente por monómeros (energía libre no específica):

$$g_A = h_A - RT \ln \omega_A \quad (2.17)$$

Considerando que:

$$C_p^{ns} = \left(\frac{\partial h_A}{\partial T} \right)_T = T \left(\frac{\partial s_A}{\partial T} \right)_p = RT \left(\frac{\partial}{\partial T} \ln \omega_A \right)_p \quad (2.18)$$

la energía libre de Gibbs no específica puede ser obtenida a partir de la capacidad calorífica no específica:

$$g_A = h_A - TS_A \quad (2.19a)$$

$$g_A = \int C_p^{ns}(T) dT - T \int \frac{C_p^{ns}(T)}{T} dT \quad (2.19b)$$

De acuerdo a Cerdeiriña et al., cuando la asociación es fuerte, se puede considerar C_p^{ns} constante dentro de los intervalos de temperatura correspondientes a las mediciones. En el caso de asociaciones más débiles, como sucede en los tioles, utilizaron una función lineal para representar C_p^{ns} . Si consideramos C_p^{ns} como una función lineal de la temperatura:

$$C_p^{ns}(T) = C_p^{ns(0)} + C_p^{ns(1)}T \quad (2.20)$$

La ecuación (2.19) puede ser reescrita como:

$$g_A = C_p^{ns(0)}T(1 - \ln T) + A' - BT - \frac{C_p^{ns(1)}}{2}T^2 \quad (2.21)$$

donde A' y B son constantes de integración. El coeficiente dependiente de temperatura $C_p^{ns(1)}$ será despreciable cuando se presente una asociación fuerte. Combinando la ecuación (2.21) con la contribución de asociación de la ecuación (2.6), la energía libre molar residual puede ser expresada como:

$$g_r = -RT \ln \left(1 + \frac{e^{\Delta h/RT}}{r} \right) + C_p^{ns(0)}T(1 - \ln T) + A' - BT - \frac{C_p^{ns(1)}}{2}T^2 \quad (2.22)$$

Ahora que tenemos una ecuación que describe a la energía libre de Gibbs residual, podremos sustituirla en la ecuación (2.16), obteniendo:

$$\ln p_{sat} = \frac{C_p^{ns(0)}}{R}(1 - \ln T) - \frac{C_p^{ns(1)}T}{2R} + \frac{B}{RT} + A + \ln \left(\frac{r}{r + e^{\frac{\Delta h}{RT}}} \right) \quad (2.23)$$

En esta ecuación, los parámetros r , Δh , $C_p^{ns(0)}$ y $C_p^{ns(1)}$ serán determinados a partir de datos de la capacidad calorífica, conforme a lo descrito en la referencia (Cerdeiriña et al., 2004). Los parámetros adicionales A y B , por su lado, serán obtenidos a partir de datos de presión de saturación. B tiene unidades de energía molar. A tiene unidades compatibles con las unidades de temperatura y presión empleadas en el ajuste.

Es importante notar que la ecuación (2.23) presenta claramente una separación entre las contribuciones de asociación y las no específicas. El último término de (2.23), por presentar solamente parámetros relativos a la perturbación debida a la asociación, será referido como la contribución de la asociación a la presión de vapor, y los demás, como la contribución no específica. Queda claro que la contribución de asociación bajará la presión de vapor, ya que Δh y r son siempre positivos.

capítulo tercero

AJUSTE A DATOS EXPERIMENTALES

3.1 Metodología

Los parámetros A y B de la ecuación (2.23), que surgieron de las integraciones realizadas en este trabajo, fueron determinados para 1-alcoholes y 1-tioles a través de una regresión no lineal de la presión de saturación experimental. Las sustancias con las que se decidió trabajar fueron elegidas en función de la disponibilidad de datos experimentales de presión de saturación y de las constantes $C_p^{ns(0)}$, $C_p^{ns(1)}$, r y Δh , estas últimas proporcionadas por los ajustes previos del modelo a datos de calor específico de líquidos (Cerdeiriña et al., 2004). Las sustancias seleccionadas para el grupo de 1-alcoholes son: metanol, etanol, propanol, butanol, pentanol, hexanol, heptanol y octanol. Para el grupo de 1-tioles son: metil mercaptano, etil mercaptano, butil mercaptano y pentil mercaptano. En el caso de los 1-alcoholes se decidió trabajar con aquellos que tuviesen menos de diez carbonos, porque este tipo de cadenas largas no ramificadas presentan asociaciones débiles del tipo C.M.O. (Correlations of the Molecular Orientations). Este tipo de asociación, sin embargo, no invalida el desarrollo aquí propuesto. Para aplicar nuestro modelo a estos compuestos, es necesario añadir a la ecuación (2.23) el término correspondiente a este tipo de asociación.

Para la presión de vapor, los datos experimentales están reportados a través de la siguiente correlación empírica (Daubert et al., 1989):

$$\ln P_{sat} = \left(\alpha + \frac{\beta}{T} + \chi \ln T + \delta T^\phi \right) \quad (3.1)$$

donde los parámetros α , β , χ , δ & ϕ para cada sustancia se muestran en el apéndice A.3 de esta tesis.

La determinación de los parámetros A y B , se hace mediante una herramienta para la minimización de una función objetivo. Se utilizó el Solver de Excel. En este trabajo la función objetivo fue la siguiente:

$$F(A, B) = \sum_i \left\{ \frac{[\ln P_{sat}(T_i)]_{\text{experimental}} - [\ln P_{sat}(T_i; A, B)]_{\text{TSAM}}}{[\ln P_{sat}(T_i)]_{\text{experimental}}} \right\}^2 \quad (3.2)$$

Los parámetros A y B serán aquellos que minimicen esta función.

3.2 Resultados

Los resultados de los ajustes y las comparaciones entre los valores experimentales y los calculados a través del TSAM para cada uno de los 1-alcoholes y 1-tioles se encuentran en los apéndices C y D. Los ajustes arrojaron los valores de A y B presentados en las tablas 3.1 y 3.2.

1-Alcohol	$C_p^{ns(0)}$ (a) J/mol K	r (a)	Parámetros	
			A (b)	B J/mol
Metanol	31.26	89.0	-356.71	-26382.7
Etanol	37.49	158.3	-391.53	-31200.0
Propanol	43.88	242.1	-435.38	-38982.4
Butanol	54.35	264.4	-500.48	-46625.5
Pentanol	55.31	333.4	-515.25	-53066.0
Hexanol	67.18	315.0	-582.15	-58455.2
Heptanol	65.84	423.0	-588.72	-66897.1
Octanol	65.72	558.6	-590.04	-70511.5
$\Delta h = +23124 \text{ / J mol}^{-1}$				

Tabla 3.1 Parámetros del TSAM para los 1-alcoholes

a: de la referencia (Cerdeiriña et al., 2004); b: A tiene unidades compatibles a temperaturas en K y presiones en Pa en la ecuación 2.23

1-Tiol	$C_p^{ns(0)}$ (a) J / mol K	$C_p^{ns(1)}$ (a) J / K ² mol	r (a)	Parámetros	
				A (b)	B J / mol
Metil Mercaptano	23.95	0.03947	8.55	40.53	-33729.52
Etil Mercaptano	39.18	0.00501	7.16	49.21	-37784.50
Butil Mercaptano	59.45	-0.03226	9.27	63.25	-52209.17
Pentil Mercaptano	69.95	-0.04818	6.27	70.33	-58345.24
$\Delta h = +3756 / \text{J mol}^{-1}$					

Tabla 3.2 Parámetros del TSAM para 1-tioles

a: datos tomados de Cerdeiriña et al., 2004; b: A tiene unidades compatibles a temperaturas en K y presiones en Pa en la ecuación 2.23

Con la información presentada en las tablas 3.1 y 3.2 se nota claramente una relación de los parámetros A y B con el tamaño de la cadena de los compuestos. Las figuras 3.1, 3.2, 3.3 y 3.4 muestran tal correlación, y el ajuste lineal correspondiente. De igual manera, las figuras 3.5 y 3.6 presentan las tendencias de r y $C_p^{ns(0)}$ para los 1-alcoholes. Estas tendencias serán utilizadas posteriormente para la predicción de las propiedades de un líquido no incluido en el ajuste.

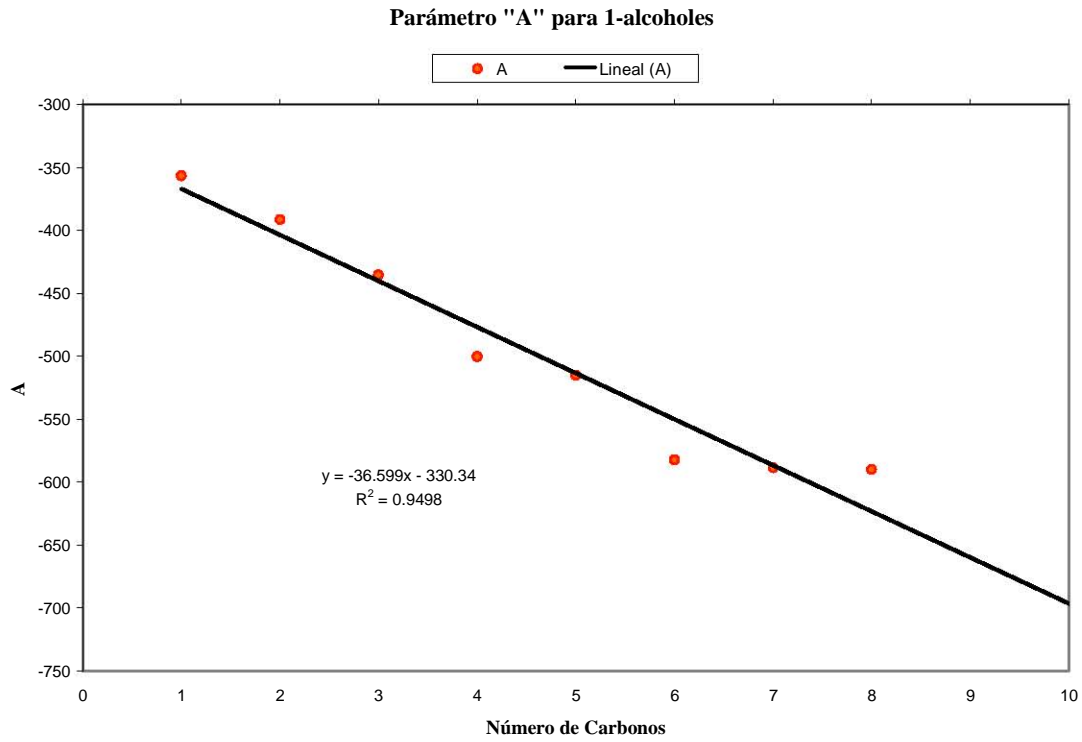


Figura 3.1 Valores de *A* para 1-alcoholes. *A* tiene unidades compatibles a *T* en K y *p* en Pa.

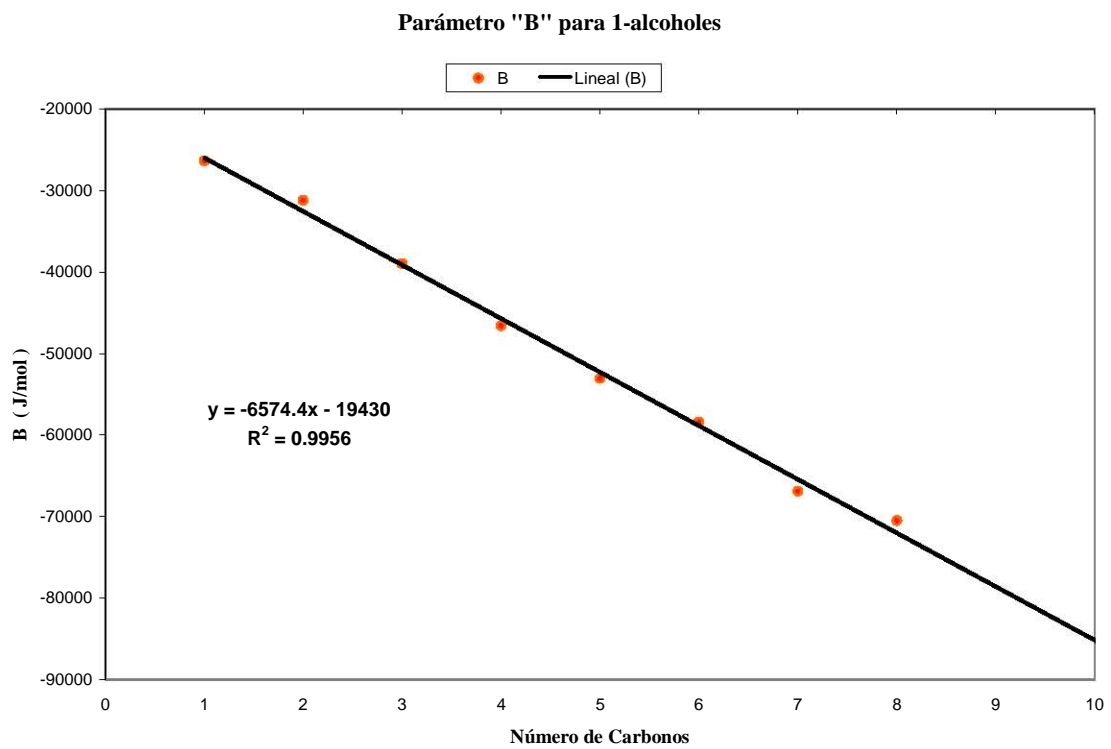


Figura 3.2 Valores de *B* para 1-alcoholes.

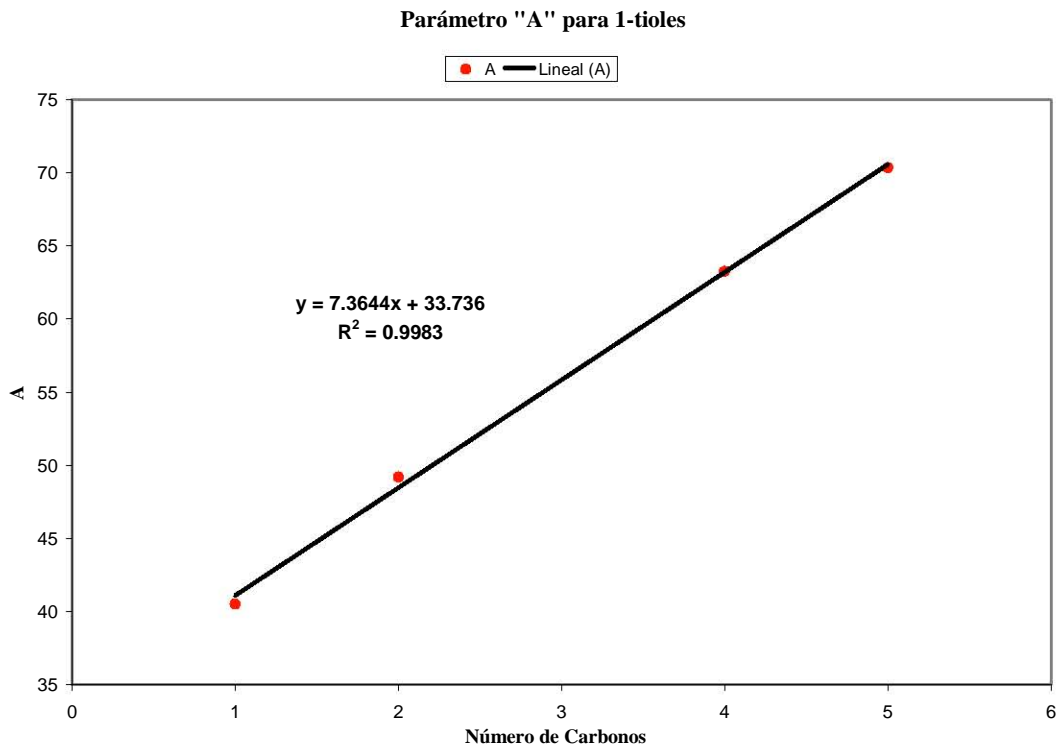


Figura 3.3 Valores de A para 1-tioles. A tiene unidades compatibles a T en K y p en Pa.

