

00571  
4  
20j

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

LA CAPACIDAD CALORIFICA COMO SENSOR DE ESTRUCTURA  
EN SOLUCIONES LIQUIDAS :  
CLOROBENCENO Y POLIETERES + ALCANOS

TESIS  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE :  
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS  
( FISICOQUIMICA )

PRESENTA

LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS

MEXICO D. F.

JUNIO 1990

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



## **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 está 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.

## INDICE

	Página
CAPITULO I. INTRODUCCION	1
CAPITULO II. SISTEMAS CLOROBENCENO + ALCANO	
II.1. Antecedentes	3
II.2. Resultados y discusión	23
CAPPITULO III. SISTEMAS POLIETER + ALCANO	
III.1. Antecedentes	46
III.2. Resultados y discusión	76
CAPITULO IV. PROPUESTAS PARA TRABAJO FUTURO	122
APENDICE 1. TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY	126
APENDICE 2. TEORIA DE FLORY - HUGGINS	131
APENDICE 3. EQUIPO Y TECNICAS DE MEDICION	
3.1. Preparación de las soluciones	135
3.2. Medición de las densidades	135
3.3. Medición de las capacidades calorificas	136
3.4. Efecto de frontera en la medición de $C_p^V$	146
APENDICE 4. TABLAS DE DATOS	
4.1. Sistemas Clorobenceno + Alcano	147
4.2. Sistemas Poliéter + Alcano	153
BIBLIOGRAFIA	169

## CAPITULO I

### INTRODUCCION

El propósito central de la termodinámica de soluciones tiene dos aspectos : medir propiedades de equilibrio de líquidos puros y sus mezclas, y establecer la relación entre estas propiedades y las de las moléculas que constituyen los líquidos a través de los métodos de la termodinámica estadística. Por otra parte, el establecer esta relación entre la estructura en el nivel molecular y su manifestación macroscópica es un objetivo importante de la espectroscopia. Dada esta perspectiva, ambas áreas, termodinámica de soluciones y espectroscopia, son complementarias, pero sólo en los últimos años, gracias al avance en las técnicas experimentales para la medición de propiedades termodinámicas de bulto, se ha llegado a establecer una vinculación dinámica entre ellas. Cada vez con más frecuencia, la interpretación de resultados espectroscópicos concuerda con la que se genera de la termodinámica de soluciones y viceversa. De entre las propiedades termodinámicas de bulto donde la relación espectroscopia/termodinámica es más clara, resalta la capacidad calorífica. Esta propiedad se ha utilizado para estudiar la formación de estructuras u organizaciones en la fase líquida. Ello proviene de que la formación de estructuras produce una disminución en la entropía del sistema; esta estructura a su vez, puede romperse mediante un incremento en la temperatura y provocar de esta manera un incremento en la entropía y en la capacidad calorífica a presión constante :

$$C_p = T \left( \frac{\delta S}{\delta T} \right)_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p = - T \left( \frac{\delta^2 G}{\delta T^2} \right)_p \quad (1)$$

La capacidad calorífica es entonces un sensor de estructura puesto que refleja directamente el rompimiento de estructura con un aumento de temperatura : a mayor estructura en solución, mayor incremento de entropía al destruir esta organización y mayor capacidad calorífica. En los líquidos

puros, este efecto es difícil de detectar pues es pequeño comparado con la capacidad calorífica "interna" de las moléculas en estudio; sin embargo, la estructura del líquido se altera ( se destruye o se incrementa ) si se mezcla con otro y esto se refleja claramente en la capacidad calorífica de exceso (  $C_p^E$  ) definida como la diferencia entre la capacidad calorífica experimental de la solución y su valor ideal de mezclado.

En este trabajo se utiliza la capacidad calorífica de exceso como sensor de dos tipos de estructuras. En el Capítulo II se estudian las mezclas de clorobenceno + n-alcanos y alcanos ramificados, en las cuales la estructura esta dada por las correlaciones de orientaciones moleculares ( COM ) existentes en los n-alcanos puros, cuya destrucción ocurre al mezclarlos con el clorobenceno. En el Capítulo III se estudian mezclas de poliéteres + alcanos donde se presenta formación de estructura en solución producto de fluctuaciones en la composición local ( no-aleatoriedad ). En ambos casos los resultados termodinámicos (  $C_p^E$  ) se discuten junto con información espectroscópica existente para estas mismas mezclas. Los Capítulos II y III tienen ambos una sección de antecedentes que pudiera parecer excesiva pero que, de hecho, contiene la información mínima necesaria para poder discutir con detalle los resultados obtenidos en este trabajo y ubicarlos en el contexto del desarrollo actual del estudio de estructuras en soluciones líquidas. En el Capítulo IV se proponen varios posibles proyectos a futuro que surgen de este trabajo. Con objeto de no romper la continuidad del texto, los detalles de las teorías de Prigogine-Flory y Flory-Huggins que se utilizan en el análisis de resultados en los Capítulos II y III respectivamente, se presentan en los Apéndices 1 y 2. En los Apéndices 3 y 4 se proporciona la descripción de los equipos y técnicas utilizadas, y los datos experimentales obtenidos en este trabajo respectivamente.

## CAPITULO II

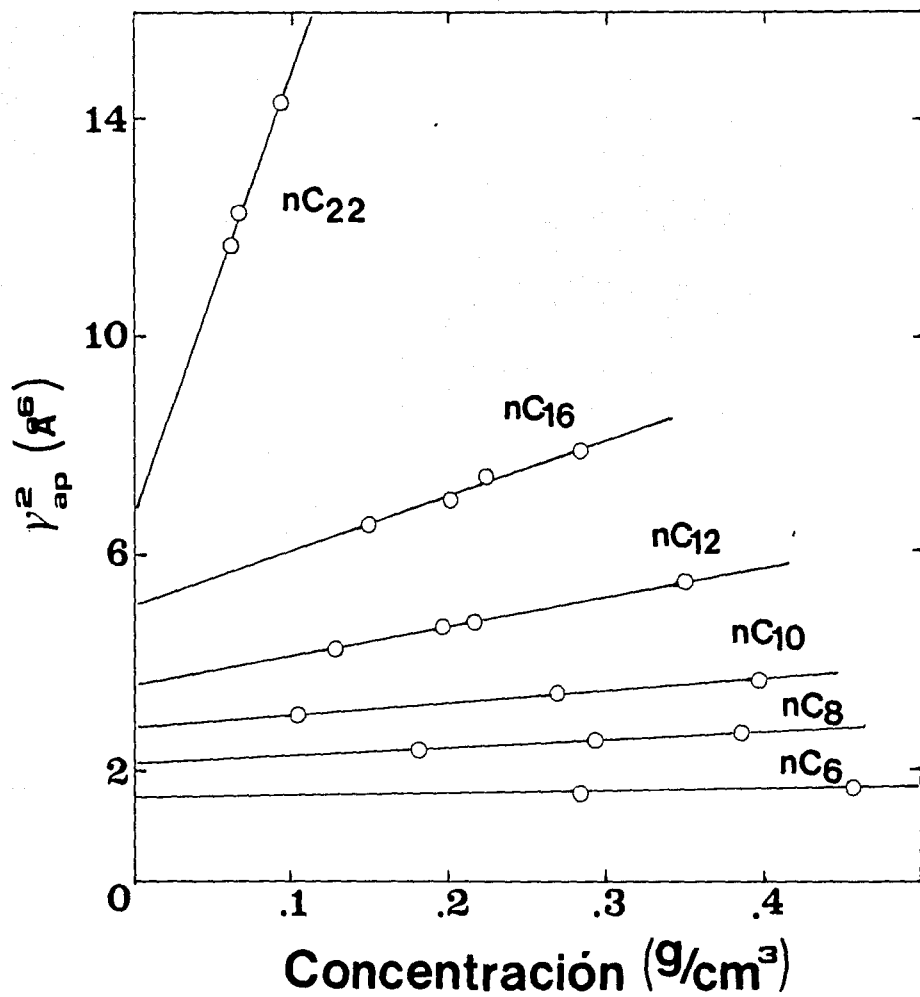
### SISTEMAS CLOROBENCENO + ALCANOS

#### II.1. Antecedentes

La existencia de "correlaciones de orientaciones moleculares" ( COM ) en alcanos lineales fué propuesta por vez primera en 1967 [1] para explicar resultados de dispersión de luz depolarizada en mezclas de un líquido compuesto de moléculas cuasi-esféricas (  $\text{CCl}_4$  ) + alcanos lineales (  $n\text{C}_n$  ). La figura 1 muestra la variación de la anisotropía óptica (  $\gamma^2$  ) para estas mezclas como función de la concentración del alcano. Se observa que  $\gamma^2$  aumenta al incrementarse la concentración del hidrocarburo y que esta dependencia es mas acentuada al incrementarse la longitud de cadena del n-alcano. Ambos incrementos se atribuyeron a la existencia de correlaciones de muy corto alcance ( COM ) entre los segmentos de moléculas vecinas de alcano normal, es decir, los segmentos de las cadenas alifáticas tienden a colocarse paralelamente unos a otros. Este ordenamiento a corta distancia en el líquido es similar al existente en un cristal, pero se limita a los vecinos mas cercanos de cada molécula. La misma figura indica que, para los n-alcanos en estado líquido a  $25^\circ\text{C}$ , las COM empiezan a ser evidentes a partir del n-octano y son de la máxima magnitud para el n-hexadecano. Otras determinaciones de dispersión de luz depolarizada [2] concluyeron que las COM se destruyen rapidamente al incrementar la temperatura. Todos estos resultados han sido comprobados utilizando birrefringencia magnética [3].

La evidencia experimental en datos termodinámicos que confirma la presencia de COM en n-alcanos es extensa y de sólido fundamento. Así, este orden se entiende como una cohesión molecular en el alcano normal que disminuye U o H, S y V. Como el orden aumenta al disminuir la temperatura, el valor de  $C_p = (\delta H / \delta T)_p$  se incrementa al existir COM como indica la figura 2. Estos cambios son pequeños y difíciles de

Figura 1. Anisotropía óptica aparente  $\gamma_{ap}^2$  en función de la concentración de n-alcano en  $g/cm^3$  a  $25^\circ C$  para las soluciones de alcanos lineales (nCn) en tetracloruro de carbono. Figura tomada de la referencia [1d].





aislar en los alcanos puros; sin embargo, las COM se hacen evidentes en las funciones de exceso de mezclas del tipo A + n-alcano pues, en el proceso de mezclado, las COM son destruidas según la ecuación cuasi-química :

$$1/2 ( 1-1 ) + 1/2 ( 2-2 ) \rightarrow ( 1-2 ) \quad (2)$$

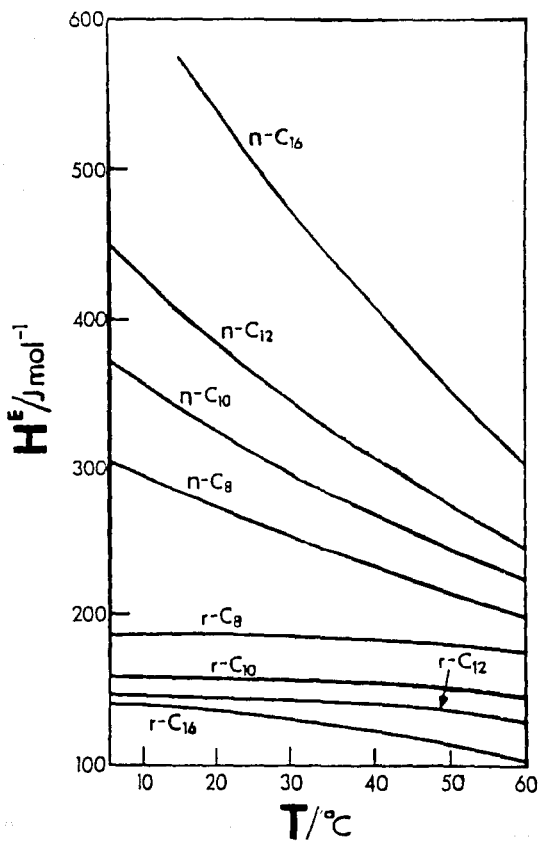
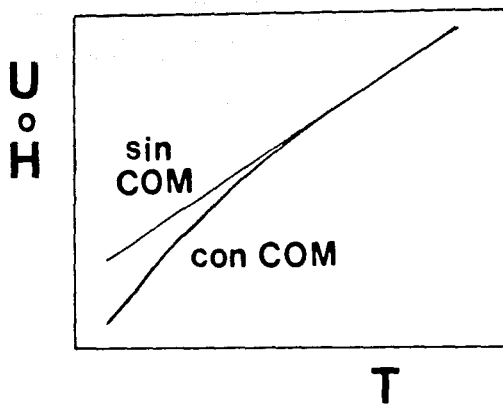
donde 2 indica el n-alcano. Si el componente 1 es un líquido formado por moléculas esféricas y por tanto sin COM ( como el ciclohexano o el 2,2-dimetilbutano ), en sus mezclas con n-alcanos los contactos 1-1 y 1-2 no están correlacionados y así las funciones de exceso reflejan la destrucción de las COM en el n-alcano ( componente 2 ). Por ejemplo, en la entalpía molar de exceso o calor de mezclado  $H^E$  dado por :

$$H^E = H^{s01} - x_1 H_1^0 - x_2 H_2^0 \quad (3)$$

donde  $H^{s01}$  y  $H_1^0$  son, respectivamente, las entalpias molares de la solución y los componentes puros, el valor de  $H_2^0$  es menor al que tendría el alcano de no poseer COM ( ver figura 2 ) y por tanto la ecuación (3) indica que  $H^E$  tendrá una contribución positiva proveniente de la destrucción de las COM en el componente 2. En otras palabras, la destrucción de COM durante el mezclado requiere energía y provoca que el calor de mezclado sea mas endotérmico. Esta contribución positiva será menor a mayor temperatura pues las COM en el alcano puro disminuyen al aumentar temperatura ( ver figura 2 ). La figura 3 muestra los resultados experimentales de  $H^E$  para la serie de alcanos lineales mezclados con ciclohexano, como función de la temperatura y a concentración equimolar [4]. En concordancia con los argumentos arriba descritos, se observa que a una temperatura dada,  $H^E$  se incrementa notablemente a mayor longitud de cadena del n-alcano y, para un alcano dado, disminuye rapidamente al aumentar la temperatura. La figura 3 también muestra los resultados de  $H^E$  para ciclohexano + una serie de alcanos ramificados ( rCn ), isómeros de los alcanos lineales. Esta serie contiene : rC6 = 2,2-dimetilbutano, rC8 = 2,2,4-trimetilpentano, rC12 = 2,2,4,6,6-pentametilheptano y

Figura 2. Energía interna (  $U$  ) o entalpía (  $H$  ) en función de la temperatura para líquidos con COM y sin COM.

Figura 3. Entalpía molar de exceso (  $H^E$  ) equimolar para el ciclohexano mezclado con las series de alcanos lineales (  $nC_n$  ) y ramificados (  $rC_n$  ) en función de la temperatura. Figura tomada de la referencia [4].



$rC_{16} = 2,2,4,4,6,8,8$ , -heptametilnonano. Para esta serie, la  $H^E$  es pequeña y prácticamente independiente de la temperatura. Se ha demostrado [5] que las diferencias en la conducta de los alcanos lineales y ramificados en la figura 3 no se pueden explicar solo por los diferentes campos de fuerza alrededor de los grupos metilo y metileno. Estas diferencias se deben, entonces, a que al existir ramificaciones el alcano pierde la habilidad de formar COM en el estado puro y con ello la contribución positiva a  $H^E$  desaparece.

La ausencia de COM en los  $rC_n$  ha permitido que, al comparar los resultados de  $A + nC_n$  con los de  $A + rC_n$ , pueda verse claramente el efecto que, sobre cualquier propiedad termodinámica de exceso  $X^E$  tiene la destrucción de COM en los alcanos lineales [6]. Una medida cuantitativa de este efecto se alcanza al utilizar la teoría de Prigogine-Flory [7] descrita brevemente en el Apéndice 1. Esta teoría explica las cantidades de exceso como la resultante de tres contribuciones fundamentales: a) contribución interaccional, debida a la debilidad energética del contacto molécula 1-molécula 2 comparada con los contactos 1-1 y 2-2; esto se atribuye al diferente comportamiento químico entre las moléculas componentes rodeadas de campos de fuerza de diferente magnitud, b) contribución por entropía de mezclado, llamada combinatorial o posicional y unicamente función de los tamaños relativos de las moléculas, y c) contribución por cambio de volumen durante el mezclado y que aparece cuando los componentes tienen diferente volumen libre. Dado que esta teoría no considera la contribución por destrucción de COM y que, por otro lado, ha resultado muy exitosa en predecir  $X^E$  para una gran cantidad de mezclas de no-electrolitos [6] donde no hay efectos especiales tales como COM, la contribución debida a la destrucción de COM en cualquier propiedad de exceso,  $X^E(\text{COM})$ , puede calcularse como:

$$X^E(\text{COM}) = X^E(A + nC_n) - X^E(\text{Prigogine-Flory}) \quad (4)$$

donde  $X^E(A + nC_n)$  es el valor experimental de  $X^E$  y  $X^E(\text{Prigogine-Flory})$  es el valor predicho por la teoría (ver

ecuaciones 1.12 a 1.16 del Apéndice 1 ) que es, entonces, utilizada como línea base de comparación.

Utilizando la ecuación (4) se han evaluado las contribuciones de COM para diversas propiedades de exceso  $X^E$  de mezclas tipo A + nCn. Las propiedades de exceso y mezclado utilizadas son las siguientes:  $H^E$ ,  $dH^E/dT$ ,  $V^E$ ,  $dV^E/dT$ ,  $dV^E/dT$ ,  $C_p^E$ ,  $\Delta(\gamma VT)$ ,  $\Delta(\alpha\gamma VT)$  y  $\Delta(Cv)$  donde  $V^E$  es el volumen de exceso,  $C_p^E$  la capacidad calorífica a presión constante de exceso,  $\alpha$  y  $\gamma$  son el coeficiente de expansión y presión térmica respectivamente y  $Cv$  es la capacidad calorífica a volumen constante. Estas propiedades se han determinado para A = ciclohexano [4,8-10], benceno, tolueno y p-xileno [12-13] y 1-cloronaftaleno [14]. Una revisión global de todos estos resultados se encuentra en la referencia [6]. Las mediciones con distintos líquidos A han permitido evaluar, para cada uno de ellos, la eficacia con la que las COM en los n-alcános son destruidas al mezclarse con A.

Las propiedades de exceso y mezclado arriba mencionadas muestran distintos grados de sensibilidad a la destrucción de COM. En el extremo de baja sensibilidad se encuentra  $V^E$  mientras que en el de alta sensibilidad están  $dV^E/dT$  y  $C_p^E$ . La figura 4 muestra esquemáticamente la variación del volumen con temperatura para líquidos puros con y sin COM. Por tanto, al disminuir la temperatura,  $dV/dT$  del líquido con COM es mayor que el que no posee COM. Así, el  $dV^E/dT$  dado por:

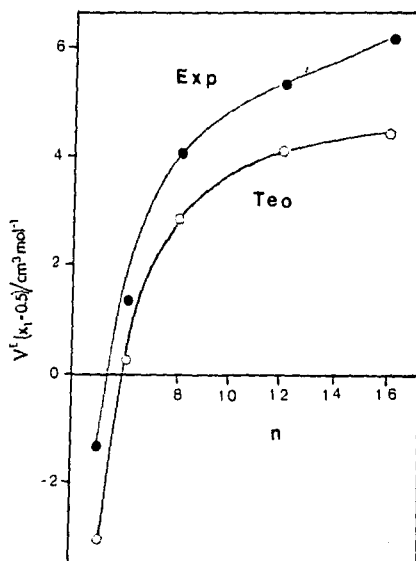
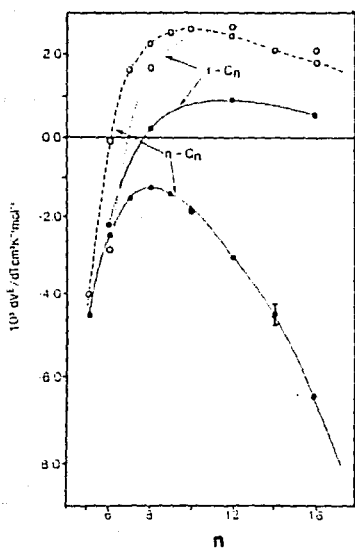
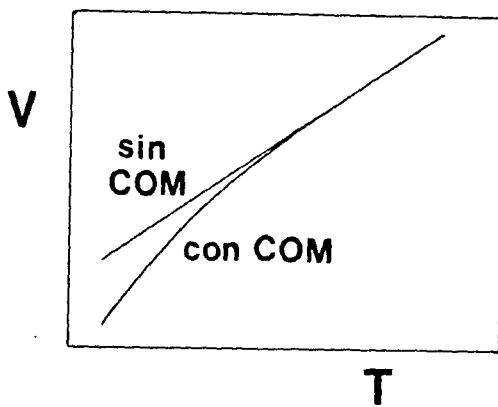
$$dV^E/dT = dV^{sol}/dT - x_1 dV_1^0/dT - x_2 dV_2^0/dT \quad (5)$$

contiene una contribución negativa debido a la ruptura de COM. Ello se ilustra en la figura 5 para ciclohexano + nCn + rCn donde puede apreciarse que la teoría de Prigogine-Flory (P-F) reproduce satisfactoriamente  $dV^E/dT$  para la serie rCn. Para la serie nCn, se observa que, a medida que la longitud de cadena aumenta,  $dV^E/dT$  se torna cada vez más negativo y se desvía notablemente de la predicción teórica. Esta desviación es máxima para el alcáno con mayor COM (nC16), donde la ecuación (4) calcula que la contribución debida a la ruptura de COM en esta propiedad,  $dV^E/dT (COM)_{nC16}$ , es de  $\approx -10 \times 10^{-3} \text{ cm}^3/\text{mol K}$ .

Figura 4. Volumen ( V ) en función de la temperatura para líquidos con COM y sin COM .

Figura 5. Valores equimolares de  $dV^E/dT$  a  $25^{\circ}\text{C}$  en función del número de átomos de carbono para ciclohexano mezclado con la serie de alcanos lineales (  $n\text{C}_n$  ) y ramificados (  $r\text{C}_n$  ) junto con las predicciones de la teoría Prigogine - Flory : curvas rayadas y punteadas respectivamente. Figura tomada de la referencia [10].

Figura 6. Valores teóricos ( P-F ) y experimentales del volumen molar de exceso (  $V^E$  ) a composición equimolar y a  $25^{\circ}\text{C}$  para mezclas de ciclohexano con la serie de alcanos lineales en función del número de átomos de carbono. Figura tomada de la referencia [9].



En contraste con esta situación la figura 6 ilustra que la teoría P-F reproduce con éxito  $V^E$  para ciclohexano + nCn mostrando con ello, la baja sensibilidad de esta propiedad a la destrucción de COM.

Como se mencionó mas arriba y se ilustró en la figura 2, la presencia de orden en el alcano puro y su rápida destrucción con temperatura incrementan la capacidad calorífica  $C_p$  del líquido. Su destrucción, al mezclado con ciclohexano, produce entonces una contribución negativa a la capacidad calorífica de exceso  $C_p^E = (\delta H^E/\delta T)_p$  dada por :

$$C_p^E = C_p^{so1} - x_1 C_{p1}^0 - x_2 C_{p2}^0 \quad (6)$$

La figura 3 muestra que, este valor  $(\delta H^E/\delta T)_p$  es negativo y de gran magnitud para n-alcenos de cadena larga mezclados con ciclohexano, mientras que para la serie rCn debe ser negativo y pequeño en magnitud. Los resultados experimentales de  $C_p^E$  se muestran, en la figura 7, para los sistemas ciclohexano + n-hexadecano ( cC6 + nC16 ) y + 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ( cC6 + rC16 ) a 25 °C y 55 °C [4]. Además, se exhiben las predicciones de la teoría P-F para las cuatro mezclas. A 25 °C  $C_p^E$  para cC6 + rC16 es pequeño y negativo como predice la teoría, mientras que la  $C_p^E$  de cC6 + nC16 es muy grande y negativa mostrando la destrucción de COM. De acuerdo a la ecuación (4) la contribución experimental a la  $C_p^E$ , debida a la ruptura de COM en hexadecano al mezclarse con ciclohexano a 25 °C, es  $C_p^E(\text{COM})_{nC16} \approx -7 \text{ J/K mol}$ . En la figura 7,  $C_p^E$  se hace menos negativa, cuando se incrementa la temperatura, a 55 °C indicando de nuevo la rápida destrucción de las COM con temperatura en el n-alcano puro. Para el sistema con el alcano ramificado,  $C_p^E$  se hace mas negativo a mayor temperatura, en concordancia con la predicción teórica.

La sensibilidad de  $C_p^E$  a la destrucción de COM ha permitido encontrar la relación entre la linealidad de la cadena del alcano y la presencia de COM. Ello se logró estudiando diferentes isómeros ramificados del nC16, formados al introducir un grupo metilo en diversas posiciones de la cadena lineal [8]. La figura 8 muestra  $C_p^E$  a 25 °C como función de la



Figura 7. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) como función de la fracción mol de ciclohexano ( $X_1$ ) para ciclohexano ( $cC_6$ ) +  $nC_{16}$  y  $cC_6$  +  $rC_{16}$  ( 2,2,4,4,6,8,8-hepta metil nonano ) a 25 °C y 55 °C. Las predicciones de la teoría de Prigogine - Flory para  $cC_6$  +  $nC_{16}$  son las curvas rayadas a 25 °C ( superior ) y 55 °C ( inferior ) y para  $cC_6$  +  $rC_{16}$  son las curvas punteadas a 25 °C ( superior ) y 55 °C ( inferior ). Figura tomada de la referencia [4].

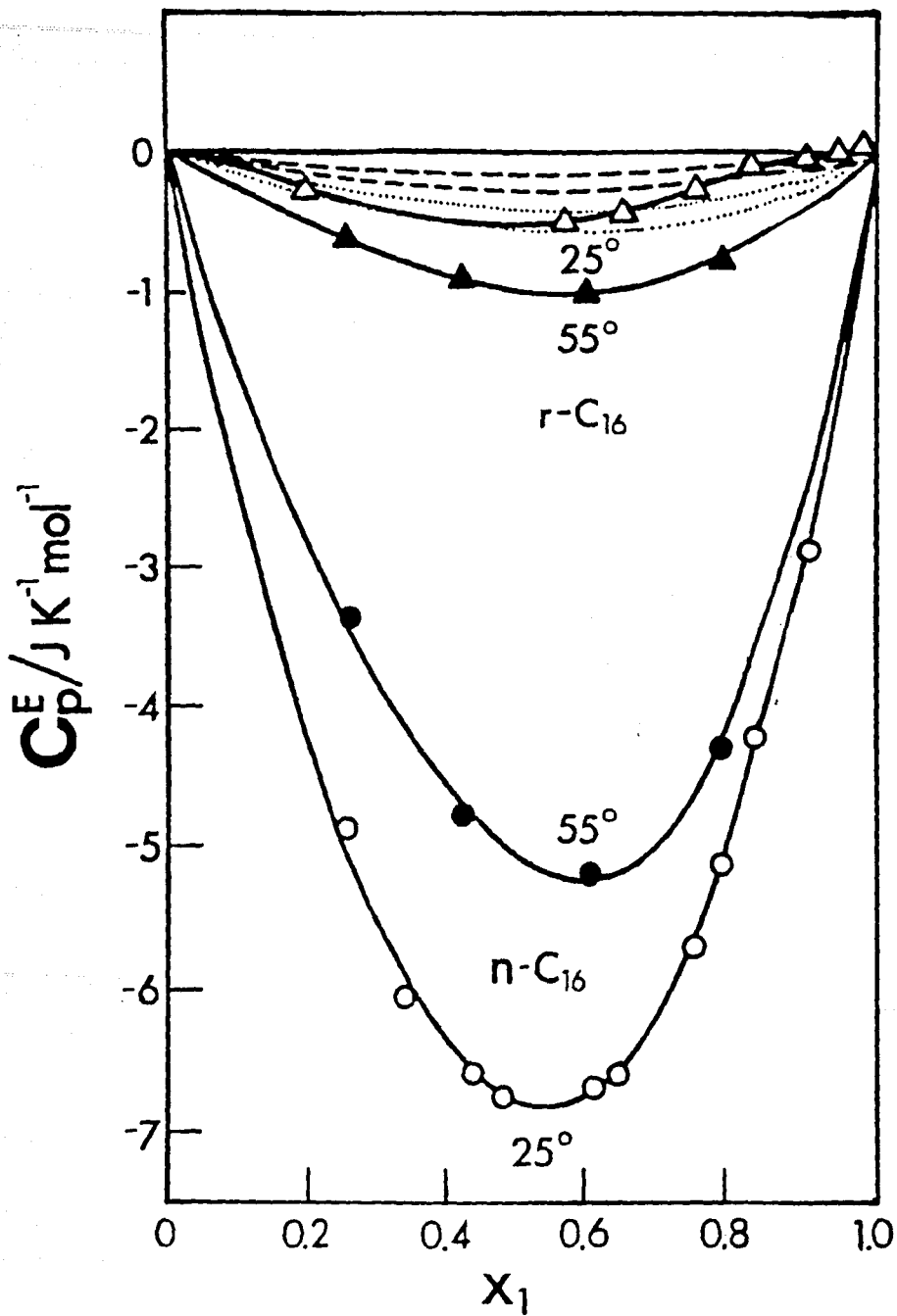
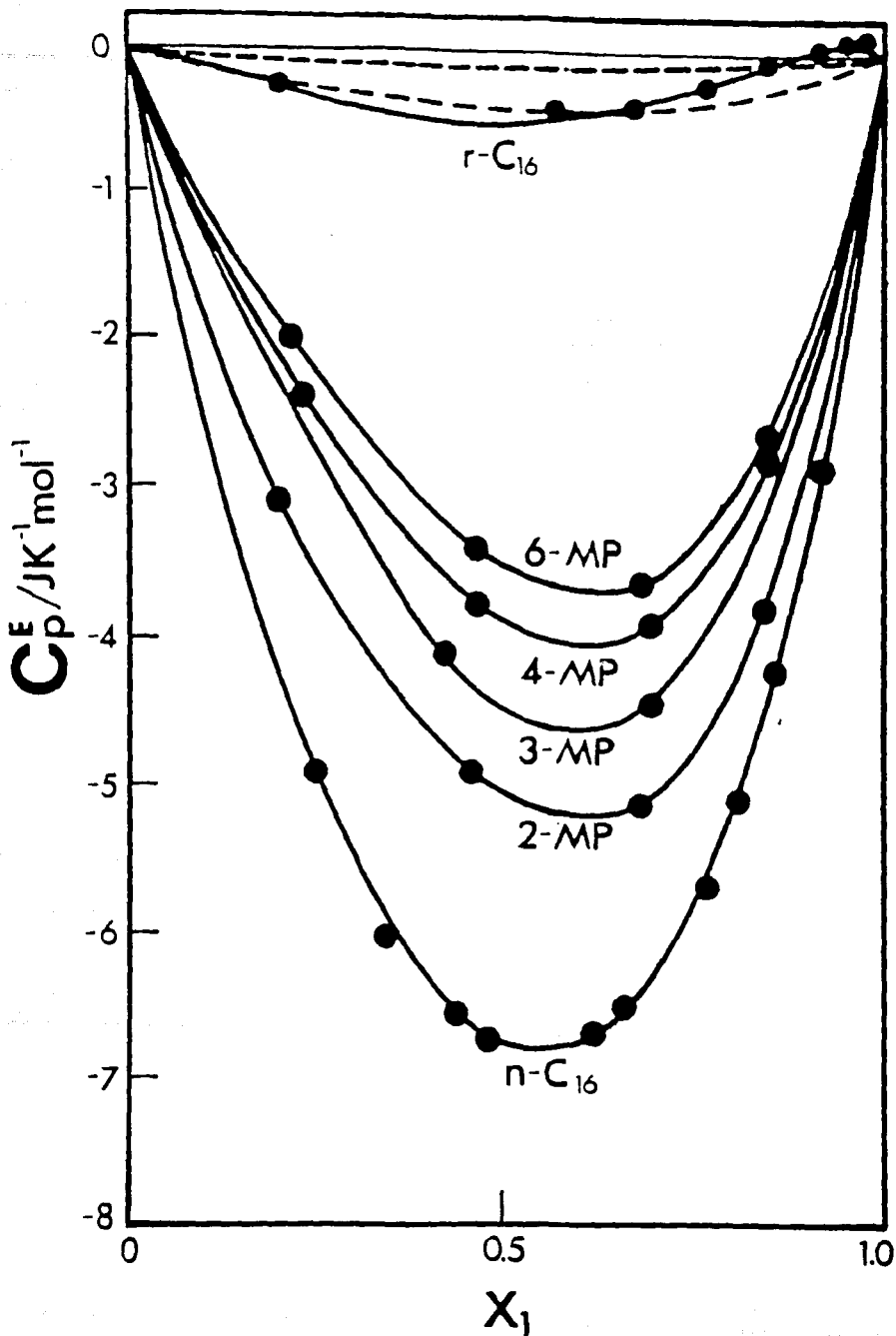


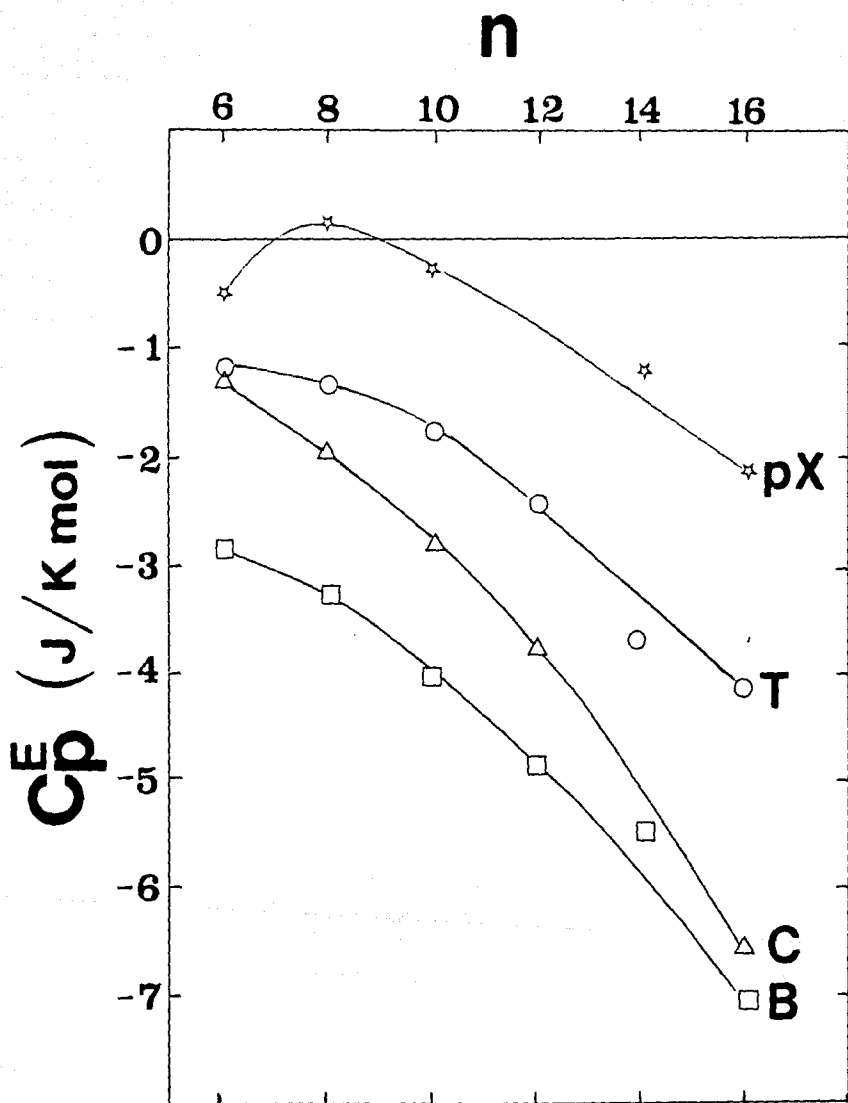
Figura 8. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C como función de la fracción mol de ciclohexano ( $X_1$ ) para las mezclas de ciclohexano ( $cC_6$ ) con la serie de los metil-pentadecanos (isómeros ramificados del n-hexadecano) y con  $rC_{16}$  (2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano). Las predicciones de la teoría de Prigogine - Flory se muestran para  $cC_6 + nC_{16}$  (curva rayada superior) y  $cC_6 + rC_{16}$  (curva rayada inferior). Figura tomada de la referencia [8].



concentración de ciclohexano para sus mezclas con nC<sub>16</sub>, 2-, 3-, 4-,6-metilpentadecano y rC<sub>16</sub>. Se incluyen las predicciones P-F para cC<sub>6</sub> + rC<sub>16</sub> ( curva inferior ) y para cC<sub>6</sub> + nC<sub>16</sub> ( curva superior ). Se observa que a medida que el grupo metilo se mueve del extremo hacia el centro de la cadena del pentadecano, reduciendo la parte lineal del n-alcano, la C<sub>p</sub><sup>E</sup> se hace menos negativa indicando menor cantidad de COM, es decir, la alteración de la linealidad de la cadena disminuye la habilidad del n-alcano para formar estas correlaciones. Así, para 6-metilpentadecano la ecuación (4) produce C<sub>p</sub><sup>E</sup> (COM)rC<sub>16</sub> ≈ -3.5 J/K mol que es similar al valor del n-nonano.