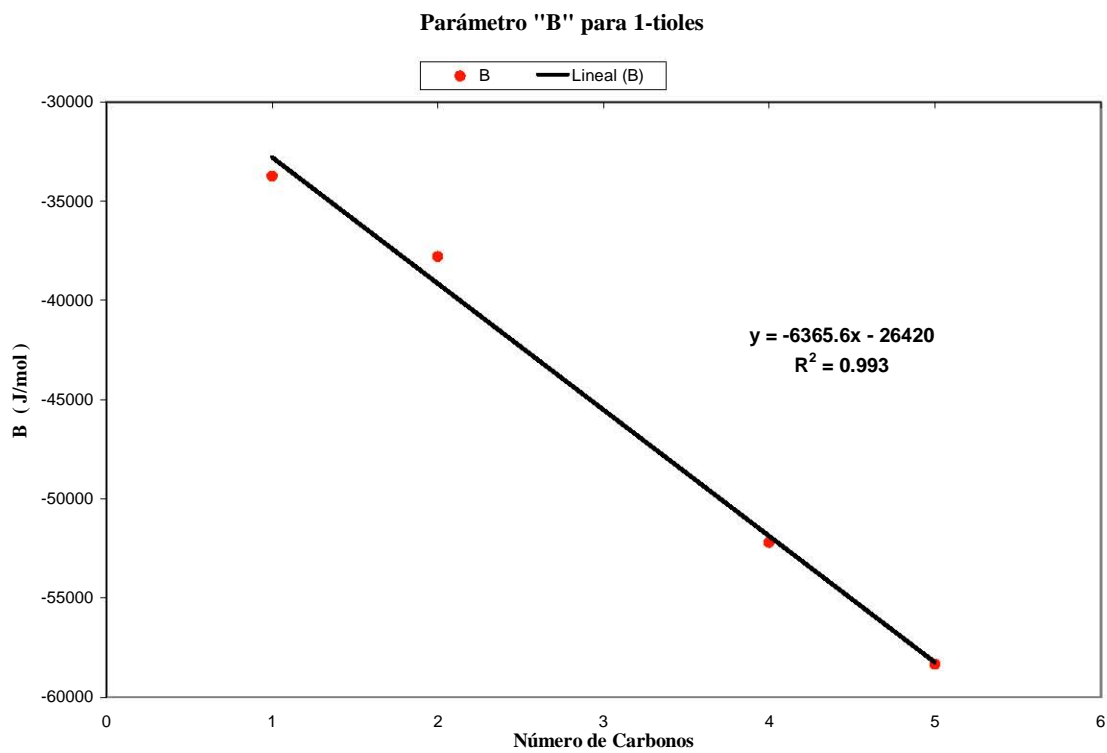


Figura 3.4 Valores de B para 1-tioles.

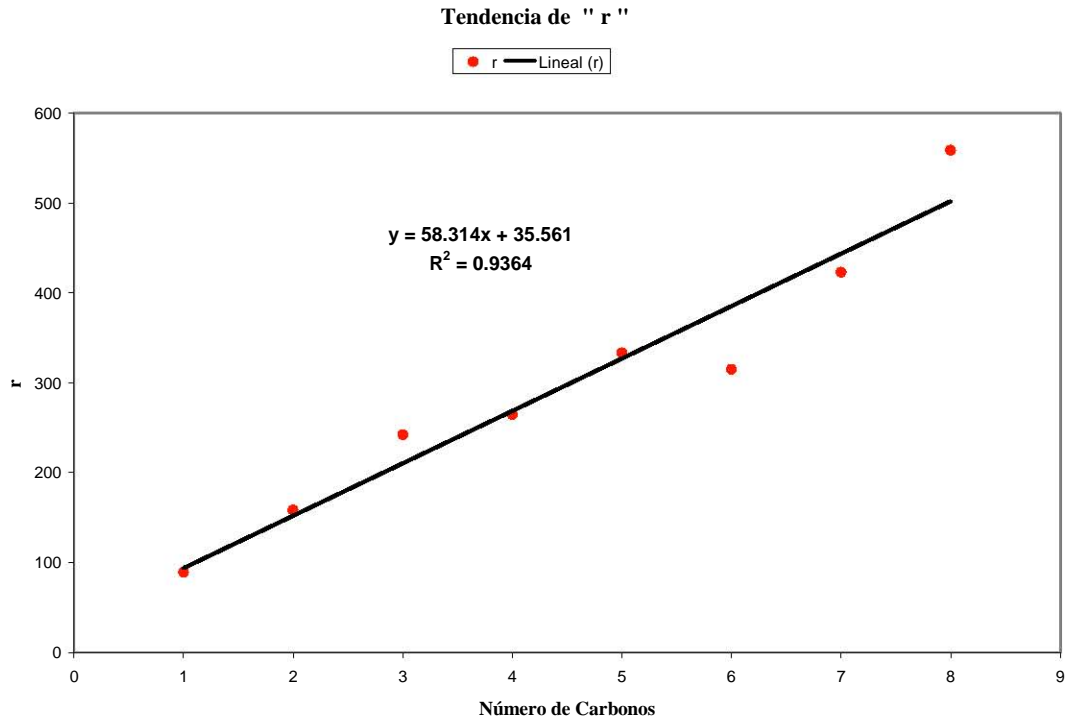


Figura 3.5 Tendencia de la razón de degeneración “ r ” para 1-alcoholes (Cerdeiriña et al., 2004).

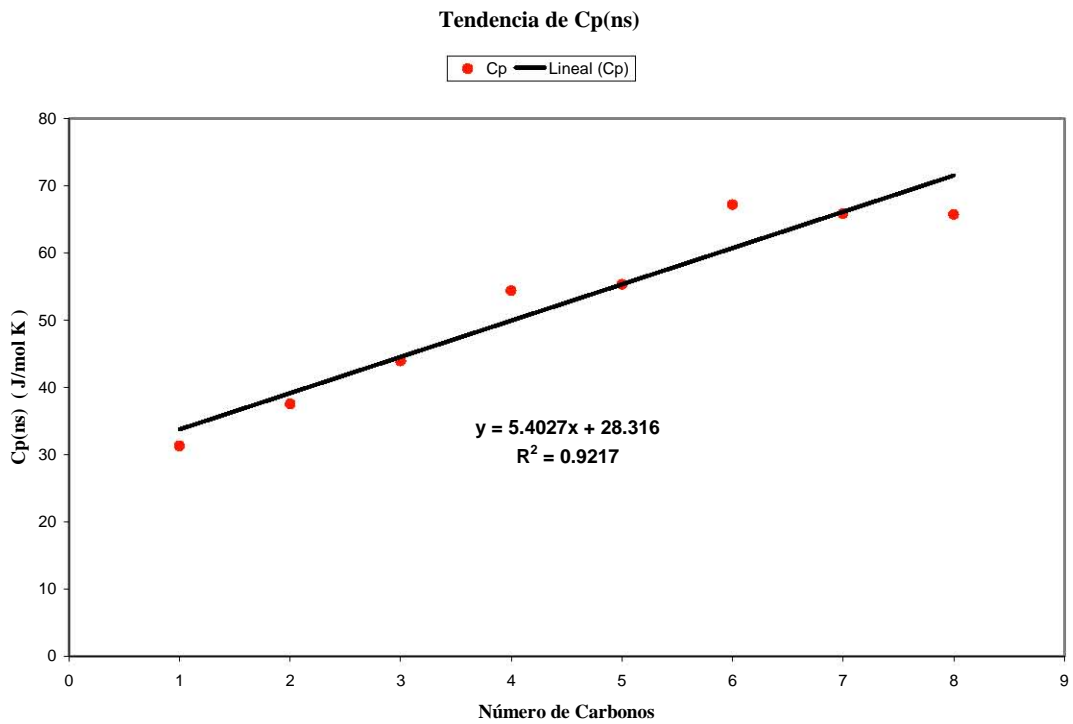


Figura 3.6 Tendencia de la capacidad calorífica no específica “ $C_p^{ns(0)}$ ” para 1-alcoholes (Cerdeiriña et al., 2004).

Los resultados de los ajustes y su comparación con los datos experimentales están representados en las figuras 3.7 y 3.8:

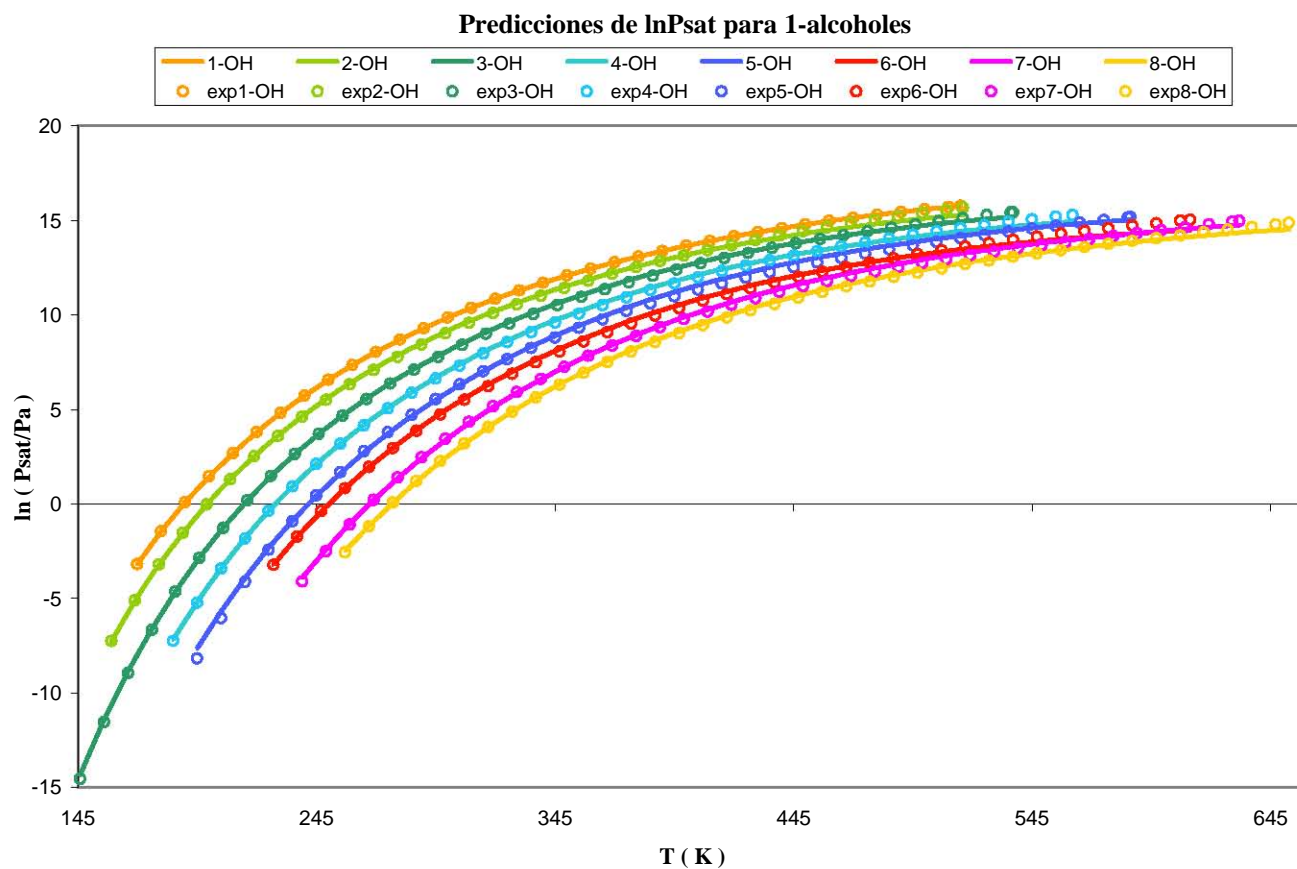


Figura 3.7 Comparación de las presiones de saturación calculadas por el TSAM (*línea continua*) con las experimentales (*círculos*) para la familia de 1-alcoholes.

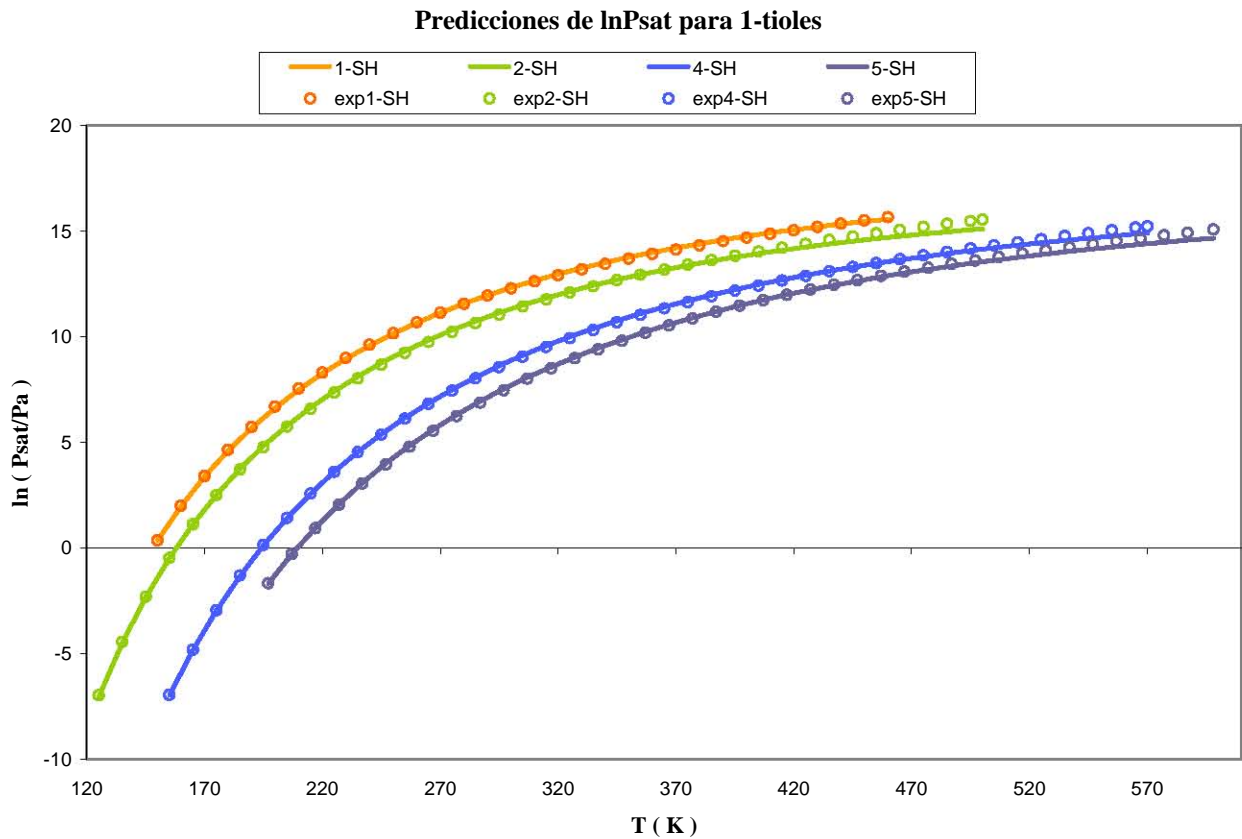


Figura 3.8 Comparación de las presiones de saturación calculada por el TSAM (*línea continua*) con las experimentales (*círculos*) para la familia de 1-tioles.

En las figuras 3.7 y 3.8 se demuestra que los ajustes hechos por Cerdeiriña et al. (figuras 3.5 y 3.6) son confiables para predecir curvas de presión de saturación de grupos de alcoholes y tioles.

capítulo cuarto
ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 Acerca del ajuste a datos experimentales.

En las gráficas obtenidas con el método propuesto salta a primera vista que las curvas del modelo coinciden con las curvas de datos experimentales, lo cual implica un ajuste excelente. Por lo tanto, el método utilizado fue el idóneo para hallar los valores correspondientes para los parámetros de las ecuaciones (2.20) y (2.21) a las condiciones dadas.

Ahora bien, para tener una mejor perspectiva de la influencia de las contribuciones de asociación y no específica en la curva de presión de saturación, se muestra en cada gráfico, el valor de las contribuciones mencionadas punto por punto. Aquí resalta que las contribuciones de asociación siempre comienzan con un valor negativo y terminan con uno muy cercano a cero. Por el contrario, las contribuciones no específicas pueden comenzar con valores cercanos al cero y aumentan positivamente presentando gran variación a lo largo de la temperatura. De hecho, puede decirse que la forma de la curva es determinada en gran parte por la contribución no específica.

Por otra parte, los parámetros (A y B) resultantes del ajuste a los datos experimentales de presión de saturación presentan un comportamiento “ordenado” que nos permite calcular una línea de tendencia bastante aceptable. Con esto, como ya se mostró en los resultados, se puede interpolar o extrapolar gracias a las ecuaciones de la línea de tendencia. Esto amplía el uso de nuestra ecuación de predicción y al mismo tiempo valida los valores de los parámetros A y B . Una gran ventaja fue que la diferencia de entalpías es constante y no varía con el tamaño de la molécula, ya que solo está en función de la asociación y representa la entalpía de formación de los enlaces H-OH.

4.2 Contribución de asociación

Como era de esperarse, la contribución referente a la asociación siempre hizo disminuir a la presión de vapor (véase las gráficas de los apéndices C y D). Se puede observar que mientras la contribución no específica tiene valores altos, la contribución de asociación es negativa. También se observa que a temperaturas bajas, la asociación es mayor que a temperaturas altas, lo cual es lógico, ya que a temperaturas altas el movimiento de las moléculas será mucho más agitado que en un líquido a temperaturas bajas. El efecto del aumento de temperatura es romper la asociación, es decir, romper los enlaces de hidrógeno y disminuir su influencia en la presión de vapor.

Dentro de una familia de compuestos, la asociación disminuye con el aumento de la cadena de carbonos. Esto se debe a 2 factores: (i) energético: la fracción de la energía intermolecular atractiva debido a fuerzas no específicas aumenta con el aumento del tamaño de la cadena, reduciendo así los efectos visibles de la asociación; (ii) entrópico: el número de arreglos moleculares posibles sin asociación es mayor a medida que aumenta el número de segmentos de una cadena.

En la ecuación (2.6) tenemos la definición de la contribución de asociación (Δ_{as}), y se observa que la misma depende la temperatura y r , el cual varía para cada sustancia dentro de una familia. Por tanto, a medida que aumentamos el número de carbonos en la cadena, Δ_{as} toma valores más cercanos a cero, lo cual implica una menor asociación. Esto concuerda con los valores de r de cada sustancia porque a mayor número de carbonos, mayor valor de r – recordemos que un valor de r alto implica una menor asociación -. En la tabla A.1 del apéndice A se pueden observar esta tendencia. No obstante, si ponemos atención en la tabla A.2 del mismo apéndice, notaremos que para los tioles no hay un patrón de este estilo. Esto significa, que apegándonos a lo planteado arriba, el pentil mercaptano es más asociado que el mismo metil mercaptano, y el butil mercaptano es el más asociado. Pese a esto, los resultados nos muestran que la contribución de asociación, en el caso de los tioles, sigue siendo minúscula al lado la Δ_{ns} .

4.3 Contribución no específica

La novedad de este método fue el haber introducido una función de partición explícita para la contribución no específica para el fluido de referencia, ya que a partir de allí se completó la función de partición residual presentada en el TSAM. Se generó una ecuación de 6 parámetros, con 4 de ellos correspondientes a los ajustes para la C_p y los dos últimos correspondientes a la presión de saturación. Además de observar que la contribución no específica aumenta conforme aumenta la temperatura; en el caso de los alcoholes se cuenta con una $C_p^{ns(0)}$ constante para cada sustancia de la familia, mientras que para los tioles se contó con dos parámetros por sustancia: $C_p^{ns(0)}$ y $C_p^{ns(1)}$, porque las interacciones no específicas y de asociación tienen el mismo orden de magnitud, de manera que la separación no es tan marcada y hay correlación de parámetros.

Para investigar el fundamento físico de la separación en contribuciones no específica y de asociación a la presión de saturación, se hizo una comparación entre la presión de saturación de un alcano y la contribución no específica de un 1-alcohol con tamaño de cadena similar. El heptano y el hexanol tienen el mismo tamaño de cadena y difieren en el grupo funcional OH que tiene el hexanol. Las curvas correspondientes están representadas en la figura 4.1.

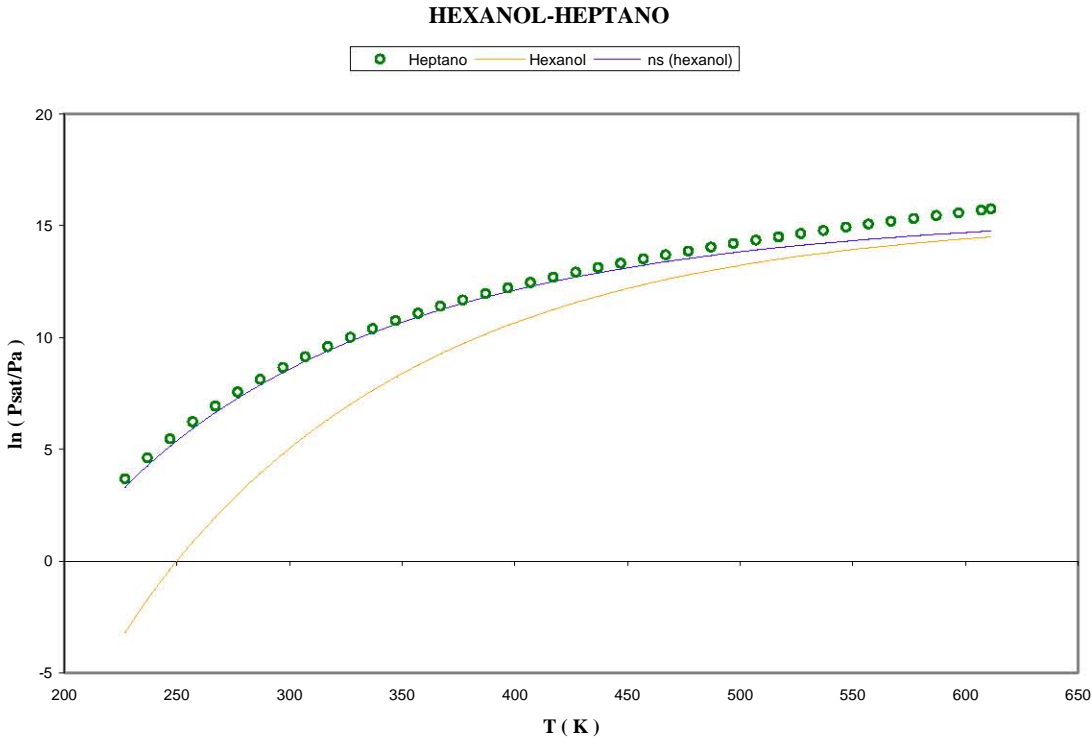


Figura 4.1 Comparación de la contribución no específica del hexanol (*línea discontinua*) con datos experimentales del n-heptano (*círculos*).

La similitud entre la contribución no específica del hexanol y la presión de saturación del n-heptano es notoria. Si se toma en cuenta que el n-heptano es un compuesto carente de asociación y que la contribución no específica se refiere a asociaciones débiles, entonces es comprensible la similitud observada. Esto hace más comprensible la naturaleza física – asociaciones débiles similares a estados carentes de asociación - de las contribuciones no específicas de una sustancia en particular.

Las interacciones n-heptano – n-heptano son similares a las de hexanol-hexanol, a excepción de la asociación. En el hexanol hay puentes de hidrógeno – pertenecientes a la contribución de asociación -, los cuales son muy fuertes, pero también están presentes interacciones más débiles, como las C.M.O. entre las cadenas de carbonos. Pero en el caso del n-heptano, no hay interacciones fuertes, la asociación es nula, podría decirse que solo tenemos presentes fuerzas del tipo no específico. La pequeña diferencia entre las curvas se puede atribuir a interacciones

presentes en el hexanol (dipolo permanente – dipolo permanente), las cuales no están presentes en el n-heptano.

4.4 Extrapolación y predicción.

Las figuras 3.1 a 3.6 muestran una clara tendencia, que puede ser de gran utilidad para hacer interpolaciones o extrapolaciones. Es decir, el modelo no se limita al grupo de compuestos que se listaron, sino que se puede seguir una línea de tendencia para averiguar cuál sería el valor de A y B para una sustancia aún no estudiada. El mismo procedimiento – interpolación o extrapolación – se puede hacer para los parámetros ajustados a partir de datos de C_p y hallar valores de r , $C_p^{ns(0)}$ y $C_p^{ns(1)}$. Una vez que se obtienen los parámetros extrapolados con el tamaño de la cadena, se podrá predecir la presión de saturación para una sustancia cualquiera (siempre y cuando pertenezca al grupo objetivo de la ecuación desarrollada). Así, utilizando la tendencia observada, se calculó la presión de saturación del 1-nonanol con los parámetros extrapolados. Las figuras 3.1, 3.2, 3.5 y 3.6 muestran las líneas rectas utilizadas para la extrapolación. Los parámetros correspondientes son: $\Delta h = +23124$, $r = 560.4$, $C_p^{ns(0)} = 77$, $A = -660$ y $B = -78600$. La predicción y los datos experimentales están representados en la figura 4.2.

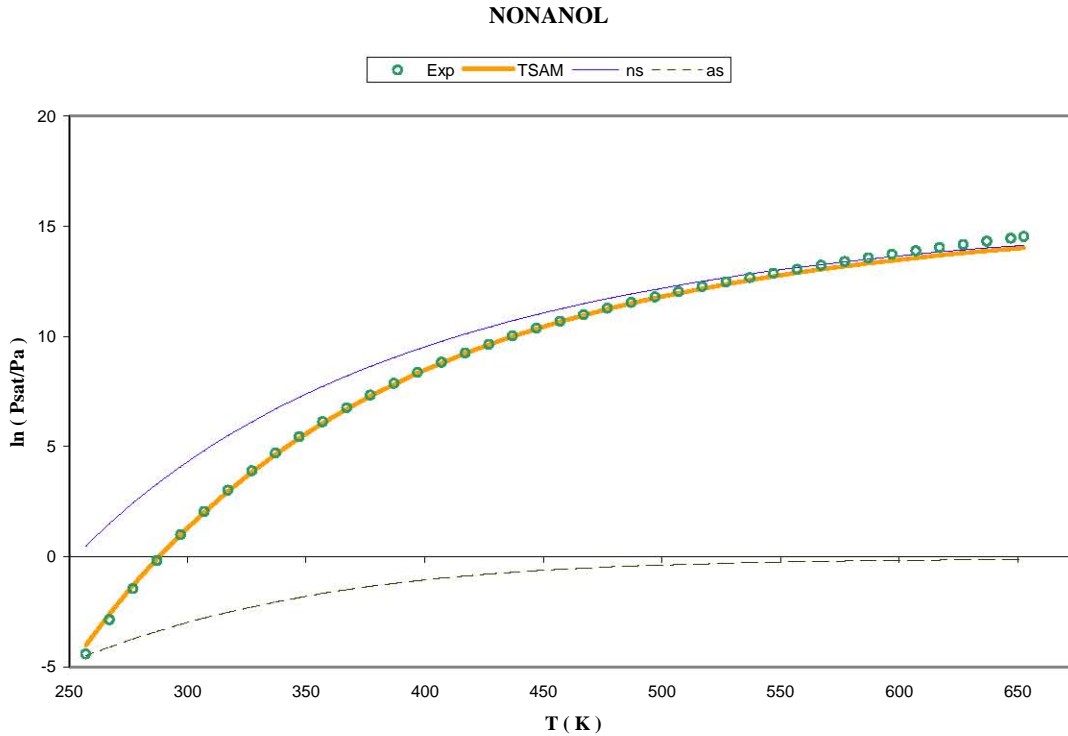


Figura 4.2 Predicción de la presión de saturación del 1-nonanol (*línea continua*) y datos experimentales (*círculos*). Las líneas punteadas son las contribuciones de asociación (*as*) y no específicas (*ns*).

En la figura 4.2 se muestra la predicción para la presión de saturación del 1-nonanol (círculos) arrojada por la ecuación 2.23, desarrollada en esta tesis. La línea de datos experimentales coincide casi en su totalidad con la línea de $\ln(P_{sat})$ calculada. Lo anterior implica que la ecuación de predicción de este trabajo es confiable al momento de hacer interpolaciones y/o extrapolaciones. Por otro lado, como se esperaba, a temperaturas bajas, la auto asociación (línea punteada verde) es mayor que las interacciones no específicas (línea discontinua azul) y a medida de que aumenta la temperatura pasa lo contrario, las contribuciones no específicas aumentan mientras que las de asociación disminuyen.

CONCLUSIONES

Del método utilizado en este trabajo se puede decir que se obtuvieron resultados fáciles de analizar y con información, como las curvas de tendencia de los parámetros A y B de cada familia y las curvas de $P_{sat}(T)$ de los líquidos en estudio. Además, se cumplió con la mayor parte de las características que un buen método de predicción en ingeniería química debe tener.

En cuanto a la contribución de asociación, podemos concluir que para una familia de compuestos, a menor número de carbonos, mayor asociación y viceversa. Hay dos factores que ayudan a explicar esto; uno es el energético: las interacciones de asociación contribuyen con una fracción menor en un compuesto de cadena larga que en uno de cadena corta. El segundo factor es el entrópico (degeneración): conforme se tenga un número mayor de carbonos en la cadena, será más difícil que los monómeros encuentren configuraciones favorables a la asociación. El mismo parámetro r (razón de degeneraciones), presente en la contribución de asociación, está relacionado a la posibilidad de que haya un mayor o menor número de configuraciones moleculares compatibles con la asociación. De manera que a mayor valor numérico del mismo, habrá menor asociación y viceversa.

Se desarrolló una ecuación de seis parámetros que nos es útil para la predicción de la presión de saturación y calores específicos de líquido utilizando parámetros independientes entre sí; cuatro de ellos corresponden a los ajustes a datos experimentales de C_p y el último par son resultado del ajuste hecho a datos experimentales de P_{sat} . Es importante resaltar que el modelo permite una separación clara entre las dos principales contribuciones a estas propiedades: asociación y no específica.

De los cuatro primeros parámetros, dos de ellos ($C_p^{ns(0)}$ y $C_p^{ns(1)}$) provienen de una expresión empírica para representar el comportamiento de la capacidad calorífica no específica en función de la temperatura. Cuando se trabaja con la familia de 1-alcoholes, el $C_p^{ns(1)}$ es despreciable y por ende el $C_p^{ns(0)}$ es constante, pero cuando se trabaja con la familia de los 1-tioles, se usan ambos valores para describir mejor esta propiedad. Esto probablemente se debe a que ambas contribuciones tienen la misma magnitud.

El término Δh es constante para una familia, no depende de la temperatura y solo varía de una familia a otra. Esto reduce el número de parámetros ajustables. Este parámetro determina la magnitud de la asociación. Por ejemplo, los alcoholes tienen asociación comparativamente más fuerte que los tioles, de ahí que ambos tengan valores de Δh diferentes.

Para evaluar el significado físico de nuestra ecuación, se decidió hacer una comparación de la curva experimental de presión de saturación de un compuesto con nula asociación por puentes de hidrógeno (n-heptano) y el 1-hexanol. Se seleccionó este par de compuestos por ser parecidos estructuralmente. Los resultados nos muestran que la parte no específica del hexanol concuerda en buena medida con la curva experimental del heptanol. Esto refuerza el significado físico de la contribución no específica; podemos aseverar que las interacciones moleculares no específicas experimentadas por un alcohol son similares a las interacciones moleculares experimentadas por un alcano de estructura análoga.

También vale la pena mencionar, que éste método de correlación de la presión de saturación para 1-alcoholes y 1-tioles líquidos puede ser una herramienta útil en los cálculos realizados por el ingeniero químico, porque nos permite obtener resultados confiables – muy cercanos a los experimentales – con solo unos cuantos parámetros. Para muestra basta mencionar la predicción para el nonanol que se realizó en este trabajo: los resultados fueron bastante aceptables y se tuvo un error relativo total de 0.2%. La predicción tiene un error aceptable y los resultados pueden ser considerados confiables.

Los sistemas estudiados en este trabajo se delimitaron a un grupo pequeño de 1-alcoholes y otro de 1-tioles, y los resultados obtenidos fueron satisfactorios. Sin embargo, se pueden expandir los beneficios de este modelo sencillo al ampliar la base de datos experimentales – C_p y P_{sat} – que ayuden a realizar más ajustes a los mismos. Con esto será posible predecir no sólo presiones de saturación de 1-alcoholes y 1-tioles, sino también de otras familias de interés general.

APÉNDICES

Apéndice A

En este apéndice se presentan los datos necesarios para hacer el ajuste de datos teóricos a datos experimentales.

$\Delta h = +23124 / J \text{ mol}^{-1}$				
Sustancia	T_{\min} / K	T_{\max} / K	r	$C_p^{res(0)} / J K^{-1} mol^{-1}$
Metanol	180	337	89.0	31.26
Etanol	159	350	158.3	37.49
Propanol	153	370	242.1	43.88
Butanol	188	390	264.4	54.35
Pentanol	205	400	333.4	55.31
Hexanol	227	430	315.0	67.18
Heptanol	275	448	423.0	65.84
Octanol	290	468	558.6	65.72
Decanol	283	504	627.4	74.54
Dodecanol	298	486	687.6	80.11
Tridecanol	304	525	729.4	91.71
Octadecanol	332	545	736.6	115.05

Tabla A.1: Parámetros del modelo de dos estados para 1-alcoholes (Cerdeiriña et al., 2004).

$\Delta h = +3756 / J \text{ mol}^{-1}$					
Sustancia	T_{\min} / K	T_{\max} / K	r	$C_p^{res, ns} / J K^{-1} mol^{-1}$	
				$C_1 / J K^{-1} mol^{-1}$	$C_2 / J K^{-2} mol^{-1}$
Metil Mercaptano	155	271	8.55	23.95	0.03947
Etil Mercaptano	131	308	7.16	39.18	0.00501
Butil Mercaptano	161	314	9.27	59.45	-0.03226
Pentil Mercaptano	201	321	6.27	69.95	-0.04818

Tabla A.2: Parámetros del modelo de dos estados para 1-tioles (Cerdeiriña et al., 2004).