El efecto que moléculas esféricas aromáticas, como el benceno y sus derivados sustituidos, tienen en la destrucción de COM al mezclarse con n-alcános, ha sido estudiado a través de la medición de C<sub>p</sub><sup>E</sup> [6,14]. La figura 9 muestra los valores equimolares a 25 °C de C<sub>p</sub><sup>E</sup> para mezclas de benceno, tolueno, p-xileno y ciclohexano con la serie de alcanos lineales en función del número de átomos de carbono. En todos los casos se destruyen las COM del alcano lineal y, de la comparación entre las distintas curvas, se deduce que el benceno tiene una habilidad destructora de COM comparable al ciclohexano. Los valores de C<sub>p</sub><sup>E</sup> para la serie benceno + nC<sub>n</sub> son mas negativos que para ciclohexano + nC<sub>n</sub> principalmente para n-alcános de cadena corta. Información espectroscópica para benceno [1f] indica que sus moléculas en el líquido puro se alinean perpendicularmente unas a otras e incluso estudios de difracción de rayos X a 25 °C en benceno líquido [15] concluyen que su arreglo molecular promedio es similar al sólido, es decir, el benceno en el estado líquido retiene algo del orden que posee en el estado sólido, el cual es destruido al mezclarlo con el n-alcano, produciendo una contribución negativa extra a la C<sub>p</sub><sup>E</sup>. De aquí que en mezclas nC<sub>n</sub> + benceno se destruyan tanto las COM como el orden del benceno y con ello se produzca una C<sub>p</sub><sup>E</sup> mas negativa que con nC<sub>n</sub> + ciclohexano. En la figura 9 los resultados de C<sub>p</sub><sup>E</sup> para tolueno son menores que para ciclohexano y benceno indicando que esta molécula es menos efectiva en destruir las COM. En el

Figura 9. Valores Experimentales Equimolares de  $C_p^E$  a 25 °C para benceno ( B ), tolueno ( T ), p-xileno ( pX ) y ciclohexano ( C ) mezclados con la serie de alcanos lineales en función del número de átomos de carbono del alcano ( n ).  
Figura tomada de la referencia [13].



caso del p-xileno, la figura 9 muestra que las  $C_p^E$  son significativamente menos negativas que para las demás mezclas. Estos resultados han sido explicados [14] en base a la creación de correlaciones moleculares en la solución entre el n-alcano y el p-xileno que producen una contribución positiva a  $C_p^E$  y balancean parcialmente la contribución negativa debida a la ruptura de COM en el nCh. Esta creación de orden en solución se ha atribuido a la planaridad del p-xileno que facilita su correlación con el n-alcano y ha sido verificada, a través de la determinación de entalpías y capacidades caloríficas de transferencia [16], donde el soluto ( p-xileno ) es transferido de un ambiente donde no hay correlaciones moleculares (  $rC_{16}$  ) a uno donde estas si existen (  $nC_{16}$  ).

Se han generado varios esfuerzos por modelar las COM en alcanos lineales en su estado líquido puro. Bendler [17], basado en una analogía entre n-alcanos líquidos y cristales líquidos en la fase isotrópica, derivó una teoría de fluctuaciones con orden orientacional local. Su teoría predice correctamente la compensación entre contribuciones de orden a la entalpía y la entropía y la rápida variación de las COM con la temperatura. Heintz y Lichtenthaler [18] presentaron una extensión de la teoría Prigogine-Flory, basada en la analogía entre las COM y el fenómeno de transiciones orientacionales de moléculas simples en el estado sólido. En esta versión de la teoría el parametro de interacción  $\chi_{12}$  ( ver apéndice 2 ) es dependiente de presión y temperatura y es ajustado a los resultados experimentales de  $H^E$  para después predecir los valores de otras  $X^E$ . Costas [19] simuló las COM al considerar la coexistencia de pequeñas regiones empacadas densamente y libremente. De ahí generó una ecuación de estado para un líquido puro con COM cuyos parametros se ajustan a la contribución de orden en  $H^E$ . La fracción de regiones densamente empacadas es una medida de las COM en el n-alcano puro; esta fracción disminuye rápidamente al elevar la temperatura y aumenta al elevarse la presión. La predicción de las contribuciones de orden a  $X^E$  muestran que el modelo



reproduce adecuadamente los valores experimentales.

En esta sección se ha descrito la influencia que las COM en alcanos puros tienen sobre los valores de las propiedades de exceso de mezclas tipo  $A + nC_n$ . Hasta el momento se han empleado líquidos A, destructores de COM, de diferentes geometrías y con polaridades muy pequeñas o nulas. En este trabajo se pretende estudiar el efecto que sobre la destrucción de COM tiene la polaridad de las moléculas del líquido A. Para ello, se eligió al clorobenceno, que tiene una polaridad alta y una geometría semejante a la del tolueno. La comparación entre estos dos líquidos permitirá aislar el efecto neto de la polaridad eliminando al de geometría. Dada la sensibilidad de  $C_p^E$  a la ruptura de COM, se eligió determinar esta propiedad para la serie de mezclas clorobenceno +  $nC_n$  y +  $rC_n$  cuyos resultados y discusión se presentan en la siguiente sección.

## II.2. Resultados y discusión.

En esta sección se reportan y discuten los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso a presión constante ( $C_p^E$ ) medidos a 25 °C en todo el intervalo de concentración para seis mezclas del tipo clorobenceno + alcano lineal ( $nC_n$ ) y para cuatro mezclas del tipo clorobenceno + alcano ramificado ( $rC_n$ ). Los alcanos empleados fueron: n-hexano ( $nC_6$ ), n-octano ( $nC_8$ ), n-decano ( $nC_{10}$ ), n-dodecano ( $nC_{12}$ ), n-tetradecano ( $nC_{14}$ ), n-hexadecano ( $nC_{16}$ ), 2,2-dimetilbutano ( $rC_6$ ), 2,2,4-trimetilpentano ( $rC_8$ ), 2,2,4,6,6-pentametilheptano ( $rC_{12}$ ) y 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ( $rC_{16}$ ). Los líquidos se obtuvieron de la mejor calidad posible (ver Tabla 1) y se utilizaron sin purificación adicional.

Las soluciones se prepararon por pesada y la capacidad calorífica molar de exceso  $C_p^E$  se calculó a partir de las capacidades caloríficas volumétricas y las densidades, ambas determinadas experimentalmente mediante:

$$C_p^E = C_{p(sol)} - (x_1 C_{p_1}^0 + x_2 C_{p_2}^0) \quad (7)$$

$$C_p^E = x_1 M_1 \left[ \frac{C_{p(sol)}^V}{\rho_{sol}} - \frac{C_{p_1}^V}{\rho_1} \right] + x_2 M_2 \left[ \frac{C_{p(sol)}^V}{\rho_{(sol)}} - \frac{C_{p_2}^V}{\rho_2} \right] \quad (8)$$

donde  $C_{p_1}^0$  y  $C_{p_1}^V$  son las capacidades caloríficas molares y volumétricas de los componentes (1 o 2) y la solución (sol), y  $x_1$ ,  $M_1$  y  $\rho_1$  son, respectivamente, la fracción mol, el peso molecular y la densidad. Las densidades se midieron con un densímetro de celda vibratoria y las capacidades caloríficas volumétricas con un microcalorímetro de flujo Picker. La descripción de los equipos, las técnicas utilizadas y los errores asociados a cada propiedad se encuentran reportados con detalle en el Apéndice 3. La medición de las

densidades permite evaluar, además, el volúmen molar de exceso  $V^E$  a partir de :

$$V^E = V_{sol} - (x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0) \quad (9)$$

$$V^E = x_1 M_1 \left[ \frac{1}{\rho_{sol}} - \frac{1}{\rho_1} \right] + x_2 M_2 \left[ \frac{1}{\rho_{sol}} - \frac{1}{\rho_2} \right] \quad (10)$$

donde  $V_1^0$  es el volumen molar de los componentes puros. Para todas las mezclas estudiadas, el Apéndice 4 reporta los valores de  $V^E$  y  $C_p^E$  a cada composición. Estos mismos datos han sido publicados en la literatura especializada [20].

La tabla 1 reporta para todos los alcanos puros el volumen y capacidad calorífica molares utilizados en este trabajo como referencia ( ver Apéndice 3 ). En esta tabla se comparan también los valores de  $V^0$  y  $C_p^0$  del clorobenceno, obtenidos en este trabajo, con los reportados en la literatura. Para estimar la confiabilidad de las técnicas y el equipo, se determinó el  $V^E$  y  $C_p^E$  de un sistema reportado en la literatura y de valores confiables. La mezcla ciclohexano + n-hexadecano cumple estos requisitos, además de ser un sistema que exhibe la destrucción de COM y presenta grandes valores de  $C_p^E$  y  $V^E$ , es decir, magnitudes del orden esperado para los sistemas clorobenceno + n-alcanos. Los valores de  $V^0$  y  $C_p^0$  del ciclohexano empleados en estas mediciones se reportan en la tabla 1. Las figuras 10 y 11 muestran los valores de  $C_p^E$  y  $V^E$  en función de la fracción mol de ciclohexano a 25 °C obtenidos en este trabajo, así como los valores reportados en la literatura [22]. La comparación entre ambos conjuntos de datos muestra que tanto el equipo como las técnicas empleadas son adecuados.

La figura 12 muestra los  $V^E$  experimentales para todos los sistemas estudiados y graficados en función de la fracción mol  $X_1$  de clorobenceno ( componente 1 ). La variación de  $V^E$  con el tamaño del alcano tiene el mismo hábito que el que se observa para una gran cantidad de mezclas del tipo alcano + X, donde X

TABLA 1. Volumen Molar ( $V^0$ ) y Capacidad Calorífica Molar ( $C_p^0$ ) a 25 °C de los líquidos puros.<sup>a</sup>

Líquido	Marca	% Pureza	$V^0$ (cm <sup>3</sup> / mol)	$C_p^0$ (J/K mol)
Clorobenceno	E. Merck AG	99	102.145 <sup>b</sup>	153.78 <sup>b</sup>
nC6	E. Merck AG	99	131.560	197.66
nC8	Aldrich Chem Co	99	163.523	255.68
nC10	Aldrich Chem Co	99	195.917	315.46
nC12	Aldrich Chem Co	99	228.575	376.00
nC14	Aldrich Chem Co	99	261.335	438.01
nC16	Aldrich Chem Co	99	294.047	500.21
rC6	Aldrich Chem Co	99	133.695	191.88
rC8	Aldrich Chem Co	99	166.053	242.49
rC12	Wiley Organics	97	229.616	350.98
rC16	Aldrich Chem Co	98	289.836	458.80
cC6	Aldrich Chem Co	99	108.755 <sup>c</sup>	155.68 <sup>c</sup>

<sup>a</sup>Referencia [20]; <sup>b</sup>Obtenidos en este trabajo. La referencia [21] reporta  $V^0 = 102.244$  cm<sup>3</sup>/mol a 25 °C y  $C_p^0 = 150.21$  J/K mol a 26.8 °C; <sup>c</sup>Referencia [22].

Figura 10. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de ciclohexano ( $X_1$ ) para el sistema ciclohexano + n-hexadecano. Valores experimentales obtenidos en este trabajo (○) y valores de la referencia [22a] (△). La curva continua solo se dibuja para lograr una mejor comparación.

Figura 11. Volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de ciclohexano ( $X_1$ ) para el sistema ciclohexano + n-hexadecano. Valores experimentales (○) obtenidos en este trabajo y valores de la referencia [22b] (△). La curva continua solo se dibuja para lograr una mejor comparación.

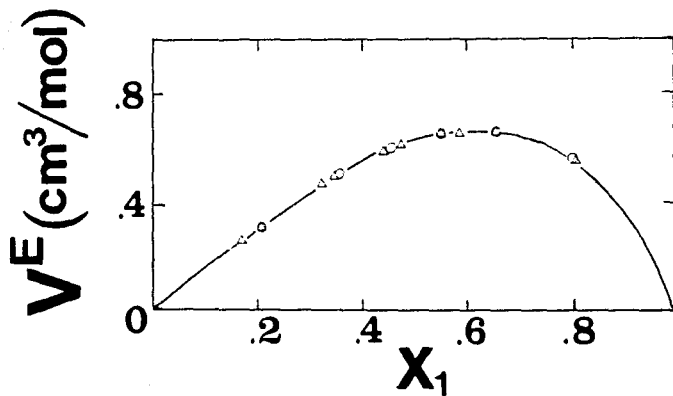
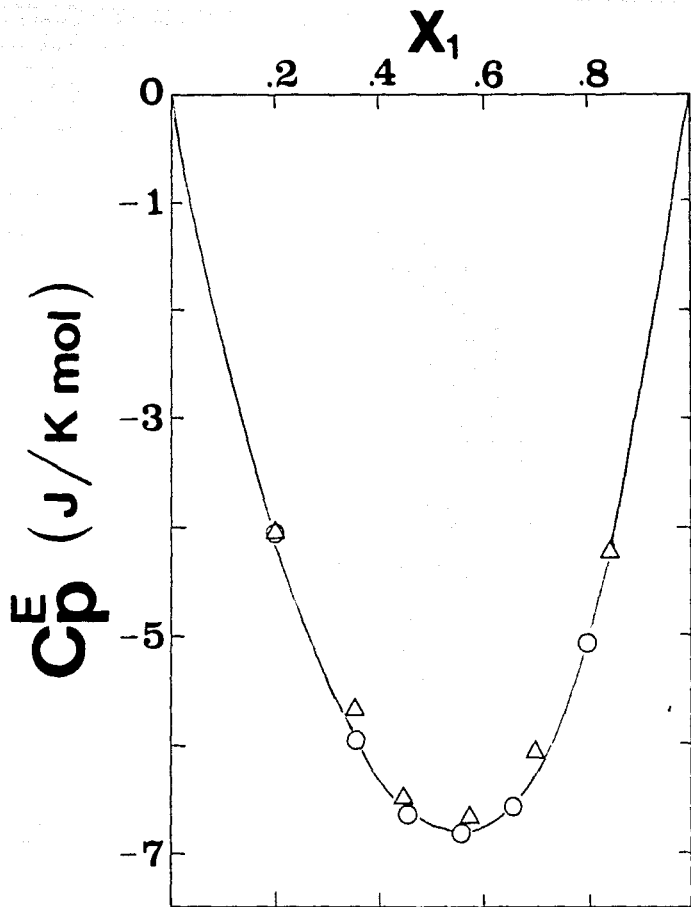
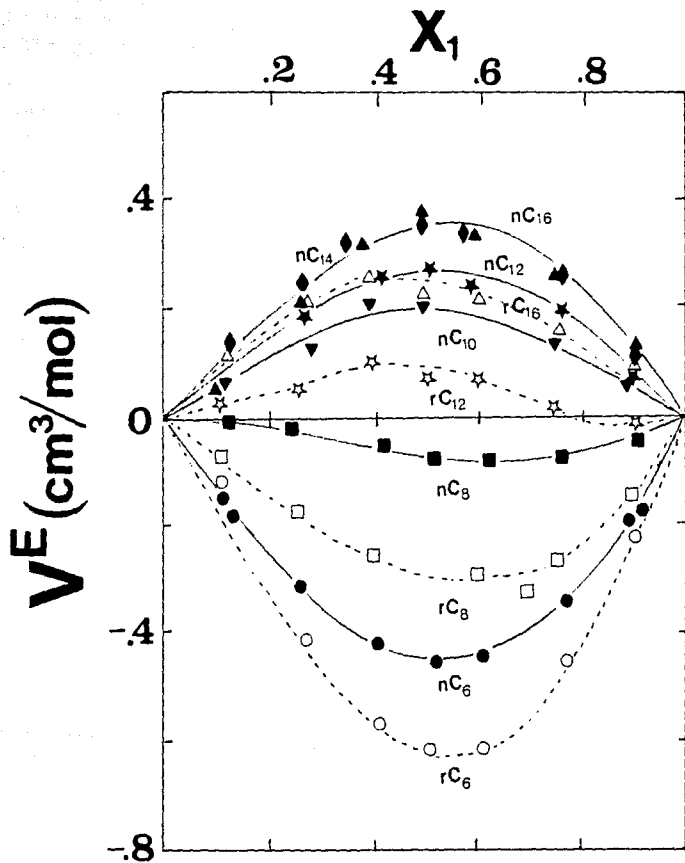


Figura 12. Valores experimentales del Volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de clorobenceno ( $X_1$ ) para los sistemas binarios clorobenceno + nC6 (●), nC8 (■), nC10 (▼), nC12 (★), nC14 (◆), nC16 (▲), rC6 (○), rC8 (□), rC12 (☆) y rC16 (△). Las curvas continuas (nCn) y rayadas (rCn) se dibujan para lograr una mejor diferenciación.





puede ser [9] nitroetano, dioxano, tetracloruro de carbono, ciclopentano, decametiltetrasiloxano, etc. Tal y como se mencionó en la sección anterior, los datos en la figura 12 no muestran la contribución debida a la ruptura de COM y pueden ser explicados utilizando la teoría Prigogine-Flory [9,23].

La figura 13 contiene los valores experimentales del  $C_p^E$  en función de la fracción mol de clorobenceno para todos los sistemas en estudio. Para el grupo de los alcanos lineales, el  $C_p^E$  se hace más negativo al aumentar la longitud de cadena del n-alcano hasta exhibir grandes valores, mientras que todos los valores de la serie de alcanos ramificados son menores a - 1 J/K mol. La diferencia entre ambas series pone en evidencia la presencia de COM en n-alcanos, las que son destruidas al mezclarlos con benceno, originando valores de  $C_p^E$  más negativos que los correspondientes al grupo de los alcanos ramificados. También se confirma que las COM en los alcanos lineales aumentan con n y que, debido a la gran magnitud y signo del  $C_p^E$ , las COM disminuyen rápidamente al aumentar la temperatura.

Para obtener los valores teóricos de  $C_p^E$ , utilizando la teoría de P-F, y con ello evaluar la contribución a  $C_p^E$  proveniente de la ruptura de COM con la ecuación (4), es necesario contar con los parámetros de los componentes puros que utiliza esta teoría así como el parámetro de interacción  $\chi_{12}$ . Los parámetros de los componentes puros son : peso molecular, densidad, coeficiente de expansión térmica (  $\alpha$  ), presión característica (  $P^*$  ) y el cociente superficie-volumen de la molécula (  $s$  ). La tabla 2 contiene todos estos parámetros indicando su proveniencia. Para cada mezcla, el parámetro  $\chi_{12}$  se ajusta al valor equimolar de la entalpía molar de exceso  $H^E$  utilizando la ecuación (1.12) del Apéndice 2. Los valores experimentales de  $H^E$  se obtuvieron de la referencia [26] y se reportan en la tabla 3 junto con los valores de  $\chi_{12}$ . En esta tabla, también se comparan los valores experimentales y teóricos de  $C_p^E$  ( ecuación (1.16) del Apéndice 1 ) para cada mezcla a la concentración equimolar. La figura 14 contiene los resultados experimentales y teóricos de  $C_p^E$  en función de la fracción mol de clorobenceno para los sistemas

Figura 13. Valores experimentales de la Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de clorobenceno ( $X_1$ ) para los sistemas binarios clorobenceno + nC<sub>6</sub> (●), nC<sub>8</sub> (■), nC<sub>10</sub> (▼), nC<sub>12</sub> (✱), nC<sub>14</sub> (◆), nC<sub>16</sub> (▲), rC<sub>6</sub> (○), rC<sub>8</sub> (□), rC<sub>12</sub> (✧) y rC<sub>16</sub> (△). Las curvas continuas (nC<sub>n</sub>) y rayadas (rC<sub>n</sub>) se dibujan para lograr una mejor diferenciación.

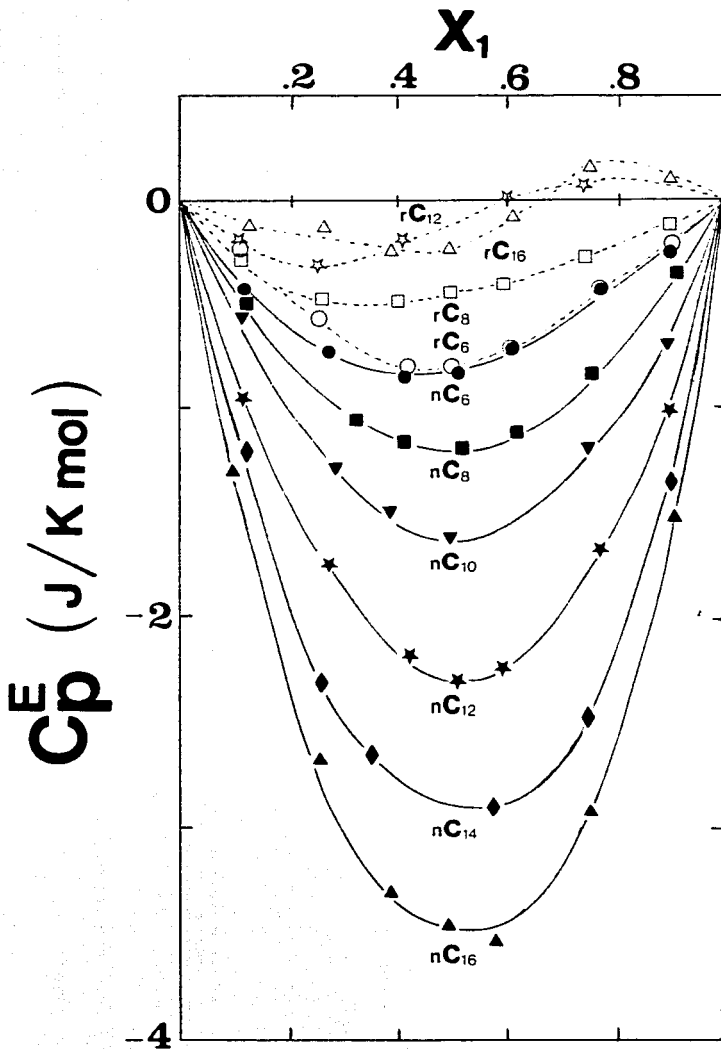


TABLA 2. Parámetros empleados en la teoría de Prigogine-Flory : Peso Molecular (M), Densidad ( $\rho$ ), Coeficiente de Expansión Térmica ( $\alpha$ ), Presión Característica ( $P^*$ ) y cociente superficie - volúmen de la molécula (s) para todos los líquidos empleados.

Líquido	M (g/mol)	$\rho^a$ (g/cm <sup>3</sup> )	$\alpha$ (10 <sup>-3</sup> K <sup>-1</sup> )	$P^{*(e)}$ (J/cm <sup>3</sup> )	s <sup>e</sup>
Clorobenceno	112.558	1.10195	0.9815 <sup>f</sup>	596 <sup>f</sup>	1.0 <sup>g</sup>
nC6	86.177	0.655036	1.3808 <sup>b</sup>	430	1.04
nC8	114.231	0.698561	1.1596 <sup>b</sup>	441	0.99
nC10	142.285	0.722625	1.0413 <sup>c</sup>	448	0.96
nC12	170.338	0.745221	0.9779 <sup>b</sup>	456	0.93
nC14	198.392	0.75915	0.9305 <sup>c</sup>	464	0.91
nC16	226.446	0.770101	0.9017 <sup>b</sup>	472	0.90
rC6	86.177	0.643735	1.5296 <sup>d</sup>	379	0.88
rC8	114.231	0.687482	1.2038 <sup>d</sup>	370	0.81
rC12	170.338	0.741202	0.9880 <sup>d</sup>	393	0.82
rC16	226.446	0.781326	0.8565 <sup>d</sup>	399	0.77

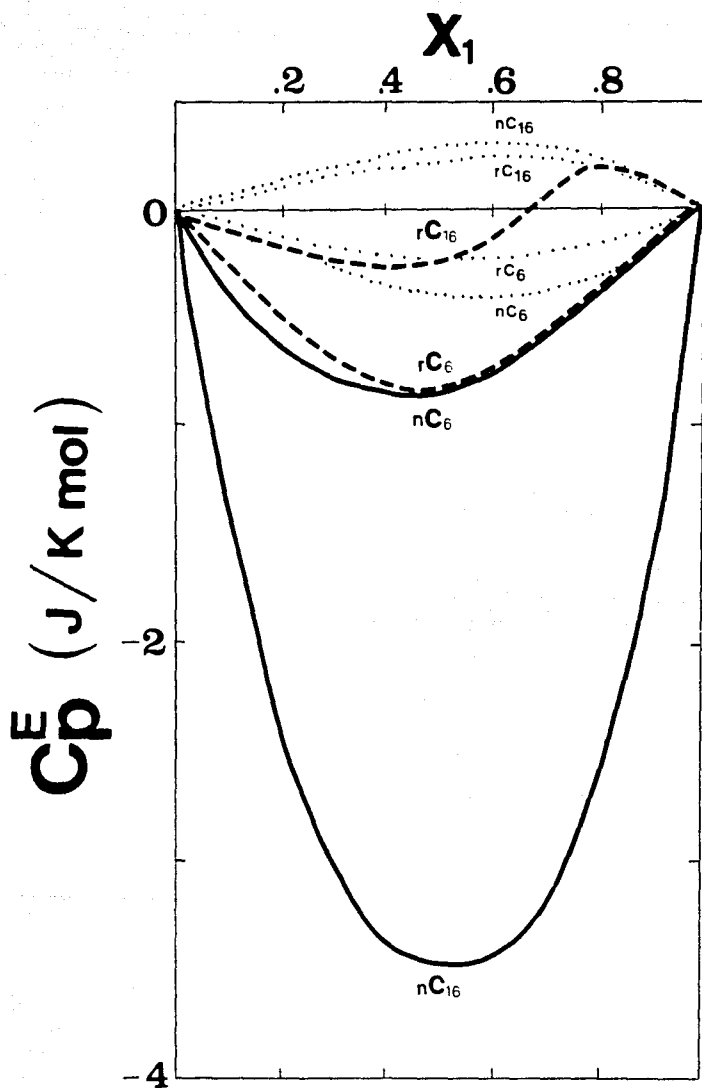
<sup>a</sup>Referencia [20]; <sup>b</sup>Referencia [13]; <sup>c</sup>Referencia [24];  
<sup>d</sup>Referencia [14]; <sup>e</sup>Referencia [9]; <sup>f</sup>Referencia [25]; <sup>g</sup>Valor estimado.

TABLA 3. Valores Experimentales de  $H^E$ , parámetro de interacción  $\chi_{12}$  y valores experimentales y teóricos ( Teoría de Prigogine-Flory ) de  $C_p^E$  a concentración equimolar y 25 °C para las mezclas clorobenceno + alcano.

Mezcla	$H^E$ <sup>(a)</sup> ( J/mol )	$\chi_{12}$	$C_p^E$ ( J/K mol )	
			experimental <sup>b</sup>	teórico
Clorobenceno +				
nC6	635	27.56	- 0.81	- 0.038
nC8	690	26.78	- 1.17	0.232
nC10	738	26.75	- 1.58	0.298
nC12	792	27.48	- 2.28	0.308
nC14	838	28.09	- 2.95	0.295
nC16	892	29.04	- 3.45	0.284
rC6	744	35.43	- 0.79	- 0.210
rC8	788	33.18	- 0.45	0.250
rC12	850	30.72	- 0.13	0.336
rC16	885	30.37	- 0.22	0.230

<sup>a</sup>Referencia [26]; <sup>b</sup>Referencia [20].

Figura 14. Curvas experimentales ( líneas continuas y rayadas ) y teóricas ( líneas punteadas ) de la Capacidad Calorífica Molar de Exceso (  $C_p^E$  ) a 25 °C en función de la fracción mol de clorobenceno (  $X_1$  ) para los sistemas clorobenceno + nC<sub>6</sub>, nC<sub>16</sub>, rC<sub>6</sub> y rC<sub>16</sub>.



clorobenceno +  $nC_6$ ,  $nC_{16}$ ,  $rC_6$  y  $rC_{16}$ . En esta figura, la teoría P-F predice que para ambos tipos de alcanos, el  $C_p^E$  debe ser más positivo al aumentar el número de átomos de carbono  $n$ . Esta predicción es correcta para los  $rC_n$  pero equivocada para los  $nC_n$ . La teoría también predice que, para un número de átomos de carbono dado, la diferencia entre la  $C_p^E$  del alcano lineal y el ramificado debe ser mínima. Esta predicción es verdadera para  $n$  pequeños ( $n = 6$ ) pero falsa para  $n$  grandes ( $n = 16$ ). La fuente de estas discrepancias se encuentra en la presencia de COM en los  $nC_n$  puros de cadena larga que, al ser destruidas por su mezcla con el clorobenceno, producen una contribución negativa al  $C_p^E$ . Esta contribución no está considerada en la teoría de P-F y es por ello que su éxito se limita a predecir adecuadamente los valores de  $C_p^E$  para los alcanos ramificados. Ello ocurre no solo para  $n = 6$  y  $16$  sino también para toda la serie de  $rC_n$ , como se ilustra en la tabla 3 y la figura 15 donde el  $C_p^E$  equimolar se grafica contra  $n$ . En esta misma figura se muestran los datos de la tabla 3 para la serie  $nC_n$  y puede apreciarse como, al aumentar  $n$ , la diferencia entre los valores teóricos y experimentales se hacen cada vez mayores, en conformidad con el aumento de COM con el tamaño de la cadena.

La habilidad del clorobenceno para destruir las COM, en contraste con la que poseen otras moléculas, se ilustra en la figura 16. Comparando las magnitudes de las  $C_p^E$  para un  $n$ -alcano dado, es posible clasificar a estas moléculas en función de su eficacia para destruir COM : benceno > ciclohexano > tolueno  $\approx$  clorobenceno > p-xileno. Esta clasificación es consistente con las magnitudes y la variación con  $n$  de las entalpías de exceso de estas moléculas con la serie  $nC_n$  que se encuentran en la figura 17. Las posiciones relativas que se deducen de las figuras 16 y 17 concuerdan con los resultados de dispersión de luz depolarizada [1f] donde, con eficacia menor al benceno, el tolueno, el clorobenceno y el fluorobenceno producen los mismos resultados en mezclas con  $nC_6$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{16}$ . Esta clasificación se torna cuantitativa utilizando la ecuación (4) cuyos resultados se reportan en la



Figura 15. Valores experimentales ( EXP ) y teóricos ( TEO ) de la Capacidad Calorífica Molar de Exceso (  $C_P^E$  ) equimolar a 25 °C en función del número de átomos de carbono del alcano para las mezclas de clorobenceno + alcano lineal ( nCn ) ( ● ) y clorobenceno + alcano ramificado ( rCn ) ( ○ ). Las curvas se dibujan para lograr mayor claridad.