Sustancia (Temperatura / K)	Parámetro				
	α	β	χ	δ	ϕ
Metanol (175.47-512.58)	1.10E+02	-7.47E+03	-1.40E+01	1.53E-02	1.00E+00
Etanol (159.05-516.25)	5.98E+01	-6.60E+03	-5.05E+00	6.30E-07	2.00E+00
Propanol (146.95-536.71)	7.75E+01	-7.96E+03	-7.52E+00	3.00E-07	2.00E+00
Butanol (184.51-562.93)	9.62E+01	-9.21E+03	-1.03E+01	2.00E-06	2.00E+00
Pentanol (195.56-586.15)	1.69E+02	-1.27E+04	-2.14E+01	1.16E-05	2.00E+00
Hexanol (228.55-611.35)	1.29E+02	-1.14E+04	-1.52E+01	5.44E-06	2.00E+00
Heptanol (239.15-631.90)	1.60E+02	-1.41E+04	-1.92E+01	1.70E-17	6.00E+00
Octanol (257.65-652.50)	1.56E+02	-1.43E+04	-1.86E+01	1.33E-17	6.00E+00
Decanol (280.05-690.00)	2.42E+02	-1.88E+04	-3.16E+01	1.39E-05	2.00E+00
Dodecanol (296.95-721.00)	2.69E+02	-2.12E+04	-3.53E+01	1.42E-05	2.00E+00
Tridecanol (303.75-731.00)	2.79E+02	-2.21E+04	-3.68E+01	1.44E-05	2.00E+00
Octadecanol (331.05-777.00)	1.58E+02	-1.89E+04	-1.80E+01	1.50E-18	6.00E+00
Metil Mercaptano (150.18-469.95)	6.53E+01	-4.91E+03	-6.44E+00	4.84E-17	6.00E+00
Etil Mercaptano (125.26-499.15)	7.23E+01	-5.23E+03	-7.78E+00	8.10E-06	2.00E+00
Butil Mercaptano (157.46-569.00)	8.84E+01	-7.01E+03	-9.97E+00	7.39E-06	2.00E+00
Pentil Mercaptano (197.45-598.00)	6.73E+01	-6.88E+03	-6.44E+00	1.01E-17	6.00E+00

Tabla A.3 Parámetros para los datos experimentales (Daubert et al., 1989).

Apéndice B

Ejemplo de ajuste a datos experimentales.

Al utilizar la herramienta Solver de Excel, nuestros datos teóricos se ajustan a los experimentales cambiando las celdas de los valores iniciales, y por ende, los valores finales de A y B varían hasta que nos den el menor error posible.

METANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	31.26
r	89
Δh	+23124
R	8.314
A	-356.7144
B	-26382.70

Estimado inicial

A	200	-1.7836
B	24	-1099.2792

Parámetros Experimentales

α	1.10E+02
β	-7.47E+03
χ	-1.40E+01
δ	1.53E-02
ϕ	1.00E+00

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	Psat, exp	Psat, TSAM	error ²	Δns	Δas
170	-3.291	-3.184	0.0011	8.69	-11.87	350	11.961	12.084	0.0001	15.57	-3.49
180	-1.496	-1.453	0.0008	9.51	-10.96	360	12.313	12.443	0.0001	15.72	-3.28
190	0.085	0.085	0.0000	10.24	-10.15	370	12.643	12.779	0.0001	15.85	-3.08
200	1.487	1.459	0.0003	10.88	-9.42	380	12.954	13.092	0.0001	15.98	-2.89
210	2.736	2.694	0.0002	11.45	-8.76	390	13.248	13.385	0.0001	16.10	-2.71
220	3.855	3.807	0.0002	11.96	-8.15	400	13.526	13.658	0.0001	16.20	-2.55
230	4.863	4.817	0.0001	12.42	-7.60	410	13.789	13.914	0.0001	16.31	-2.39
240	5.774	5.735	0.0000	12.84	-7.10	420	14.038	14.153	0.0001	16.40	-2.25
250	6.601	6.574	0.0000	13.21	-6.64	430	14.275	14.377	0.0001	16.49	-2.11
260	7.354	7.342	0.0000	13.55	-6.21	440	14.502	14.586	0.0000	16.57	-1.98
270	8.044	8.047	0.0000	13.86	-5.82	450	14.717	14.782	0.0000	16.64	-1.86
280	8.676	8.697	0.0000	14.15	-5.45	460	14.924	14.965	0.0000	16.71	-1.75
290	9.258	9.296	0.0000	14.40	-5.11	470	15.121	15.136	0.0000	16.78	-1.64
300	9.795	9.851	0.0000	14.64	-4.79	480	15.311	15.296	0.0000	16.84	-1.55
310	10.293	10.365	0.0000	14.86	-4.49	490	15.493	15.445	0.0000	16.90	-1.45
320	10.755	10.842	0.0001	15.06	-4.22	500	15.668	15.584	0.0000	16.95	-1.37
330	11.185	11.286	0.0001	15.25	-3.96	510	15.837	15.714	0.0001	17.00	-1.29
340	11.586	11.699	0.0001	15.42	-3.72	515	15.919	15.776	0.0001	17.03	-1.25
									suma	0.0042	

Tabla B.1 Ejemplo de ajuste a datos experimentales para Metanol.

Con fondo amarillo se muestran las celdas involucradas en la función Solver y en letras azules están los nuevos valores de los parámetros A y B . Por último en las dos columnas de la derecha extrema tenemos los valores de las contribuciones no específicas y de asociación para cada temperatura.

Apéndice C

Resultados para los 1-alcoholes.

El logaritmo natural de la presión de saturación está reportado en Pascales y en el caso de la constante universal de los gases, las unidades son $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

METANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	31.26
r	89
Δh	+23124
R	8.314
A	-356.7144
B	-26382.700

Parámetros Experimentales

α	1.10E+02
β	-7.47E+03
χ	-1.40E+01
δ	1.53E-02
ϕ	1.00E+00

Estimado inicial

A	200	-1.7836
B	24	-1099.28

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
170	-3.291	-3.184	0.0011	8.69	-11.87	350	11.961	12.084	0.0001	15.42	-3.72
180	-1.496	-1.453	0.0008	9.51	-10.96	360	12.313	12.443	0.0001	15.57	-3.49
190	0.085	0.085	0.0000	10.24	-10.15	370	12.643	12.779	0.0001	15.72	-3.28
200	1.487	1.459	0.0003	10.88	-9.42	380	12.954	13.092	0.0001	15.85	-3.08
210	2.736	2.694	0.0002	11.45	-8.76	390	13.248	13.385	0.0001	15.98	-2.89
220	3.855	3.807	0.0002	11.96	-8.15	400	13.526	13.658	0.0001	16.10	-2.71
230	4.863	4.817	0.0001	12.42	-7.60	410	13.789	13.914	0.0001	16.20	-2.55
240	5.774	5.735	0.0000	12.84	-7.10	420	14.038	14.153	0.0001	16.31	-2.39
250	6.601	6.574	0.0000	13.21	-6.64	430	14.275	14.377	0.0001	16.40	-2.25
260	7.354	7.342	0.0000	13.55	-6.21	440	14.502	14.586	0.0000	16.49	-2.11
270	8.044	8.047	0.0000	13.86	-5.82	450	14.717	14.782	0.0000	16.57	-1.98
280	8.676	8.697	0.0000	14.15	-5.45	460	14.924	14.965	0.0000	16.64	-1.86
290	9.258	9.296	0.0000	14.40	-5.11	470	15.121	15.136	0.0000	16.71	-1.75
300	9.795	9.851	0.0000	14.64	-4.79	480	15.311	15.296	0.0000	16.78	-1.64
310	10.293	10.365	0.0000	14.86	-4.49	490	15.493	15.445	0.0000	16.84	-1.55
320	10.755	10.842	0.0001	15.06	-4.22	500	15.668	15.584	0.0000	16.90	-1.45
330	11.185	11.286	0.0001	15.25	-3.96	510	15.837	15.714	0.0001	16.95	-1.37
340	11.586	11.699	0.0001	15.42	-3.72	515	15.919	15.776	0.0001	17.00	-1.29
								suma	0.0042	17.03	-1.25

Tabla C.1 Resultados experimentales para el Metanol.

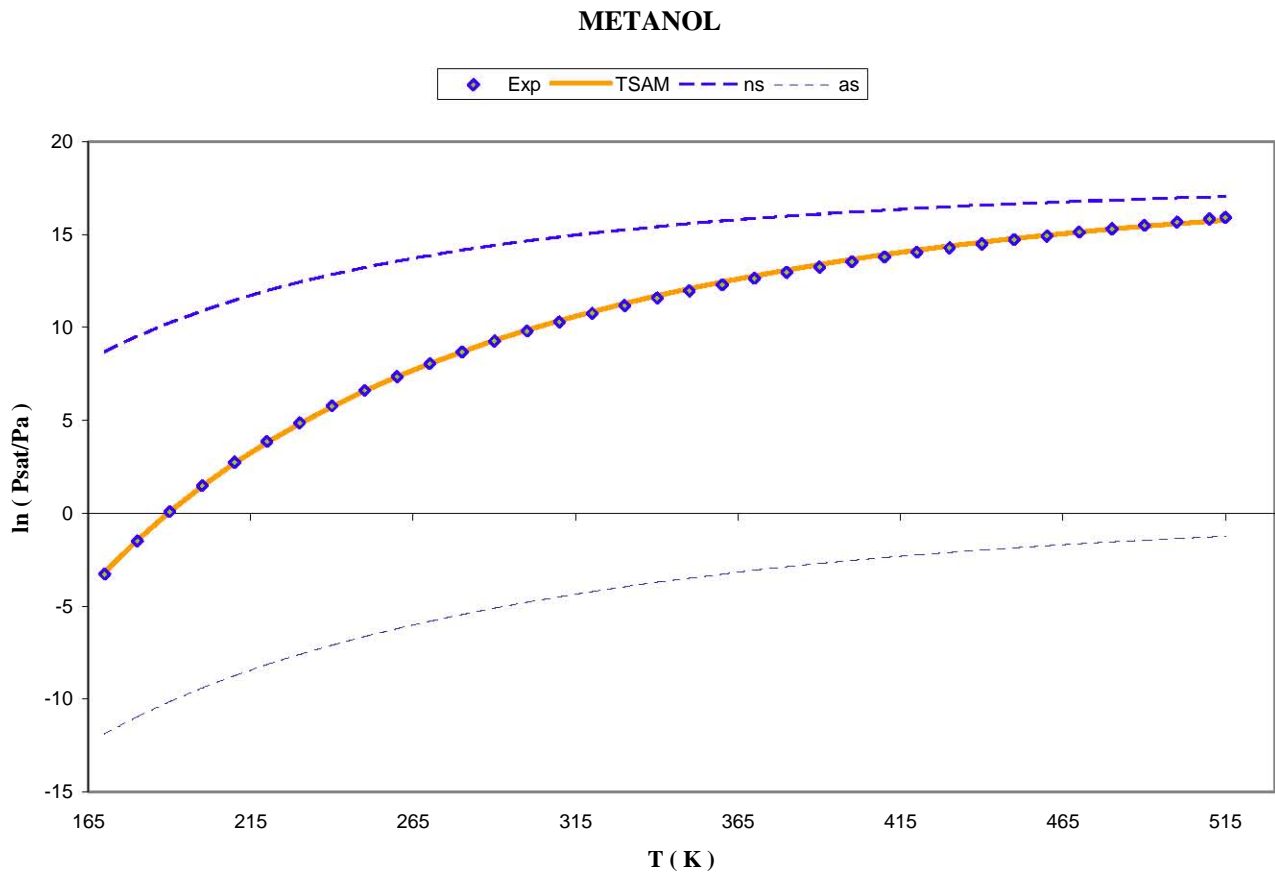


Figura C.1 $\ln(P_{sat})$ del Metanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

ETANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	37.49
r	158.3
Δh	23124
R	8.314
A	-391.527
B	-31200.038

Parámetros Experimentales

α	5.98E+01
β	-6.60E+03
χ	-5.05E+00
δ	6.30E-07
ϕ	2.00E+00

Estimado inicial

A	-405.696	0.9651
B	-37042.543	0.8423

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
159	-7.251	-7.285	0.0000	5.14	-12.43	339	11.008	11.078	0.0000	14.26	-3.18
169	-5.102	-5.129	0.0000	6.26	-11.39	349	11.423	11.489	0.0000	14.45	-2.96
179	-3.210	-3.228	0.0000	7.25	-10.47	359	11.811	11.870	0.0000	14.62	-2.75
189	-1.533	-1.542	0.0000	8.11	-9.65	369	12.175	12.225	0.0000	14.78	-2.55
199	-0.037	-0.037	0.0000	8.87	-8.91	379	12.516	12.554	0.0000	14.93	-2.37
209	1.304	1.313	0.0000	9.56	-8.24	389	12.837	12.861	0.0000	15.06	-2.20
219	2.511	2.529	0.0001	10.17	-7.64	399	13.139	13.146	0.0000	15.19	-2.04
229	3.604	3.630	0.0001	10.71	-7.08	409	13.423	13.411	0.0000	15.31	-1.90
239	4.596	4.631	0.0001	11.21	-6.57	419	13.691	13.657	0.0000	15.42	-1.76
249	5.500	5.543	0.0001	11.65	-6.11	429	13.944	13.886	0.0000	15.52	-1.64
259	6.327	6.378	0.0001	12.06	-5.68	439	14.184	14.098	0.0000	15.62	-1.52
269	7.086	7.143	0.0001	12.42	-5.28	449	14.410	14.296	0.0001	15.71	-1.41
279	7.784	7.847	0.0001	12.76	-4.91	459	14.625	14.479	0.0001	15.79	-1.31
289	8.428	8.495	0.0001	13.07	-4.57	469	14.828	14.649	0.0001	15.87	-1.22
299	9.023	9.094	0.0001	13.35	-4.25	479	15.021	14.806	0.0002	15.94	-1.13
309	9.575	9.648	0.0001	13.60	-3.96	489	15.205	14.952	0.0003	16.00	-1.05
319	10.087	10.161	0.0001	13.84	-3.68	499	15.379	15.087	0.0004	16.07	-0.98
329	10.564	10.637	0.0000	14.06	-3.42	509	15.545	15.212	0.0005	16.13	-0.91
						516	15.656	15.295	0.0005	16.16	-0.87
								suma	0.0032		

Tabla C.2 Resultados experimentales para el Etanol.

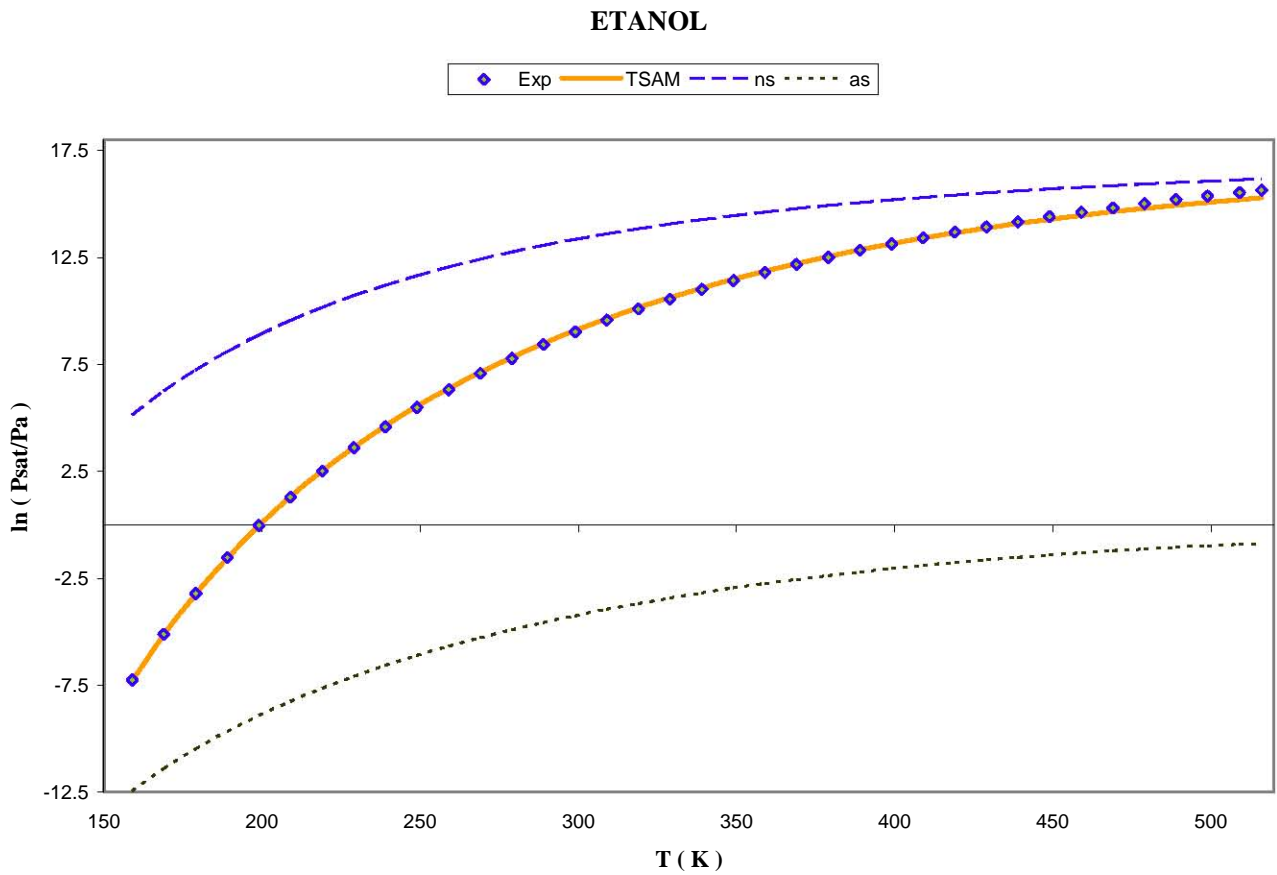


Figura C.2 $\ln(P_{\text{sat}})$ del Etanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

PROPANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	43.88
r	242.1
Δh	23124
R	8.314
A	-435.3847
B	-38982.4444

Parámetros Experimentales

α	7.75E+01
β	-7.96E+03
χ	-7.52E+00
δ	3.00E-07
ϕ	2.00E+00

Estimado inicial

A	-393	1.1078
B	-31571	1.2348

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
146	-14.54	-14.333	0.00022	-0.77	-13.56	356	10.938	11.051	0.00011	13.47	-2.42
156	-11.55	-11.403	0.00016	0.94	-12.34	366	11.343	11.457	0.00010	13.68	-2.22
166	-8.944	-8.846	0.00012	2.42	-11.27	376	11.721	11.834	0.00009	13.88	-2.05
176	-6.658	-6.598	0.00008	3.72	-10.31	386	12.074	12.183	0.00008	14.06	-1.88
186	-4.641	-4.608	0.00005	4.86	-9.46	396	12.405	12.507	0.00007	14.24	-1.73
196	-2.851	-2.835	0.00003	5.87	-8.70	406	12.715	12.807	0.00005	14.40	-1.59
206	-1.252	-1.248	0.00001	6.76	-8.01	416	13.005	13.085	0.00004	14.55	-1.46
216	0.181	0.181	0.00002	7.57	-7.39	426	13.278	13.342	0.00002	14.68	-1.34
226	1.473	1.471	0.00000	8.29	-6.82	436	13.535	13.581	0.00001	14.81	-1.23
236	2.641	2.643	0.00000	8.94	-6.30	446	13.776	13.801	0.00000	14.94	-1.13
246	3.701	3.709	0.00000	9.53	-5.82	456	14.004	14.006	0.00000	15.05	-1.04
256	4.667	4.684	0.00001	10.06	-5.38	466	14.218	14.195	0.00000	15.16	-0.96
266	5.549	5.576	0.00002	10.55	-4.97	476	14.420	14.369	0.00001	15.26	-0.89
276	6.357	6.396	0.00004	10.99	-4.60	486	14.610	14.531	0.00003	15.35	-0.82
286	7.100	7.150	0.00005	11.40	-4.25	496	14.790	14.681	0.00005	15.43	-0.75
296	7.783	7.845	0.00006	11.77	-3.93	506	14.960	14.820	0.00009	15.52	-0.70
306	8.414	8.488	0.00008	12.11	-3.63	516	15.121	14.948	0.00013	15.59	-0.64
316	8.997	9.082	0.00009	12.43	-3.35	526	15.273	15.067	0.00018	15.66	-0.60
326	9.537	9.631	0.00010	12.72	-3.09	536	15.417	15.177	0.00024	15.73	-0.55
336	10.038	10.141	0.00010	12.99	-2.85	537	15.431	15.187	0.00025	15.74	-0.55
346	10.504	10.613	0.00011	13.24	-2.62			suma	0.0029		

Tabla C.3 Resultados experimentales para el Propanol.

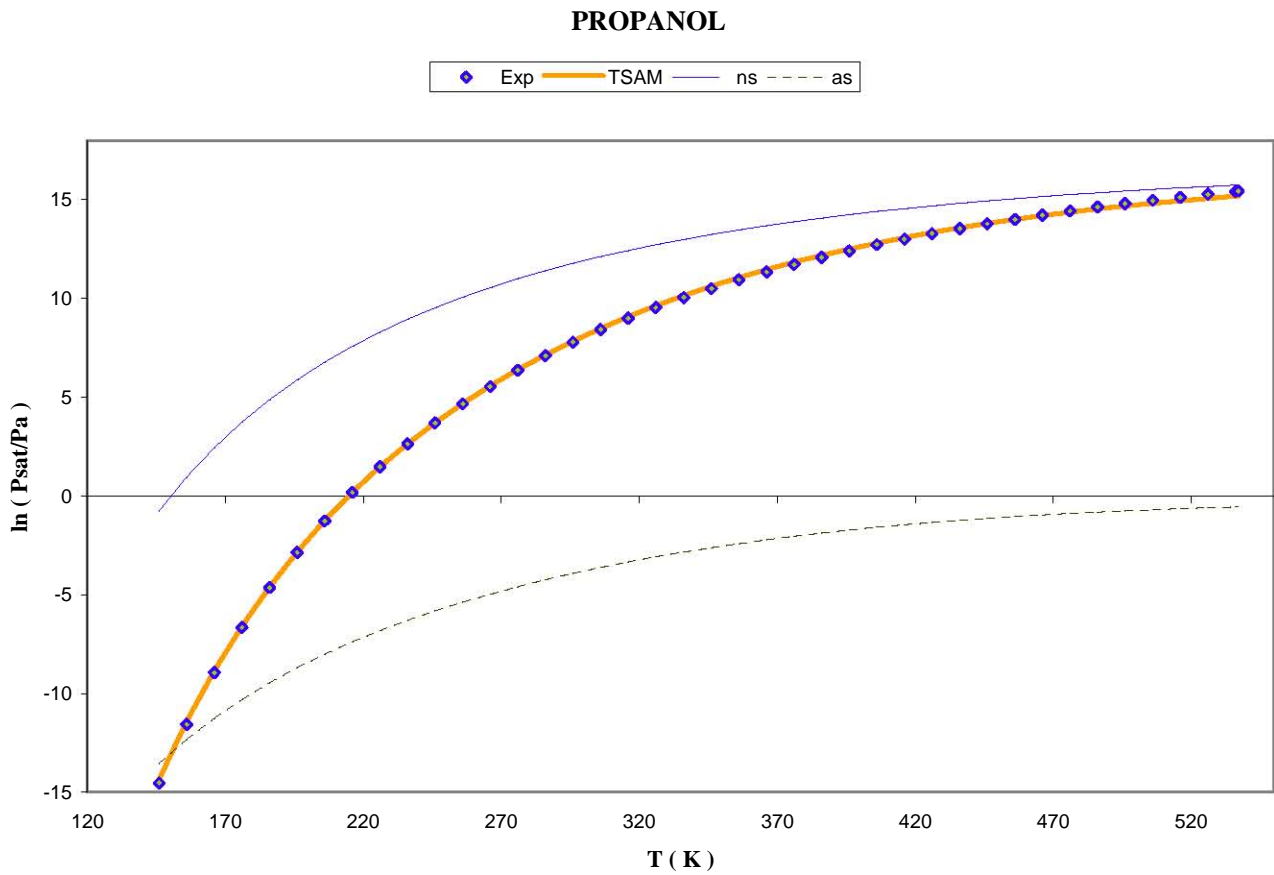


Figura C.3 $\ln(P_{sat})$ del Propanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

BUTANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	54.35
r	264.4
Δh	23124
R	8.314
A	-500.4756
B	-46625.5275

Parámetros Experimentales

α	9.62E+01
β	-9.21E+03
χ	-1.03E+01
δ	2.00E-06
ϕ	2.00E+00

Estimado inicial

A	-512.039	0.9774
B	-51694.078	0.9020

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
185	-7.252	-7.163	0.00015	2.29	-9.46	385	11.304	11.427	0.00012	13.25	-1.82
195	-5.232	-5.182	0.00009	3.50	-8.69	395	11.661	11.779	0.00010	13.45	-1.67
205	-3.434	-3.410	0.00005	4.58	-7.99	405	11.996	12.105	0.00008	13.64	-1.53
215	-1.826	-1.819	0.00002	5.54	-7.36	415	12.309	12.407	0.00006	13.81	-1.41
225	-0.380	-0.382	0.00002	6.40	-6.79	425	12.604	12.686	0.00004	13.97	-1.29
235	0.924	0.920	0.00002	7.18	-6.26	435	12.880	12.944	0.00002	14.13	-1.18
245	2.105	2.103	0.00000	7.88	-5.78	445	13.139	13.182	0.00001	14.27	-1.09
255	3.178	3.183	0.00000	8.52	-5.33	455	13.383	13.403	0.00000	14.40	-1.00
265	4.156	4.170	0.00001	9.10	-4.93	465	13.614	13.607	0.00000	14.52	-0.92
275	5.050	5.076	0.00003	9.62	-4.55	475	13.830	13.795	0.00001	14.64	-0.84
285	5.869	5.908	0.00005	10.11	-4.20	485	14.035	13.969	0.00002	14.74	-0.77
295	6.621	6.675	0.00007	10.55	-3.87	495	14.228	14.130	0.00005	14.84	-0.71
305	7.314	7.382	0.00009	10.95	-3.57	505	14.411	14.279	0.00008	14.94	-0.66
315	7.954	8.035	0.00010	11.32	-3.29	515	14.584	14.417	0.00013	15.03	-0.61
325	8.545	8.638	0.00012	11.67	-3.03	525	14.747	14.544	0.00019	15.11	-0.56
335	9.092	9.197	0.00013	11.99	-2.79	535	14.902	14.662	0.00026	15.18	-0.52
345	9.600	9.714	0.00014	12.28	-2.56	545	15.049	14.771	0.00034	15.25	-0.48
355	10.072	10.193	0.00014	12.55	-2.36	555	15.189	14.871	0.00044	15.32	-0.45
365	10.512	10.636	0.00014	12.80	-2.16	562	15.282	14.938	0.00051	15.37	-0.43
375	10.921	11.047	0.00013	13.03	-1.99			suma	0.0040		

Tabla C.4 Resultados experimentales para el Butanol.

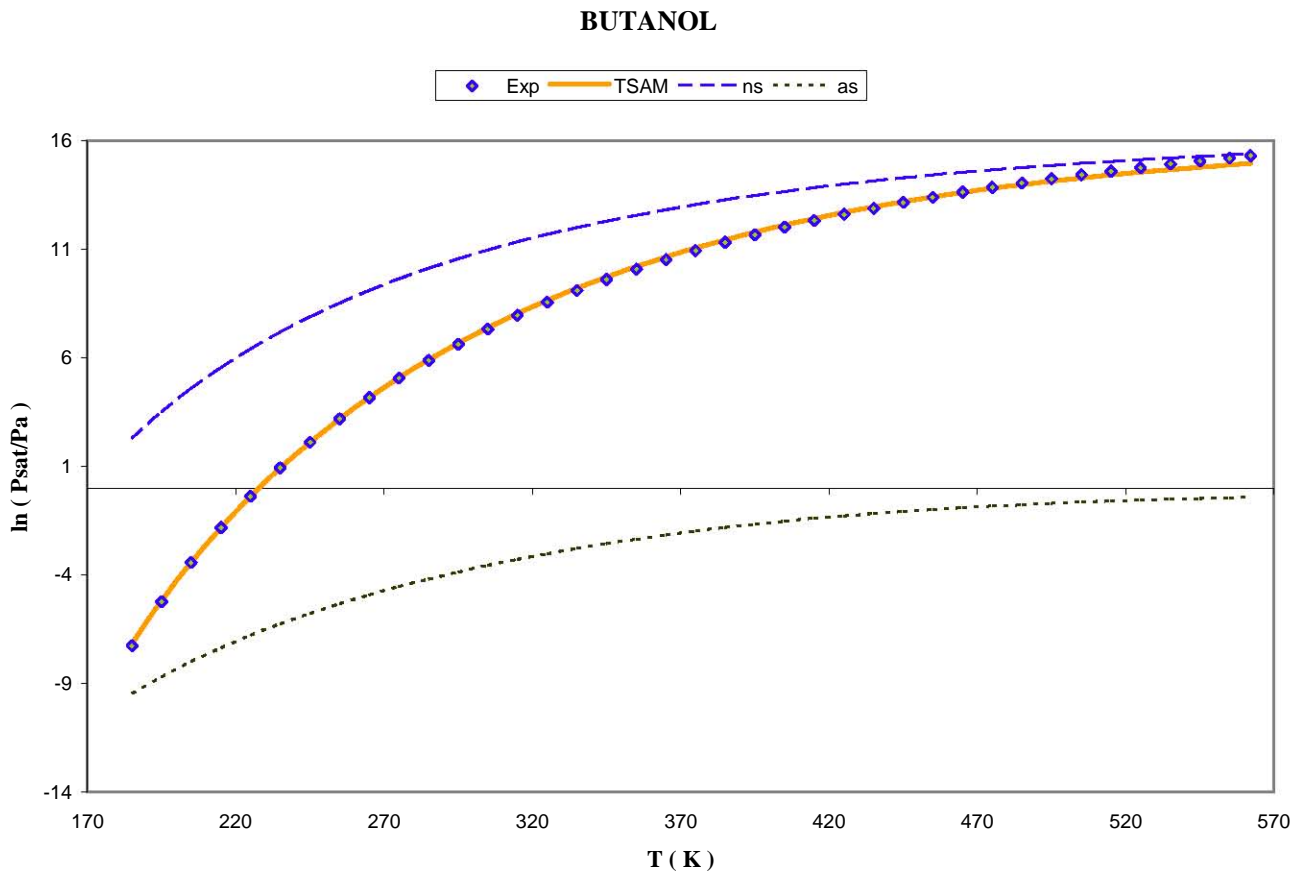


Figura C.4 $\ln(P_{sat})$ del Butanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

PENTANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	55.31
r	333.4
Δh	23124
R	8.314
A	-515.249571
B	-53066.0862

Parámetros Experimentales

α	1.69E+02
β	-1.27E+04
χ	-2.14E+01
δ	1.16E-05
ϕ	2.00E+00

Estimado Inicial

A	-502	1.0264
B	-47076	1.1272

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
195	-8.180	-7.639	0.0044	0.82	-8.45	405	11.325	11.569	0.0005	12.92	-1.36
205	-6.036	-5.680	0.0035	2.08	-7.76	415	11.652	11.906	0.0005	13.14	-1.24
215	-4.132	-3.918	0.0027	3.21	-7.13	425	11.959	12.219	0.0005	13.35	-1.13
225	-2.436	-2.326	0.0020	4.23	-6.55	435	12.246	12.509	0.0005	13.54	-1.03
235	-0.917	-0.883	0.0014	5.15	-6.03	445	12.517	12.777	0.0004	13.71	-0.94
245	0.446	0.430	0.0014	5.98	-5.55	455	12.771	13.026	0.0004	13.88	-0.86
255	1.676	1.628	0.0008	6.73	-5.10	465	13.012	13.256	0.0004	14.04	-0.78
265	2.788	2.725	0.0005	7.42	-4.70	475	13.239	13.470	0.0003	14.19	-0.72
275	3.796	3.732	0.0003	8.05	-4.32	485	13.455	13.669	0.0003	14.33	-0.66
285	4.713	4.658	0.0001	8.63	-3.97	495	13.660	13.853	0.0002	14.46	-0.60
295	5.549	5.511	0.0000	9.16	-3.65	505	13.855	14.024	0.0001	14.58	-0.55
305	6.313	6.299	0.0000	9.64	-3.35	515	14.041	14.183	0.0001	14.69	-0.51
315	7.013	7.026	0.0000	10.09	-3.07	525	14.219	14.331	0.0001	14.80	-0.47
325	7.656	7.699	0.0000	10.51	-2.81	535	14.389	14.469	0.0000	14.90	-0.43
335	8.248	8.322	0.0001	10.89	-2.57	545	14.553	14.597	0.0000	15.00	-0.40
345	8.794	8.898	0.0001	11.25	-2.35	555	14.710	14.716	0.0000	15.09	-0.37
355	9.298	9.432	0.0002	11.58	-2.15	565	14.862	14.828	0.0000	15.17	-0.35
365	9.765	9.927	0.0003	11.89	-1.96	575	15.009	14.932	0.0000	15.25	-0.32
375	10.198	10.386	0.0003	12.18	-1.79	585	15.152	15.029	0.0001	15.33	-0.30
385	10.601	10.811	0.0004	12.44	-1.63	586.2	15.168	15.040	0.0001	15.34	-0.30
395	10.976	11.204	0.0004	12.69	-1.49			suma	0.0234		

Tabla C.5 Resultados experimentales para el Pentanol.