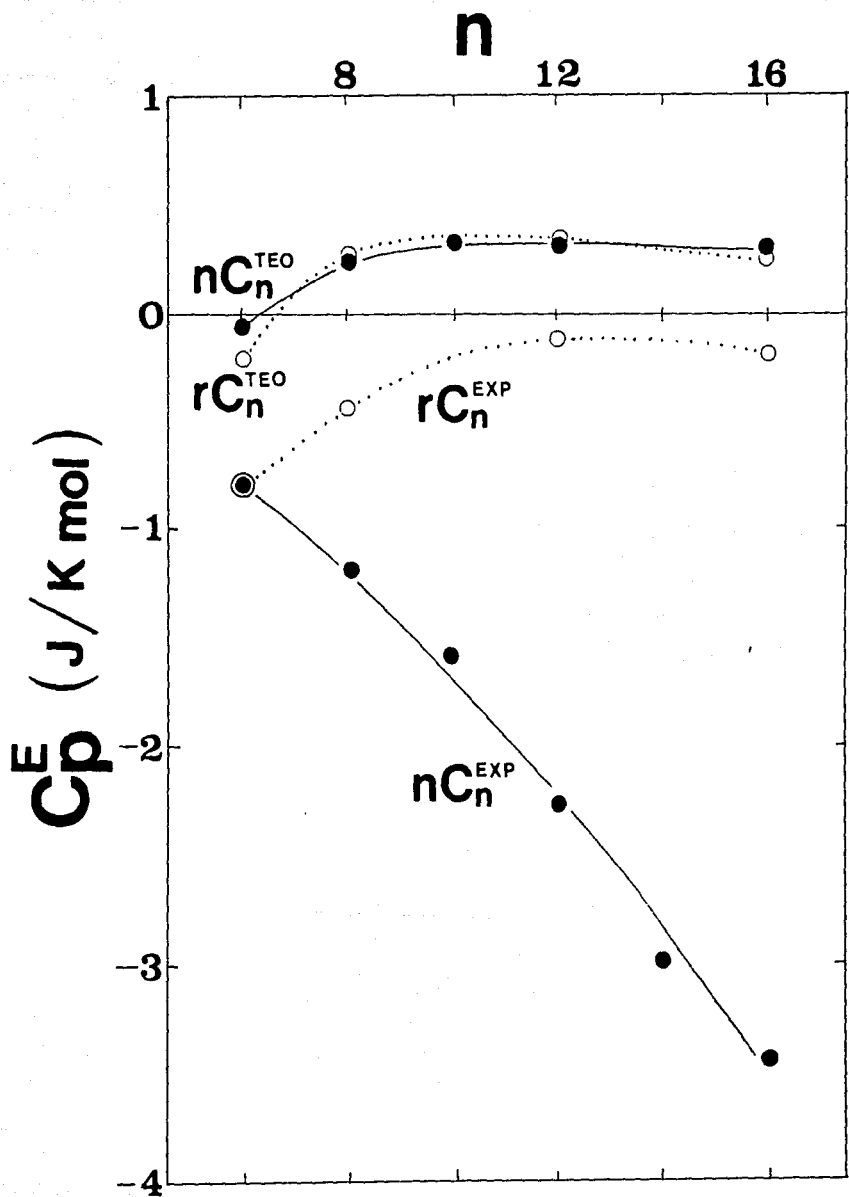


Figura 16. Curvas experimentales de  $C_p^E$  a 25 °C en la concentración equimolar y en función del número de átomos de carbono del alcano (  $n$  ) para las mezclas de los n-alcenos + benceno ( B ), ciclohexano ( C ), tolueno ( T ), clorobenceno ( ClB ) y p-xileno ( pX ). Todos los valores son de la referencia [14] a excepción del ciclohexano [22a] y del clorobenceno ( este trabajo ).

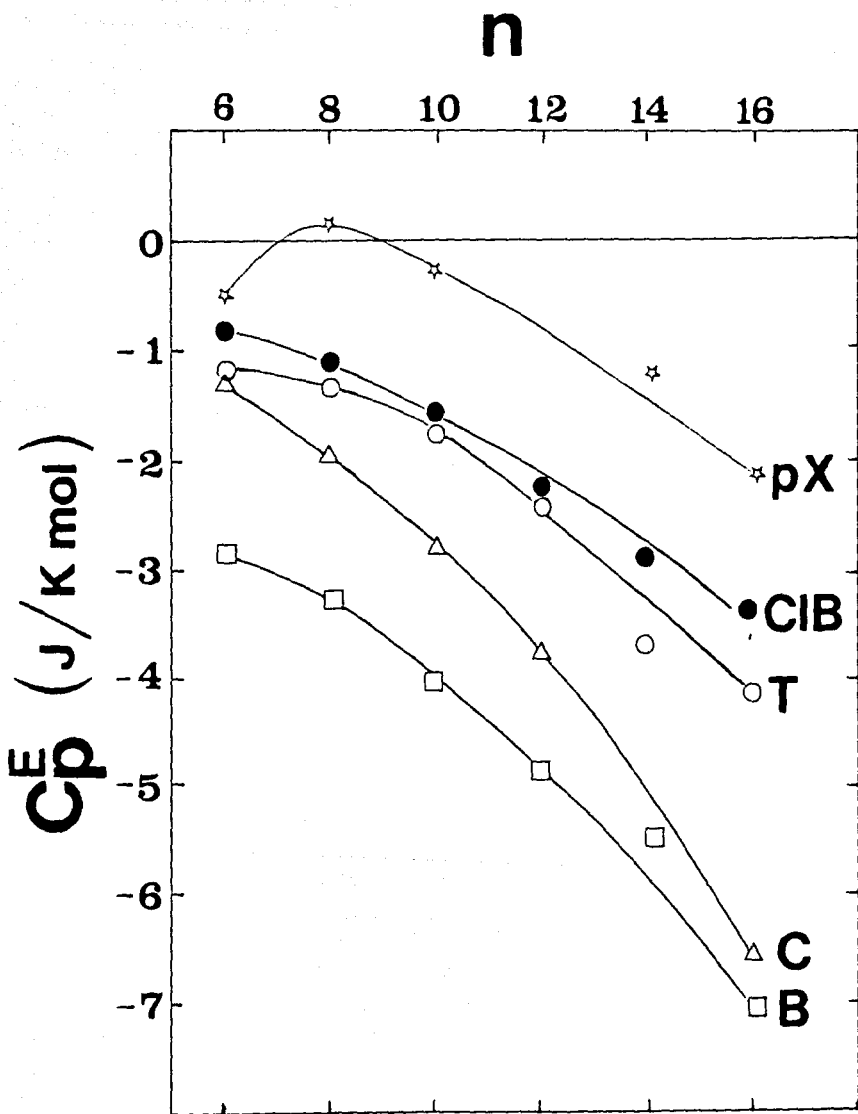


Figura 17. Curvas experimentales de  $H^E$  a  $25^{\circ}\text{C}$  en la concentración equimolar y en función del número de átomos de carbono del alcano (  $n$  ) para las mezclas de los  $n$ -alcanos +  $p$ -xileno (  $pX$  ), tolueno (  $T$  ), clorobenceno (  $ClB$  ) y benceno (  $B$  ). Todos los valores son de la referencia [14] excepto los del clorobenceno [26]

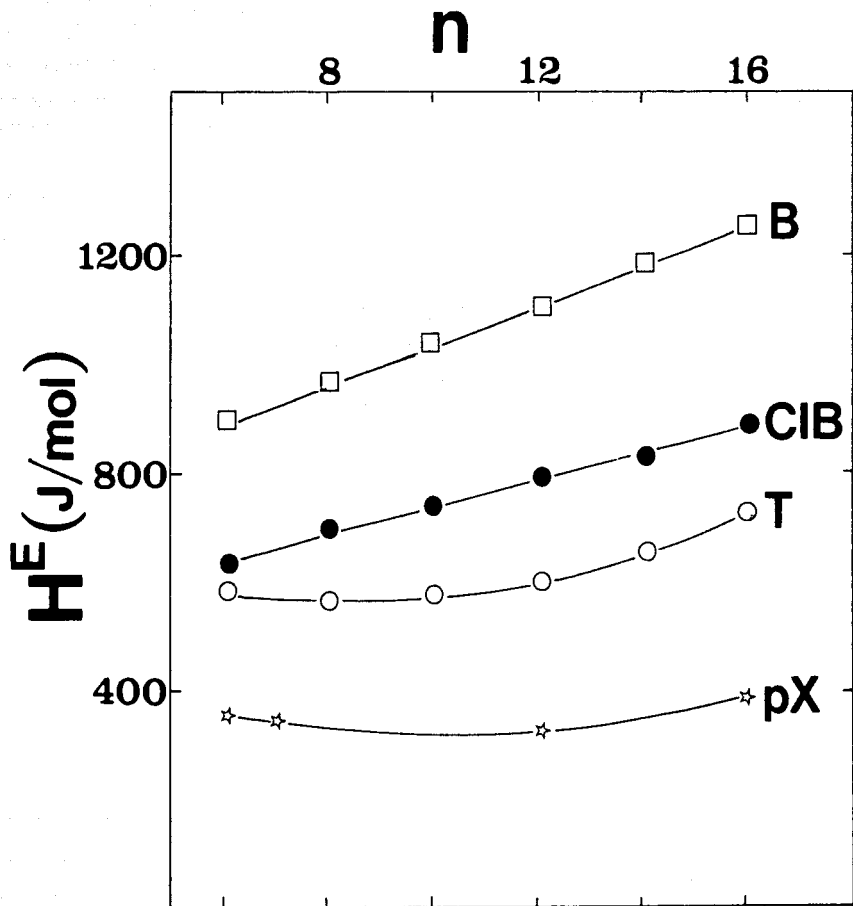


tabla 4 para el caso del n-hexadecano. Como puede apreciarse de esta tabla y de la figura 16, los resultados para clorobenceno son semejantes a los del tolueno. Por lo tanto, la polaridad del clorobenceno no tiene ningún efecto sobre la destrucción de COM, sino que las distintas capacidades de ruptura de COM o, de correlación con las moléculas de  $nC_n$  en solución ( p-xileno ), dependen de la geometría molecular.

TABLA 4. Contribucion al  $C_p^E$  debida a la ruptura de COM para el n-hexadecano a 25 °C utilizando la ecuación (4).<sup>a</sup>

---

Molécula destructora de COM	$C_p^E$ (COM) ( J/K mol )
Benceno	- 7.2
Ciclohexano	- 6.5
Tolueno	- 4.3
Clorobenceno	- 3.7
p-Xileno	- 2.2

---

<sup>a</sup>Los parámetros de la teoría de Prigogine - Flory utilizados se obtuvieron de la referencia [9] para ciclohexano, de la referencia [14] para benceno, tolueno y p-xileno y de la tabla 2 para clorobenceno.



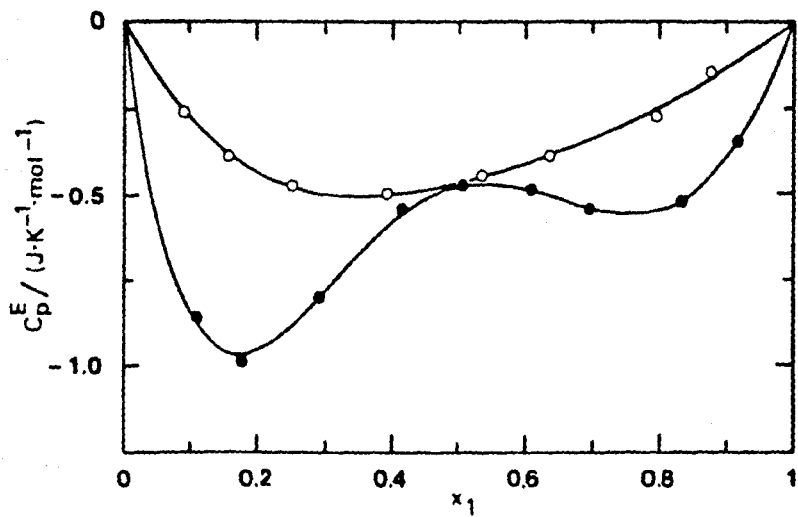
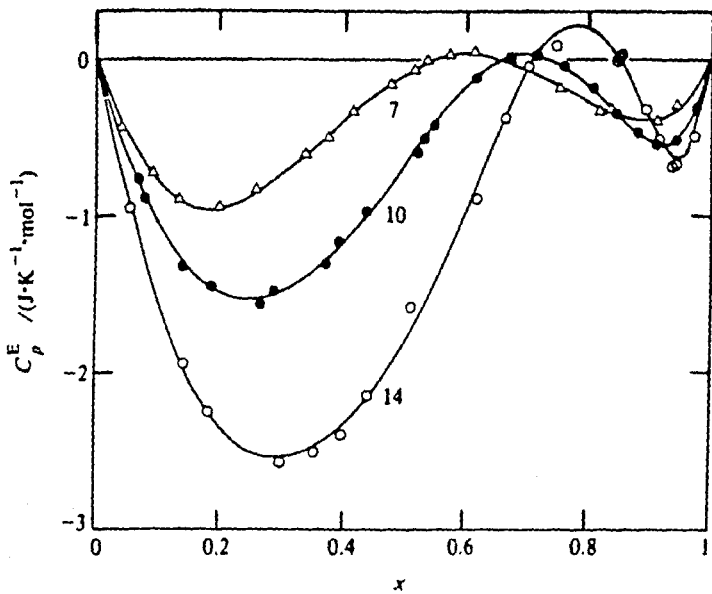
## SISTEMAS POLIETERES + ALCANOS

## III.1. Antecedentes

Para una gran cantidad de mezclas binarias de no-electrolitos, la variación de  $C_p^E$  con fracción mol es una función que tiene la misma curvatura en todo el intervalo de concentración. Siendo la capacidad calorífica un indicador de estructura en solución [6], las  $C_p^E < 0$ , es decir, con curvatura positiva, se asocian a la destrucción de orden durante el proceso de mezclado. Este orden o estructura pueden ser las COM presentes en los n-alcános puros como se discutió en el Capítulo II o la organización entre las moléculas de cristales líquidos [26]. Cuando las  $C_p^E > 0$ , es decir, con curvatura negativa, se asocian a la creación de estructura en solución, como es el caso de las mezclas alcohol + solvente inerte [6,27], donde esta estructura está dada por la formación de especies autoasociadas en solución via puentes de hidrógeno. Para mezclas donde no existe ningún tipo de interacciones específicas ( por ejemplo  $nC_6 + nC_7$  ),  $C_p^E < 0$  y de magnitud pequeña (  $< 1 \text{ J/K mol}$  ), debida a cambios en el volumen libre durante el proceso de mezclado [9]. A este esquema global de comportamiento para  $C_p^E$ , se añade, en 1982 [28], uno sorprendentemente distinto : para una serie de mezclas binarias se reportan  $C_p^E$  con una dependencia inusitada con concentración, como puede verse en las figuras 18 y 19. A esta dependencia se le conoce en la literatura como "  $C_p^E$  en forma de W " y está caracterizado por dos regiones de curvatura positiva separadas por una de curvatura negativa. Los sistemas en las figuras 18 y 19 se publican hasta 1984 y consisten de mezclas del éter cíclico 1,4-dioxano con alcanos lineales [29] y con ciclohexano [30]. En estas mezclas no pueden presentarse especies autoasociadas o formación de complejos via puente de hidrógeno y por lo tanto la forma W no puede ser atribuida a este tipo de interacciones específicas.

Figura 18. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C para los sistemas 1,4-dioxano + n-heptano ( 7 ), n-decano ( 10 ) y n-tetradecano ( 14 ) en función de la fracción mol de 1,4-dioxano ( X ). Figura tomada de la referencia [29].

Figura 19. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C para oxano + ciclohexano ( ○ ) y 1,4-dioxano + ciclohexano ( ● ) en función de la fracción mol del éter (  $X_1$  ). Figura tomada de la referencia [30].

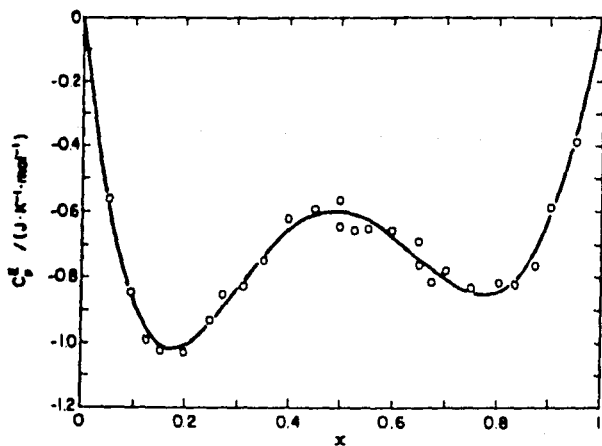
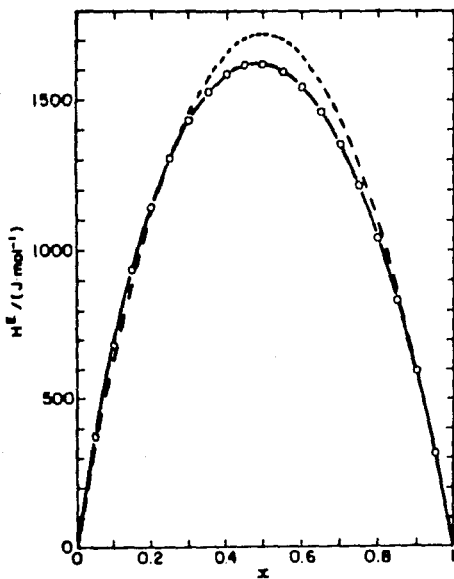


En el caso de la serie 1,4-dioxano con n-alcanos, la figura 18 muestra que el valor mínimo más pronunciado se encuentra a baja fracción mol del éter y se hace más negativo al aumentar la longitud de cadena del n-alcano. Este último efecto se debe a la destrucción de COM en el n-alcano como se discutió en el Capítulo II. Los valores máximos son pequeños, de similar magnitud y se desplazan hacia mayores fracciones mol del éter al aumentar la longitud de la cadena del n-alcano. Para los sistemas oxano ( monooxaciclohexano ) y 1,4-dioxano ( 1,4-dioxaciclohexano ) + ciclohexano, en la figura 19 se muestra que, para la mezcla con oxano  $C_p^E$  es normal con curvatura positiva en todo el intervalo de concentración y en contraste, la mezcla con 1,4-dioxano presenta la inesperada forma W con características similares a los sistemas con alcanos lineales. Los autores de ambos artículos [29,30] declinan explicar este novedoso fenómeno limitándose a su presentación.

Casi simultáneamente al reporte de las primeras  $C_p^E$  con forma W, otros investigadores empezaron a estudiar las propiedades termodinámicas de poliéteres y sus mezclas con n-alcanos, con el objeto de obtener información sobre la influencia del número y posiciones de los átomos de oxígeno del poliéter sobre esas propiedades. En esta situación, se publica en 1983 [31] la entalpía molar de exceso (  $H^E$  ) y  $C_p^E$  para el éter lineal 2,5,8-trioxanonano ( diglima ) + n-heptano a 25 °C. Estos resultados se muestran en las figuras 20 y 21 respectivamente. El  $H^E$  equimolar es de gran magnitud ( 1620 J/mol ) y se reproduce razonablemente utilizando la teoría de contribución de grupos [32]. Esta teoría es incapaz, sin embargo, de reproducir la  $C_p^E$  en forma de W de la figura 21. Estos investigadores [31] especulan que la forma W podría deberse a una variación compleja de las interacciones de grupos con la temperatura; dada la existencia de la forma W en el poliéter cíclico 1,4-dioxano ( figuras 18 y 19 ) sugieren que esta especial forma de  $C_p^E$  puede ser característica de mezclas entre poliéteres y n-alcanos. Sin embargo, no todos los poliéteres mezclados con n-alcanos exhiben forma W en  $C_p^E$ ;

Figura 20. Entalpia molar de exceso (  $H^E$  ) a 25 °C para el sistema 2,5,8-trioxanonano + n-heptano en función de la fracción mol del éter. Figura tomada de la referencia [31].

Figura 21. Capacidad calorífica molar de exceso (  $C_P^E$  ) a 25 °C para el sistema 2,5,8-trioxanonano + n-heptano en función de la fracción mol del éter ( X ). Figura tomada de la referencia [31].



por ejemplo, el sistema 3,6-dioxaoctano + nC<sub>7</sub>, con un H<sup>E</sup> equimolar de 900 J/mol, presenta la dependencia parabólica negativa mas común de la C<sub>P</sub><sup>E</sup> [33]. Lo mismo ocurre para el éter 4-oxaheptano mezclado con n-heptano y con una H<sup>E</sup> equimolar de solo 200 J/mol [34]. Dentro del mismo tipo de mezclas, el sistema 2,5,8,11-tetraoxadodecano ( triglima ) + n-dodecano se reporta en 1985 [35]. Los resultados experimentales exhiben una espectacular forma W en la C<sub>P</sub><sup>E</sup> que se muestra en la figura 22. Es importante señalar que, en este sistema, ambos componentes son lineales y tienen el mismo número de átomos en su cadena y que el valor máximo positivo de la forma W en la C<sub>P</sub><sup>E</sup> se encuentra a la mitad del intervalo de composición. Para esta mezcla, el H<sup>F</sup> y el V<sup>E</sup> se representan en las figuras 23 y 24 respectivamente. El H<sup>E</sup> es de gran magnitud, alcanzando ≈ 2000 J/mol en la concentración equimolar. Las figuras 22 a 24 también muestran que la teoría de Prigogine-Flory [7] reproduce adecuadamente H<sup>E</sup> y V<sup>E</sup> pero falla notablemente para la C<sub>P</sub><sup>E</sup>.

Actualmente se sabe que la C<sub>P</sub><sup>E</sup> en forma de W no es exclusiva de sistemas del tipo éter + n-alcano sino que se presenta en una gran variedad de mezclas : 1,2-dicloroetanol + n-alcanos [36], bis-dicloroetiléter + 2,2,4-trimetilpentano ( rCs ) [37], 2-butanona + n-alcanos [38], 1,4-diclorobutano y 1,6-diclorohexano + n-alcanos [39], benzonitrilo y nitrobenzono + n-alcanos [40], 1,1,2,2-tetracloroetano + n-alcano [41], diversos alcanosatos + n-alcanos y alcanos ramificados [42], diversas cetonas + alcanos ramificados [43] y acetato de metilo + decanol [44].

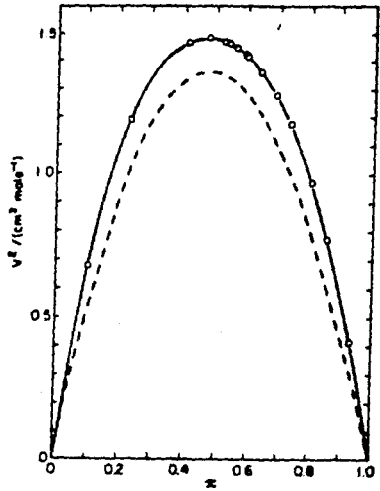
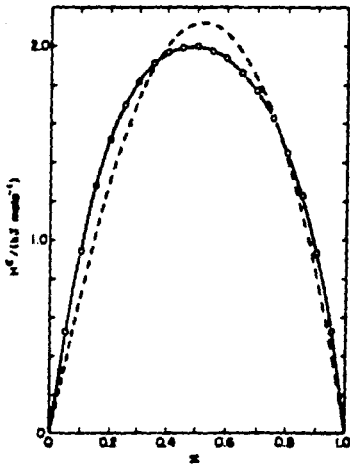
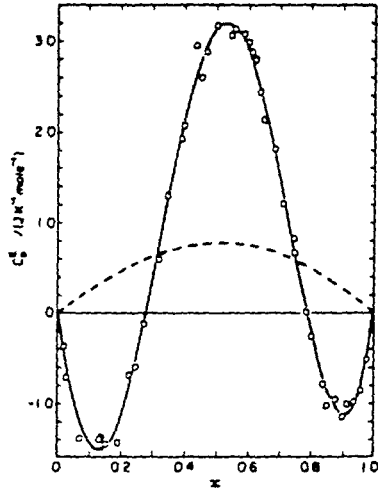
Como se ha venido enfatizando mas arriba, uno de los factores comunes entre las mezclas que presentan C<sub>P</sub><sup>E</sup> en forma de W es el hecho de que sus valores equimolares de H<sup>F</sup> son de gran magnitud ( 1000 - 2000 J/mol ) considerando que se trata de mezclas de no-electrolitos, donde los valores típicos de H<sup>E</sup> oscilan entre 0 y 500 J/mol, y en los que no existe formación de puentes de hidrógeno. Existen otros dos factores comunes entre las mezclas con C<sub>P</sub><sup>E</sup> en forma de W. El primero de ellos es que presentan energías de Gibbs molares de exceso ( G<sup>E</sup> ) que,

Figura 22. Capacidad calorífica molar de exceso (  $C_p^E$  ) a 25 °C para el sistema 2,5,8,11-tetraoxadodecano + n-dodecano en función de la fracción mol del poliéter (  $x$  ). Figura tomada de la referencia [35].

Figura 23. Entalpía molar de exceso (  $H^E$  ) a 25 °C para el sistema 2,5,8,11-tetraoxadodecano + n-dodecano en función de la fracción mol del poliéter (  $x$  ). Figura tomada de la referencia [35].

Figura 24. Volumen molar de exceso (  $V^E$  ) a 25 °C para el sistema 2,5,8,11-tetraoxadodecano + n-dodecano en función de la fracción mol del poliéter (  $x$  ). Figura tomada de la referencia [35].

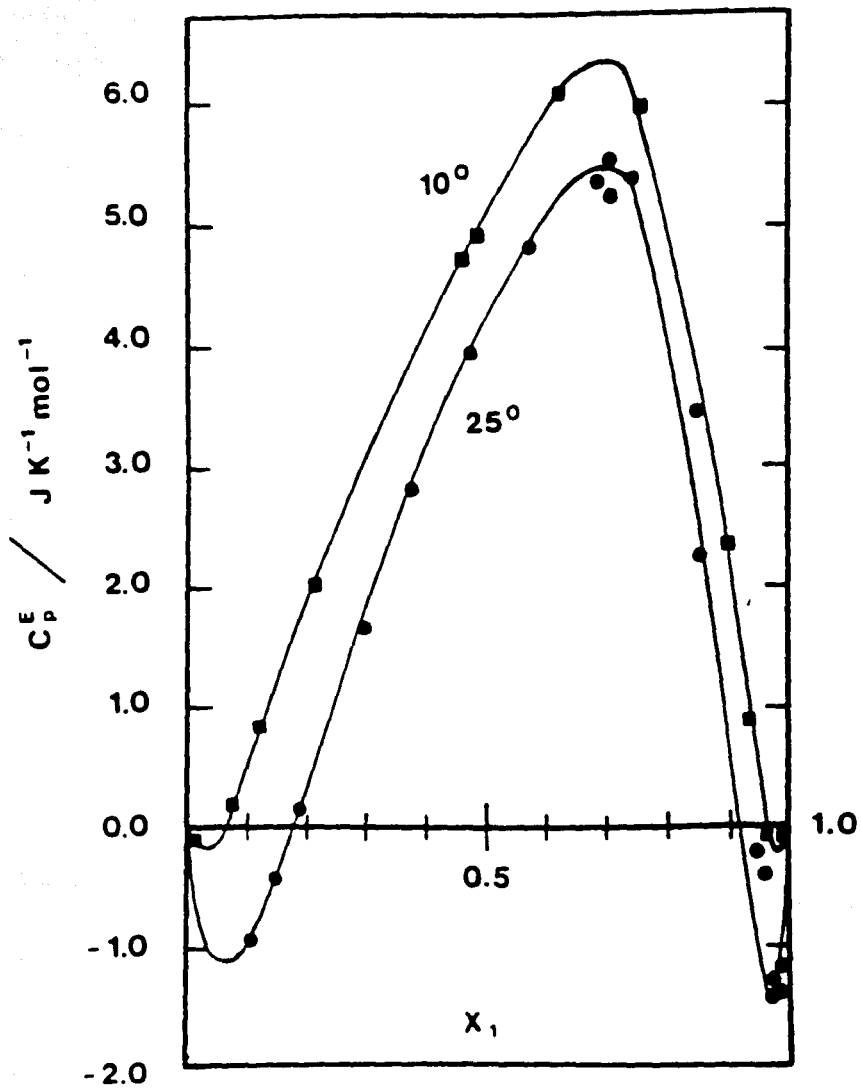




de nuevo, son atípicamente grandes en magnitud ( 800 - 1200 J/mol ). Esto apunta hacia una "antipatía" muy marcada entre los componentes de la solución [23]. Un ejemplo típico de esta situación lo constituye la mezcla 1,4-dioxano + ciclohexano, donde los valores de  $H^E$  y  $G^E$  a 25 °C son respectivamente 1600 y 1000 J/mol [45] mientras que para la mezcla oxano + ciclohexano, que no exhibe forma W, el  $H^E$  equimolar es de solo 463 J/mol [46]. El tercer factor común, sugerido por primera vez en 1985 [37], es la "cercanía" de la temperatura a la cual se presenta la  $C_p^E$  en forma de W con la temperatura crítica de solubilidad superior ( TCSS ). La relación entre estos eventos, W y TCSS, consiste en que a medida que la temperatura a la cual se mide la  $C_p^E$  se acerca a la TCSS, el máximo de la W se acentúa. Esto se ilustra en la figura 25 con las  $C_p^E$  para acetona + 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ( rC<sub>16</sub> ) a 25 y 10 °C y donde su TCSS = 5 °C. Es importante señalar que el concepto de "cercanía" a la TCSS que se emplea aquí difiere de el que tradicionalmente se utiliza al estudiar fenómenos críticos donde por cercanía se entiende colocar al sistema a solo milésimas de grado por arriba de la TCSS. De hecho para algunos de los sistemas que presentan  $C_p^E$  en forma de W a 25 °C, la TCSS se encuentra muy por debajo de esta temperatura ( 30 - 40 grados ) o bien el sistema congela antes de separarse en dos fases.

Dado el fracaso de las teorías de contribución de grupos y de P-F ( ver figuras 21 y 22 ), se han realizado varios intentos para entender, al menos cualitativamente, la forma W. En el primero de ellos [36,47] la forma W se asoció con un cambio en el número de uniones tipo cis y tipo trans entre los átomos de carbono de la cadena del n-alcano, es decir, la forma W se relacionó con un cambio conformacional de uno de los componentes en solución. Esta hipótesis ha sido ya desechada al encontrarse mezclas, tal como se ilustra en la figura 25, en donde ninguno de los dos componentes puede sufrir cambio conformacional alguno. El segundo intento está representado por el trabajo de Patterson y colaboradores [43,48]. Basándose en los factores comunes presentes en las

Figura 25. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) para el sistema acetona + 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (rC<sub>16</sub>) a 10 (■) y 25 °C (●) en función de la fracción mol de acetona. Figura tomada de la referencia [43].



mezclas con  $C_p^E$  en forma  $W$  ( $H^E$  y  $G^E$  grandes y "cercanía" a la TCSS ), estos autores argumentan que existe una fuerte antipatía entre los componentes de la solución y, por lo tanto, debe considerarse que existe en la  $C_p^E$  un efecto de fluctuaciones de largo alcance en la concentración, es decir, la forma  $W$  puede deberse a la existencia de regiones en el bulto de la solución cuya composición local difiere de la global. De esta manera, la hipótesis de trabajo es que la forma  $W$  se produce por la no-aleatoriedad en la solución. Esta no-aleatoriedad puede visualizarse como islas o áreas de composición local que provienen de la "repulsión" mutua de los dos componentes en la solución, es decir, estos interaccionan preferentemente con sus similares. La existencia de estas organizaciones aumenta la  $C_p$  de la solución y por tanto la  $C_p^E$  de la mezcla ( ver ecuación (6) ). Al disminuir la temperatura y acercarse a la TCSS, las "repulsiones" y la no-aleatoriedad aumentan, produciendo un incremento en la magnitud positiva de  $C_p^E$ . Patterson y colaboradores [43,48] utilizan la teoría cuasi-química de Guggenheim [49] para dar una expresión formal a esta idea. En esta teoría  $H^E$  se expresa como:

$$H^E = x_1 x_2 \left( w - T \frac{\delta w}{\delta T} \right) \frac{2}{\beta + 1} \quad (11)$$

donde  $w$  es la energía libre de intercambio para formar un contacto 1-2 en solución y  $\beta$  es una función con valor unitario para una mezcla completamente aleatoria, y mayor de uno para una mezcla no aleatoria. Utilizando la expresión del mismo Guggenheim para  $\beta$ , se puede dividir la ecuación (11) en dos contribuciones que corresponden a un término aleatorio y a otro no-aleatorio :

$$H^E = \underbrace{x_1 x_2 \left[ w - T \frac{\delta w}{\delta T} \right]}_{\text{ALETORIO}} + \underbrace{(x_1 x_2)^2 \left[ w - T \frac{\delta w}{\delta T} \right] \left[ \exp \left[ \frac{2w}{zkT} \right] - 1 \right]}_{\text{NO - ALEATORIO}} \quad (12)$$

Estas dos contribuciones se han representado en la figura 26.

Figura 26. Representación esquemática de  $H^E$  en función de la fracción mol X mostrando las contribuciones aleatoria y no-aleatoria. Figura tomada de la referencia [48].

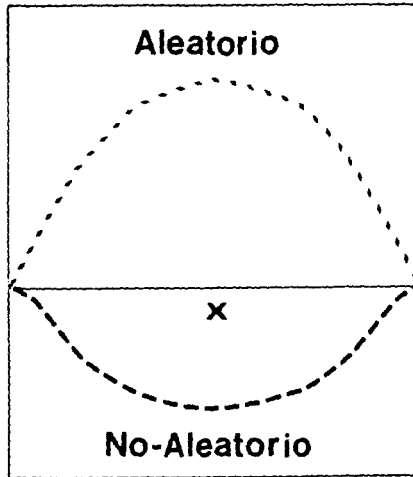
Figura 27. Representación esquemática de  $C_p^E$  en función de la fracción mol X mostrando las contribuciones aleatoria y no-aleatoria así como el valor total. Figura tomada de la referencia [43, 48].

El término aleatorio es una curva parabólica mientras que el no-aleatorio es una curva plana y de valor cercano a cero hacia los extremos en el intervalo de composición. Esta conducta está de acuerdo con el requerimiento intuitivo de que, cuando uno de los componentes está muy diluido en el otro, debe estar disperso al azar. El término no-aleatorio de  $H^E$  se manifiesta como una contribución negativa alrededor del centro de la composición, aplanando la curva total de  $H^E$ . De hecho, se sabe [50] que tanto  $H^E$  como  $V^E$  tienen curvatura cero contra composición en la TCSS. El  $C_p^E$  se obtiene derivando la ecuación (12) respecto a la temperatura :

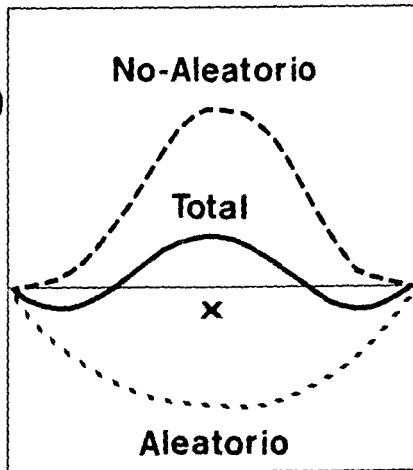
$$C_p^E = \underbrace{-x_1 x_2 T \frac{\delta w^2}{\delta T^2} + (x_1 x_2)^2 \left( w - T \frac{\delta w}{\delta T} \right)^2 \left( \frac{2}{zkT^2} \right)^2}_{\text{ALEATORIO}} + \underbrace{(x_1 x_2)^2 T \frac{\delta k^2}{\delta T^2} \left[ \exp\left( \frac{2w}{zkT} \right) - 1 \right]}_{\text{NO - ALEATORIO}} \quad (13)$$

La figura 27 presenta esquemáticamente ambas contribuciones y el valor total de  $C_p^E$ . En esta figura, el término aleatorio es negativo y de forma parabólica, mientras que el término no-aleatorio es positivo, consistente con el aumento de aleatoriedad al elevar la temperatura. Además, de acuerdo a la ecuación (13), este término tiene una pendiente de cero contra  $X$  en los extremos del intervalo de concentración. La ecuación (13) muestra que el término no-aleatorio alrededor del centro de la composición, debe aumentar de magnitud al disminuir la temperatura, particularmente cuando el sistema se aproxima a la separación de fases en la TCSS. La figura 27, entonces, muestra que la  $C_p^E$  en forma  $W$  es el resultado de la suma de ambas contribuciones. Desafortunadamente, la ecuación (13) no es cuantitativa, puesto que predice que la contribución no-aleatoria a la  $C_p^E$  es muy pequeña ( $\cong 1$  J/K mol ), en

**H<sup>E</sup>**



**C<sub>p</sub><sup>E</sup>**





contraste con los resultados experimentales. Recientemente [51], se reportó que la teoría DISQUAC no es capaz de reproducir  $G^E$ ,  $H^E$  y la forma W de  $C_p^E$  simultáneamente, por lo que, actualmente no se cuenta con una teoría molecular cuantitativa de este fenómeno. Es relevante señalar que se ha demostrado [48], utilizando la teoría cuasi-química de Guggenheim, que la aparición de formas W en otras propiedades termodinámicas distintas al  $C_p^E$ , como por ejemplo  $\delta V^E/\delta T$  y  $\delta V^E/\delta P$ , es poco probable debido a que la contribución no-aleatoria a estas propiedades será pequeña. Dado que existe una conexión entre la forma W en  $C_p^E$  y la TCSS, es lógico especular que deberían aparecer formas W por debajo de la Temperatura Crítica de Solubilidad Inferior ( TCSI ); sin embargo, dejando de lado los sistemas polímero/solvente, todas las mezclas que muestran TCSI son soluciones acuosas, en las cuales la contribución aleatoria o normal al  $C_p^E$  es positiva y entonces [48], al sumársele la contribución no-aleatoria ( también positiva ), no es posible que se genere una forma W.

Una confirmación independiente de que la no-aleatoriedad es la causa del fenómeno W, ha sido proporcionada por Rubio y colaboradores [52]. Rubio propuso que, si en realidad la forma W se origina por la presencia de no-aleatoriedad en la solución, entonces debe existir alguna correlación entre la forma W en  $C_p^E$  y una medida cuantitativa de no-aleatoriedad en solución. Se sugirió como esta medida a la Función de correlación concentración-concentración o Factor de Estructura Sec. Este factor fué introducido por Bhatia y Thornton en 1970 [53] y proporciona la distribución de un componente alrededor del otro en la solución ( composición local ). Sec se relaciona directamente a las fluctuaciones de concentración y es el inverso de la curvatura de la energía de Gibbs de la solución en función de la concentración :

$$S_{cc} = N \langle (\Delta x)^2 \rangle \quad (14)$$

$$S_{cc} = \left[ \frac{\delta^2 G/RT}{\delta x_1^2} \right]_{T, P, N}^{-1} = \left[ \frac{1}{x_1 x_2} + \frac{\delta^2 G^E/RT}{\delta x_1^2} \right]_{T, P, N}^{-1} \quad (15)$$

Para una solución ideal  $S_{cc}^{id} = x_1 x_2$ ; valores de  $S_{cc} > S_{cc}^{id}$  indican que los componentes de la mezcla tienden a homocoordinarse mientras que valores en el intervalo  $0 < S_{cc} < S_{cc}^{id}$  indican tendencia a la heterocoordinación. La medición de este factor en aleaciones [54], probó que el valor de  $S_{cc}$  es muy grande en las cercanías a la separación de fases, donde la no-aleatoriedad aumenta agudamente. La ecuación (15) indica que la  $S_{cc}$  puede obtenerse de  $G^E$ ; usualmente  $G^E$  se calcula a partir de medidas de equilibrio líquido-vapor. Este procedimiento implica una doble diferenciación de  $G^E$  por lo que se necesita de una alta precisión en los datos experimentales. Por otra parte, dado que las fluctuaciones en densidad y concentración son responsables de la dispersión de luz por un fluido, se puede obtener  $S_{cc}$  de experimentos de dispersión luminosa mediante :

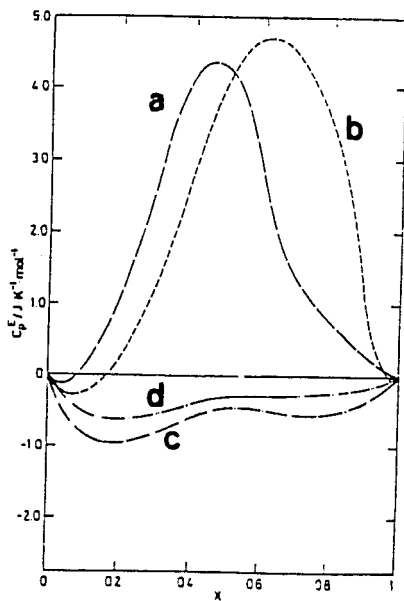
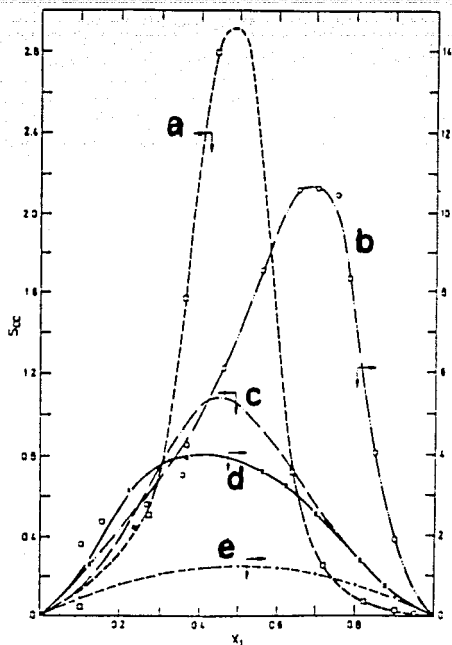
$$S_{cc} = x_1 x_2 \frac{R_c}{R_{id}} \quad (16)$$

donde  $R_c$  es la llamada razón de Raleigh ( cociente de intensidades de luz dispersada por la solución en estudio y la referencia ) y  $R_{id}$  es el valor de  $R_c$  para una solución ideal. La figura 28 muestra, para cuatro sistemas que presentan  $C_p^E$  en forma de W a 25 °C ( figura 29 ), los valores espermentales de  $S_{cc}$ . Al comparar estas dos figuras se observa una correlación cualitativa entre el grado de no-aleatoriedad y la intensidad de la forma W en  $C_p^E$ . En la figura 28 los valores de  $S_{cc}$  son mucho mayores al valor ideal y se observa que el valor máximo de  $S_{cc}$  ocurre aproximadamente a la misma concentración que el valor máximo en  $C_p^E$ . Para la mezcla 1,4-diclorobutano + n-heptano, la W en la figura 29 es apenas perceptible, por lo que se ha sugerido [52] que el valor mínimo que debe tener  $S_{cc}$  ( ver figura 28 ) para que exista una W en la  $C_p^E$  es de alrededor 0.7.

La determinación experimental de  $S_{cc}$  via dispersión de luz es lenta y difícil. Esto, sumado a que la ecuación (15) indica que, cualquier modelo que proporcione una expresión para  $G^E$  es susceptible de utilizarse para predecir  $S_{cc}$ , ha conducido a que éste último sea el mecanismo de obtención de  $S_{cc}$  para

Figura 28. Factor de estructura ( $S_{cc}$ ) a  $25^{\circ}\text{C}$  en función de la fracción mol  $X_1$  para los sistemas : nitrobenzeno +  $n\text{C}_7$  ( a ), acetona +  $n\text{C}_{12}$  ( b ), 1,4-dioxano + ciclohexano ( c ), 1,4-diclorobutano +  $n\text{C}_7$  ( d ) y una solución ideal ( e ). Figura tomada de la referencia [52].

Figura 29. Curvas experimentales a  $25^{\circ}\text{C}$  de  $C_p^E$  en función de la fracción mol  $X$  para los sistemas : nitrobenzeno +  $n\text{C}_7$  ( a ), acetona +  $n\text{C}_{12}$  ( b ), 1,4-dioxano + ciclohexano ( c ) y 1,4-diclorobutano +  $n\text{C}_7$  ( d ). Figura tomada de la referencia [52].



entonces, poder seguir estudiando la relación  $S_{cc}/W$  en distintas mezclas. En la teoría de Flory-Huggins ( ver Apéndice 2 ), la  $G^E$  está dada por :

$$\frac{G^E}{RT} = \chi_{12} \left[ x_1 + x_2 r \right] \phi_1 \phi_2 + x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \quad (17)$$

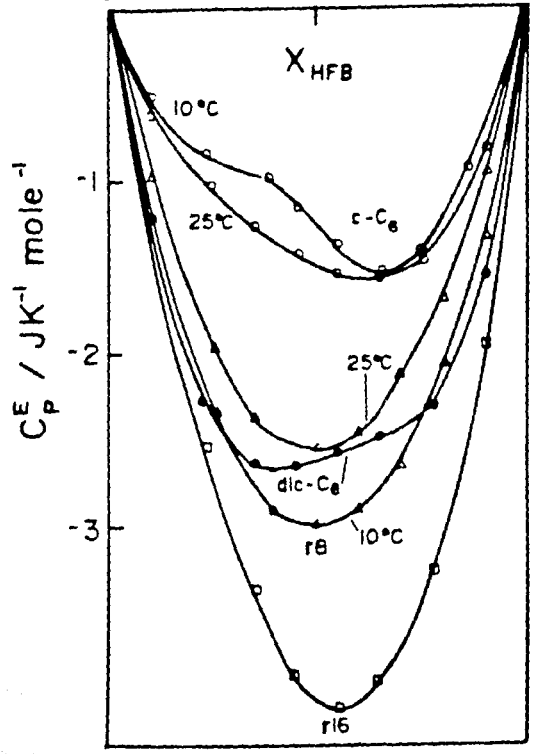
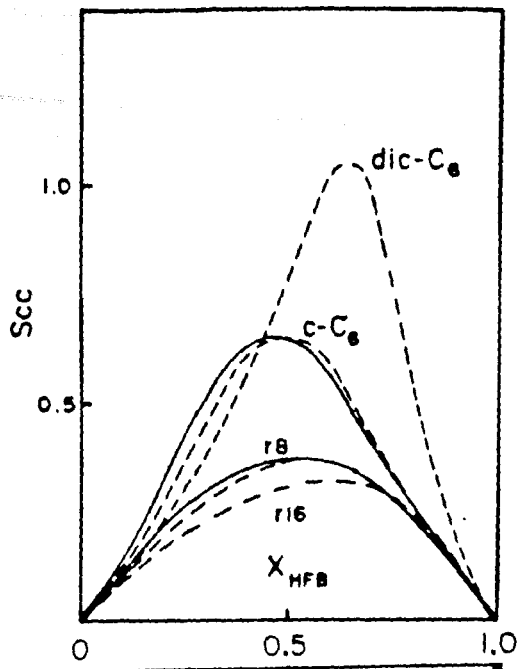
donde  $r$  es el cociente de volúmenes molares de los componentes,  $\phi_1$  son las fracciones volumétricas y  $\chi_{12}$  es el parámetro de interacción de Flory. Aplicando la ecuación (15)

$$S_{cc} = \frac{x_1 x_2}{1 + \frac{\left[ \frac{x_1 x_2 (r-1)^2}{(x_1 + x_2 r)^2} \right]}{\left[ \frac{2\chi_{12} x_1 x_2 r^2}{(x_1 + x_2 r)^3} \right]}} \quad (18)$$

La ecuación (18) indica que un aumento en el parámetro  $\chi_{12}$  produce un incremento de  $S_{cc}$  y, por tanto, en la no-aleatoriedad. Esta ecuación permite estudiar también el efecto que el tamaño relativo de los componentes tiene sobre  $S_{cc}$  y, por tanto, sobre la forma  $W$ . Existen dos casos: *i*) para valores pequeños del parámetro  $\chi_{12}$ , el término positivo del denominador domina; aquí,  $S_{cc}$  es pequeño y al aumentar  $r$ , disminuye aún más, y *ii*) para un gran valor del parámetro  $\chi_{12}$ , el término con signo negativo es el dominante y al aumentar  $r$ , incrementará el máximo de  $S_{cc}$  y la no-aleatoriedad; además, el valor máximo de  $S_{cc}$  se desplazará a mayor concentración del componente de menor tamaño. Este es el caso más relevante para sistemas con forma  $W$  en la  $C_p^E$ , pues solo con grandes valores de  $\chi_{12}$  es posible tener suficiente no-aleatoriedad para producir el efecto  $W$ . La obtención de  $S_{cc}$  vía la ecuación (18) y su correlación con las formas  $W$  en  $C_p^E$  ha sido realizada con éxito para numerosos sistemas : hidrocarburos cíclicos y ramificados con hexafluorobenceno o cloronaftaleno [55] y para hidrocarburos cíclicos con tetraalcoxisiloxanos [56]. La figura 30 contiene los  $S_{cc}$  para los sistemas hexafluorobenceno ( HFB ) + alcano en función de la fracción mol del HFB. Para las mezclas HBF + 2,2,4-trimetilpentano y + ciclohexano, las

Figura 30. Factor de estructura  $S_{cc}$  ( líneas discontinuas ) a  $25^{\circ}\text{C}$  a partir de la ecuación (18) en función de la fracción mol de hexafluorobenceno (  $X_{\text{HFB}}$  ) para los sistemas hexafluorobenceno + 2,2,4,4,6,8,8-heptametil nonano (  $r_{16}$  ), + 2,2,4-trimetilpentano (  $r_8$  ), + ciclohexano (  $c\text{-C}_6$  ) y + dicitclohexil (  $\text{dic-C}_6$  ). Las líneas continuas son valores de  $S_{cc}$  obtenidos a partir de datos de  $G^E$ . Figura tomada de la referencia [55].

Figura 31.  $C_p^E$  en función de la fracción mol de hexafluorobenceno (  $X_{\text{HFB}}$  ) para los sistemas hexafluorobenceno +  $r_{16}$  (  $\square$  ) a  $25^{\circ}\text{C}$ , +  $r_8$  (  $\triangle$  ) a 10 y  $25^{\circ}\text{C}$ , +  $c\text{-C}_6$  (  $\circ$  ) a 10 y  $25^{\circ}\text{C}$  y +  $\text{dic-C}_6$  (  $\bullet$  ) a  $25^{\circ}\text{C}$ . Figura tomada de la referencia [55].



curvas continuas son los valores experimentales obtenidos a partir de datos de  $G^E$  y las curvas discontinuas son los valores de  $S_{cc}$  obtenidos utilizando la ecuación (18). El valor máximo de  $S_{cc}$  es muy pequeño y ello se refleja en la ausencia del efecto W en la  $C_p^E$ , tanto a 25 °C como a 10 °C, como se muestra en la figura 31. Para el caso ciclohexano + HFB, tanto teoría como experimento dan un mayor valor de  $S_{cc}$  ( $\approx 0.7$ ) para el cual aún no hay forma W a 25 °C pero esta aparece, como es de esperarse, a una temperatura menor (10 °C). Estos resultados confirman que el valor límite en  $S_{cc}$  para la aparición de forma W es alrededor de 0.7, que corresponde a un valor de  $G^E$  de 800 J/mol. Las predicciones de la ecuación (18) respecto del efecto del tamaño relativo de los componentes, queda ilustrado en las figuras 30 y 31. La comparación entre los resultados para las mezclas rC8 + HFB y 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano ( rC16 ) + HFB muestran el efecto de aumentar el tamaño de un componente sin modificar el caracter químico; se calculó  $S_{cc}$  para el rC16 con el mismo parámetro  $\chi_{12}$  que para rC8 y como  $\chi_{12}$  es pequeño ( caso i ) mas arriba ), esto origina que  $S_{cc}$  sea menor, disminuyendo la posibilidad de obtener W en  $C_p^E$  como se observa en la figura 31. En contraste, para la mezcla ciclohexano + HFB  $\chi_{12}'$  tiene un valor grande ( caso ii ) mas arriba ) y por tanto, al sustituir al ciclohexano por una molécula de mayor tamaño tal como el dicitlohexil, r y  $S_{cc}$  aumentan, y el máximo de  $S_{cc}$  se desplaza hacia una concentración mayor del componente de menor tamaño ( HFB ) ( ver figura 30 ). En concordancia con esto, la figura 31 muestra que la  $C_p^E$  para dicitlohexil + HFB presenta el efecto W y su máximo está desplazado a mayor concentración de HFB.

Al disminuir la temperatura, la no-aleatoriedad aumenta y, en la ecuación (18), cuando  $\chi_{12}$  alcanza su valor critico para separación de fases,  $S_{cc}$  tiende a infinito. Con objeto de observar con detalle la dependencia de la forma W al aproximarse a la TCSS, se han estudiado varios sistemas [57], el mas ilustrativo de los cuales es la mezcla nitroetano + ciclohexano cuyos resultados experimentales de  $C_p^E$  se muestran



en la figura 32. Para este sistema, al disminuir la temperatura y acercarse a la separación de fases ( TCSS = 23 °C ), las  $C_P^E$  muestran un gran acentuamiento de la forma W con un máximo central de enorme magnitud; este gran valor máximo casi elimina la contribución negativa al  $C_P^E$  que solo aparece en los extremos del intervalo de concentración. Las figuras 33 y 34 muestran la variación de  $S_{cc}$  con temperatura, calculados a partir de datos de  $G^E$  [58] ( figura 33 ) y usando la ecuación (18) ( figura 34 ). En ambos casos  $S_{cc}$ , se incrementa rápidamente al disminuir la temperatura pero es claro que la predicción de la ecuación (18) acerca de la concentración a la cual debe ocurrir el máximo en la W, es equivocado. Por lo tanto, la teoría de Flory-Huggins puede solo utilizarse como una guía cualitativa para entender el comportamiento del efecto W. El fracaso cuantitativo de la ecuación (18) tiene su origen en el primer término ( término interaccional ) de  $G^E$  en la ecuación (17) que no es capaz de reproducir adecuadamente las interacciones que ocurren en el sistema [32] al condensarlas todas en el parámetro  $\chi_{12}$ .

En esta sección se han descrito el efecto W en  $C_P^E$ , los sistemas en los cuales este se ha encontrado y la interpretación molecular mas aceptada hasta el momento en términos de no-aleatoriedad. Una de las características mas interesantes de la  $C_P^E$  en forma de W, es la manera en que esta se modifica en función de los tamaños relativos de los componentes. Con objeto de analizar con mas detalle esta relación, se requiere estudiar mezclas formadas por moléculas cuyo tamaño pueda modificarse sistemáticamente pero manteniendo constante la interacción básica entre ellas. Esto permitiría analizar el efecto neto del tamaño de las moléculas sobre la forma W. Para ello, se eligieron los sistemas formados por un poliéter lineal [ CH<sub>2</sub>-O-(CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O)<sub>x</sub>-CH<sub>3</sub> ] + un alcano lineal [ nC<sub>n</sub> ] donde, variando sistemáticamente x y n, se logran formar mezclas en todo el espectro posible de tamaños relativos pero cuya interacción básica componente 1 / componente 2 es siempre la misma. Este mismo tipo de interacción ocurre para el poliéter cíclico 1,4-dioxano +

Figura 32. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) para el sistema nitroetano + ciclohexano en función de la fracción mol de nitroetano a diversas temperaturas cercanas a la TCSS = 23°C. Figura tomada de la referencia [57].

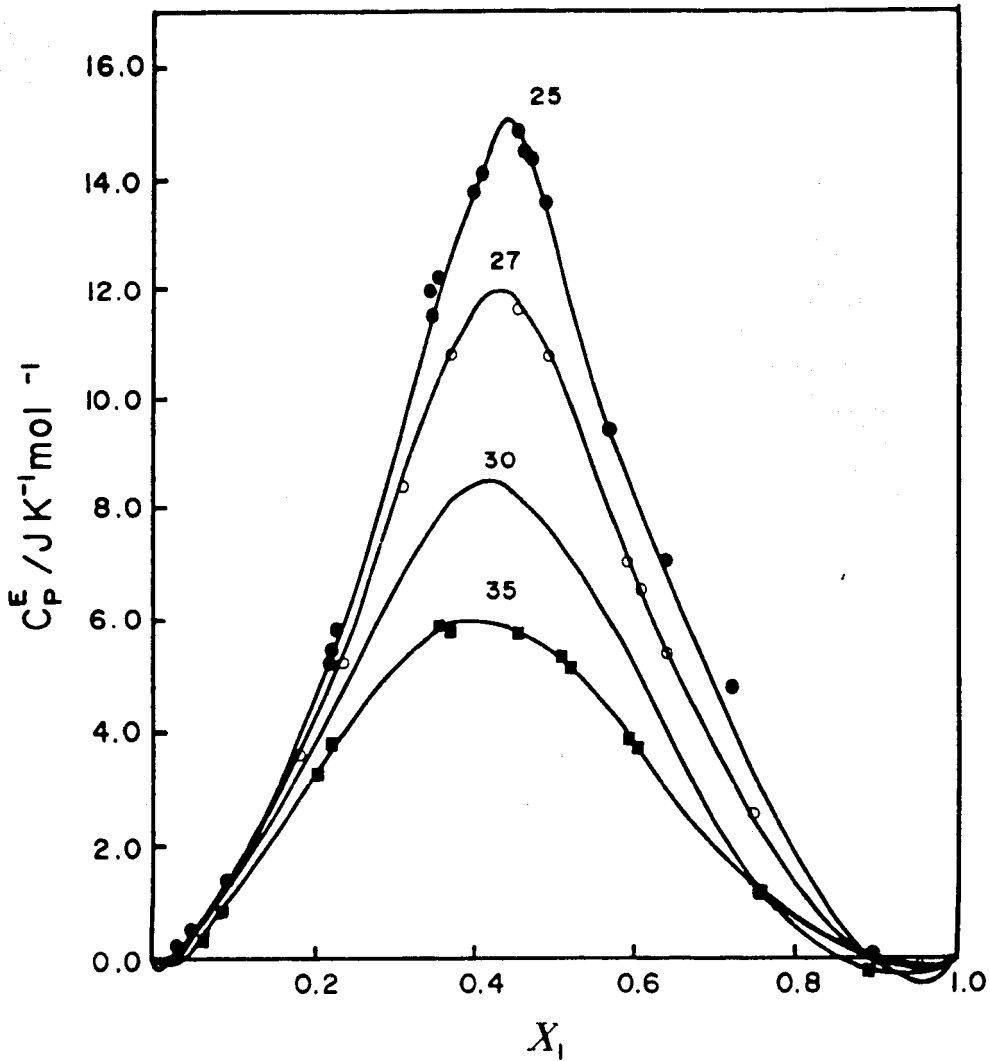
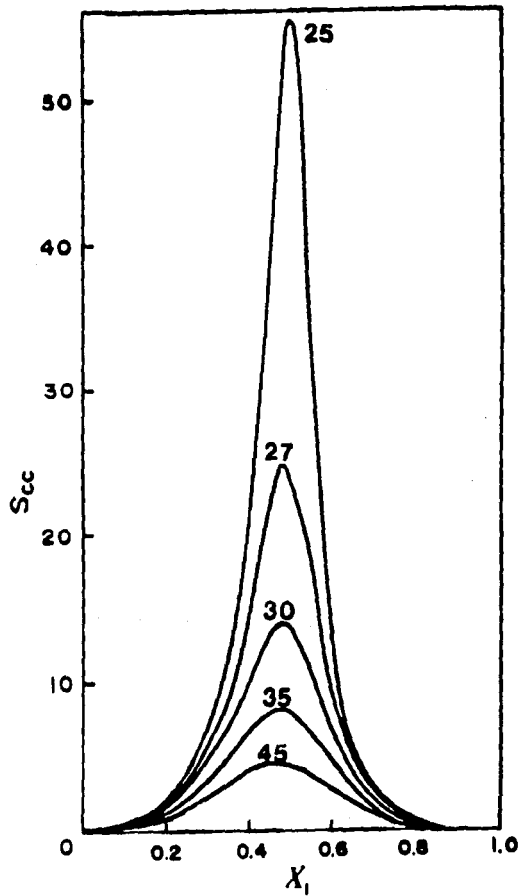
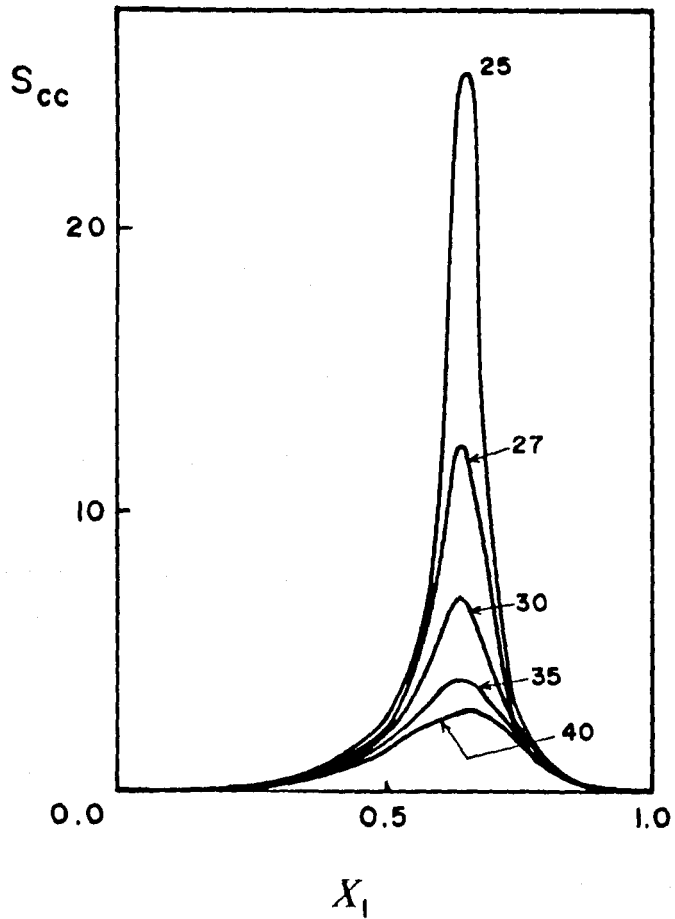


Figura 33. Factor de estructura  $S_{cc}$  obtenido a partir de datos  $G^E$  en función de la fracción mol de nitroetano a diversas temperaturas cercanas a la TCSS (  $23^{\circ}\text{C}$  ). Figura tomada de la referencia [57].

Figura 34. Factor de estructura  $S_{cc}$  obtenido a partir de la ecuación (18) en función de la fracción mol de nitroetano a diversas temperaturas cercanas a la TCSS (  $23^{\circ}\text{C}$  ). Figura tomada de la referencia [57].



alcanos por lo que también se le incluye en este estudio. La elección de todos estos sistemas está basado, además, en los siguientes dos hechos : 1) para los sistemas 2,5,8-trioxanonano (  $x = 2$  ) + n-heptano (  $n = 7$  ) y 2,5,8,11-tetraoxadodecano (  $x = 3$  ) + n-dodecano (  $n = 12$  ) la  $C_p^E$  tiene forma W [31,35] ( ver figuras 21 y 22 ) y 2) para algunos de estos sistemas, una compilación reciente [51] de datos termodinámicos reporta  $H^E > 1200$  J/mol y  $G^E > 800$  J/mol. Estos dos hechos permiten suponer que las  $C_p^E$  de estas mezclas presentarán forma de W. Por otra parte, la relación entre el factor de estructura  $S_{cc}$  y la forma W está ya cualitativamente establecida. Con objeto de estudiar si esta relación se puede llevar a nivel cuantitativo, se decidió emplear para el cálculo de  $S_{cc}$ , la expresión para  $G^E$  de la teoría de contribución de grupos [32], que ha mostrado ser muy exitosa en la predicción y correlación de varias propiedades termodinámicas [51]. Estos cálculos junto con los resultados experimentales de  $C_p^E$  para las mezclas poliéter + alcano se presentan y discuten en la siguiente sección.

### III.2. Resultados y discusión

En esta sección se reportan y discuten los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso  $C_p^E$  medidos a 25 °C en todo el intervalo de concentración para mezclas tipo poliéter + alcano. Los poliéteres lineales con estructura [  $\text{CH}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-CH}_3$  ], comunmente conocidos como glimas, que se utilizaron en este estudio fueron ( nombre químico y nombre común ) : a) 2,5-Dioxahecano (  $x = 1$  ), Monoglima (  $G_1$  ); b) 2,5,8-Trioxanonano (  $x = 2$  ), Diglima (  $G_2$  ); 2,5,8,11-Tetraoxadodecano (  $x = 3$  ), Triglima (  $G_3$  ) y 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano (  $x = 4$  ), Tetraglima (  $G_4$  ). Además, se utilizó el poliéter cíclico 1,4-Dioxaciclohexano, llamado p-Dioxano (  $pDx$  ). Los alcanos lineales utilizados fueron : n-hexano (  $nC_6$  ), n-heptano (  $nC_7$  ), n-octano (  $nC_8$  ), n-nonano (  $nC_9$  ), n-decano (  $nC_{10}$  ), n-dodecano (  $nC_{12}$  ), n-tetradecano (  $nC_{14}$  ), n-pentadecano (  $nC_{15}$  ) y n-hexadecano (  $nC_{16}$  ). También se incluyeron al ciclohexano (  $cC_6$  ), al 2,6,10,14-tetrametilpentadecano o pristano (  $rC_{19}$  ) y al 2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano o escualeno (  $rC_{30}$  ). Las veinte mezclas para las que se midió  $C_p^E$  fueron :  $G_4 + nC_{10}$ ,  $G_4 + nC_9$ ,  $G_4 + nC_8$ ,  $G_4 + nC_7$ ,  $G_3 + nC_{16}$ ,  $G_3 + nC_{15}$ ,  $G_3 + nC_{14}$ ,  $G_3 + nC_{12}$ ,  $G_3 + nC_{10}$ ,  $G_3 + nC_6$ ,  $G_2 + rC_{30}$ ,  $G_2 + rC_{19}$ ,  $G_2 + nC_{16}$ ,  $G_2 + nC_{10}$ ,  $G_1 + rC_{30}$ ,  $G_1 + rC_{19}$ ,  $G_1 + nC_{10}$ ,  $G_1 + nC_7$ ,  $pDx + rC_{30}$  y  $pDx + rC_{19}$ . Todos los líquidos se obtuvieron de la mejor calidad posible ( Aldrich Chem. Co. con pureza de 99 % mol ). Se utilizaron sin purificación adicional y las glimas se almacenaron con tamiz molecular tipo 3A para evitar su hidratación.

Las soluciones se prepararon por pesada y las capacidades caloríficas volumétricas se midieron con un microcalorímetro de flujo Picker. La capacidad calorífica molar de exceso  $C_p^E$  se calculó a partir de las ecuaciones (7) y (8). Las densidades, necesarias en el cálculo, se determinaron con un densímetro de

celda vibratoria. Con estas densidades también se obtuvieron los  $V^E$  utilizando las ecuaciones (9) y (10). La descripción de los equipos, las técnicas utilizadas y los errores asociados a cada propiedad se encuentran reportados con detalle en el Apéndice 3. La tabla 5, reporta para los alcanos puros  $n = 6, 8, 10$  y  $12$ , el volumen y capacidad calorífica molares utilizados en este trabajo como referencia ( vease Apéndice 3 ). En esta tabla se comparan también los valores de  $V^O$  y  $C_p^O$  de todos los demas alcanos y glimas obtenidos en este trabajo con los reportados en la literatura.