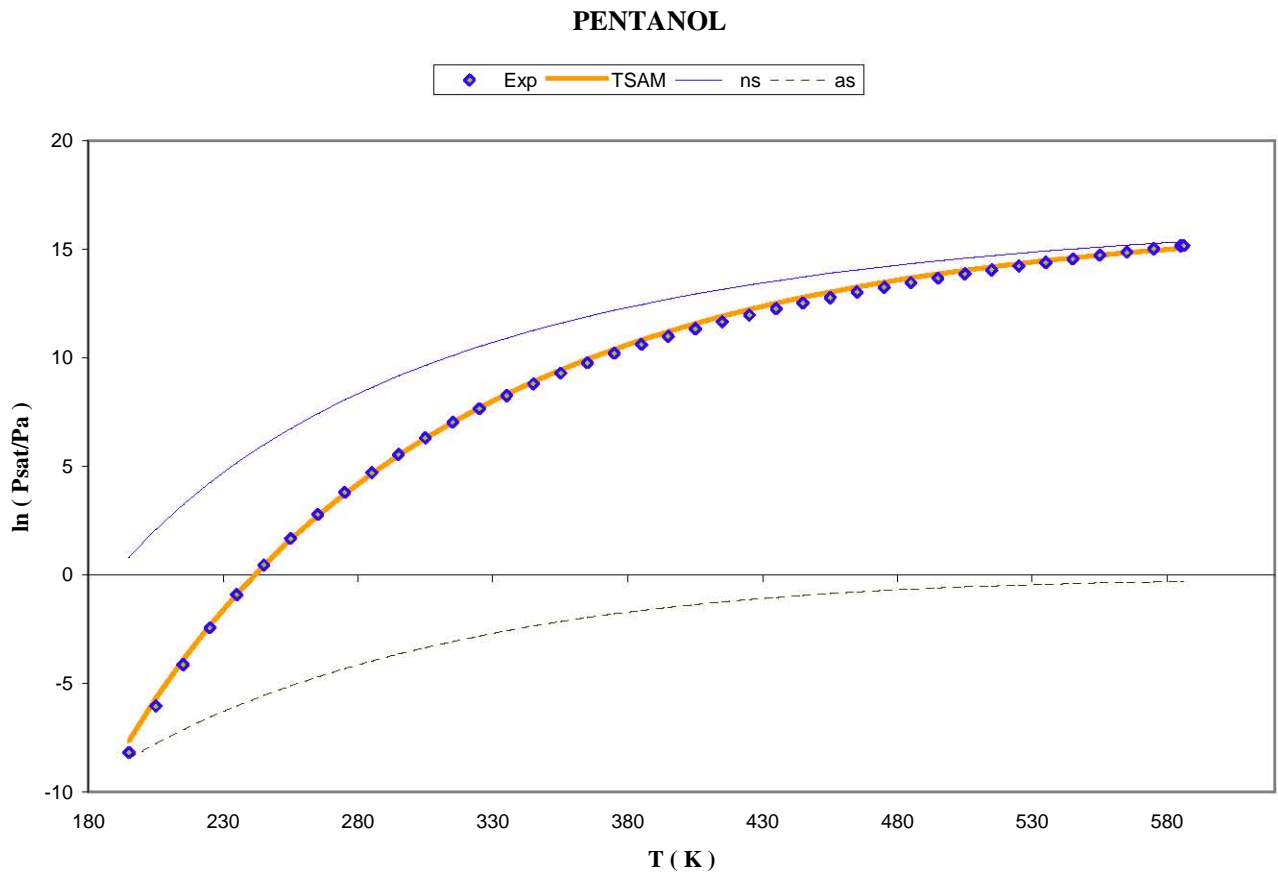


Figura C.5 $\ln(P_{sat})$ del Pentanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

HEXANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	67.18
r	315
Δh	23124
R	8.314
A	-582.151115
B	-58455.2567

Parámetros Experimentales

α	1.29E+02
β	-1.14E+04
χ	-1.52E+01
δ	5.44E-06
ϕ	2.00E+00

Estimado Inicial

A	-585	0.995130
B	-59619	0.980480

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
227	-3.225	-3.209	0.0000	3.29	-6.50	427	11.402	11.550	0.0002	12.69	-1.14
237	-1.736	-1.735	0.0000	4.25	-5.99	437	11.709	11.839	0.0001	12.88	-1.05
247	-0.391	-0.394	0.0001	5.12	-5.51	447	11.996	12.106	0.0001	13.06	-0.96
257	0.829	0.829	0.0000	5.90	-5.08	457	12.267	12.353	0.0000	13.23	-0.87
267	1.938	1.947	0.0000	6.62	-4.67	467	12.523	12.581	0.0000	13.38	-0.80
277	2.950	2.972	0.0001	7.27	-4.30	477	12.764	12.792	0.0000	13.53	-0.73
287	3.876	3.915	0.0001	7.87	-3.96	487	12.991	12.988	0.0000	13.66	-0.67
297	4.724	4.782	0.0001	8.42	-3.64	497	13.207	13.169	0.0000	13.79	-0.62
307	5.504	5.581	0.0002	8.92	-3.34	507	13.411	13.336	0.0000	13.90	-0.57
317	6.222	6.318	0.0002	9.39	-3.07	517	13.605	13.491	0.0001	14.02	-0.52
327	6.884	7.000	0.0003	9.81	-2.81	527	13.789	13.635	0.0001	14.12	-0.48
337	7.497	7.630	0.0003	10.21	-2.58	537	13.964	13.768	0.0002	14.21	-0.45
347	8.064	8.212	0.0003	10.57	-2.36	547	14.131	13.891	0.0003	14.31	-0.41
357	8.591	8.752	0.0003	10.91	-2.16	557	14.289	14.006	0.0004	14.39	-0.38
367	9.081	9.250	0.0003	11.23	-1.98	567	14.441	14.112	0.0005	14.47	-0.36
377	9.536	9.712	0.0003	11.52	-1.80	577	14.586	14.210	0.0007	14.54	-0.33
387	9.961	10.139	0.0003	11.79	-1.65	587	14.725	14.301	0.0008	14.61	-0.31
397	10.358	10.534	0.0003	12.04	-1.50	597	14.858	14.386	0.0010	14.67	-0.29
407	10.729	10.899	0.0003	12.27	-1.37	607	14.985	14.464	0.0012	14.73	-0.27
417	11.077	11.237	0.0002	12.49	-1.25	611.35	15.039	14.497	0.0013	14.76	-0.26
suma									0.0110		

Tabla C.6 Resultados experimentales para el Hexanol.

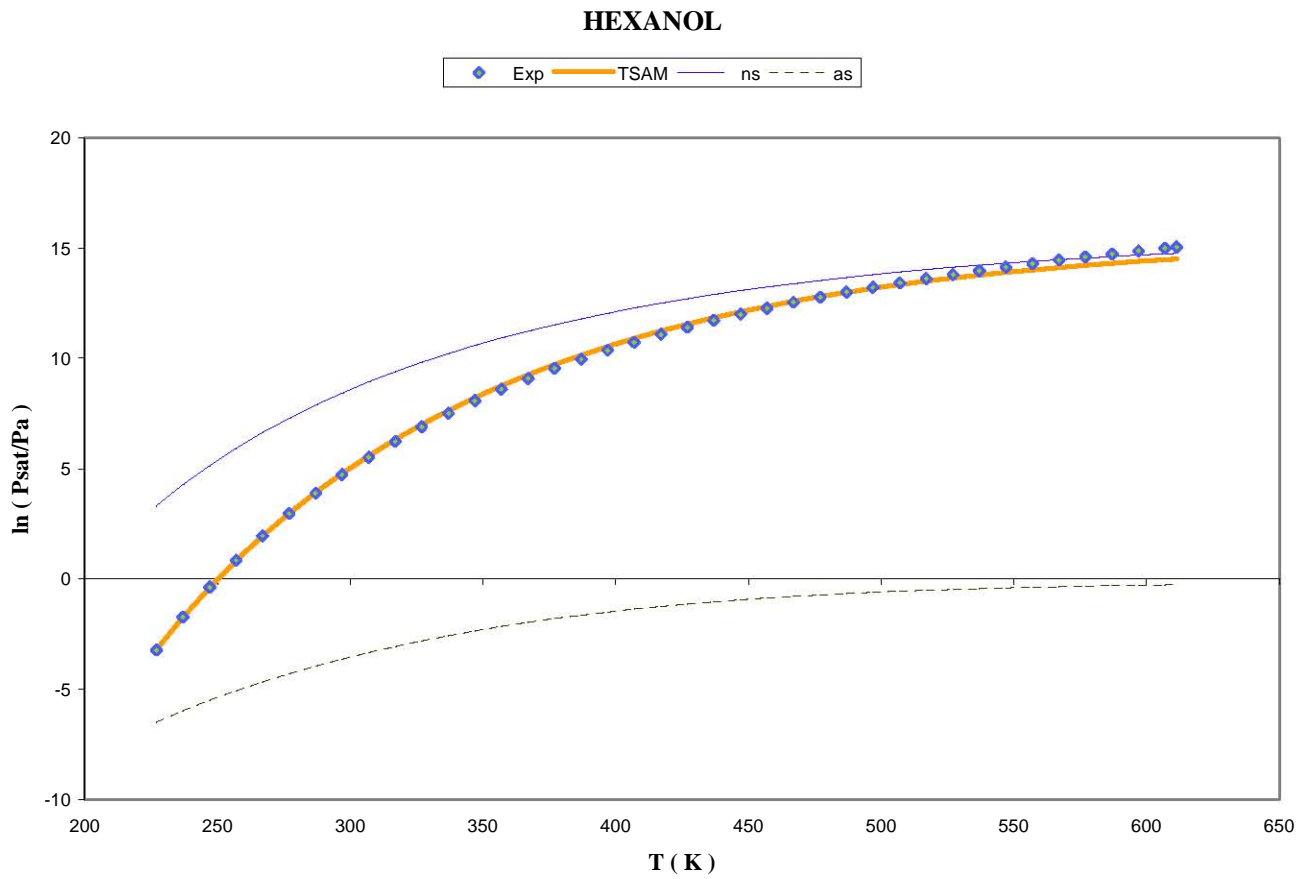


Figura C.6 $\ln(P_{sat})$ del Hexanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

HEPTANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	65.84
r	423
Δh	23124
R	8.314
A	-588.719
B	-66897.158

Parámetros Experimentales

α	1.60E+02
β	-1.41E+04
χ	-1.92E+01
δ	1.70E-17
ϕ	6.00E+00

Estimado inicial

A	-585	1.0064
B	-59619	1.1221

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
239	-4.100	-3.900	0.0024	1.69	-5.59	449	11.506	11.677	0.0002	12.45	-0.77
249	-2.518	-2.407	0.0019	2.72	-5.13	459	11.786	11.963	0.0002	12.66	-0.70
259	-1.088	-1.043	0.0017	3.66	-4.70	469	12.049	12.229	0.0002	12.87	-0.64
269	0.209	0.207	0.0001	4.51	-4.31	479	12.295	12.477	0.0002	13.06	-0.58
279	1.387	1.354	0.0006	5.30	-3.94	489	12.527	12.707	0.0002	13.24	-0.53
289	2.461	2.410	0.0004	6.01	-3.60	499	12.746	12.922	0.0002	13.41	-0.48
299	3.440	3.384	0.0003	6.68	-3.29	509	12.953	13.122	0.0002	13.57	-0.44
309	4.337	4.282	0.0002	7.29	-3.00	519	13.150	13.309	0.0001	13.72	-0.41
319	5.158	5.112	0.0001	7.85	-2.74	529	13.337	13.484	0.0001	13.86	-0.37
329	5.912	5.880	0.0000	8.37	-2.49	539	13.516	13.647	0.0001	13.99	-0.34
339	6.604	6.591	0.0000	8.86	-2.27	549	13.688	13.800	0.0001	14.12	-0.32
349	7.242	7.248	0.0000	9.31	-2.06	559	13.854	13.943	0.0000	14.24	-0.29
359	7.830	7.858	0.0000	9.73	-1.87	569	14.015	14.077	0.0000	14.35	-0.27
369	8.373	8.422	0.0000	10.12	-1.69	579	14.171	14.203	0.0000	14.46	-0.25
379	8.875	8.945	0.0001	10.48	-1.53	589	14.325	14.321	0.0000	14.56	-0.24
389	9.339	9.429	0.0001	10.82	-1.39	599	14.477	14.432	0.0000	14.65	-0.22
399	9.769	9.878	0.0001	11.14	-1.26	609	14.628	14.536	0.0000	14.74	-0.21
409	10.168	10.294	0.0002	11.43	-1.14	619	14.778	14.634	0.0001	14.83	-0.19
419	10.539	10.680	0.0002	11.71	-1.03	629	14.929	14.726	0.0002	14.91	-0.18
429	10.884	11.037	0.0002	11.97	-0.93	631.9	14.973	14.751	0.0002	14.93	-0.18
439	11.206	11.369	0.0002	12.22	-0.85			suma	0.01124		

Tabla C.7 Resultados experimentales para el Heptanol.

HEPTANOL

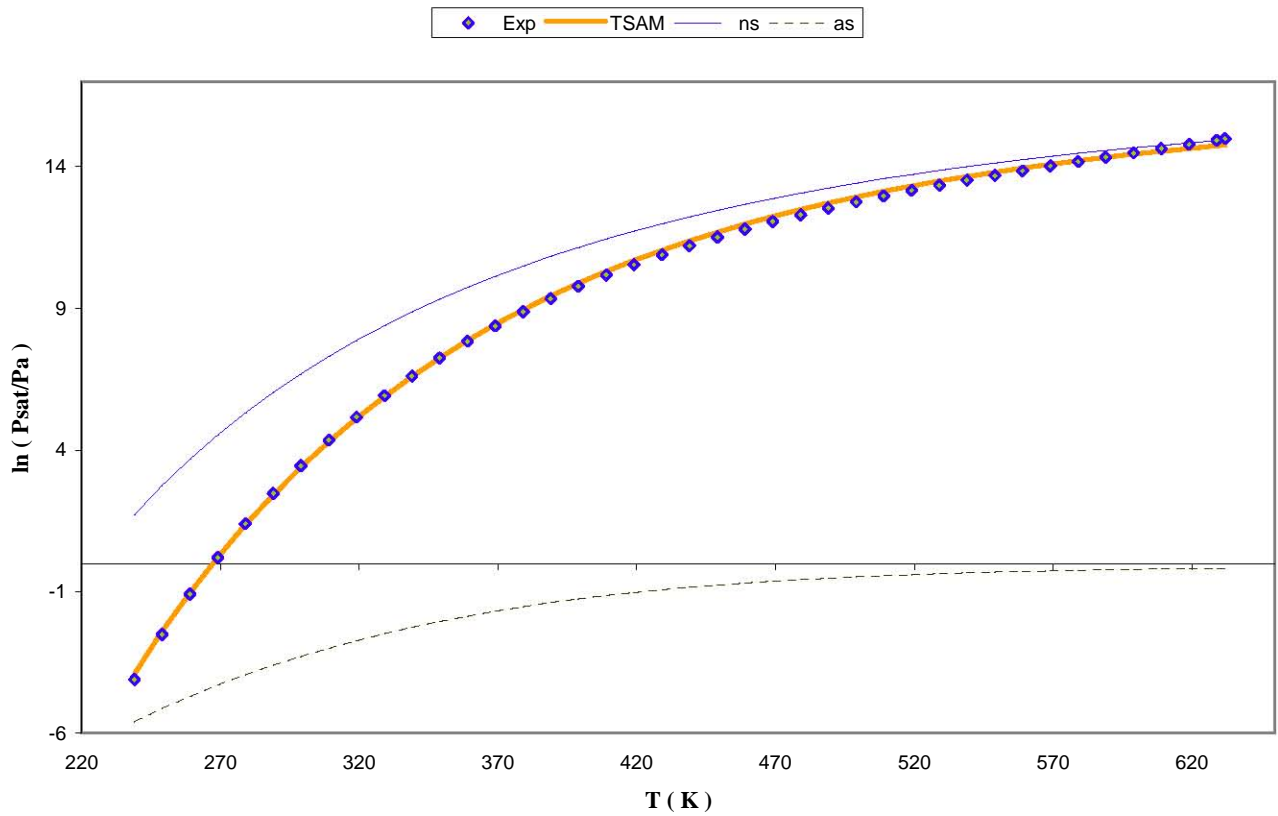


Figura C.7 $\ln(P_{\text{sat}})$ del Heptanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (ns) a las contribuciones no específicas y (as) a las contribuciones de asociación.