Para estimar la confiabilidad de la técnica y el equipo, se procedió a reproducir experimentalmente el  $V^E$  y  $C_p^E$  de sistemas reportados en la literatura que posean  $C_p^E$  en forma W. Se seleccionaron los sistemas  $G_3 + nC_{12}$  y  $pDx + cC_6$ , pues el primero presenta forma W muy acentuada y el segundo una menos pronunciada. Las figuras 35 y 36 presentan para  $G_3 + nC_{12}$  los resultados de  $C_p^E$  y  $V^E$  a  $25^\circ C$  en función de la fracción mol del éter obtenidos en este trabajo y los reportados en la literatura [35]. De ambas figuras se observa que los datos experimentales obtenidos aquí concuerdan satisfactoriamente con los reportados en la literatura. Las mismas conclusiones se obtienen al comparar los resultados experimentales de este trabajo con los de la literatura [30] para la  $C_p^E$  y  $V^E$  del sistema  $pDx + cC_6$  mostrados en las figuras 37 y 38. El Apéndice 4 contiene los resultados experimentales de  $C_p^E$  y  $V^E$  para todas las mezclas estudiadas en este capítulo.

Las figuras 39 a 42 contienen los  $V^E$  de todas las mezclas estudiadas. Es interesante señalar que la forma "aplanada" de  $V^E$  alrededor del centro del intervalo de concentración para  $G_4 + nC_{10}$  ( figura 39 ) y  $G_3 + nC_{15}$  ( figura 40 ), indican que estas mezclas a  $25^\circ C$  están próximas [50] a su TCSS. De hecho, al pasar de  $nC_{15}$  a  $nC_{16}$ , es decir, para la mezcla  $G_3 + nC_{16}$  a  $25^\circ C$  se presenta solubilidad parcial ( ver figura 40 ). Dado que el objetivo central de este trabajo fué el determinar e interpretar las  $C_p^E$  de mezclas poliéter + alcano, estos resultados de  $V^E$  no han sido hasta el momento analizados con detalle usando la teoría P-F que es una de las mas exitosas



TABLA 5. Volumen molar ( $V^0$ ) y Capacidad calorífica molar ( $C_p^0$ ) obtenidos en este trabajo a 25 °C para los líquidos puros.

Líquido	$V^0$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )		$C_p^E$ ( J/K mol )	
nC6	131.560 <sup>a</sup>		197.66 <sup>a</sup>	
nC7	147.454	147.468 <sup>b</sup>	224.72	224.76 <sup>b</sup>
nC8	163.523 <sup>a</sup>		255.68 <sup>a</sup>	
nC9	179.654	179.684 <sup>b</sup>	284.34	284.39 <sup>b</sup>
nC10	195.917 <sup>a</sup>		315.46 <sup>a</sup>	
nC12	228.576 <sup>a</sup>		376.00 <sup>a</sup>	
nC14	261.292	261.324 <sup>c</sup>	438.28	438.66 <sup>c</sup>
nC15	278.190	277.717 <sup>c</sup>	470.48	470.15 <sup>c</sup>
nC16	294.114	294.106 <sup>c</sup>	499.72	501.83 <sup>c</sup>
rC19	344.626		569.76	
rC30	524.591		886.36	
cC6	108.760	108.755 <sup>d</sup>	156.00	155.68 <sup>d</sup>
pDx	85.690	85.741 <sup>e</sup>	150.57	150.77 <sup>e</sup>
G1	104.540	104.540 <sup>f</sup>	191.14	
G2	142.896	142.818 <sup>g</sup>	277.76	279.05 <sup>h</sup>
G3	181.867	181.903 <sup>i</sup>	367.78	367.30 <sup>i</sup>
G4	220.809	220.852 <sup>g</sup>	457.10	

<sup>a</sup>Ref [20]; <sup>b</sup>Ref [21]; <sup>c</sup>Ref [59]; <sup>d</sup>Ref [22]; <sup>e</sup>Ref [30]; <sup>f</sup>Ref [60]; <sup>g</sup>Ref [61]; <sup>h</sup>Ref [31]; <sup>i</sup>Ref [35]

Figura 35. Capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de triglima ( $X_1$ ) para el sistema 2,5,8,11-tetraoxadodecano ( $G_3$ ) + n-dodecano. Valores obtenidos en este trabajo (○) y valores reportados en la literatura [35] (●).

Figura 36. Volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de triglima ( $X_1$ ) para el sistema 2,5,8,11-tetraoxadodecano ( $G_3$ ) + n-dodecano. Valores obtenidos en este trabajo (○) y valores reportados en la literatura [35] (●).

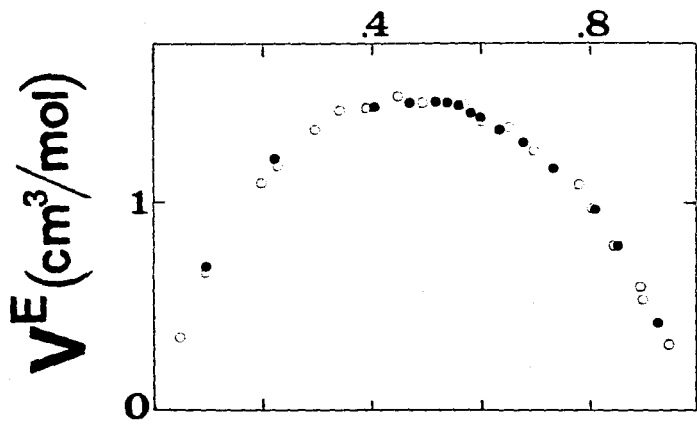
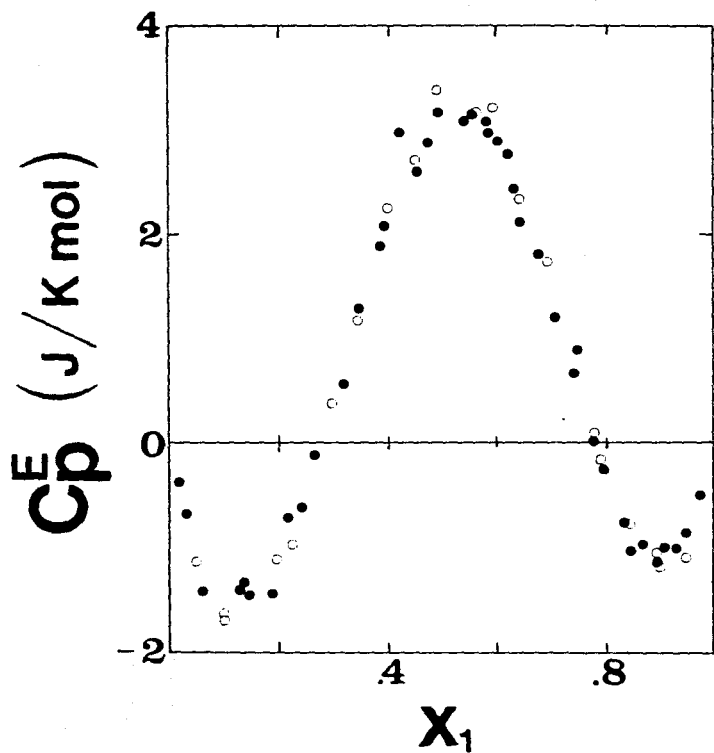


Figura 37. Capacidad calorífica molar de exceso (  $C_p^E$  ) a 25 °C en función de la fracción mol de p-dioxano (  $X_1$  ) para el sistema p-dioxano + ciclohexano. Valores obtenidos en este trabajo (  $\circ$  ) y valores reportados en la literatura [30] (  $\bullet$  ). La curva continua se dibuja para lograr una mejor comparación.

Figura 38. Volumen molar de exceso (  $V^E$  ) a 25 °C en función de la fracción mol de p-dioxano (  $X_1$  ) para el sistema p-dioxano + ciclohexano. Valores obtenidos en este trabajo (  $\circ$  ) y valores reportados en la literatura [30] (  $\bullet$  ). La curva continua se dibuja para lograr una mejor comparación.

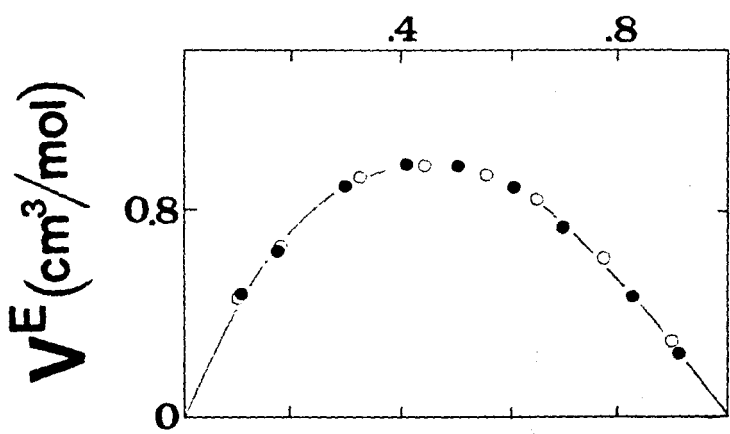
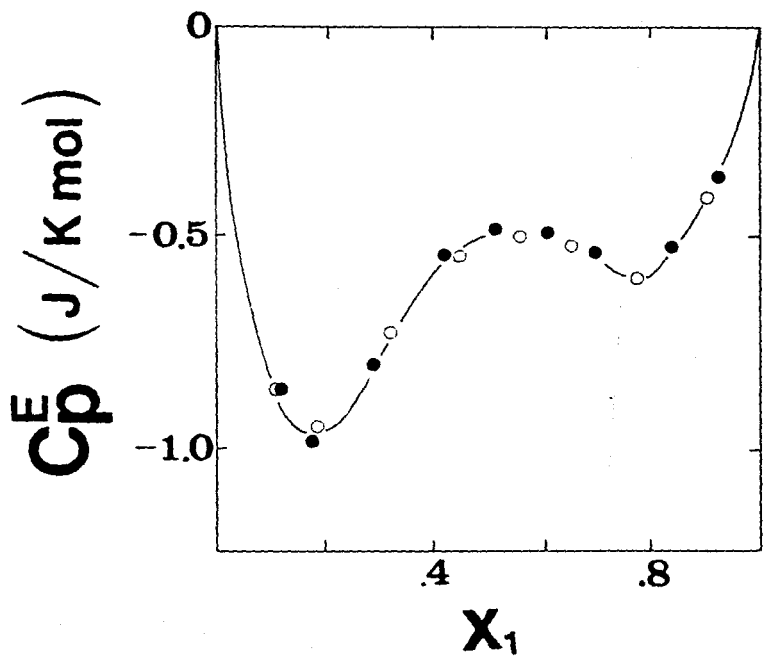


Figura 39. Valores experimentales del volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de tetraglima ( $X_1$ ) para los sistemas 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano + n-hexano ( 6 ), + n-octano ( 8 ), + n-nonano ( 9 ) y + n-decano ( 10 ). Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.

Figura 40. Valores experimentales del volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de triglima ( $X_1$ ) para los sistemas 2,5,8,11-tetraoxadodecano + n-hexano ( 6 ), + n-decano ( 10 ), + n-dodecano ( 12 ), + n-tetradecano ( 14 ), + n-pentadecano ( 15 ) y + n-hexadecano ( 16 ), El sistema triglima + nC16 presenta separación de fases. Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.

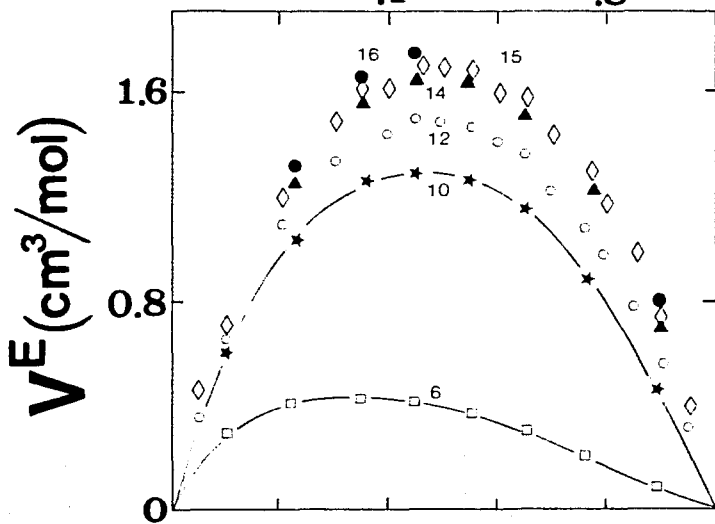
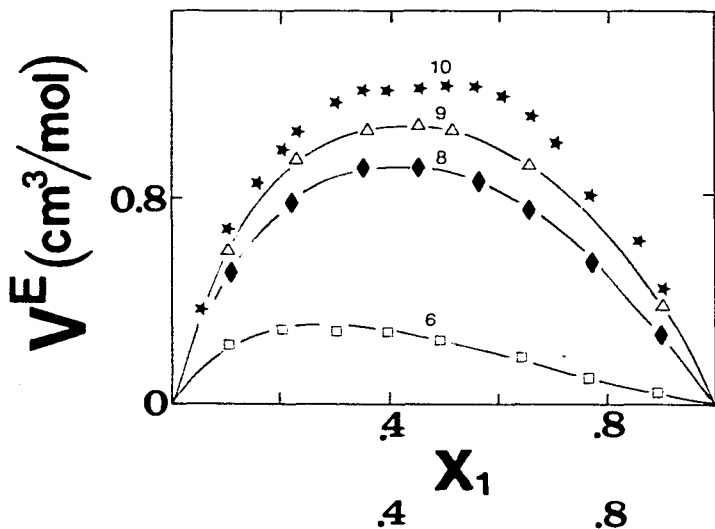


Figura 41. Valores experimentales del volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de diglima ( $X_1$ ) para los sistemas 2,5,8-trioxanonano + n-decano ( 10 ), + n-hexadecano ( 16 ), + pristano ( 19 ) y + escualeno ( 30 ). Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.

Figura 42. Valores experimentales del volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol del poliéter ( $X_1$ ) para los sistemas : 2,5-dioxahexano + n-heptano ( 7 ), + n-decano ( 10 ), + pristano ( 19 ) y + escualeno ( 30 ) así como para 1,4-dioxano + pristano (  $Dx + 19$  ) y + escualeno (  $Dx + 30$  ). Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.





interpretando  $V^E$  [9]. Este estudio constituye una de las propuestas para trabajo futuro mencionadas en el Capítulo IV.

La figura 43 contiene los resultados experimentales a 25 °C de la  $C_p^E$  para el sistema  $G_4 + nC_{10}$  en función de la fracción mol de tetraglima ( componente 1 ). Este es el primer sistema reportado a esta temperatura que presenta una  $C_p^E$  en forma de W tan espectacular : el valor máximo es  $\approx 10$  J/K mol y ambos valores mínimos se hallan entre - 1 y - 2 J/K mol. Los puntos dispersos en la zona del máximo en  $C_p^E$  se asocian a un "efecto de frontera" durante la medición de la capacidad calorífica volumétrica de las soluciones ; no obstante, el promedio de las desviaciones es similar al valor obtenido con la técnica optimizada ( ver Apéndice 3 ). La "nitidez" de la forma W en la figura 43 no se pierde al substituir al  $nC_{10}$  por otros n-alcanos como se ilustra en la figura 44 donde se muestran las  $C_p^E$  para  $G_4 + nC_6$ ,  $nC_8$ ,  $nC_9$  y  $nC_{10}$ . Desafortunadamente, las mezclas  $G_4 + nC_{14}$ ,  $nC_{15}$  y  $nC_{16}$  presentan separación de fases a 25 °C. Tal vez el sistema  $G_4 + nC_{11}$  sea totalmente soluble a 25 °C y, en virtud de los resultados en la figura 44, se esperaría que esta mezcla mostrara una W aun mas espectacular que la que se obtuvo para  $G_4 + nC_{10}$ .

Con objeto de estudiar si la variación de la W con el tamaño del n-alcano en la figura 44 guarda relación cuantitativa con el factor de estructura  $S_{cc}$ , es necesario calcular este con una teoría diferente a la de Flory-Huggins que, como se mostró en la sección anterior, es solo cualitativamente correcta. Se eligió utilizar la teoría de contribución de grupos ( C-G ) [32] por dos razones : i) su simpleza conceptual y ii) su éxito en reproducir satisfactoriamente  $H^E$ ,  $G^E$  y  $V^E$  para mezclas del tipo éter + alcano [51,60,62]. En este modelo, las cantidades de exceso se expresan en términos de interacciones entre los grupos funcionales de las moléculas; la interacción entre dos grupos está determinada por sus superficies y no por sus volúmenes. La energía libre de Gibbs molar de exceso  $G^E$  se escribe como la suma de dos términos, uno interaccional y otro combinatorial :

Figura 43. Valores experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de tetraglima ( $X_1$ ) para el sistema 2,5,8,11,14-pentaoxa pentadecano + n-decano . La curva continua se dibuja para lograr una mayor claridad.

$C_p^E$  (J/K mol)

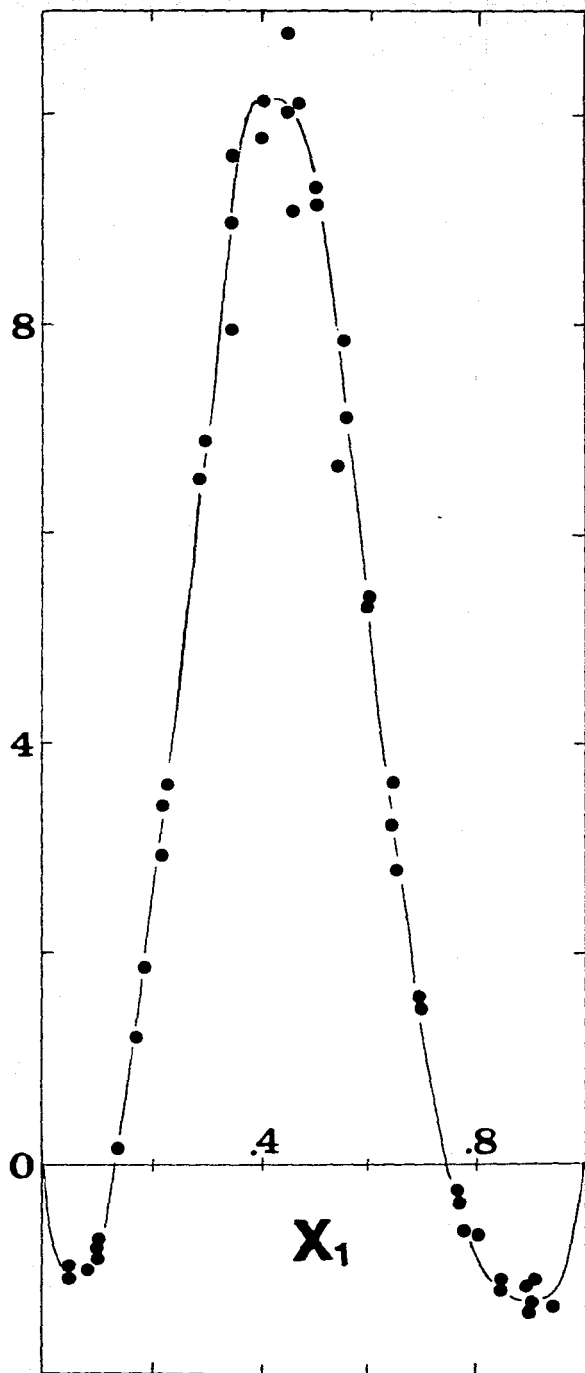
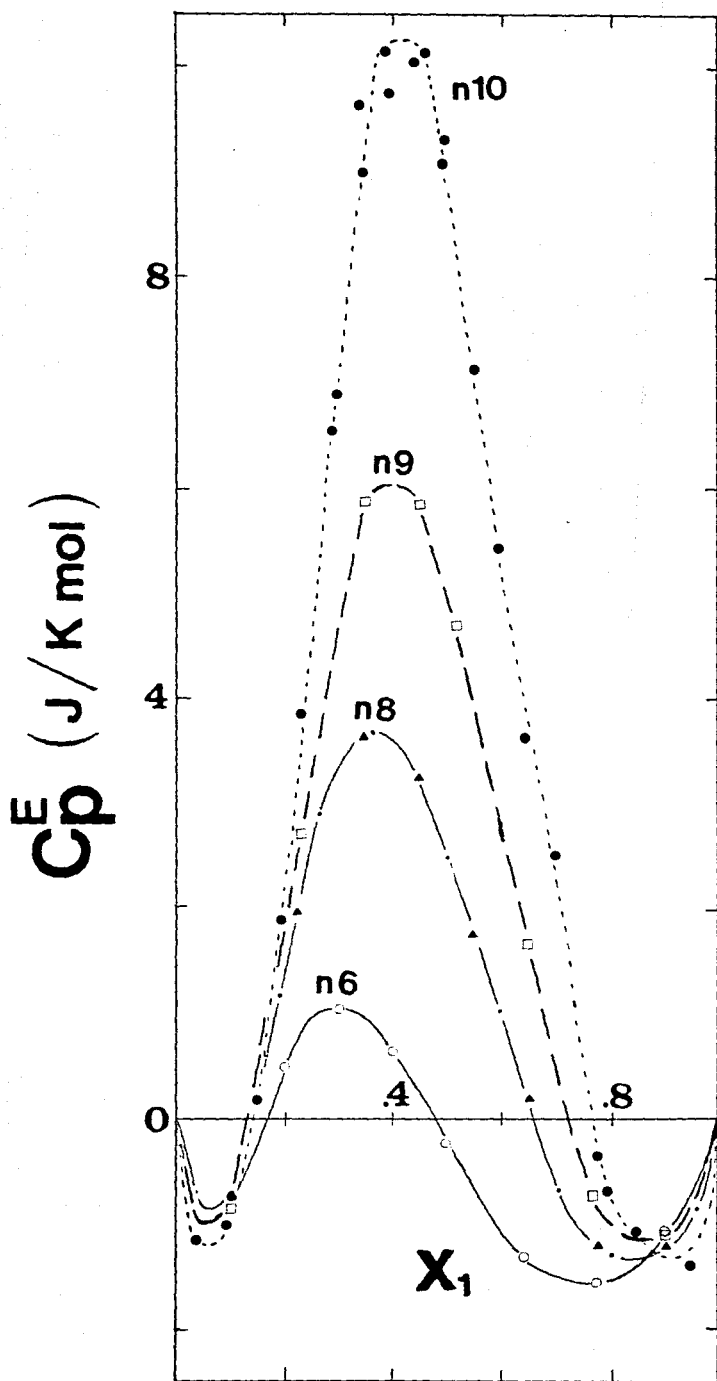


Figura 44. Valores experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso (  $C_P^E$  ) a 25 °C en función de la fracción mol de tetraglima (  $X_1$  ) para los sistemas 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano + n-decano ( n10 ), + n-nonano ( n9 ), + n-octano ( n8 ) y + n-hexano ( n6 ). Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.



$$G^E = G_{int}^E + G_{comb}^E \quad (19)$$

El término combinatorial se toma del modelo Flory-Huggins, de modo que :

$$G_{comb}^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (20)$$

y el término interaccional está dado por :

$$G_{int}^E = 1/2 \left( \sum_i q_i x_i \right) \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j G_{ij} \quad (21)$$

$$G_{ij} = -1/2 \sum_s \sum_t \left( \alpha_{si} - \alpha_{sj} \right) \left( \alpha_{ti} - \alpha_{tj} \right) g_{st} \quad (22)$$

donde  $q_i$  es el area superficial de la molécula y el valor de  $\xi_i = q_i x_i / \sum q_i x_i$  es la fracción superficial del componente  $i$ . El area de una superficie tipo  $s$  en una molécula tipo  $i$  es  $q_{si} = \alpha_{si} q_i$ , el volumen de una molécula es  $r_i$  y la fracción volumen  $\phi_i = r_i x_i / \sum r_i x_i$ . La expresión de  $G^E$  en el caso de una mezcla binaria es :

$$G^E = \left[ (q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 (\alpha_0)^2 g_{0A} \right] + RT \left[ x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right] \quad (23)$$

donde  $\alpha_0$  es función de la fracción superficial del componente 1 y  $g_{0A}$  es el parámetro de interacción entre los componentes 1 y 2 ( en nuestro caso o es por las glimas y A es por los alcanos ). La teoría F-G ( ecuación (17) ) difiere de la teoría C-G ( ecuación (23) ) en el término interaccional siendo C-G una mejor aproximación que F-G [32]. Utilizando la ecuación (23) en la ecuación (15), el factor de estructura  $S_{cc}$  queda dado por :

$$S_{cc} = \frac{1}{\left[ \frac{1}{x_1 x_2} + \frac{(r_1 - r_2)^2}{(x_1 r_1 + x_2 r_2)^2} \right] - \frac{2q_1^2 q_2^2 (\alpha_0)^2 (g_{0A} / RT)}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)^3}} \quad (24)$$

El valor numérico de  $S_{cc}$  depende entonces, del balance entre los dos primeros términos ( positivos ) y el tercero ( negativo ) en el denominador de la ecuación (24). Los dos primeros términos provienen de  $G_{comb}^E$  mientras que el tercero lo hace de  $G_{int}^E$ ; estos términos representan las contribuciones combinatorial e interaccional a  $S_{cc}$  respectivamente. Cuando la temperatura del sistema se aproxima a la TCSS (  $T \rightarrow TCSS$  ), la magnitud del término negativo se aproxima a la del positivo y  $S_{cc} \rightarrow \infty$ . De hecho, cuando  $T \rightarrow TCSS$ , la  $G_{int}^E$  en la ecuación (23) es la causante del cambio de curvatura en  $G^E$  que indica separación de fases. A temperaturas alejadas de la TCSS (  $T \gg TCSS$  ) el término positivo en la ecuación (24) es dominante y el valor numérico de  $S_{cc}$  decrece considerablemente.

La aplicación cuantitativa de la ecuación (24) para obtener el  $S_{cc}$  y con ello la magnitud de la no-aleatoriedad en las soluciones bajo estudio, requiere conocer los parámetros  $r_1$ ,  $q_1$ ,  $g_{OA}$  y  $\alpha_0$ . Los valores de  $r_1$  y  $q_1$  para cada componente se obtienen de sumar las contribuciones para los grupos  $CH_2$ ,  $CH_3$  y  $O$  reportados en la literatura [32,63] y se anotan en la Tabla 6. El parámetro  $\alpha_0$  es la fracción de superficie molecular de un poliéter que corresponde a los oxígenos, esto es  $\alpha_0 = q_0 / q_1$  donde  $q_0$  es el area superficial correspondiente a los átomos de oxígeno y  $q_1$  es el area superficial de toda la molécula del poliéter. De las contribuciones grupales para  $q_1$  [32,63] se obtienen los siguientes resultados :  $\alpha_0(G_4) = 0.1663$ ,  $\alpha_0(G_3) = 0.1628$ ,  $\alpha_0(G_2) = 0.1573$  y  $\alpha_0(G_1) = 0.1474$ . El parámetro  $g_{OA}$  es la energía libre promedio de interacción entre los grupos funcionales alcoxi (-O-) del éter y alquilo ( $CH_3-$  o  $CH_2-$ ) del alcano. Este parámetro es similar al parámetro  $w$  en la teoría de soluciones regulares y al parámetro  $\chi_{12}$  en la teoría de Flory ( ver Apéndice 2 ), es decir :

$$g_{OA} = h_{OA} + T s_{OA} \quad (25)$$

En la referencia [32] se propone para  $g_{OA}$  una dependencia con la temperatura de la forma :



TABLA 6. Volumen molecular ( $r$ ) y Area superficial molecular ( $q$ ) de los líquidos empleados en este capítulo.<sup>a</sup>

Líquido	$r_1^b$	$q_1^b$
nC6	3.987	3.324
nC7	4.585	3.790
nC8	5.182	4.255
nC9	5.780	4.721
nC10	6.377	5.186
nC12	7.572	6.117
nC14	8.768	7.048
nC15	9.365	7.514
nC16	9.963	7.979
rC19	11.753	9.362
rC30	18.325	14.476
cC6	3.585	2.793
pDx	2.822	2.276
G1	3.224	2.807
G2	4.635	3.945
G3	6.047	5.083
G4	7.458	6.221

<sup>a</sup>De las referencias [32 y 63]; <sup>b</sup>Los parámetros  $r_1$  y  $q_1$  son adimensionales ya que se normalizan al volumen y area superficial del metano :  $V_{CH4} = 17.12 \times 10^{-6} \text{ m}^3/\text{mol}$  y  $A_{CH4} = 2.90 \times 10^6 \text{ m}^2/\text{mol}$  [63]

$$g_{OA} / RT = C_{1(OA)} + C_{2(OA)} \left( \frac{298.15}{T} - 1 \right) \quad (26)$$

donde  $C_{1(OA)} = g_{OA}^{298} / (298 R)$  y  $C_{2(OA)} = h_{OA}^{298} / (298 R)$ . Estos parámetros se ajustaron [32] a resultados experimentales de  $G^E$  y  $H^E$  de varios sistemas tipo poliéter lineal + alcano lineal a temperaturas alejadas de las TCSS. Los resultados fueron:  $C_{1(OA)} = 15.73$  y  $C_{2(OA)} = 29.04$ . Al aplicar estos valores al sistema  $G4 + nC_{10}$  mediante la ecuación (24), se predice que esta mezcla debe exhibir separación de fases a 25 °C puesto que  $Sec$  se hace infinito. De hecho, utilizando estos parámetros en la ecuación (22) se predice que para esta mezcla la separación de fases debe ocurrir a 87 °C en forma totalmente contraria a las observaciones experimentales de que a 25 °C la mezcla se encuentra a una sola fase y la TCSS = 20.8 °C (determinada en este trabajo mediante simple apreciación visual). En este trabajo, los parámetros  $C_{1(OA)}$  y  $C_{2(OA)}$  fueron reajustados de la siguiente manera: a partir de la ecuación para  $H^E$  en la teoría C-G:

$$H^E = h_{OA} (\alpha_0)^2 \xi_1 \xi_2 (x_1 q_1 + x_2 q_2) \quad (27)$$

es posible obtener el valor de  $h_{OA}$  que reproduce el valor experimental a 25 °C de  $H^E = 1772$  J/mol para  $G4 + nC_{10}$  [61] a la fracción mol de  $G4$  ( $X_1$ ) donde ocurre la TCSS ( $X_1 = 0.43$  determinada en este trabajo). Con este valor de  $h_{OA}$ , el valor de  $C_{2(OA)} = 18.426$ . De la ecuación (24) es posible obtener el valor de  $g_{OA} / RT$  tal que  $Sec$  diverga a la composición crítica  $X_1 = 0.43$  mediante:

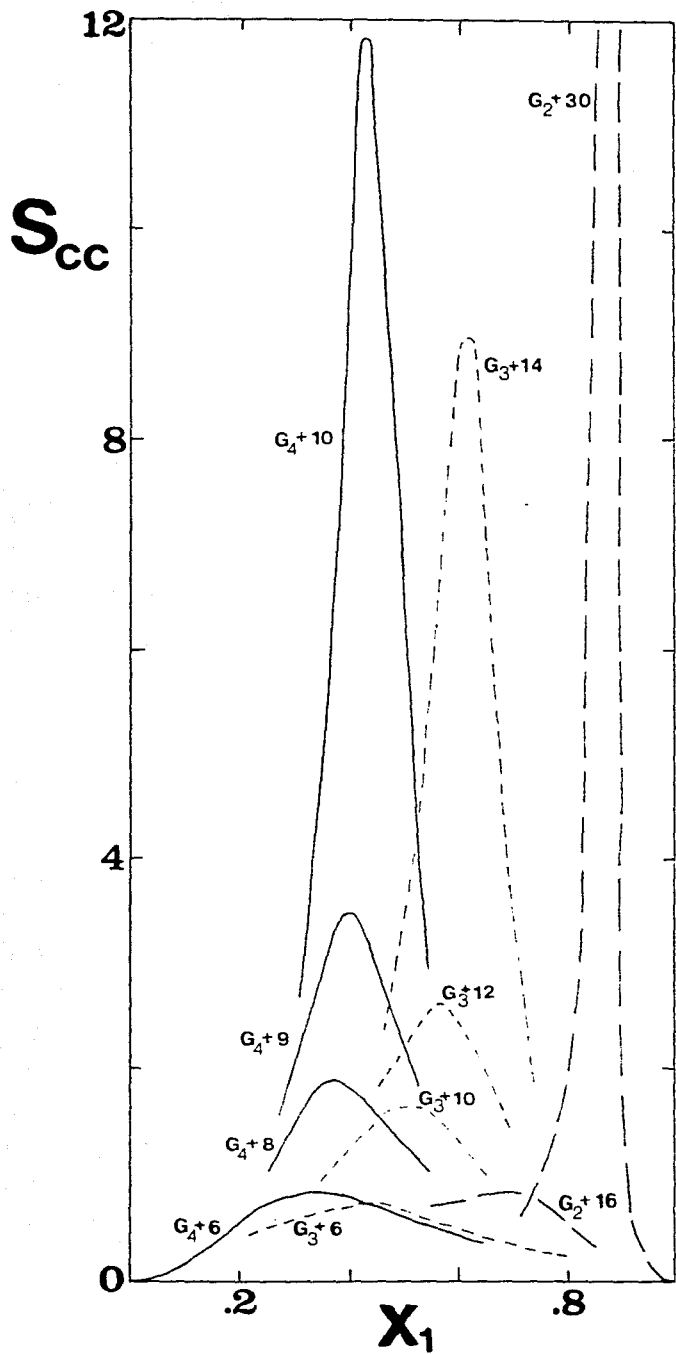
$$\frac{g_{OA}}{RT} = \frac{(x_1 q_1 + x_2 q_2)^3 \left[ \frac{1}{x_1 x_2} + \frac{(r_1 - r_2)^2}{(x_1 r_1 + x_2 r_2)^2} \right]}{2 q_1^2 q_2^2 (\alpha_0)^2} \quad (28)$$

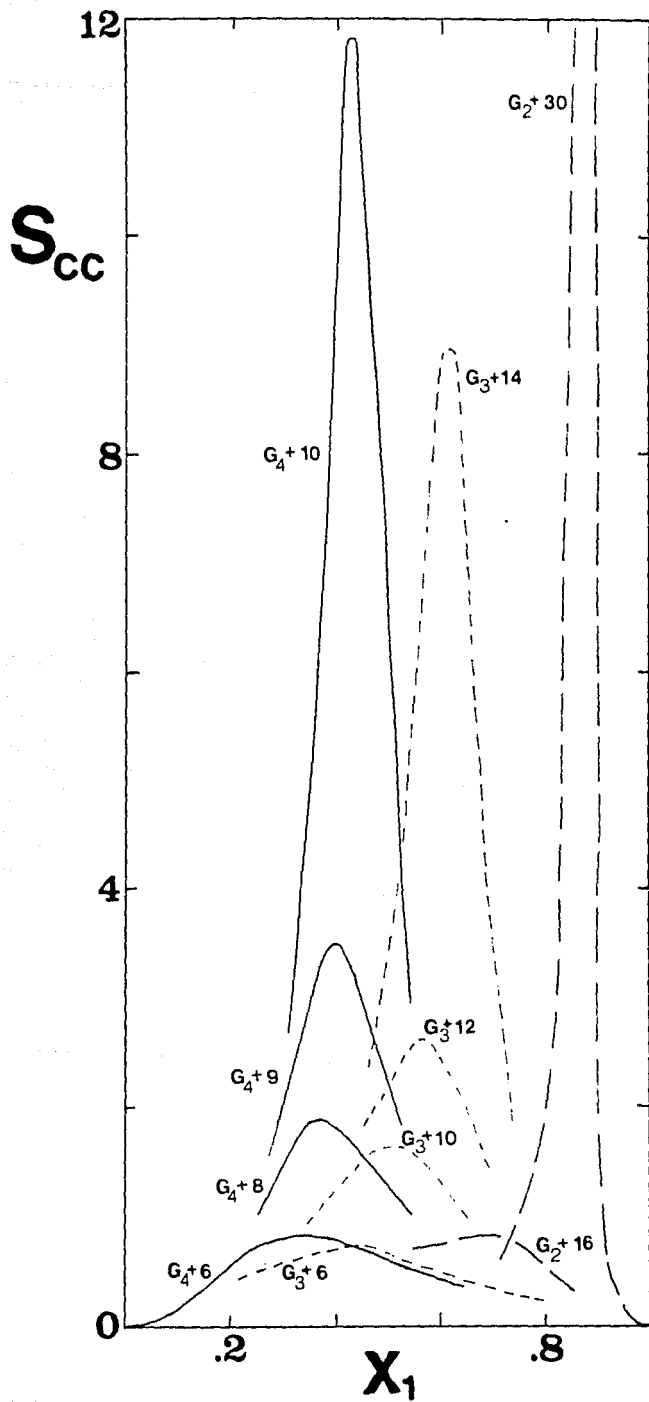
Substituyendo este valor crítico de  $g_{OA} / RT$  en la ecuación (26) con  $T = TCSS = 20.8^{\circ}C$  se obtiene  $C_{1(OA)} = 12.469$ . Por tanto, los valores de  $C_{1(OA)}$  y  $C_{2(OA)}$  reajustados son tales que reproducen la TCSS y la concentración a la cual esta ocurre para el sistema  $G_4 + nC_{10}$ .

La figura 45 muestra las predicciones de  $S_{cc}$  a  $25^{\circ}C$  de la ecuación (24) para una muestra representativa de las mezclas poliéter - alcano para las cuales se midió  $C_p^E$ . Por claridad, se ha omitido el dibujar el  $S_{cc}$  en todo el rango de composición. Para los sistemas con tetraglima ( $G_4$ ), en la figura 45 el  $S_{cc}$  aumenta progresivamente al aumentar el tamaño de la cadena del n-alcano mostrando sus mayores valores para la mezcla  $G_4 + nC_{10}$ . En todos los casos  $S_{cc}$  es mayor al valor umbral ( 0.7 ) para la existencia de la forma W. También se observa que la concentración a la cual ocurre el valor máximo del  $S_{cc}$  se desplaza hacia la zona rica en el componente de menor tamaño ( n-alcano ). Así, el  $S_{cc}$  de  $G_4 + nC_{10}$  tiene su máximo a  $X_{nC_{10}} > 0.6$  y para el sistema  $G_4 + nC_6$ , el máximo en  $S_{cc}$  se desplaza a concentraciones aún mayores del n-alcano (  $X_{nC_6} > 0.7$  ). La figura 45 predice, entonces, que para la serie de mezclas  $G_4 + nC_n$ , la  $C_p^E$  tendrá forma de W y que esta se acentuará al aumentar el tamaño del n-alcano y su máximo se desplazará hacia mayores concentraciones del alcano lineal. Esta es, precisamente, la situación que muestra la figura 44. La comparación entre las figuras 44 y 45 muestra la estrecha relación que guardan la forma W y el  $S_{cc}$  y confirma una vez más que la forma W es debida a la no-aleatoriedad en solución, de la cual el  $S_{cc}$  es una buena medida.

Del análisis de la figura 45 se generan dos conclusiones para todos los sistemas poliéter + alcano : la  $S_{cc}$  aumenta al incrementarse el tamaño de cualquiera de los dos componentes y el valor máximo de  $S_{cc}$  se desplaza hacia alta concentración del componente mas pequeño. La serie  $G_3 + nC_n$  es un buen candidato para probar estas predicciones, ya que en ella hay mezclas donde la glima es el componente mas pequeño (  $G_3 + nC_{14}$  ,  $nC_{15}$  y  $nC_{16}$  ), una mezcla donde los tamaños de glima y  $nC_n$  son prácticamente iguales (  $G_3 + nC_{12}$  ) y mezclas donde el

Figura 45. Valores calculados a 25 °C del factor de estructura  $S_{cc}$  ( ecuación (24) ) en función de la fracción mol del poliéter para los sistemas : 2,5,8,9,11,14-pentaoxapentadecano (  $G_4$  ) +  $nC_{10}$  [  $G_4 + 10$  ], +  $nC_9$  [  $G_4 + 9$  ], +  $nC_8$  [  $G_4 + 8$  ], +  $nC_6$  [  $G_4 + 6$  ]; 2,5,8,11-tetraoxadodecano (  $G_3$  ) +  $nC_{14}$  [  $G_3 + 14$  ], +  $nC_{12}$  [  $G_3 + 12$  ], +  $nC_{10}$  [  $G_3 + 10$  ], +  $nC_6$  [  $G_3 + 6$  ] y 2,5,8-trioxanonano (  $G_2$  ) + escualeno [  $G_2 + 30$  ], y +  $nC_{16}$  [  $G_2 + 16$  ].





n-alcano es el componente de menor tamaño ( $G_3 + nC_{10}$  y  $nC_6$ ). La figura 46 muestra que las  $C_p^E$  de todas estas mezclas están en concordancia con las predicciones teóricas en la figura 45 ya que: i) todas presentan  $C_p^E$  en forma W, ii) la forma W se acentúa al aumentar el tamaño del n-alcano y iii) el máximo de  $C_p^E$  ocurre a alta concentración del componente de menor tamaño; así, para  $G_3 + nC_{14}$  y  $nC_{15}$  el máximo ocurre para  $X_{g11ma} > 0.5$ , para  $G_3 + nC_{12}$  el máximo ocurre a  $X_{g11ma} \cong X_{nCn}$  y para  $G_3 + nC_{10}$  y  $nC_6$  en  $X_{g11ma} < 0.5$ . En la figura 46 se muestra también la  $C_p^E$  para  $G_3 + nC_{16}$  en los intervalos de concentración donde se presenta una sola fase. La existencia de separación de fases a  $25^\circ C$ , para este sistema, se predice correctamente por la ecuación (24) donde  $Sec$  diverge en  $0.5 < X_{g11ma} < 0.7$ . Para  $G_3 + nC_{15}$ , la ecuación (24) también predice separación de fases en un intervalo de concentración aun más estrecho. Sin embargo, como muestra la figura 46, el sistema es totalmente miscible a  $25^\circ C$  pero su TCSS debe encontrarse muy cerca de esta temperatura ya que: i)  $C_p^E$  es de gran magnitud y ii) para una mezcla donde la  $C_p^E$  es de magnitud semejante ( $G_4 + nC_{10}$  en la figura 44), la TCSS =  $20.8^\circ C$ .

La diglima ( $G_2$ ) es soluble con todos los n-alcanos ( $n = 6$  a  $16$ ) a  $25^\circ C$ . La figura 45 muestra que el  $Sec$  para  $G_2 + nC_{16}$  es pequeño y por lo tanto la  $C_p^E$  debe ser en forma W pero con un máximo pequeño. Esto se comprueba en la figura 47 donde también se muestran las  $C_p^E$  de  $G_2 + nC_{10}$  y  $nC_7$ , esta última de la referencia [31]. Al igual que con  $G_4$  y  $G_3$ , la variación de la forma W, en magnitud y posición, para  $G_2 + nC_n$  sigue las predicciones de  $Sec$  en la figura 45. A  $25^\circ C$ , la diglima también es soluble con los alcanos ramificados de enorme tamaño: el pristano ( $rC_{19}$ ) y el escualeno ( $rC_{30}$ ). La figura 45 muestra que para  $G_2 + rC_{30}$  esta temperatura es prácticamente la TCSS y la concentración crítica de  $X_{g11ma} \cong 0.83$ . En la práctica, sin embargo, la mezcla es miscible a  $25^\circ C$  y su TCSS =  $20.6^\circ C$  (determinada en este trabajo mediante simple apreciación visual). De acuerdo al  $Sec$  en la figura 45, el máximo de  $C_p^E$  en la figura 47 es de gran magnitud y se encuentra desplazado a gran concentración del componente más

Figura 46. Valores experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso (  $C_p^E$  ) a 25 °C en función de la fracción mol de triglima (  $X_1$  ) para los sistemas 2,5,8,11-tetraoxa dodecano + n-hexadecano ( n16 ), + n-pentadecano ( n15 ), + n-tetradecano ( n14 ), + n-dodecano ( n12 ), + n-decano ( n10 ) y + n-hexano ( n6 ). El sistema triglima + nC16 presenta separación de fases. Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.



$C_p^E$  (J/K mol)

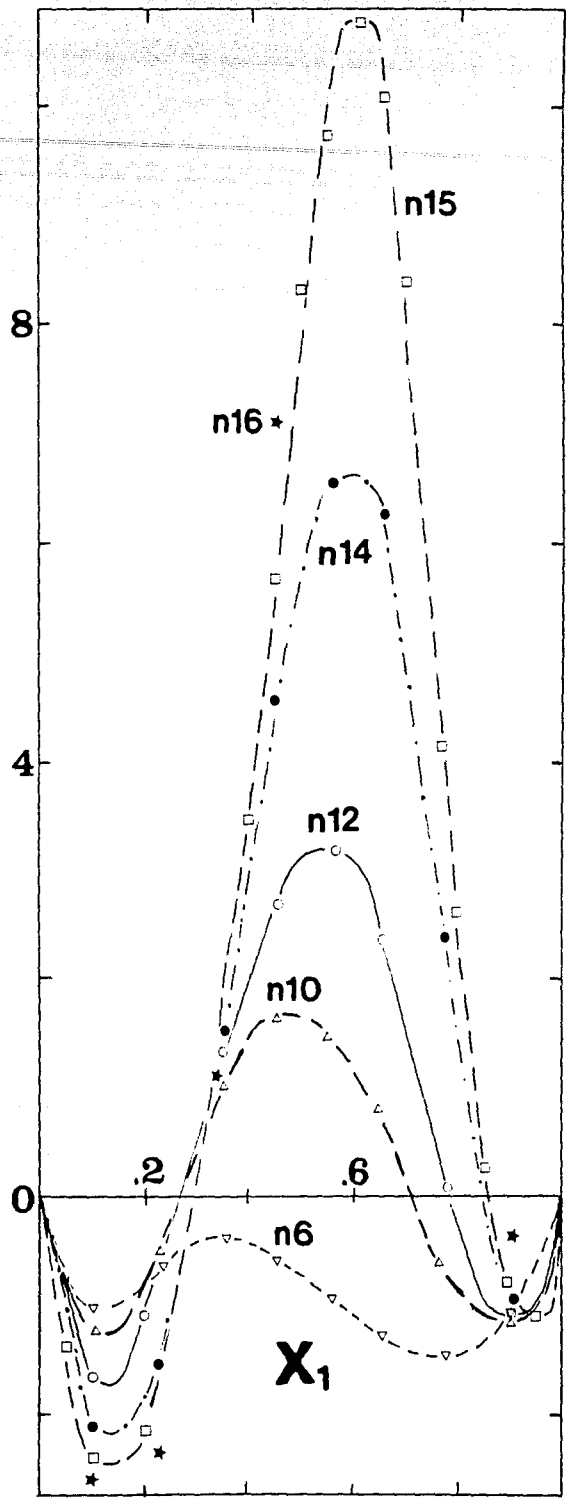
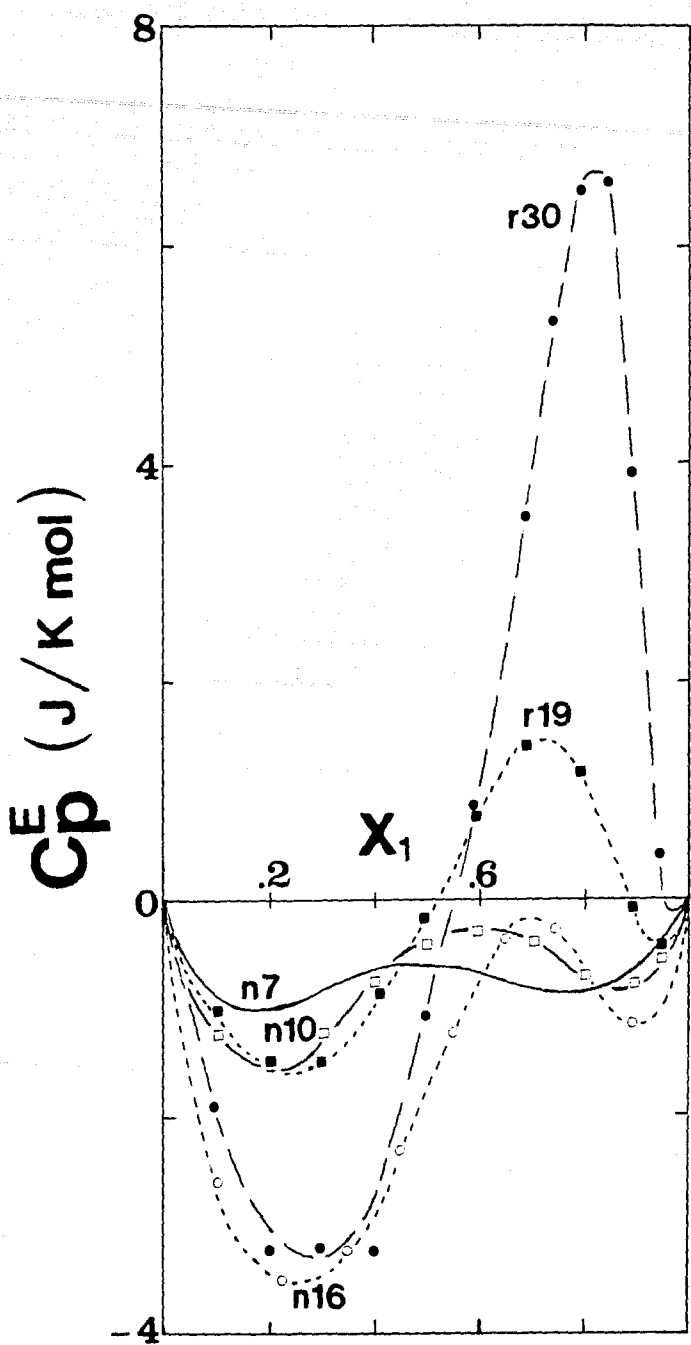


Figura 47. Valores experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) a 25 °C en función de la fracción mol de diglima ( $X_1$ ) para los sistemas 2,5,8-trioxanonano + escualeno ( r30 ), + pristano ( r19 ), + hexadecano ( n16 ), + n-decano ( n10 ) y + n-heptano ( n7 ). El sistema diglima + nC7 se tomó de la referencia [31]. Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.



pequeño (  $G_2$  ); este desplazamiento extremo se debe a la enorme diferencia de tamaños entre  $G_2$  y  $rC_{30}$ . Para la mezcla  $G_2 + rC_{19}$ , esta diferencia es menor y por lo tanto su  $C_P^E$  tiene un máximo de menor magnitud y ocurre a una concentración menor de  $G_2$ .

En las figuras 44, 46 y 47 se ha mostrado que las predicciones de la figura 45 respecto de la variación de la forma  $W$  con el tamaño del alcano, para una glima dada, son correctas. La figura 45 también permite estudiar el caso donde un alcano dado se mezcla con glimas de diferente tamaño. La figura 48 muestra esta variación para  $nC_{10}$  y  $nC_6$  mezclados con  $G_4$ ,  $G_3$  y  $G_2$ . Se observa que al aumentar el tamaño de la glima,  $Sec$  aumenta ( figura 45 ), la  $W$  se acentúa y el máximo en  $C_P^E$  se desplaza a mayores concentraciones del componente de menor tamaño. También se observa que las partes negativas de  $C_P^E$  en los extremos del intervalo de concentración son de mayor magnitud para el alcano de cadena mas larga (  $nC_{10}$  ). Esta tendencia es aun mas evidente en las figuras 46 y 47 donde el  $C_P^E$  más negativo ocurre para el alcano mas largo (  $nC_{16}$  ). Este efecto se debe a la destrucción de COM en el  $n$ -alcano tal y como se discutió en el Capítulo II, es decir, las glimas destruyen las COM en los  $n$ -alcanos puros produciendo una contribución negativa al  $C_P^E$ .

El poliéter lineal mas pequeño, la monoglímica (  $G_1$  ) o 2,5-dioxahexano, genera formas  $W$  muy poco acentuadas, como se observa en la figura 49, al mezclarla con  $nC_7$ ,  $nC_{10}$ ,  $rC_{19}$  y  $rC_{30}$ . La forma  $W$  incipiente que muestran estas mezclas, está de acuerdo con las conclusiones generales que se extraen de la teoría C-G, es decir, el "maximo" de la  $W$  se desplaza hacia mayores concentraciones del componente mas pequeño (  $G_1$  ) y se acentúa, en este caso ligeramente, al aumentar el tamaño de uno de los componentes. Sin embargo, a diferencia de las mezclas con  $G_2$ ,  $G_3$  y  $G_4$ , las predicciones de  $Sec$  para  $G_1 +$  alcanos ( figura 49 ) no muestran un máximo a las concentraciones a las que las  $C_P^E$  tienen su "máximo" sino que son curvas parabólicas. Es importante mencionar que la forma parabólica de  $Sec$  y su magnitud dependen de un balance muy

Figura 48. Curvas experimentales de  $C_p^E$  a 25 °C en función de la fracción mol del poliéter (  $X_1$  ) para los sistemas:

a) diglima + nC10 [ G2 + 10 ] y + nC6 [ G2 + 6 ];

b) triglima + nC10 [ G3 + 10 ] y + nC6 [ G3 + 6 ] y

c) tetraglima + nC10 [ G4 + 10 ] y + nC6 [ G4 + 6 ].

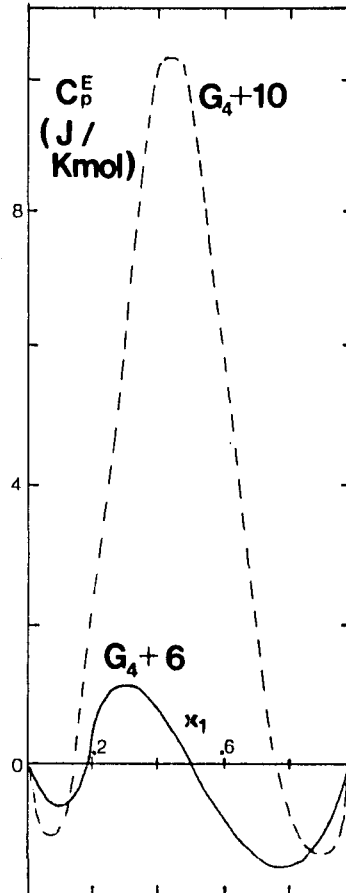
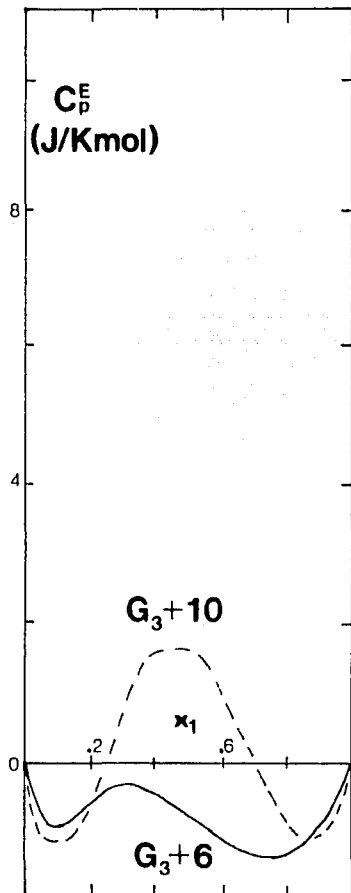
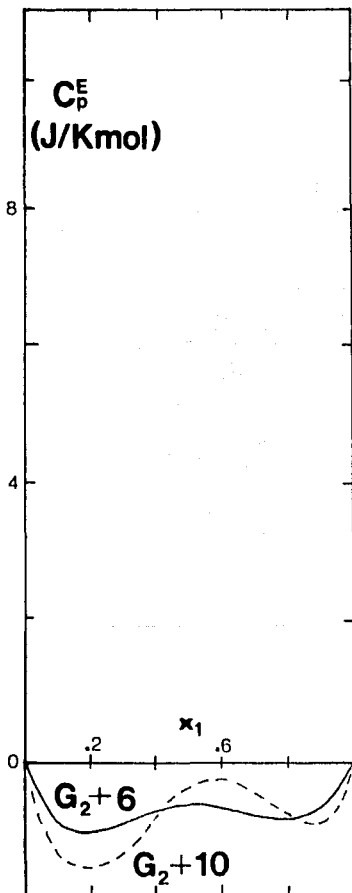
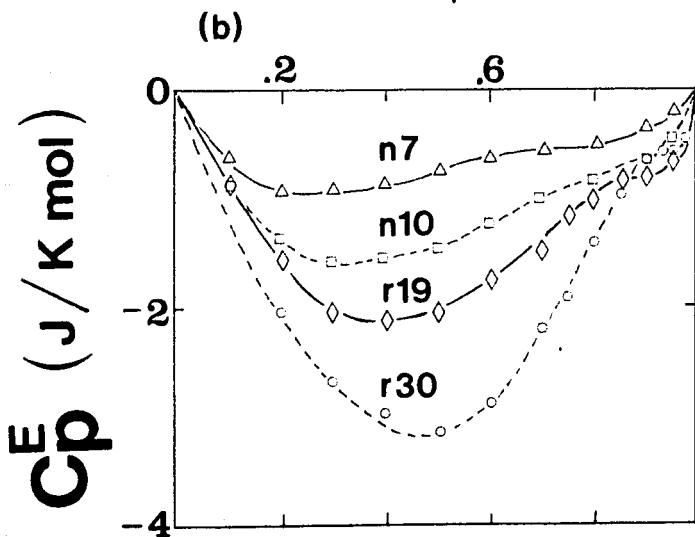
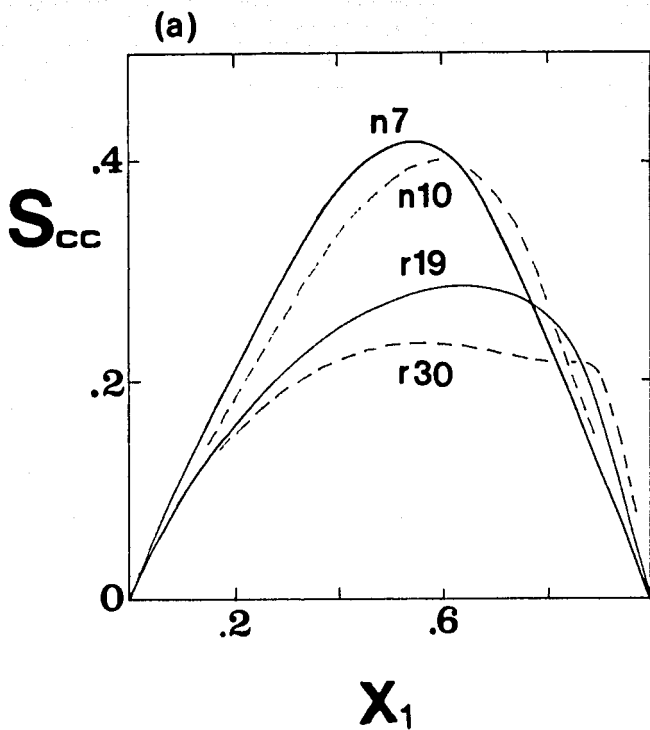


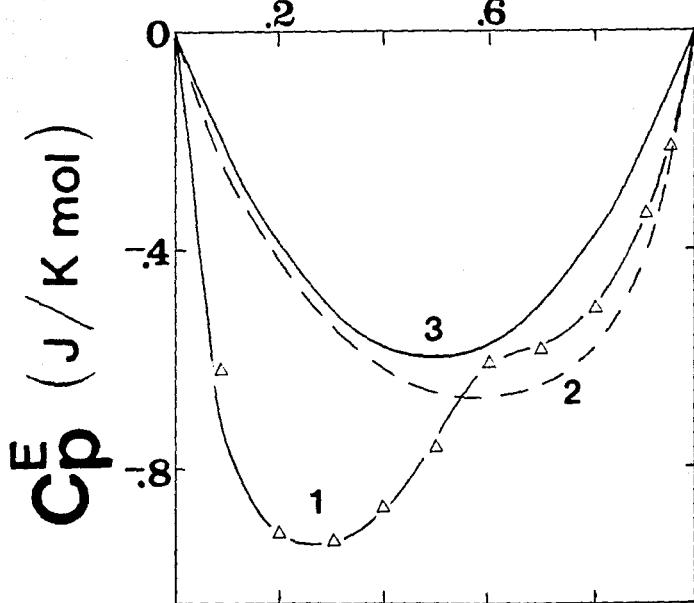
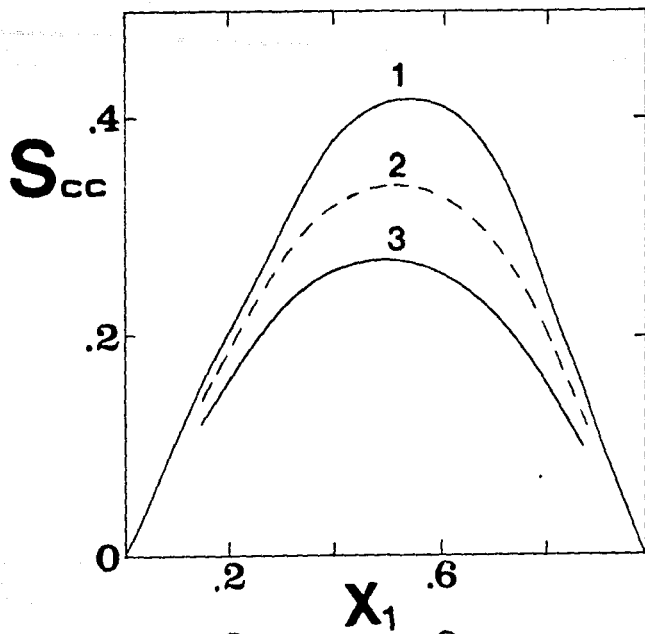
Figura 49. Valores calculados a 25 °C del factor de estructura  $S_{cc}$  ( ecuación (24) ) (a) y valores experimentales a 25 °C de la capacidad calorífica molar de exceso (  $C_p^E$  ) (b) en función de la fracción mol de monoglímero (  $X_1$  ) para los sistemas 2,5-dioxahexano + escualeno ( r30 ), + pristano ( r19 ), + n-decano ( n10 ) y + n-heptano ( n7 ). Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.





delicado entre los términos en el denominador de la ecuación (24). Por ello no es posible asignar la discrepancia cuantitativa entre  $S_{cc}$  y  $W$  a un solo factor ( $r, q, \alpha_0, g_{OA}$ ). Las incipientes formas  $W$  en la figura 49 implican que estas mezclas son un caso límite en la frontera entre exhibir forma  $W$  o no hacerlo. Este es el mismo caso de las mezclas 3,6-dioxaoctano y 4-oxaheptano + nC7 cuyos  $C_p^E$  [33,34] son negativos y sin forma  $W$ . Los  $S_{cc}$  de estos sistemas ( figura 50 ) están en el mismo rango de valores que los mostrados en la figura 49. Dentro de estos casos, limite es muy interesante comparar los  $C_p^E$  y  $S_{cc}$  para 2,5-dioxaheptano (  $G_1$  ), 3,6-dioxaoctano y 4-oxaheptano + nC7 mostrados en la figura 50. Para esta serie de mezclas, los valores de  $r$  de cada éter son semejantes y entonces el término positivo en el denominador de la ecuación (24) es prácticamente el mismo para todas ellas. Las diferencias en  $S_{cc}$  que se observan en la figura 50 provienen entonces del término negativo en el denominador de la ecuación (24). Dado que los valores de  $q$  de cada éter son semejantes y el valor  $g_{OA}$  para todas las mezclas es el mismo, es el valor de  $\alpha_0$  el que distingue una  $S_{cc}$  de la otra : en la figura 50, al pasar de 4-oxaheptano a 2,5-dioxaheptano,  $\alpha_0$  aumenta,  $S_{cc}$  aumenta y la  $W$  aparece. Esta misma dependencia explica los datos publicados en 1984 y mostrados en la figura 19 donde, como una consecuencia del incremento en el valor de  $\alpha_0$  ( de 0.0816 a 0.1818 ), al pasar de oxano a dioxano la  $W$  aparece. Dado que  $\alpha_0$  es la fracción de la superficie molecular cubierta por oxígenos, los resultados de las figuras 50 y 19 muestran que la aparición de la  $W$  depende críticamente del número de interacciones alcoxi-alquilo ( por molécula de eter ) presentes en la solución. Seguir explorando la dependencia de la  $W$  con  $\alpha_0$  es el tema de una de las sugerencias a trabajo futuro que se presentan en el siguiente Capítulo. Es importante señalar que el hecho de que los valores máximos de  $S_{cc}$  en las figuras 49 y 50 esten por debajo de 0.7 no esta en contradicción con el resultado de que este último valor sea el señalado por las medidas de dispersión de luz como el valor mínimo a partir del

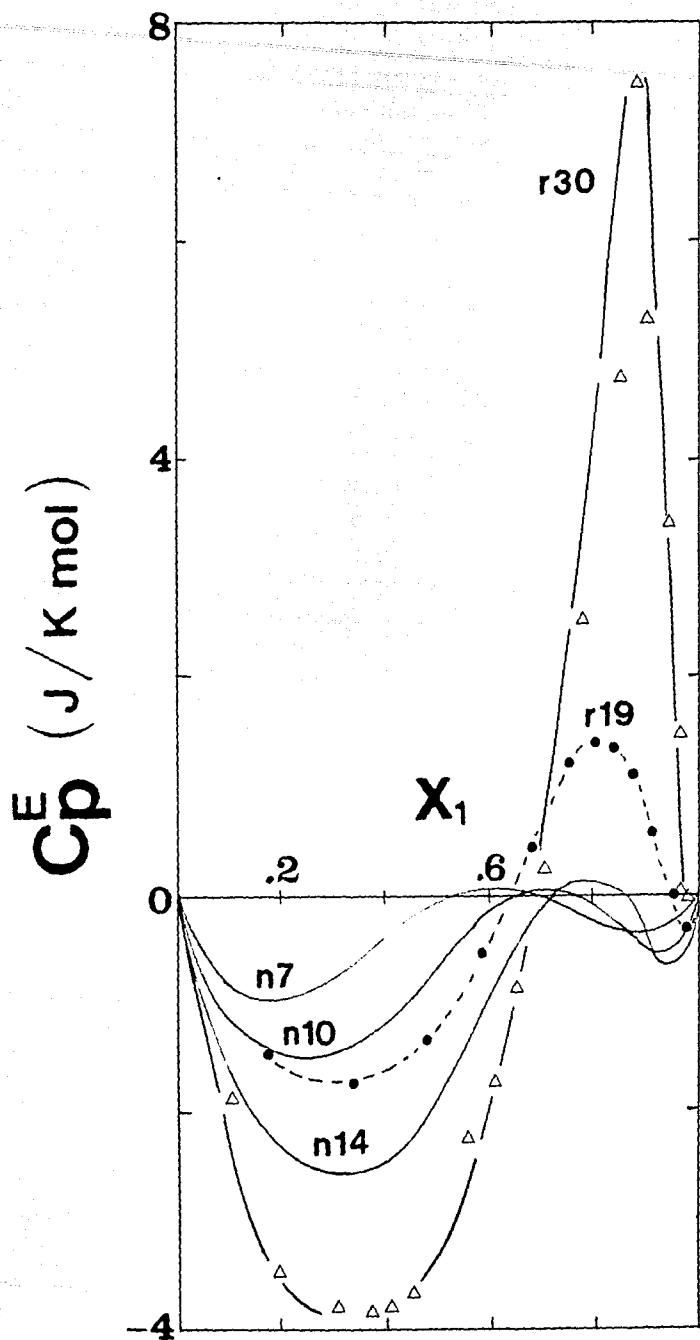
Figura 50. Valores calculados a 25 °C del factor de estructura  $S_{cc}$  (ecuación (24) (a) y valores experimentales a 25 °C de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) (b) en función de la fracción mol del éter para los sistemas : (1) 2,5-dioxahexano + nC7, (2) 3,6-dioxaoctano + nC7 y (3) 4-oxaheptano + nC7. Las  $C_p^E$  de los sistemas (2) y (3) se obtuvieron de las referencias [33] y [34] respectivamente. Las curvas se dibujan para lograr una mayor claridad.



cual existe la forma W. Ello se debe a que los  $S_{cc}$  en las figuras 49 y 50 no son obtenidas experimentalmente sino que son el resultado de usar la teoría C-G y así, para las  $S_{cc}$  obtenidas aquí, se espera un valor umbral para la aparición de la W menor al mencionado anteriormente ( 0.7 ). Un ejemplo de que  $S_{cc} ( C-G ) < S_{cc} ( \text{disp. luz} )$  está en la mezcla 1,4-dioxano + ciclohexano donde el máximo de  $S_{cc} ( C-G ) = 0.6$  mientras que el de  $S_{cc} ( \text{disp. luz} ) = 1.05$  (figura 28 ).