OCTANOL

Parámetros TSAM

$C_p^{ns(0)}$	65.72
r	558.6
Δh	23124
R	8.314
A	-590.041417
B	-70511.5331

Parámetros Experimentales

α	1.56E+02
β	-1.43E+04
χ	-1.86E+01
δ	1.33E-17
ϕ	6.00E+00

Estimado inicial

A	-588	1.00347
B	-66902	1.05395

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
257	-2.566	-2.498	0.0007	2.01	-4.51	467	11.487	11.603	0.0001	12.13	-0.53
267	-1.190	-1.164	0.0005	2.94	-4.11	477	11.754	11.866	0.0001	12.34	-0.48
277	0.061	0.061	0.0000	3.80	-3.74	487	12.004	12.110	0.0001	12.54	-0.43
287	1.202	1.187	0.0001	4.59	-3.40	497	12.240	12.339	0.0001	12.73	-0.39
297	2.245	2.225	0.0001	5.31	-3.09	507	12.463	12.553	0.0001	12.91	-0.36
307	3.199	3.182	0.0000	5.98	-2.80	517	12.674	12.753	0.0000	13.08	-0.33
317	4.075	4.066	0.0000	6.60	-2.53	527	12.873	12.940	0.0000	13.24	-0.30
327	4.880	4.883	0.0000	7.17	-2.29	537	13.063	13.116	0.0000	13.39	-0.28
337	5.621	5.638	0.0000	7.70	-2.06	547	13.245	13.281	0.0000	13.53	-0.25
347	6.304	6.337	0.0000	8.20	-1.86	557	13.418	13.436	0.0000	13.67	-0.23
357	6.934	6.983	0.0000	8.66	-1.67	567	13.585	13.581	0.0000	13.80	-0.22
367	7.517	7.580	0.0001	9.08	-1.50	577	13.746	13.718	0.0000	13.92	-0.20
377	8.057	8.134	0.0001	9.49	-1.35	587	13.902	13.847	0.0000	14.03	-0.19
387	8.557	8.646	0.0001	9.86	-1.21	597	14.054	13.969	0.0000	14.14	-0.17
397	9.021	9.120	0.0001	10.21	-1.09	607	14.203	14.083	0.0001	14.24	-0.16
407	9.452	9.559	0.0001	10.54	-0.98	617	14.350	14.191	0.0001	14.34	-0.15
417	9.852	9.966	0.0001	10.85	-0.88	627	14.495	14.293	0.0002	14.43	-0.14
427	10.226	10.343	0.0001	11.14	-0.79	637	14.640	14.389	0.0003	14.52	-0.13
437	10.574	10.694	0.0001	11.41	-0.71	647	14.784	14.480	0.0004	14.60	-0.12
447	10.899	11.019	0.0001	11.66	-0.64	652.5	14.864	14.528	0.0005	14.65	-0.12
457	11.202	11.322	0.0001	11.90	-0.58			suma	0.0048		

Tabla C.8 Resultados experimentales para el Octanol.

OCTANOL

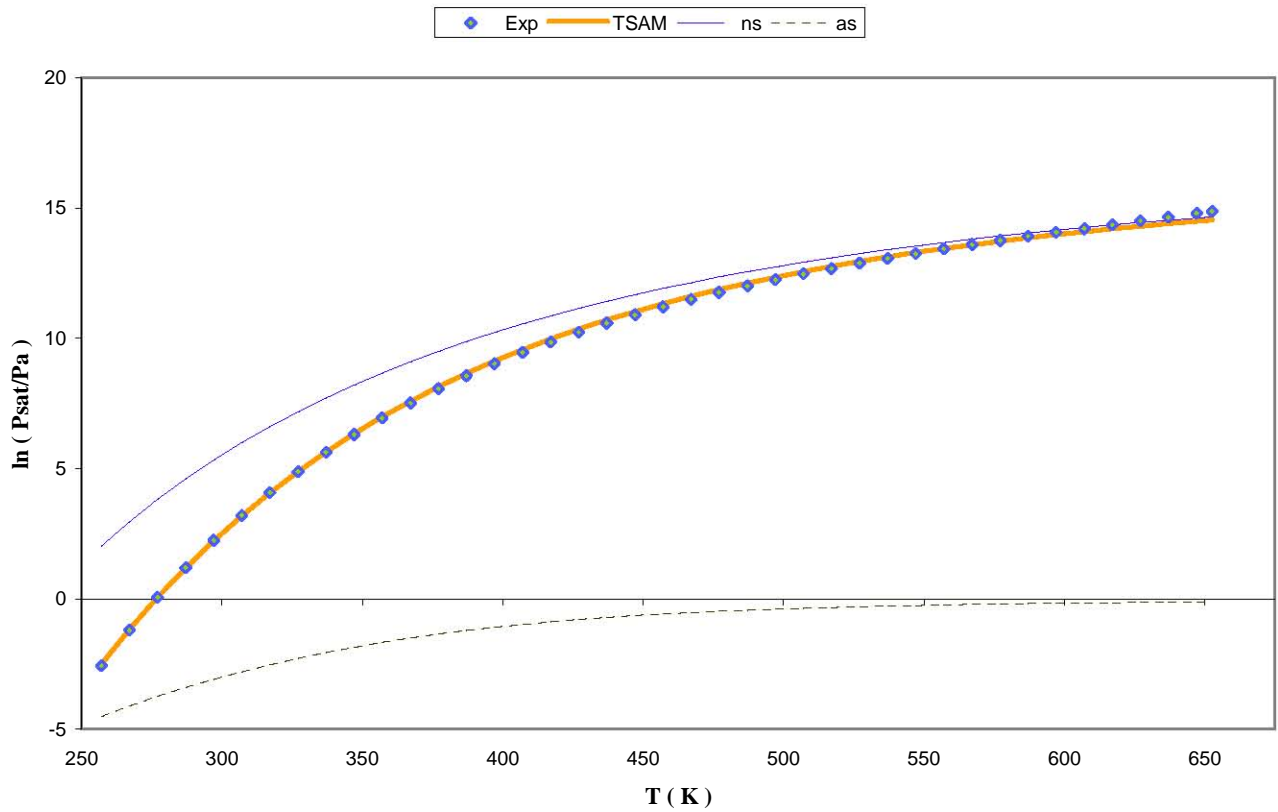


Figura C.8 $\ln(P_{\text{sat}})$ del Octanol vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua naranja a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

Apéndice D

Resultados para los 1-tioles.

Las columnas de presiones de saturación se refieren al logaritmo natural de la presión de saturación y sus unidades están reportadas en Pascales. En el caso de R las unidades utilizadas fueron $\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$.

Metil Mercaptano

Parámetros del TSAM

$C_p^{ns(0)}$	23.95
$C_p^{ns(1)}$	0.03947
r	8.55
Δh	3756
R	8.314
B	-33729.518
A	40.527

Parámetros experimentales

α	65.323
β	-4907.1
χ	-6.4376
δ	4.84E-17
ϕ	6.00E+00

Estimado inicial

B	120	-281.0793186
A	20	2.02635959

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
150	0.353	0.354	0.00001	1.57	-1.22	310	12.607	12.653	0.00001	13.06	-0.41
160	1.982	1.964	0.00009	3.05	-1.09	320	12.906	12.962	0.00002	13.35	-0.39
170	3.397	3.364	0.00009	4.35	-0.98	330	13.183	13.247	0.00002	13.63	-0.38
180	4.633	4.591	0.00008	5.48	-0.89	340	13.441	13.511	0.00003	13.88	-0.37
190	5.720	5.674	0.00007	6.49	-0.82	350	13.681	13.757	0.00003	14.11	-0.35
200	6.682	6.634	0.00005	7.39	-0.75	360	13.905	13.984	0.00003	14.33	-0.34
210	7.537	7.491	0.00004	8.19	-0.70	370	14.116	14.196	0.00003	14.53	-0.33
220	8.301	8.260	0.00003	8.91	-0.65	380	14.315	14.393	0.00003	14.72	-0.32
230	8.987	8.951	0.00002	9.56	-0.61	390	14.503	14.576	0.00003	14.89	-0.32
240	9.604	9.576	0.00001	10.15	-0.57	400	14.683	14.748	0.00002	15.06	-0.31
250	10.161	10.143	0.00000	10.68	-0.54	410	14.855	14.907	0.00001	15.21	-0.30
260	10.667	10.659	0.00000	11.17	-0.51	420	15.020	15.057	0.00001	15.35	-0.29
270	11.127	11.129	0.00000	11.61	-0.48	430	15.181	15.196	0.00000	15.48	-0.29
280	11.546	11.560	0.00000	12.02	-0.46	440	15.338	15.326	0.00000	15.61	-0.28
290	11.930	11.955	0.00000	12.40	-0.44	450	15.491	15.448	0.00001	15.73	-0.28
300	12.283	12.318	0.00001	12.74	-0.42	460	15.644	15.563	0.00003	15.83	-0.27
							suma		0.00080		

Tabla D.1 Resultados experimentales para el Metil mercaptano.

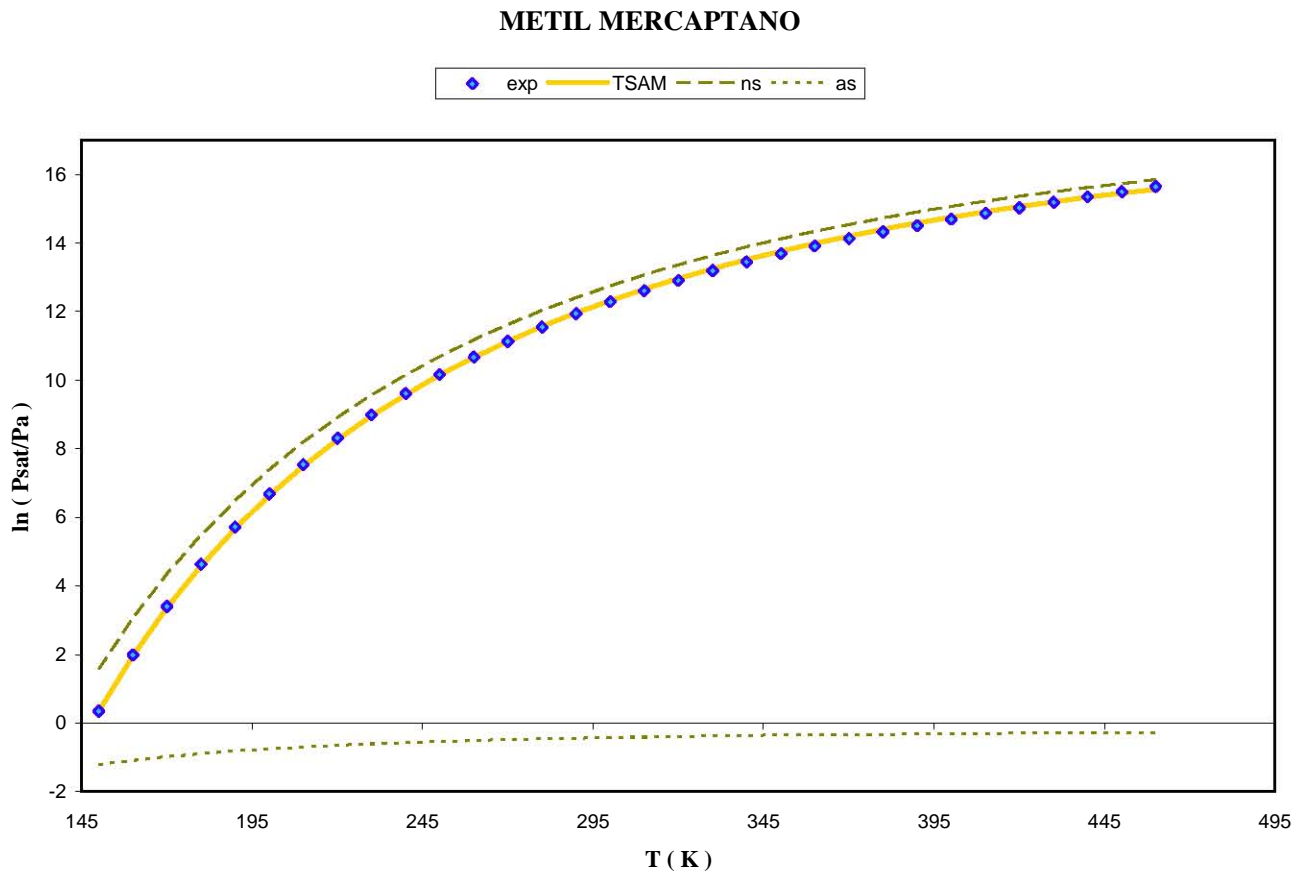


Figura D.1 $\ln(P_{sat})$ del Metil mercaptano vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua amarilla a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

Etil Mercaptano

Parámetros del TSAM

$C_p^{ns(0)}$	39.18
$C_p^{ns(1)}$	0.00501
r	7.16
Δh	3756
R	8.314
B	-37784.5
A	49.2102

Parámetros experimentales

α	7.23E+01
β	-5232.6
χ	-7.7769
δ	8.0982E-06
ϕ	2.00E+00

Estimado inicial

B	-33564	1.1257
A	40	1.2303

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
125	-6.980	-7.048	0.0001	-5.23	-1.82	325	12.079	12.140	0.0000	12.58	-0.45
135	-4.456	-4.501	0.0001	-2.90	-1.60	335	12.377	12.426	0.0000	12.86	-0.43
145	-2.316	-2.340	0.0001	-0.92	-1.42	345	12.656	12.691	0.0000	13.11	-0.42
155	-0.482	-0.486	0.0001	0.79	-1.27	355	12.918	12.937	0.0000	13.34	-0.40
165	1.103	1.117	0.0002	2.27	-1.15	365	13.164	13.165	0.0000	13.56	-0.39
175	2.485	2.515	0.0001	3.56	-1.05	375	13.396	13.377	0.0000	13.76	-0.38
185	3.699	3.742	0.0001	4.70	-0.96	385	13.615	13.575	0.0000	13.95	-0.37
195	4.770	4.826	0.0001	5.71	-0.88	395	13.823	13.759	0.0000	14.12	-0.36
205	5.723	5.789	0.0001	6.61	-0.82	405	14.021	13.931	0.0000	14.29	-0.35
215	6.574	6.649	0.0001	7.41	-0.76	415	14.209	14.091	0.0001	14.44	-0.35
225	7.338	7.420	0.0001	8.13	-0.71	425	14.388	14.241	0.0001	14.58	-0.34
235	8.026	8.114	0.0001	8.78	-0.67	435	14.560	14.381	0.0002	14.71	-0.33
245	8.650	8.742	0.0001	9.37	-0.63	445	14.725	14.512	0.0002	14.84	-0.33
255	9.217	9.311	0.0001	9.91	-0.60	455	14.883	14.635	0.0003	14.96	-0.32
265	9.734	9.829	0.0001	10.40	-0.57	465	15.036	14.750	0.0004	15.06	-0.31
275	10.208	10.301	0.0001	10.84	-0.54	475	15.184	14.858	0.0005	15.17	-0.31
285	10.643	10.733	0.0001	11.25	-0.52	485	15.327	14.960	0.0006	15.26	-0.30
295	11.044	11.130	0.0001	11.63	-0.50	495	15.465	15.055	0.0007	15.35	-0.30
305	11.415	11.494	0.0000	11.97	-0.48	500	15.533	15.100	0.0008	15.40	-0.30
315	11.759	11.830	0.0000	12.29	-0.46			suma	0.0059		

Tabla D.2 Resultados experimentales para el Etil mercaptano.