El compuesto 1,4-dioxano ( 1,4-dioxaciclohexano ) es un éter cíclico que, salvo por dos átomos de hidrógeno, es un isómero del éter lineal  $G_1$  ( 2,5-dioxahexano ). Resulta entonces interesante comparar los resultados de  $C_p^E$  para estos dos éteres con objeto de estudiar el efecto que sobre la forma W tiene el "ciclar" el éter lineal. Además, como se mencionó en la sección anterior, las mezclas de 1,4-dioxano + n-alcenos ( ver figura 18 ) fueron las primeras reportadas con forma W y es importante estudiar si su comportamiento sigue el mismo patrón que los éteres lineales. La figura 51 repite los resultados de  $C_p^E$  de la figura 18 y agrega los de dos mezclas determinadas en este trabajo : 1,4-dioxano ( pDx ) + rC<sub>19</sub> + rC<sub>30</sub>. Se observa nuevamente que, en concordancia con el comportamiento de los éteres lineales, las formas W de las mezclas con pDx se acentúan al incrementar el tamaño del alcano y su máximo se desplaza hacia concentraciones mayores del componente de menor tamaño ( pDx ). La aplicación de la teoría C-G a datos de  $G^E$  y  $H^E$  para mezclas de éteres cíclicos con alcanos ha mostrado [51] que la interacción alcoxi-alquilo para estos éteres es menos atractiva que en el caso de los éteres lineales. Esto significa que el parámetro  $g_{OA}/RT$  en la ecuación (24) es distinto para ambos tipos de éteres. Por lo tanto, este parámetro ha sido ajustado en este trabajo para éteres cíclicos siguiendo un procedimiento semejante al descrito mas arriba para el caso de los lineales : para la mezcla pDx + rC<sub>30</sub> se calculó  $g_{OA}/RT$ , utilizando la ecuación (28), a la composición crítica (  $X_1 = 0.88$  ). Dado que no existen valores experimentales de  $H^E$  para esta mezcla, no es posible evaluar  $C_{2(OA)}$  de la misma forma que para éteres

Figura 51. Valores experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso (  $C_p^E$  ) a 25 °C en función de la fracción mol de p-dioxano (  $X_1$  ) para los sistemas 1,4-dioxaciclohexano ( p-dioxano ) + escualeno ( r30 ), + pristano ( r19 ), + n-tetradecano ( n14 ), + n-decano ( n10 ) y + n-heptano ( n7 ). Los sistemas p-dioxano + nC14, + nC10 y + nC7 son de la referencia [29]. Las curvas se dibujan para lograr mayor claridad.

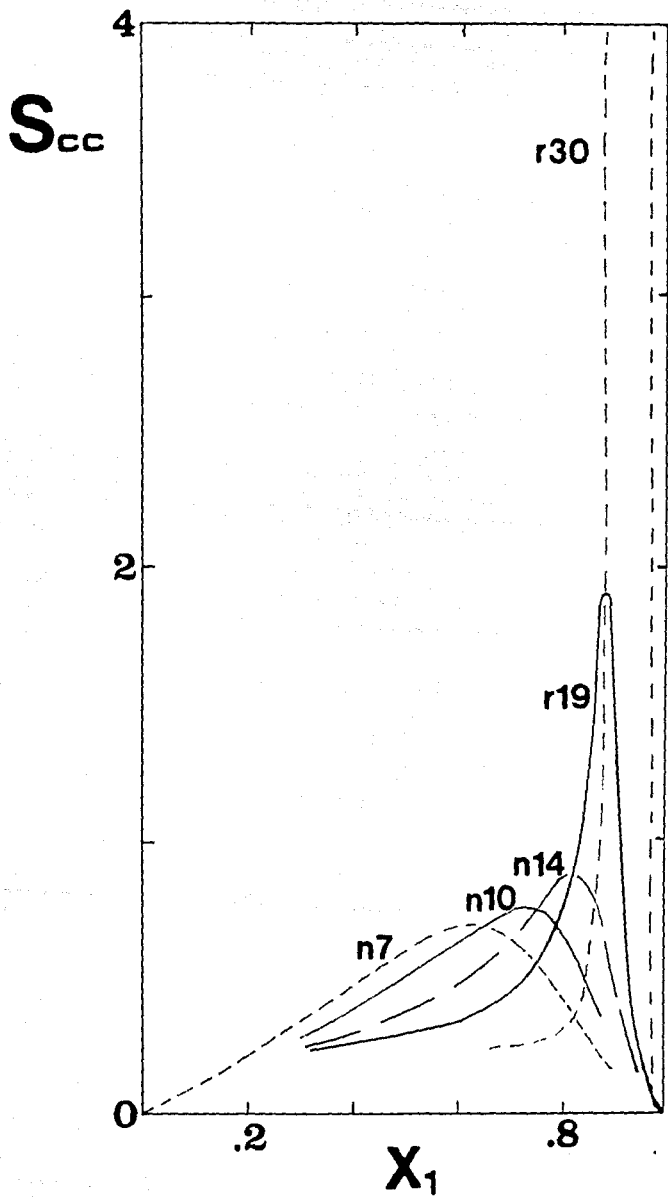


lineales; por ello, en la ecuación (26) se utilizó el valor de  $C_{2(OA)} = 18.426$  obtenido para los éteres lineales para calcular a la TCSS =  $17.9^{\circ}\text{C}$  el valor de  $C_{1(OA)}$ . Utilizando estos valores de  $C_{1(OA)}$  y  $C_{2(OA)}$  en la ecuación (26) obtenemos que a  $25^{\circ}\text{C}$  el parámetro  $g_{OA}/RT = 14.446$  para éteres ciclicos. Tanto la TCSS como la composición crítica fueron determinados en este trabajo mediante simple apreciación visual. Los  $S_{cc}$  para la serie de mezclas  $pDx + \text{alcanos}$ , calculados con la ecuación (24), se muestran en la figura 52. La comparación entre los  $S_{cc}$  en la figura 52 y los  $C_p^E$  en forma  $W$  en la figura 51 muestra claramente que, al igual que ocurrió con los éteres lineales, las magnitudes y posiciones de los máximos en  $S_{cc}$  y  $C_p^E$  están correlacionados. En la figura 52 el  $S_{cc}$  para  $pDx + rC3o$  diverge, es decir, predice separación de fases a  $25^{\circ}\text{C}$ , a pesar de que  $g_{OA}/RT$  fué ajustado a la TCSS de esta mezcla; esta discrepancia se debe a la carencia de datos de  $H^E$  para esta mezcla, por lo que, el parámetro  $C_{2(OA)}$  no pudo ajustarse adecuadamente con el procedimiento anterior. Valores ligeramente menores de  $g_{OA}/RT$  hacen desaparecer esta divergencia y preservan la posición del máximo de  $S_{cc}$ . Al comparar la figura 51 con la figura 49 se observa que al "ciclar" a  $G_1$  para obtener  $pDx$ , se recuperan formas  $W$  en  $C_p^E$  tan acentuadas como con  $G_2$ ,  $G_3$  y  $G_4$ . Esto se debe a que en  $pDx$  las interacciones atractivas alcoxi-alquilo son menores que para el caso del éter lineal  $G_1$ . En otras palabras, mientras que el incremento en la forma  $W$  al pasar de  $G_1 + rC3o$  a  $G_2 + rC3o$  se debe al aumento en el tamaño del éter lineal, el incremento en la forma  $W$  al pasar de  $G_1 + rC3o$  a  $pDx + rC3o$  se debe a la disminución de las interacciones atractivas. Estos resultados sugieren que al ciclar a  $G_3$  y  $G_4$  para obtener los éteres corona 12-corona-4 y 15-corona-5, las  $C_p^E$  de estos éteres ciclicos con un alcano dado, presentarán formas  $W$  más acentuadas que las debidas a los éteres lineales correspondientes. Probar esta hipótesis es una de las propuestas a trabajo futuro que se presentan en el siguiente Capítulo.

La correlación entre la no-aleatoriedad en solución ,

Figura 52. Valores calculados del factor de estructura  $S_{cc}$  ( ecuación (24) ) a 25 °C en función de la fracción mol de p-dioxano (  $X_1$  ) para los sistemas p-dioxano + escualeno ( r30 ), + pristano ( r19 ), + n-tetradecano ( n14 ), + n-decano ( n10 ) y + n-heptano ( n7 ).

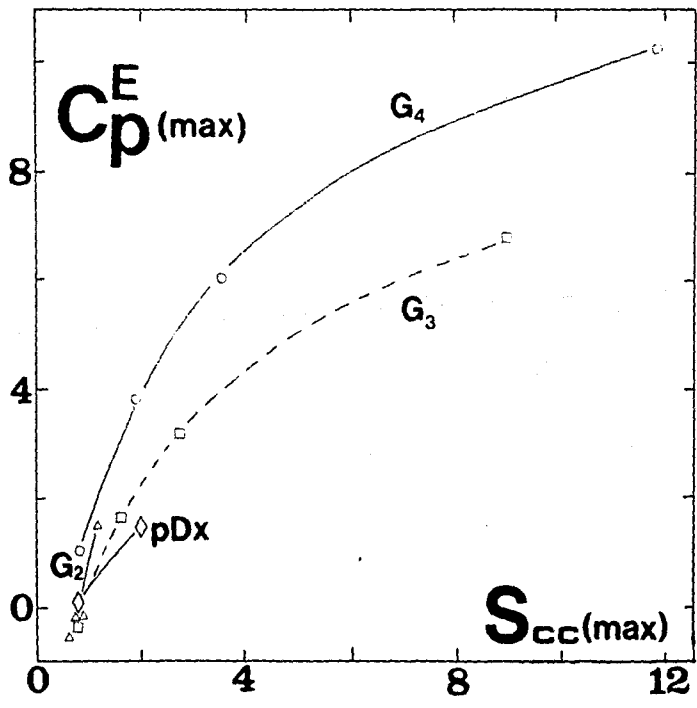
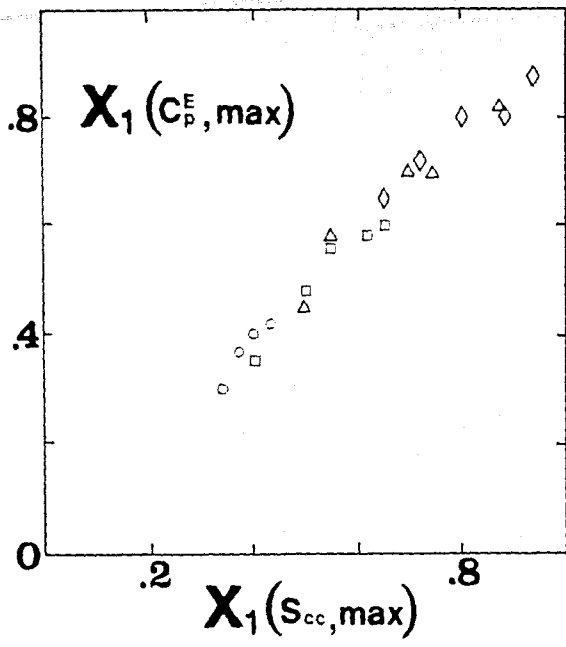




medida por  $Sec$ , y la forma  $W$  en la  $C_p^E$  queda condensada en la figura 53 donde se grafica la concentración a la cual ocurre el máximo en  $C_p^E$  en función de la concentración a la cual ocurre el máximo en  $Sec$ . En la figura 53 se incluyen todas las mezclas estudiadas en este trabajo excepto la serie  $G_1 +$  alcanos que, como se discutió mas arriba, constituye un caso limite en la existencia de la forma  $W$ . Dado que la correlación entre  $X_1 (C_p^E, \max)$  y  $X_1 (Sec, \max)$  es excelente, la figura 53 demuestra de manera convincente que la forma  $W$  se debe a la no-aleatoriedad y que la teoría de contribución de grupos [32] es capaz de predecir con precisión para cualquier mezcla éter + alcano, la concentración a la cual el máximo de la forma  $W$  ocurrirá. Esta concentración puede modificarse a voluntad variando los tamaños relativos de los componentes de la mezcla. Esta variación no solo permite manipular la concentración a la cual se desea que aparezca el máximo de la forma  $W$  sino también permite variar su magnitud. Esto queda ilustrado en la figura 54, donde el valor máximo de  $C_p^E$  se grafica contra el valor máximo de  $Sec$  para todas las mezclas estudiadas ( excepto  $G_1 +$  alcanos ). En esta figura la  $C_p^E(\max)$  se ha tomado como una medida arbitraria de la forma  $W$  y cabe recordar que la  $Sec$  experimental ( via dispersión de luz ) será mayor a la  $Sec$  obtenida por la teoría C-G. Estos dos hechos no anulan las dos conclusiones más importantes que surgen de la figura 54 : a) el  $Sec$  diverge mas rápidamente que la  $C_p^E$  al acercarse a la TCSS y b) para un éter dado, la teoría de Contribución de Grupos es capaz de predecir correctamente la magnitud del máximo en la forma  $W$  del  $C_p^E$ . La conclusión general que emerge de las figuras 53 y 54 es que el cálculo de  $Sec$  permite predecir la magnitud, la posición en concentración y la dependencia de la forma  $W$  con el tamaño relativo de los componentes de la mezcla. La correlación  $Sec/W$  proporciona una visión microscópica de las razones por las cuales se presenta la forma  $W$  en la  $C_p^E$ , a saber, que las fluctuaciones en concentración producen no aleatoriedad o areas de composición local que pueden visualizarse como estructuras locales cuya existencia incrementa la  $C_p$  de la solución y empuja la  $C_p^E$

Figura 53. Concentración a la que ocurre el máximo en la  $C_p^E$  ( $X_1(C_{p,max}^E)$ ) en función de la concentración a la que ocurre el máximo en el factor de estructura  $S_{cc}$  ( $X_1(C_{p,max}^E)$ ) a 25 °C para todos los sistemas estudiados en este trabajo (excepto  $G_1$ ):  $G_2$  ( $\Delta$ ),  $G_3$  ( $\square$ ),  $G_4$  ( $\circ$ ) y  $pDx$  ( $\diamond$ ).

Figura 54. Valor experimental máximo de la  $C_p^E$  ( $C_{p,max}^E$ ) en función del valor máximo calculado del factor de estructura  $S_{cc}$  ( $S_{cc,max}$ ) a 25 °C para todos los sistemas estudiados en este trabajo (excepto  $G_1$ ):  $G_2$  ( $\Delta$ ),  $G_3$  ( $\square$ ),  $G_4$  ( $\circ$ ) y  $pDx$  ( $\diamond$ ).



hacia valores positivos. Al ocurrir este fenómeno solo en un intervalo de concentración la  $C_p^E$  que idealmente sería negativa, adquiere la forma W.

## CAPITULO IV

### PROPUESTAS PARA TRABAJO FUTURO

1. En este trabajo se ha demostrado la presencia de correlaciones de orientaciones moleculares ( COM ) en los alcanos lineales puros de cadena larga mediante su destrucción en el proceso de mezclado con una molécula cuasi-esférica ( clorobenceno ) via la medición de la capacidad calorífica molar de exceso (  $C_p^E$  ). Se concluyó que la capacidad destructora de COM del clorobenceno y del tolueno son semejantes. Con objeto de obtener evidencia no termodinámica que apoye esta conclusión se propone realizar experimentos de dispersión de luz polarizada ( ver figura 1 ) para las series de mezclas clorobenceno + nC<sub>n</sub> y tolueno + nC<sub>n</sub>.

2. Para las mezclas de nC<sub>n</sub> con ciclohexano, benceno, tolueno, p-xileno y cloronaftaleno se han realizado mediciones de propiedades distintas al  $C_p^E$  y  $V^E$  y que también muestran la destrucción de COM en los n-alcanos. Estas propiedades son :  $\delta H^E/\delta P$ ,  $\delta V^E/\delta T$ ,  $\delta V^E/\delta P$ ,  $\Delta(\alpha_T VT)$  y  $\Delta C_v$ . Con objeto de comprobar si estas propiedades también son consistentes con las conclusiones generadas en este trabajo, se recomienda determinarlas para clorobenceno + nC<sub>n</sub>.

3. Las propiedades termodinámicas mencionadas en la recomendación 2 han sido también determinadas para las mezclas de rC<sub>n</sub> con ciclohexano y cloronaftaleno. Con objeto de realizar una comparación lo mas completa posible entre el comportamiento de los n-alcanos y los alcanos ramificados, se propone determinar dichas propiedades para rC<sub>n</sub> + benceno, tolueno, p-xileno y clorobenceno.

4. Los resultados experimentales de este trabajo han mostrado que la destrucción de COM en los n-alcanos por una molécula aromática, depende de la geometría de la molécula y no de su polaridad. Con objeto de seguir estudiando el efecto de esfericidad y polaridad sobre la destrucción de COM se sugiere realizar determinaciones de  $C_p^E$  a 25 °C para nC<sub>6</sub>, nC<sub>10</sub> y nC<sub>16</sub> con : a) Clorociclohexano; al comparar sus resultados

con ciclohexano se evaluaría el efecto de polaridad en un compuesto alifático cíclico y al comparar con el benceno se obtendría el efecto de la nube  $\pi$  de electrones; b) Metilciclohexano, 1,4-dimetilciclohexano y fenilciclohexano; con estos compuestos se podría observar el efecto neto del cambio de esfericidad y c) 1,4-diclorobutano, 1,3,5-triclorobenceno y nitrobenceno; con esta serie se podría apreciar el efecto de un aumento drástico en la polaridad.

5. En el capítulo III se reportaron los  $V^E$  de los sistemas poliéter + alcano sin ofrecer algún análisis. Se propone interpretar estos resultados utilizando la teoría de Prigogine - Flory que ha demostrado ser una de las más exitosas para esta propiedad.

6. En este trabajo se ha confirmado la correlación entre la forma W en la  $C_P^E$  y la presencia de no-aleatoriedad en solución. Una medida adecuada de esta no-aleatoriedad es el factor de estructura que, en este trabajo, fué calculado usando la teoría de contribución de grupos. Con objeto de comparar estos cálculos con los valores experimentales de  $S_{cc}$ , se propone medir esta cantidad para un grupo selecto de mezclas éter-alcano, utilizando dispersión de luz.

7. Como se mencionó en el Capítulo III, es poco probable que, para mezclas donde las  $C_P^E$  revelan la no-aleatoriedad en solución, otras propiedades como  $\delta V^E/\delta T$ ,  $\delta V^E$ , etc. presenten formas W. Sin embargo, es posible que otro tipo de propiedades presenten anomalías en su dependencia con composición como un reflejo de la no-aleatoriedad. Se recomienda explorar esta posibilidad, utilizando la mezcla  $G_4 + nC_{10}$ , determinando tensiones superficiales, viscosidades y coeficientes de difusión. Por otra parte, sería muy interesante contar con otra comprobación espectroscópica de la presencia de no-aleatoriedad; se propone para ello determinar la dispersión de neutrones a bajo ángulo ( SANS en inglés ) para  $G_4 + nC_{10}$ .

8. Se propone determinar experimentalmente los diagramas de fase líquido-líquido de un grupo selecto de mezclas éter - alcano. Con estas mediciones se conocerían con precisión las TCSS así como las composiciones a las que estas ocurren. Ello

permitiría : a) verificar que los máximos en  $S_{cc}$  y  $C_p^E$  coincidan con la composición crítica, b) evaluar para estos sistemas que tan lejos de la TCSS se sigue presentando la forma W y c) poder ajustar el parámetro  $g_{0A} / RT$  de manera global para este tipo de mezclas.

9. Desde el punto de vista del modelaje del fenómeno no-aleatoriedad/efecto W sería interesante : a) evaluar en la teoría C-G, la importancia de utilizar tanto los volúmenes (  $r$  ) como las superficies (  $q$  ) de los componentes de la mezcla en el cálculo de  $S_{cc}$ ; para ello, se recomienda calcular el factor de estructura  $S_{cc}$  utilizando solo volúmenes o solo superficies en la ecuación (24) y b) probar otros modelos para  $G / RT$  en la ecuación (15) como por ejemplo el desarrollado por Panayiotou y Vera [64] para describir la composición local.

10. En este trabajo se discutieron las razones por las cuales la mezcla 3,6-dioxaoctano + nC7 reportada en la literatura no presenta forma W [33]. Asimismo, de las conclusiones de este trabajo se desprende que, para generar una forma W con este éter, es necesario incrementar la diferencia de tamaños entre los componentes. Por ello, se propone determinar la  $C_p^E$  para 3,6-dioxaoctano + nC10, + nC14 y + nC16.

11. Como se discutió en el Capítulo III, para mezclas éter + alcano donde el tamaño relativo de los componentes es semejante, la aparición de la forma W depende del valor del parámetro  $\alpha_0$ , es decir, de la fracción de la molécula de éter ocupada por oxígenos. Para estudiar con más detalle la influencia de  $\alpha_0$  sobre la forma W se propone determinar  $C_p^E$  para mezclas A + alcano donde A son compuestos oxigenados distintos a las glimas tales como acetales lineales y ramificados.

12. Al pasar de G1 a pDx ( éter cíclico 6-corona-2 ) se observó un gran incremento en la forma W que fué asignado al aumento en la homocoordinación. Se recomienda utilizar los éteres corona 12-corona-4 y 15-corona-5 con los que se espera obtener, con un n-alcano dado,  $C_p^E$  en forma W aún más



pronunciadas que con los éteres lineales correspondientes ( G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> ).

13. En este trabajo se estudió la dependencia de la no-aleatoriedad con el tamaño relativo de los componentes. Sería interesante estudiar ahora su dependencia con la geometría de las moléculas. La variación con la geometría del éter podría deducirse de los resultados de las dos sugerencias anteriores. Faltaría, entonces, estudiar el efecto de variar la geometría del alcano. Para ello se propone medir  $C_p^E$  para : a) un éter lineal + isómeros ramificados del nC<sub>16</sub> y b) un éter lineal + alcanos cíclicos.

14. Dadas las dificultades experimentales para medir  $C_p^E$  a temperaturas muy alejadas de 25 °C ( mas de 20 ° por arriba o por abajo ), se recomienda explorar la posibilidad de encontrar la forma W en sistemas ternarios formados por un par de sustancias totalmente solubles entre ellas y parcialmente solubles con el tercer componente ( por ejemplo nC<sub>16</sub>/G<sub>4</sub>/nC<sub>6</sub> o nC<sub>16</sub>/G<sub>4</sub>/éter etílico ). En este tipo de sistemas el punto de pliegue equivale a la TCSS y por tanto, las mediciones se realizarían acercándose a este punto.

15. Existe evidencia espectroscópica [65] que indica la presencia de COM en poliéteres lineales ( G<sub>2</sub> a G<sub>4</sub> ). En analogía con el caso de las mezclas n-alcanos + ciclohexano ( Capítulo II ) donde el ciclohexano destruye las COM y produce  $C_p^E$  negativas y de gran magnitud, se propone medir  $C_p^E$  para G<sub>2</sub>, G<sub>3</sub> y G<sub>4</sub> + pDx que es el éter cíclico correspondiente al ciclohexano. Se esperaría que estas mezclas no muestren formas W sino que solo indiquen la destrucción de COM en las glimas.

16. En este trabajo se ha mostrado la utilidad del  $C_p$  como sensor de estructura en mezclas líquidas. Existen otros sistemas con alto grado de organización tales como las microemulsiones. Se recomienda explorar la posibilidad de llevar a cabo mediciones de  $C_p$  en este tipo de sistemas.

TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY

Prigogine y sus colaboradores [6a] desarrollaron un modelo de celdas para describir las propiedades termodinámicas de líquidos puros y mezclas. El modelo de celdas representó un avance sobre los modelos de malla ya que, en este modelo, el volumen de las celdas es función de la temperatura, presión y composición de la solución a diferencia de los modelos de malla donde los efectos causados por cambios de volumen son ignorados. Flory [6b,66], utilizando las ideas del modelo de celda de Prigogine, desarrolló una ecuación de estado para líquidos puros que se suponen formados por segmentos. Para obtener la función de partición, supone que la energía intermolecular depende solo del volumen y adapta un potencial repulsivo de esfera dura entre segmentos de la molécula. La molécula se subdivide en  $r$  segmentos de volumen neto  $v^*$  de forma tal que el volumen molecular de esfera dura es  $V^* = rv^*$ . Los modos de oscilación normal de una molécula aislada se separan en internos ( intramoleculares ) y externos ( intermoleculares ). Los primeros, los modos de más alta frecuencia, como las vibraciones átomo-átomo, se consideran no afectados por moléculas vecinas; los otros, de más baja frecuencia, por ejemplo : translación y rotación, son afectados por la interacción entre moléculas. De esta manera, el número total de grados de libertad intermoleculares ( externos ) por molécula es :

$$3rc = 3 [ (r-2)c_m + 2c_e ] \quad (1.1)$$

donde  $c_m$  y  $c_e$  se refieren a los segmentos medio y extremo de la molecula y  $c$  es independiente de temperatura y volumen. La "longitud libre" asociada con cada grado de libertad externo es  $\gamma_0^{1/3} ( v^{1/3} - v^{*(1/3)} )$ , donde se ha empleado la repulsión de esfera dura entre segmentos. En esta expresión  $v = V/rN$  es el volumen por segmento, donde  $V$  es el volumen del sistema y  $\gamma_0$  una constante geométrica. La función de partición canónica  $Z$

para un sistema de N moléculas que ocupa un volumen V puede escribirse como :

$$Z = Z_{int} Z_{ext} \quad (1.2)$$

donde  $Z_{int}$  es la contribución de los modos de vibración interna y  $Z_{ext}$  la contribución de los grados de libertad intermolecular externa, que en este modelo es igual a una contribución translacional para cada grado de libertad  $Z_{tr}$  dada por :

$$Z_{tr} = \left( \frac{2\pi m_i kT}{h^2} \right)^{3N_i C_i \Gamma_i / 2} Q \quad (1.3)$$

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

$$Q = \Omega_{comb} \left[ \gamma_0 (v^{1/3} - v^{*(1/3)})^3 \right]^{N_i C_i \Gamma_i} \exp(-U_{0i}/RT) \quad (1.4)$$

En la ecuación (1.4)  $\Omega_{comb}$  es el factor combinatorial y expresa el número de formas de acomodar los segmentos de N moléculas en rN sitios y  $U_0$  es la energía intermolecular dada por :

$$U_0 = - rNs\eta / 2v \quad (1.5)$$

donde s es la superficie por segmento y  $\eta$  es la interacción media entre un par de segmentos. Introduciendo las variables reducidas  $T = T/T^* = 2vc_kT/s\eta$ ,  $V = V/V^*$  y  $P = P/P^* = PV^*/ckT$ , la ecuación de estado que genera la función de partición arriba descrita es :

$$P V / T = [ V^{1/3} / (V^{1/3} - 1) ] - [ 1 / V T ] \quad (1.6)$$

Los tres parámetros  $V^*$ , c y el producto  $s\eta$  sirven para caracterizar la molécula y se evalúan, a partir de datos experimentales, como el coeficiente de expansión térmica ( $\alpha$ ) y del coeficiente de presión térmica ( $\gamma$ ), por medio de las siguientes relaciones  $V^* = V/V$ ,  $s\eta = 2P^*V^{*(2)} = 2\gamma TV^2$  y  $c = P^*V^*/kT^* = (\gamma V/k)(\alpha T)/(3 + 4\alpha T)$ .

Para mezclas binarias, Flory propuso [67] las siguientes reglas de mezclado :

$$V^{\circ} = \left[ \frac{N_1 V_1^{\circ} + N_2 V_2^{\circ}}{N_1 + N_2} \right] \quad (1.7)$$

$$T^{\circ} = \left[ \frac{\phi_1 P_1^{\circ} + \phi_2 P_2^{\circ} - \phi_1 \theta_2 \chi_{12}}{\phi_1 P_1^{\circ} / T_1^{\circ} + \phi_2 P_2^{\circ} / T_2^{\circ}} \right] \quad (1.8)$$

$$P^{\circ} = \phi_1 P_1^{\circ} + \phi_2 P_2^{\circ} - \phi_1 \theta_2 \chi_{12} \quad (1.9)$$

donde  $\chi_{12}$  es el parámetro que representa la interacción entre ambos tipos de molécula ( para detalles sobre su significado vease el Apéndice 2 ); la fracción de segmentos  $\phi$  y la fracción de superficie  $\theta$  están dados por :

$$\phi_1 = \frac{x_1 V_1^{\circ}}{x_1 V_1^{\circ} + x_2 V_2^{\circ}} \quad (1.10)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 V_2^{\circ} s_2}{x_1 V_1^{\circ} s_1 + x_2 V_2^{\circ} s_2} \quad (1.11)$$

Para facilitar la aplicación de la teoría Prigogine-Flory a mezclas, Patterson y Delmas [68] reformularon esta teoría en una representación de estados correspondientes donde las propiedades de exceso  $H^E$ ,  $V^E$ ,  $\delta V^E/\delta T$ ,  $\delta V^E/\delta P$  y  $C_p^E$  son :

$$H^E = (x_1 U_1^{\circ} + x_2 U_2^{\circ}) \left\{ \psi_1 \theta_2 \frac{\chi_{12}}{P_1^{\circ}} [ -U_{s01} + T_{s01} C_p(s01) ] + C_p(s01) [ \psi_1 T_1 + \psi_2 T_2 - T_{s01} ] \right\} \quad (1.12)$$

$$\frac{V^E}{x_1 V_1^{\circ} + x_2 V_2^{\circ}} = \frac{(V_{s01}^{1/3} - 1) V_{s01}^{2/3}}{(4/3 V_{s01}^{-1/3} - 1)} \psi_1 \theta_2 \frac{\chi_{12}}{P_1^{\circ}} + (V_1 - V_2)(\psi_1 - \phi_1) - \frac{(14/9 V_{s01}^{-1/3} - 1)}{V_{s01} (4/3 V_{s01}^{-1/3} - 1)} [ \psi_1 \psi_2 + (\psi_1 - \phi_1)^2 ] \quad (1.13)$$

$$\frac{\delta V^E}{\delta T} = 1 / T \left\{ \begin{aligned} & V_{s01}^{\bullet} C_{p(s01)} V_{s01}^2 T_{s01} - x_1 V_1^{\bullet} C_{p1} V_1^2 T_{s01} \\ & - x_2 V_2^{\bullet} C_{p2} V_2^2 T_2 \end{aligned} \right\} \quad (1.14)$$

$$- \frac{\delta V^E}{\delta P} = \left\{ \begin{aligned} & \frac{V_{s01}^{\bullet 2}}{U_{s01}^{\bullet}} C_{p(s01)} V_{s01}^4 T - \frac{x_1 V_1^{\bullet 2}}{U_1^{\bullet}} C_{p1} V_1^4 T_1 \\ & - \frac{x_2 V_2^{\bullet 2}}{U_2^{\bullet}} C_{p2} V_2^4 T_2 \end{aligned} \right\} \quad (1.15)$$

$$C_P^E = S_{s01}^{\bullet} C_{p(s01)} - x_1 S_1^{\bullet} C_{p1} - x_2 S_2^{\bullet} C_{p2} \quad (1.16)$$

donde :

$$V_1 = \left[ \frac{\alpha_1 T}{3(1+\alpha_1 T)} + 1 \right]^3 \quad V_1^{\bullet} = \frac{M_1}{\rho_1 V_1} \quad (1.17)$$

$$T_1 = \frac{V_1^{1/3} - 1}{V_1^{4/3}} \quad T_1^{\bullet} = \frac{T}{T_1} \quad (1.18)$$

$$P_1^{\bullet} = \frac{\alpha_1}{\beta_1} T V_1 \quad U_1^{\bullet} = P_1^{\bullet} V_1^{\bullet} \quad (1.19)$$

$$S_1^{\bullet} = \frac{P_1^{\bullet} V_1^{\bullet}}{T_1} \quad C_{p1} = \frac{1}{(4/3 V_1^{-1/3} - 1)} \quad (1.20)$$

La fracción de contactos  $\psi$  y las variables reducidas son :

$$\psi_1 = \frac{x_1 U_1^*}{x_1 U_1^* + x_2 U_2^*} \quad (1.21)$$

$$V_{sol} = \phi_1 V_1 + \phi_2 V_2 \quad (1.22)$$

$$U_{sol} = 1 / V_{sol} \quad T_{sol} = \frac{V_{sol}^{1/3} - 1}{V_{sol}^{4/3}} \quad (1.23)$$

$$C_p(sol) = \frac{1}{(4/3 V_{sol}^{-1/3} - 1)} \quad (1.24)$$

En la práctica, para calcular las propiedades de exceso se requiere de los siguientes valores experimentales de los componentes puros : densidad (  $\rho$  ), peso molecular (  $M$  ), coeficiente de expansión térmica (  $\alpha$  ) y coeficiente de compresibilidad isotérmica (  $\beta$  ). La superficie por segmento  $s$  también llamado cociente superficie-volumen, es normalmente estimada por consideraciones geométricas y el parámetro de interacción  $\chi_{12}$  se ajusta a valores experimentales de  $H^E$  utilizando la ecuación (1.12). Con esta información es entonces posible predecir los valores de las demás funciones de exceso usando las ecuaciones (1.13) a (1.16).