ETIL MERCAPTANO

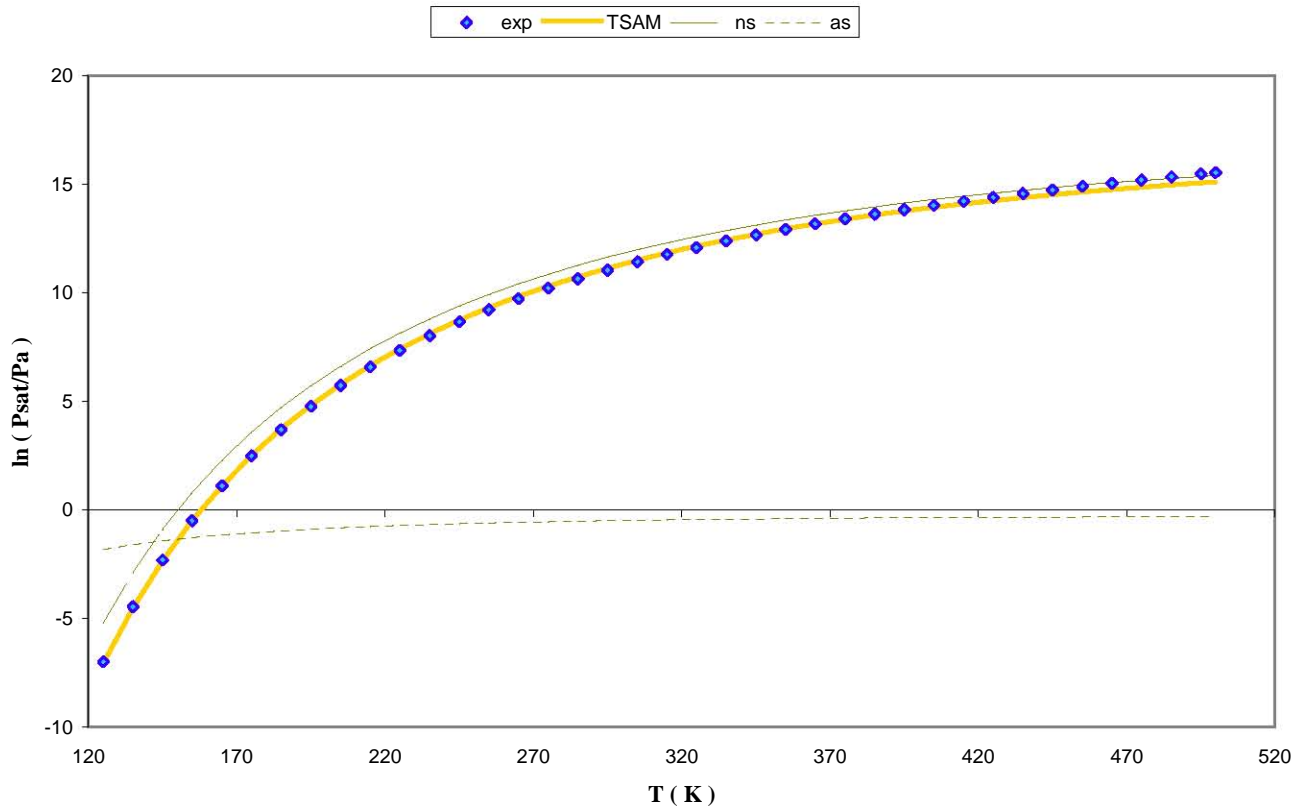


Figura D.2 $\ln(P_{\text{sat}})$ del Etil mercaptano vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua amarilla a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

Butil Mercaptano

Parámetros del TSAM

$C_p^{ns(0)}$	59.45
$C_p^{ns(1)}$	-0.03226
r	9.27
Δh	3756
R	8.314
B	-52209.17
A	63.248

Parámetros experimentales

α	8.84E+01
β	-7011.8
χ	-9.9743
δ	7.3882E-06
ϕ	2.00E+00

Estimado inicial

B	-38143	1.3688
A	50	1.2650

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
155	-6.964	-6.973	0.00000	-5.88	-1.10	375	11.625	11.692	0.00003	12.00	-0.31
165	-4.822	-4.831	0.00000	-3.85	-0.98	385	11.904	11.966	0.00003	12.27	-0.30
175	-2.955	-2.963	0.00001	-2.08	-0.89	395	12.167	12.223	0.00002	12.51	-0.29
185	-1.317	-1.322	0.00001	-0.52	-0.81	405	12.415	12.463	0.00001	12.75	-0.28
195	0.130	0.129	0.00000	0.87	-0.74	415	12.650	12.688	0.00001	12.97	-0.28
205	1.414	1.420	0.00001	2.10	-0.68	425	12.872	12.900	0.00000	13.17	-0.27
215	2.561	2.572	0.00002	3.20	-0.63	435	13.083	13.098	0.00000	13.36	-0.27
225	3.590	3.608	0.00003	4.20	-0.59	445	13.283	13.285	0.00000	13.55	-0.26
235	4.516	4.541	0.00003	5.09	-0.55	455	13.474	13.461	0.00000	13.72	-0.26
245	5.354	5.386	0.00004	5.91	-0.52	465	13.657	13.626	0.00001	13.88	-0.25
255	6.114	6.153	0.00004	6.64	-0.49	475	13.832	13.782	0.00001	14.03	-0.25
265	6.806	6.852	0.00004	7.32	-0.47	485	13.999	13.930	0.00002	14.17	-0.24
275	7.439	7.491	0.00005	7.93	-0.44	495	14.160	14.069	0.00004	14.31	-0.24
285	8.019	8.076	0.00005	8.50	-0.42	505	14.315	14.200	0.00006	14.43	-0.23
295	8.552	8.614	0.00005	9.02	-0.40	515	14.464	14.324	0.00009	14.55	-0.23
305	9.043	9.109	0.00005	9.50	-0.39	525	14.609	14.442	0.00013	14.67	-0.23
315	9.497	9.567	0.00005	9.94	-0.37	535	14.748	14.553	0.00018	14.78	-0.22
325	9.917	9.990	0.00005	10.35	-0.36	545	14.884	14.659	0.00023	14.88	-0.22
335	10.308	10.381	0.00005	10.73	-0.35	555	15.016	14.759	0.00029	14.98	-0.22
345	10.671	10.745	0.00005	11.08	-0.34	565	15.144	14.853	0.00037	15.07	-0.22
355	11.010	11.083	0.00004	11.41	-0.33	570	15.207	14.899	0.00041	15.11	-0.21
365	11.328	11.398	0.00004	11.71	-0.32			suma	0.0027		

Tabla D.3 Resultados experimentales para el Butil mercaptano.

BUTIL MERCAPTANO

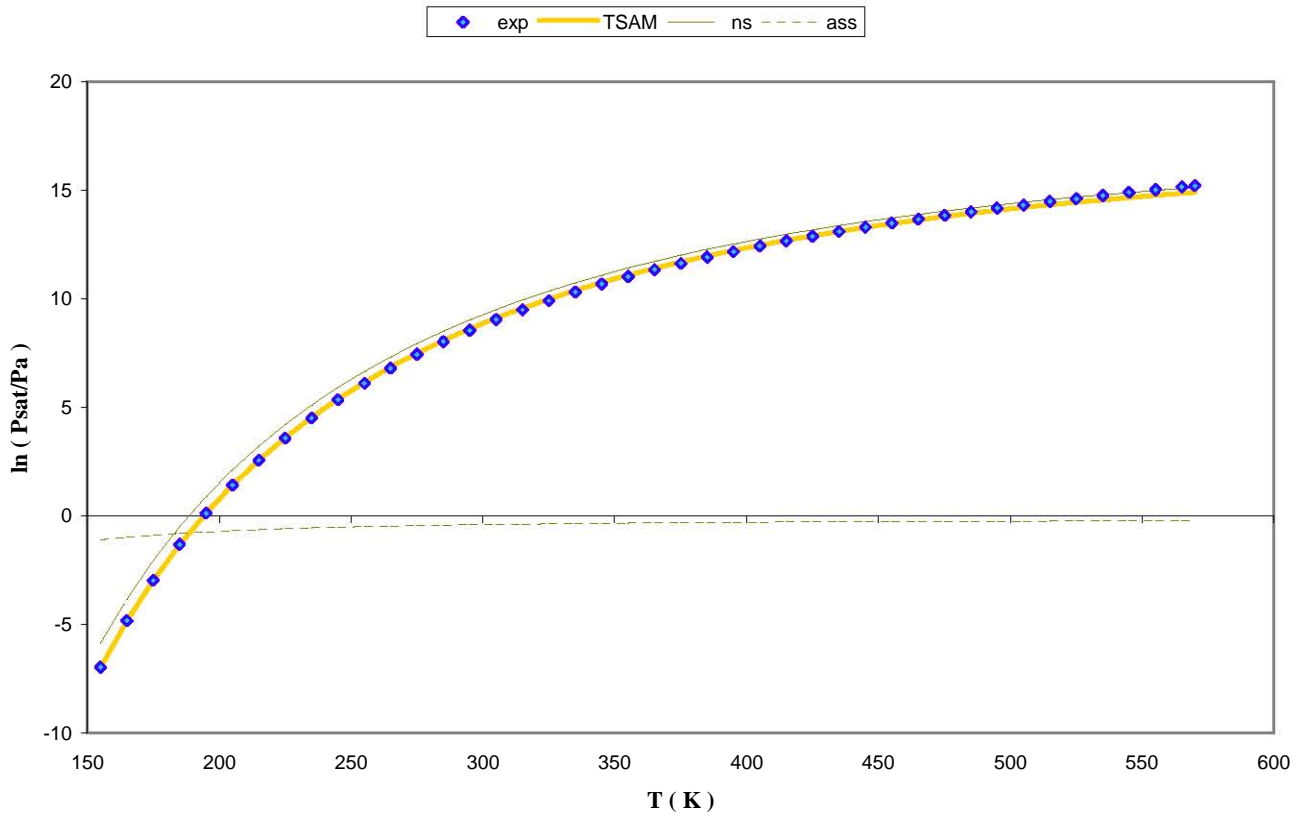


Figura D.3 $\ln(P_{\text{sat}})$ del Butil mercaptano vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua amarilla a los resultados del modelo, (ns) a las contribuciones no específicas y (as) a las contribuciones de asociación.

Pentil Mercaptano

Parámetros del TSAM

$C_p^{ns(0)}$	69.95
$C_p^{ns(1)}$	-0.04818
r	6.27
Δh	3756
R	8.314
B	-58345.24
A	70.33

Parámetros experimentales

α	6.73E+01
β	-6879.3
χ	-6.439
δ	1.0123E-17
ϕ	6.00E+00

Estimado inicial

B	-52495	1.1114
A	63	1.1164

T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas	T, K	lnPsat, exp	lnPsat, TSAM	error ²	Δns	Δas
197	-1.669	-1.704	0.0004	-0.76	-0.95	407	11.722	11.733	0.0000	12.13	-0.39
207	-0.301	-0.304	0.0001	0.58	-0.88	417	11.978	11.980	0.0000	12.37	-0.39
217	0.927	0.948	0.0005	1.77	-0.82	427	12.220	12.212	0.0000	12.59	-0.38
227	2.034	2.073	0.0004	2.85	-0.77	437	12.449	12.430	0.0000	12.80	-0.37
237	3.035	3.088	0.0003	3.82	-0.73	447	12.665	12.635	0.0000	13.00	-0.36
247	3.945	4.007	0.0003	4.70	-0.69	457	12.871	12.828	0.0000	13.18	-0.36
257	4.774	4.843	0.0002	5.50	-0.65	467	13.067	13.010	0.0000	13.36	-0.35
267	5.531	5.604	0.0002	6.23	-0.62	477	13.254	13.182	0.0000	13.53	-0.34
277	6.226	6.301	0.0001	6.90	-0.60	487	13.432	13.344	0.0000	13.68	-0.34
287	6.864	6.939	0.0001	7.51	-0.57	497	13.603	13.497	0.0001	13.83	-0.33
297	7.451	7.526	0.0001	8.07	-0.55	507	13.767	13.642	0.0001	13.97	-0.33
307	7.994	8.067	0.0001	8.59	-0.53	517	13.925	13.779	0.0001	14.10	-0.32
317	8.496	8.566	0.0001	9.07	-0.51	527	14.078	13.909	0.0001	14.23	-0.32
327	8.962	9.028	0.0001	9.52	-0.49	537	14.226	14.032	0.0002	14.35	-0.31
337	9.395	9.456	0.0000	9.93	-0.48	547	14.369	14.149	0.0002	14.46	-0.31
347	9.798	9.853	0.0000	10.31	-0.46	557	14.510	14.260	0.0003	14.57	-0.31
357	10.173	10.223	0.0000	10.67	-0.45	567	14.647	14.365	0.0004	14.67	-0.30
367	10.524	10.568	0.0000	11.00	-0.44	577	14.782	14.465	0.0005	14.76	-0.30
377	10.853	10.889	0.0000	11.31	-0.42	587	14.915	14.560	0.0006	14.86	-0.30
387	11.161	11.189	0.0000	11.60	-0.41	598	15.060	14.659	0.0007	14.95	-0.29
397	11.450	11.470	0.0000	11.87	-0.40			suma	0.0064		

Tabla D.4 Resultados experimentales para el Pentil mercaptano.

PENTIL MERCAPTANO

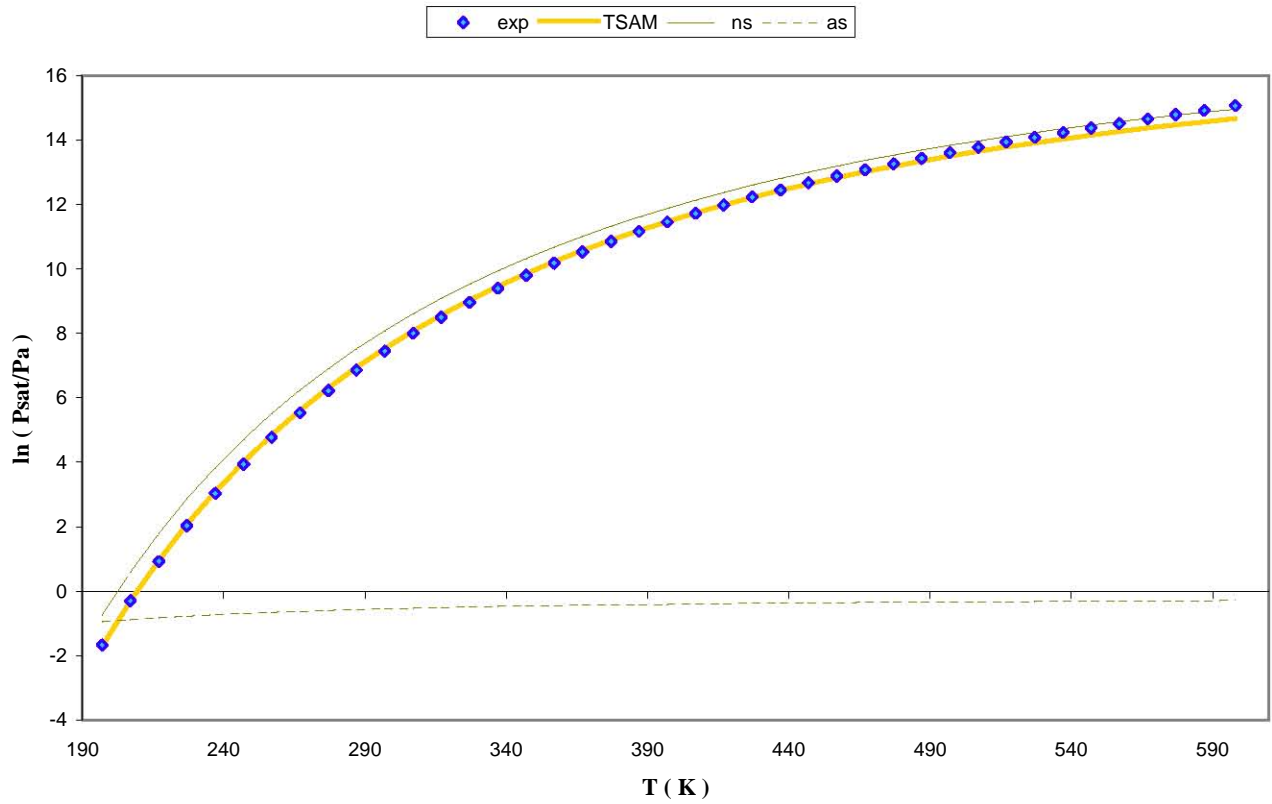


Figura D.4 $\ln(P_{\text{sat}})$ del Pentil mercaptano vs. Temperatura. Los diamantes corresponden al valor experimental, la línea continua amarilla a los resultados del modelo, (*ns*) a las contribuciones no específicas y (*as*) a las contribuciones de asociación.

REFERENCIAS

1. MEDEIROS, M.; C.O. ARMAS; M. COSTAS; C., CERDEIRIÑA, “Temperature dependence of the heat capacity and vapor pressure of self-associated liquids, a new correlation based on a two state association model”, *Ind. Eng. Chem. Res.* 2006, in press.
2. CASTELLAN, Gilbert W. *Fisicoquímica*, 2ª. ed., México, Addison Wesley Longman, 1998, 1057pp.
3. CERDEIRIÑA, Claudio; Miguel, COSTAS; et al., “Towards an understanding of the heat capacity of liquids. A simple two-state model for molecular association”, *Journal of Chemical Physics*, 2004, 120(14), pp. 6648-6659.
4. DAUBERT, T.E.; R.P., DANNER, *Physical and thermodynamic properties of pure chemicals*, EUA, Hemisphere Publishing Corporation, 1989.
5. FILENKO, A.M.; E.B., BABIICHUK, “Spectrofluorimetric detection of two states during melting of ribonuclease T1”, *Mol. Biol.*, Moscú, 1986 May-Jun, 20(3):811-9.
6. HENLEY, E.; J. SEADER, *Operaciones de separación por etapas de equilibrio en ingeniería química*, México, Reverté, 2000, 814 pp.
7. JIANG, Yue, *Math 6705 final project. Two-state model for a temperature dependent voltage-gated channel*, EUA, Georgia Institute of Technology, 2004. <http://www.math.gatech.edu/~mason/class/ma6705/project/jiang.pdf>
8. MARTÍN, Antonio; José Luis, CENDEJAS, *Tipo de interés, rentabilidad bursátil y eficiencia del mercado español*, España, Universidad Autónoma de Madrid, 1993-1994. http://www.uam.es/personal_pdi/economicas/amartin/Tirbce.pdf
9. POLING, Bruce; John M., PRAUSNITZ; John, O’CONNELL, *The properties of gases and liquids*, 5ª. ed., EUA, McGraw-Hill, 2001.
10. PRAUSNITZ, John M.; Rüdiger, LICHTENTHALER; Edmundo, GOMES DE AZEVEDO, *Termodinámica Molecular de los equilibrios de fases*, 3a. ed., España, Prentice Hall, 2000, 728 pp.
11. SMITH, J.M.; H.C., VAN NESS; M., ABBOTT, *Introducción a la termodinámica en ingeniería química*, 5a. ed., México, McGraw-Hill, 2001, 857 pp.