TEORIA DE FLORY - HUGGINS

El modelo de solución ideal considera que la mezcla de componentes produce un cambio de entropía (combinatorial) dada por :

$$\Delta S_{id}^M = - R \sum n_i \ln x_i \quad (2.1)$$

donde n es el número de moles y x es la fracción mol. En el proceso ideal de mezclado, los cambios de volumen y entalpía al mezclado son cero ( $\Delta V_{id}^M = 0$  y  $\Delta H_{id}^M = 0$ ) y por tanto el cambio en energía de Gibbs es :

$$\Delta G_{id}^M = RT \sum n_i \ln x_i \quad (2.2)$$

Las desviaciones a la idealidad se asocian a diversos factores y pueden modelarse de varias maneras. La primera y mas sencilla modificación al modelo ideal (conocida como modelo de soluciones regulares [69]) considera la energía de mezclado generada al romper contactos entre moléculas de los componentes puros y reemplazarlos por contactos entre moléculas diferentes en la mezcla. Así, para una mezcla binaria :

$$\Delta H^M = ( \# \text{ de contactos } 1-2 \text{ en solución} ) ( w ) \quad (2.3)$$

donde w es la energía de intercambio necesaria para formar un contacto 1-2 según la ecuación :

$$1/2 ( 1-1 ) + 1/2 ( 2-2 ) \rightarrow ( 1-2 ) \quad (2.4)$$

Definiendo  $\epsilon_{ij}$  como la energía de contacto entre los componentes j e i.

$$w = 1/2 \epsilon_{11} + 1/2 \epsilon_{22} - \epsilon_{12} \quad (2.5)$$

y considerando que la mezcla es aleatoria :

$$\Delta H^M = \frac{z N_1 N_2}{N_1 + N_2} w = (N_1 + N_2) z w x_1 x_2 \quad (2.6)$$

donde  $z$  es el número de coordinación de la malla y  $N$  es el número de moléculas. En esta primera modificación al modelo ideal, la energía de Gibbs de mezclado es :

$$\Delta G^M = (N_1 + N_2) z w x_1 x_2 + kT(N_1 + N_2)(x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2) \quad (2.7)$$

El segundo nivel de corrección al modelo ideal es el modelo de Flory - Huggins ( F-H ) [70,71] que consiste en modificar la expresión para la entropía combinatorial tomando en cuenta la contribución geométrica debida al número de combinaciones necesarias (  $\Omega$  ) para arreglar las diferentes clases de moléculas en sitios de la malla que representa la solución. El modelo de Flory - Huggins fué desarrollado originalmente para soluciones de polimeros donde el componente 1 es el solvente y el componente 2 es el polímero. La entropía de mezclado de  $N_1$  moléculas de 1 con  $N_2$  moléculas de 2, a partir de la ecuación de Boltzmann es :

$$\Delta S^M = k \ln \frac{\Omega_{12}}{\Omega_1 \Omega_2} \quad (2.8)$$

donde  $\Omega_1$  es el número de formas indistinguibles en que  $N_1$  moléculas pueden ocupar  $N_1$  sitios. El solvente ocupa un solo sitio, así,  $\Omega_1 = 1$  para el solvente puro. Para la mezcla :

$$\Omega_{12} = \frac{1}{N_2!} \left( \frac{z}{N_s} \right)^{N_2(r-1)} (N_s - r_1)^{r_1} \quad (2.9)$$

donde  $r$  es el número de segmentos por molécula del polímero,  $r_1$  es el número de sitios de la malla ocupados por 1 moléculas de 2 y  $N_s$  es el número total de sitios (  $N_s = N_1 + rN_2$  ). De la ecuación (2.9) :

$$\ln \Omega_{12} = N_2(r-1) \ln \frac{z}{N_s} - \ln N_2! + \ln N_s! - \ln(N_s - rN_2)! \quad (2.20)$$



Para el componente 2 ( polímero ) :

$$\ln \Omega_2 = N_2(r-1) \ln \frac{Z}{rN_2} - \ln N_2! + \ln (rN_2)! \quad (2.11)$$

Usando la ecuación (2.8), la entropía de mezclado es :

$$\Delta S^M = - k \left[ N_1 \ln \frac{N_1}{N_s} + N_2 \ln \frac{rN_2}{N_s} \right] \quad (2.12)$$

donde los cocientes  $N_1/N_s$  y  $rN_2/N_s$  corresponden a las fracciones volumen  $\phi_1$  y  $\phi_2$  respectivamente. En términos del número de moles  $n_1$  y  $n_2$  :

$$\Delta S^M = - R \left[ n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 \right] \quad (2.13)$$

En este modelo, usando la ecuación (2.3), la entalpía de mezclado es :

$$\Delta H^M = \left( \frac{(n_1+r n_2)z}{2} \right) \left( \frac{2n_1 r n_2}{n_1+r n_2} \right) w \quad (2.14)$$

$$\Delta H^M = ( n_1 + r n_2 ) \phi_1 \phi_2 z w \quad (2.15)$$

Finalmente, utilizando las ecuaciones (2.13) y (2.15), la energía de Gibbs de mezclado está dada por :

$$\Delta G^M = ( n_1 + r n_2 ) \phi_1 \phi_2 z w + RT ( n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 ) \quad (2.16)$$

Flory [70] definió el parámetro de interacción  $\chi_{12}$  como :

$$\chi_{12} = \frac{z w}{R T} \quad (2.17)$$

con lo que la ecuación (2.16) queda como :

$$\Delta G^M = ( n_1 + r n_2 ) \phi_1 \phi_2 \chi_{12} + ( n_1 \ln \phi_1 + n_2 \ln \phi_2 ) \quad (2.18)$$

Según la ecuación (2.17),  $\chi_{12}$  es el cociente de la energía necesaria para formar un contacto 1-2 ( que desfavorece el mezclado ) y la energía térmica  $RT$  ( que favorece el proceso de mezclado ). Así, para valores pequeños de  $\chi_{12}$  la solución se presentará en una sola fase, mientras que valores grandes indican separación de fases. La energía de Gibbs de exceso en el modelo Flory - Huggins se obtiene de las ecuaciones (2.18) y (2.2) como :

$$\frac{G_{(F-H)}^E}{RT} = \frac{\Delta G_{(F-H)}^M}{RT} - \frac{\Delta G_{ideal}^M}{RT} \quad (2.19)$$

$$\frac{G_{(F-H)}^E}{RT} = (x_1 + rx_2) \phi_1 \phi_2 \chi_{12} + \left[ x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right] \quad (2.20)$$

que es la expresión para  $G^E/RT$  que se utilizó en el Capítulo III ( Antecedentes ) para obtener el factor de estructura Sec.

EQUIPOS Y TECNICAS DE MEDICION

3.1. Preparación de las soluciones

La preparación de todas las soluciones se realizó por pesada en una balanza analítica Mettler de precisión  $\pm 0.0001$  g. Los líquidos 1 y 2 se filtran a través de vidrio poroso para desorber parcialmente gases disueltos. Conocidos los pesos moleculares (  $M_1$  y  $M_2$  ), densidades (  $\rho_1$  y  $\rho_2$  ) y fijando el volumen total de la solución necesaria para el experimento (  $V_T \approx 10 \text{ cm}^3$  ), se obtienen los volúmenes de los componentes 1 y 2 necesarios para la preparación de una solución con fracción mol (  $X_1$  ). Estos volúmenes se obtienen de :

$$V_1 = \frac{V_T}{\left[ 1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1} \right]} ; \quad V_2 = V_T - V_1 \quad (3.1)$$

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

$$X_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\left[ \frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} \right]} ; \quad X_2 = 1 - X_1 \quad (3.2)$$

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

3.2. Medición de las densidades

La densidad se midió con un densímetro de celda vibratoria modelo O3D SODEV ( Sherbrooke, P.Q., Canadá ) el cual requiere de  $1 \text{ cm}^3$  de líquido. El funcionamiento de este densímetro está

basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda que consiste en un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia de este tubo oscilador depende de la densidad del fluido que contiene. La densidad de este fluido  $\rho$ , se obtiene de la ecuación :

$$\rho = A + B \tau^2 \quad (3.3)$$

donde A y B son constantes del instrumento y se calculan midiendo el periodo de resonancia ( $\tau$ ) de dos fluidos de densidad conocida. Para las mezclas que se estudiaron en el Capítulo II se emplearon el n-heptano y el cloroformo [21] como líquido de referencia y para las mezclas reportadas en el Capítulo III se utilizaron los alcanos n-hexano, n-octano, n-decano y n-dodecano y tetracloruro de carbono [21]. La densidad de la solución o líquido puro se obtiene con el promedio de las lecturas de  $\tau$  y aplicando la ecuación (3.3). La evaluación de las densidades en todo el intervalo de concentración hace posible el evaluar  $V^E$  mediante la ecuación (10) para todas las mezclas en estudio.

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

### 3.3. Medición de las capacidades caloríficas.

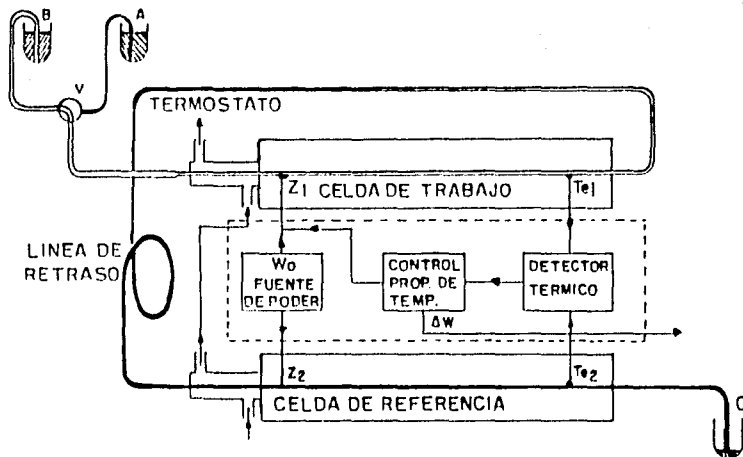
Las capacidades caloríficas volumétricas ( $C_p^V$ ) se midieron con un microcalorímetro de flujo Picker ( SODEV, Sherbrooke, P.Q., Canadá ) descrito con detalle en la literatura [73] y esquematizado en la figura 3.1. Las  $C_p^V$  se determinaron con las mismas soluciones preparadas para la medición de densidad y en

todo el intervalo de concentración. Con estos valores y con los datos de densidad y concentración de cada solución, se calcula fácilmente la  $C_p^E$  mediante la ecuación (8). Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia del equipo. Este flujo debe ser constante y ello se logró utilizando una bomba peristáltica de alta precisión ( SODEV, Sherbrooke, P.Q., Canadá ). Además, las dos celdas del microcalorímetro se mantienen a temperatura constante mediante un control de temperatura Sodev modelo CT-L ( Sherbrooke, P.Q., Canadá ). con estabilidad térmica de  $\pm 0.001$  °C. El principio de operación de este microcalorímetro puede explicarse de la siguiente forma : en la figura 3.1, supongamos inicialmente que el líquido A fluye por ambas celdas; al girar la válvula se permite el paso del líquido B a la celda de trabajo y el líquido A permanece aún en la celda de referencia. Al entrar a las celdas, ambos líquidos tienen la misma temperatura y son calentados con la misma potencia  $W_0$  disipada por los diodos  $Z_1$  y  $Z_2$ . Los termistores  $T_{e1}$  y  $T_{e2}$  miden el aumento diferencial de temperaturas  $\Delta T$  que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas de los líquidos A y B (  $\Delta C_p^V$  ). El equipo anula esta diferencia de temperaturas mediante un control proporcional de temperaturas al aplicar una cantidad de energía  $\Delta W$ . Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas del líquido en la celda de referencia (  $C_{p,A}^V$  ) y del líquido en la celda de trabajo (  $C_{p,B}^V$  ) mediante las relaciones :

$$\frac{\Delta C_p^V}{C_{p,A}^V} = \frac{C_{p,B}^V - C_{p,A}^V}{C_{p,A}^V} = \frac{\Delta W}{W_0} \quad \frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \quad (3.4)$$

En la figura 3.1, la línea de retraso tiene por objeto permitir que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra. El aumento de temperatura constante  $\Delta T$  producido por la potencia  $W_0$  resultó ser, para el microcalorímetro empleado en las mezclas clorobenceno + alcanos, de  $0.9$  °C mientras que tuvo un valor

Figura 3.1. Representación esquemática del calorímetro diferencial de flujo Picker.



A: LIQUIDO DE REFERENCIA  
 B: LIQUIDO A MEDIR  
 C: DESECHOS

Z<sub>1,2</sub>: DIODOS  
 T<sub>e1,2</sub>: TERMISTORES  
 V: VALVULA

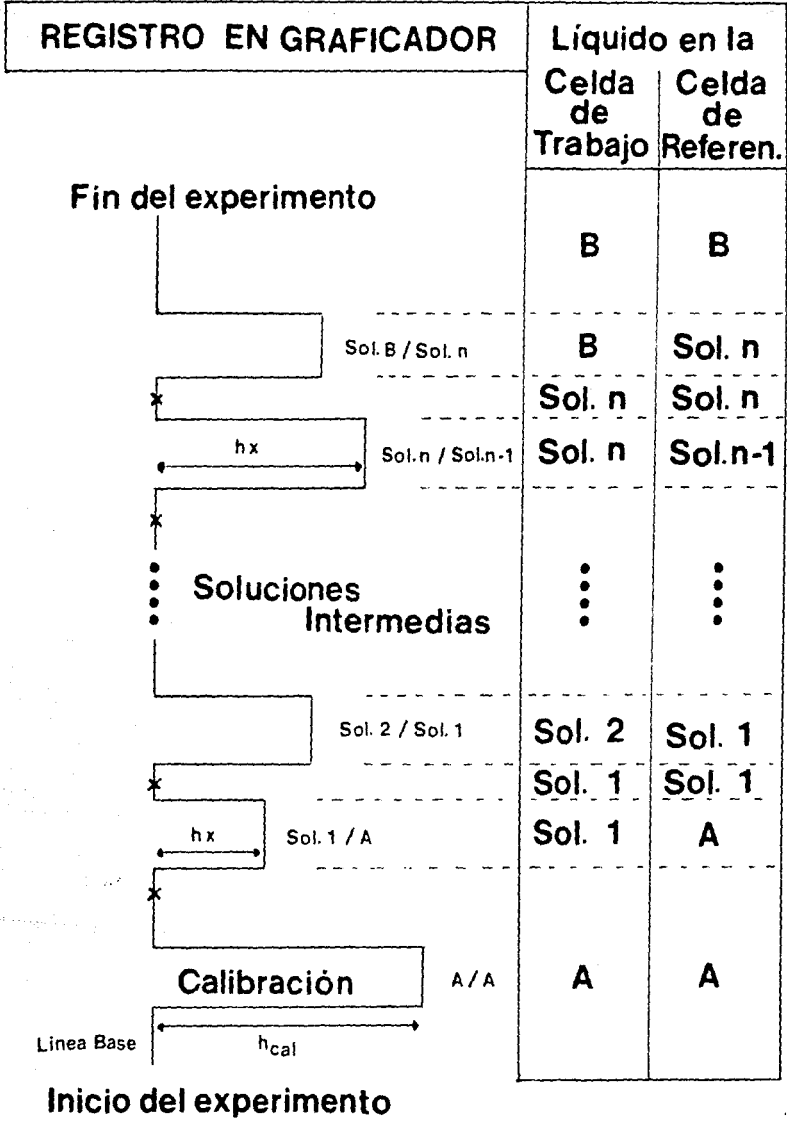
de 1.0 °C para el equipo utilizado con los sistemas poliéteres + alcanos. Por lo tanto, para obtener las capacidades caloríficas a 25 °C fué necesario fijar el control de temperatura en 24.1 y 24,0 °C respectivamente para cada equipo. La señal de salida  $\Delta W$  fué registrada en un graficador LINSEIS 1-6512. La figura 3.2 muestra esquemáticamente el registro que se obtiene en el graficador en una corrida experimental típica para obtener la capacidad calorífica volumétrica en todo el intervalo de concentración de un sistema. El uso de un graficador para registrar  $\Delta W$ , requiere de la realización de una calibración, que se puede llevar a cabo en cualquier momento en el que un mismo líquido o solución ocupe ambas celdas. La calibración consiste en simular una diferencia de capacidades caloríficas ( $\Delta C_p^V$ ) aplicando una cantidad de energía  $\Delta W_{cal}$  perfectamente conocida, que provoca una desviación  $h_{cal}$  en el graficador con respecto a la línea base. Esto se ilustra en la figura 3.2 donde la calibración se realiza al inicio del experimento. Al comparar los líquidos A y B ( líquido A y solución # 1 en la figura 3.2 ) en el microcalorímetro, se produce en el graficador una desviación  $h_x$  y el  $\Delta W$  correspondiente será  $\Delta W = \Delta W_{cal} h_x / h_{cal}$ . Con ello la ecuación (3.4) se transforma en :

$$\frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_0 h_{cal}} \quad (3.5)$$

donde el signo del segundo término depende de si  $h_x$  es positiva o negativa. En la ecuación (3.5),  $C_{p,B}^V$  y  $C_{p,A}^V$  son las capacidades caloríficas volumétricas de los líquidos en las celdas de trabajo y de referencia respectivamente. El procedimiento de comparación se sigue desarrollando entre soluciones, generando diferentes  $h_x$  para cada confrontación tipo líquido en celda de trabajo / líquido en celda de referencia, tal y como se observa en la figura 3.2, hasta terminar con el líquido puro B en ambas celdas. Es posible substituir en la ecuación (3.5), las potencias de calentamiento por las igualdades  $W_0 = V_0 I_0$  y  $\Delta W_{cal} = V_{cal} I_{cal}$ ,



Figura 3.2. Diagrama esquemático del registro obtenido en el graficador en una corrida experimental típica para determinar la  $C_p^v$  en todo el intervalo de concentración del sistema A + B. A la derecha se indica el contenido en cada celda a lo largo del experimento. Las cruces ( X ) indican el momento en que un líquido dado se introduce al calorímetro.



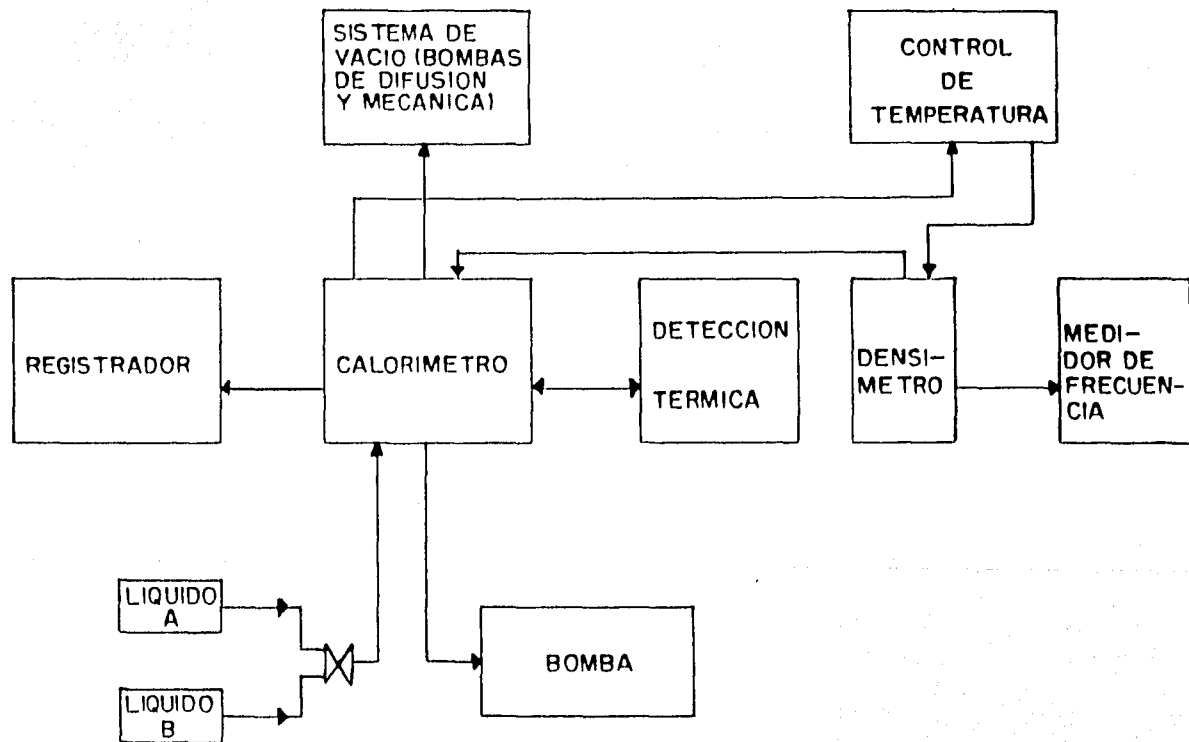
donde  $V_0$ ,  $I_0$ ,  $V_{cal}$  e  $I_{cal}$  son, respectivamente, el voltaje y la intensidad de corriente medidos en el equipo durante el experimento y en el momento de la calibración. Con ello, la ecuación (3.5) se convierte en :

$$\frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{V_{cal} I_{cal} h x}{V_0 I_0 h_{cal}} \quad (3.6)$$

Las ecuaciones (3.5) y (3.6) indican que, para la determinación de la capacidad calorífica volumétrica de un líquido o solución, se requiere conocer la  $C_p^V$  del líquido contra el cual se está comparando. En la práctica se utiliza como referencia el líquido cuya  $C_p^V$  se conozca con mayor exactitud ( líquido A en la figura 3.2 ). Contra este líquido se compara la solución más concentrada en A y, como indica la figura 3.2, para las soluciones de menor concentración en A, el líquido de referencia utilizado es la solución inmediata anterior en concentración. En este trabajo, para los sistemas clorobenceno + alcanos, los líquidos referencia fueron los alcanos correspondientes en cada mezcla, cuyas  $C_p^V$  se conocen con precisión [20]. En el caso de los sistemas poliéteres + alcanos, los líquidos de referencia también fueron los alcanos : para  $nC_6$ ,  $nC_8$ ,  $nC_{10}$  y  $nC_{12}$  las  $C_p^V$  se tomaron de la literatura [20] y para todos los demás, se determinaron al compararlos con el alcano mas cercano.

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

Figura 3.3. Representación esquemática del equipo experimental utilizado en la medición de la densidad y la capacidad calorífica para este trabajo.



3.4. Efecto frontera en la medición de capacidades caloríficas volumétricas ( $C_p^V$ ).

En el microcalorímetro de flujo Picker, el resultado de medir el sistema A + B iniciando el experimento con A ( ver figura 3.2 ) y terminándolo con B, debe ser el mismo al utilizar la dirección opuesta. Esto ocurre para la gran mayoría de las mezclas, sin embargo, cuando la diferencia de densidades y viscosidades entre A y B es muy grande, el resultado del experimento es distinto para cada una de las dos direcciones, es decir, se obtienen valores de  $C_p^V$  distintos para una misma composición, provocando un error en la  $C_p^E$  que puede llegar a ser considerable ( 5 % ). Este fué el caso de algunas de las mezclas poliéter + alcano. El origen de esta dificultad [74] es el hecho de que la frontera o intercara entre los líquidos a ser comparados dentro del microcalorímetro, separa dos fluidos de viscosidad y densidad tan distintos que el flujo se ve alterado considerablemente ( en el graficador esto se refleja en que la línea base antes y después de una comparación no es la misma ). Este efecto frontera puede corregirse monitoreando el flujo y reajustándolo en cada paso del experimento. Este procedimiento correctivo optimiza las diferencias en las  $C_p^V$  para cada composición y las mantiene dentro de la precisión experimental para  $C_p^V$  antes mencionada (  $\delta C_p^V = \pm 0.0001 \text{ J/K cm}^3$  ).

TABLAS DE DATOS

4.1. Sistemas Clorobenceno + Alcano

A continuación se reportan los datos experimentales de  $V^E$  y  $C_p^E$  para los sistemas clorobenceno + alcano medidos a 25°C en función de la fracción mol de clorobenceno ( $X_1$ ). Se incluyen las incertidumbres absolutas promedio  $\delta V^E$  y  $\delta C_p^E$  para cada sistema, calculadas a partir de  $\delta M_1 = 0.001$ ,  $\delta g_1 = 0.0001$ ,  $\delta \rho_1 = 0.00001$  y  $\delta C_{p1}^V = 0.0001$ , siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [75]. Estos resultados han sido publicados previamente [20].

---



---

Clorobenceno + n-Hexano ( nC6 )

$X_1$	$V^E$ ( cm <sup>3</sup> /mol )	$C_p^E$ ( J/K mol )
0.1091	- 0.1542	- 0.43
0.1409	- 0.1840	----
0.2638	- 0.3154	- 0.72
0.4063	- 0.4244	- 0.83
0.5145	- 0.4588	- 0.80
0.6057	- 0.4399	- 0.71
0.7568	- 0.3459	- 0.43
0.8888	- 0.1949	----
0.9054	- 0.1892	- 0.23

$\delta V^E < 0.01$  cm<sup>3</sup>/mol

$\delta C_p^E < 0.05$  J/K mol

---



---

---

Clorobenceno + n-Octano ( nCs )

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1171	----	- 0.48
0.1304	- 0.0066	----
0.2420	- 0.0162	----
0.3089	----	- 1.05
0.4086	----	- 1.15
0.4185	- 0.0471	----
0.5150	- 0.0791	- 1.18
0.6166	- 0.0819	- 1.09
0.7550	- 0.0744	- 0.82
0.9096	- 0.0312	- 0.34

$$\delta V^E < 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

---

Clorobenceno + n-Decano ( nC10 )

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1088	0.0586	- 0.54
0.2785	0.1247	- 1.27
0.3822	0.2055	- 1.47
0.4907	0.1996	- 1.58
0.7409	0.1329	- 1.17
0.8856	0.0461	- 0.69

$$\delta V^E < 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---



---

Clorobenceno + n-Dodecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1113	----	- 0.96
0.2665	0.1762	- 1.75
0.4083	0.2844	- 2.18
0.5062	0.2636	- 2.29
0.5855	0.2324	- 2.24
0.7570	0.1893	- 1.71
0.8973	0.0636	- 0.99

$$\delta V^E < 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

Clorobenceno + n-Tetradecano ( nC14 )

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1168	0.1176	- 1.19
0.2535	0.2432	- 2.29
0.3436	0.3178	- 2.62
0.4929	0.3560	- 2.96
0.5698	0.3385	- 2.89
0.7477	0.2549	- 2.47
0.8076	0.1022	- 1.39

$$\delta V^E < 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

---

Clorobenceno + n-Hexadecano ( nC<sub>16</sub> )

X <sub>1</sub>	V <sup>E</sup> ( cm <sup>3</sup> /mol )	C <sub>p</sub> <sup>E</sup> ( J/K mol )
0.0937	0.0447	- 1.30
0.2466	0.2099	- 2.65
0.3758	0.3163	- 3.31
0.4824	0.3727	- 3.45
0.5841	0.3274	- 3.52
0.7444	0.2573	- 2.90
0.8975	0.1363	- 1.53

$$\delta V^E < 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

Clorobenceno + 2,2-Dimetilbutano ( rC<sub>6</sub> )

X <sub>1</sub>	V <sup>E</sup> ( cm <sup>3</sup> /mol )	C <sub>p</sub> <sup>E</sup> ( J/K mol )
0.1042	- 0.1249	- 0.26
0.2652	- 0.4135	- 0.58
0.4106	- 0.5717	- 0.81
0.5009	- 0.6260	- 0.79
0.6050	- 0.6181	- 0.71
0.7666	- 0.4526	- 0.44
0.8992	- 0.2276	- 0.19

$$\delta V^E < 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

---

Clorobenceno + 2,2,4-Trimetilpentano ( rC8 )

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1040	- 0.0758	- 0.27
0.2468	- 0.1750	- 0.49
0.3923	- 0.2550	- 0.48
0.4930	- 0.2986	- 0.45
0.5951	- 0.3262	- 0.40
0.7463	- 0.2670	- 0.27
0.9028	- 0.1441	- 0.13

$$\delta V^E < 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

Clorobenceno + 2,2,4,6,6-Pentametilheptano ( rC12 )

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1020	0.0174	- 0.23
0.2494	0.0482	- 0.31
0.3976	0.0949	- 0.21
0.4944	0.0652	- 0.13
0.5928	0.0652	- 0.01
0.7428	0.0031	0.07
0.8990	- 0.0109	0.09

$$\delta V^E < 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

---

Clorobenceno + 2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano ( rC<sub>16</sub> )

X <sub>1</sub>	V <sup>E</sup> ( cm <sup>3</sup> /mol )	C <sub>P</sub> <sup>E</sup> ( J/K mol )
0.1152	0.1142	- 0.14
0.2557	0.2167	- 0.15
0.3847	0.2515	- 0.24
0.4875	0.2259	- 0.23
0.6017	0.2103	- 0.10
0.7517	0.1576	0.12
0.8936	0.0845	0.11

$$\delta V^E < 0.01 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.05 \text{ J/K mol}$$

---

---

#### 4.2. Sistemas Poliéter + Alcano

A continuación se presentan los datos experimentales de  $V^E$  y  $C_P^E$  para los sistemas poliéter + alcano medidos a 25 °C en función de la fracción mol del poliéter ( $X_1$ ). Se incluyen las incertidumbres absolutas promedio  $\delta V^E$  y  $\delta C_P^E$  para cada sistema, calculadas a partir de  $\delta M_i = 0.001$ ,  $\delta g_i = 0.0001$ ,  $\delta \rho_i = 0.00001$  y  $\delta C_{P,i}^V = 0.0001$ , siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [75].

---

---

#### 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano + n-Hexano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0995	0.2241	- 0.70
0.1992	0.2763	0.49
0.3000	0.2873	1.05
0.3981	0.2757	0.65
0.4980	0.2447	- 0.19
0.6468	0.1844	- 1.31
0.7748	0.1065	- 1.54
0.8971	0.0462	- 1.00

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.06 \text{ J/K mol}$$

---

---

---

2, 5, 8, 11, 14-Pentaoxapentadecano + n-Octano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0990	0.5096	- 0.71
0.2249	0.7919	1.96
0.3498	0.9075	3.64
0.4463	0.9089	3.26
0.5483	0.8490	1.78
0.6449	0.7498	0.18
0.7767	0.5488	- 1.23
0.8998	0.2753	- 1.17

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.07 \text{ J/K mol}$$

---

---

2, 5, 8, 11, 14-Pentaoxapentadecano + n-Nonano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1002	0.5861	- 0.84
0.2263	0.9341	2.72
0.3486	1.0499	5.85
0.4469	1.0590	5.85
0.5174	1.0425	4.71
0.6489	0.9172	1.64
0.7705	0.4754	- 0.72
0.8983	0.3718	- 1.04

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.08 \text{ J/K mol}$$

---

---

2, 5, 8, 11, 14-Pentaoxapentadecano + n-Decano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0486	0.3577	- 1.13
0.0489	0.3764	- 1.00
0.0955	0.6158	- 0.95
0.1004	0.6557	- 0.70
0.1010	0.6429	- 0.80
0.1461	0.8178	0.19
0.1740	0.9236	1.20
0.1972	0.9576	1.90
0.2240	1.0366	3.59
0.2267	1.0420	2.96
0.2275	1.0241	3.40
0.2974	1.1444	6.92
0.2980	1.2125	6.55
0.3463	1.1824	9.46
0.3492	1.1925	9.01
0.3949	1.2124	9.76
0.3978	1.2220	10.16
0.4474	1.2196	10.80
0.4484	1.2028	10.04
0.4528	1.2399	9.09
0.4532	1.2257	10.12
0.4984	1.2173	9.13

---

continúa

continúa

---

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.4992	1.2626	9.32
0.5478	1.1754	7.87
0.5483	1.2166	6.69
0.5527	1.1886	7.13
0.5990	1.1486	5.36
0.5996	1.2179	5.38
0.6462	1.0626	3.63
0.6478	1.0922	3.25
0.6480	1.0913	2.82
0.6957	1.0008	1.55
0.6969	1.0011	1.49
0.7722	0.8021	- 0.31
0.7731	0.8113	- 0.33
0.7761	0.8516	- 0.60
0.7965	0.7708	- 0.67
0.8460	0.6205	- 1.06
0.8495	0.6196	- 1.20
0.8950	0.4282	- 1.39
0.8975	0.4422	- 1.11
0.8988	0.4671	- 1.31
0.9029	0.4276	- 1.09
0.9412	0.0642	- 1.35

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.08 \text{ J/K mol}$$

---



---

2, 5, 8, 11-Tetraoxadodecano + n-Hexano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0991	0.2916	- 1.02
0.2228	0.4174	- 0.62
0.3471	0.4436	- 0.38
0.4492	0.4202	- 0.58
0.5478	0.3784	- 0.94
0.6450	0.3123	- 1.29
0.7713	0.2193	- 1.47
0.8969	0.0984	- 1.08

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.06 \text{ J.K mol}$$

---

---

2, 5, 8, 11-Tetraoxadodecano + nDecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1008	0.6108	- 1.24
0.2229	1.0423	- 0.51
0.3497	1.2504	1.01
0.4494	1.3003	1.63
0.5464	1.2671	1.51
0.6467	1.1682	0.77
0.7719	0.9018	- 0.57
0.8980	0.4771	- 1.13

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.06 \text{ J/K mol}$$

---

---

---

2, 5, 8, 11-Tetraoxadodecano + n-Dodecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0481	0.3505	- 1.14
0.0988	0.6533	- 1.63
0.0997	0.6639	- 1.71
0.1978	1.0844	- 1.11
0.2239	1.1568	- 0.94
0.2959	1.3369	0.40
0.3483	1.4284	1.16
0.3998	1.4567	2.26
0.4498	1.5006	2.69
0.4959	1.4725	3.40
0.5557	1.4685	3.14
0.5985	1.3964	3.21
0.6476	1.3615	2.32
0.7009	1.2360	1.73
0.7776	1.0976	0.05
0.7976	0.9761	- 0.08
0.8500	0.7869	- 0.75
0.8985	0.6058	- 1.18
0.8999	0.5584	- 1.05
0.9520	0.3236	- 1.12

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.07 \text{ J/K mol}$$

---

---

2, 5, 8, 11-Tetraoxadodecano + n-Tetradecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0997	0.7013	- 2.19
0.1003	0.7127	- 2.08
0.2231	1.2689	- 1.41
0.2255	1.2599	- 1.53
0.3473	1.5474	1.32
0.3491	1.5637	1.53
0.4474	1.6382	4.32
0.4480	1.6562	4.53
0.5445	1.6325	6.56
0.5459	1.6172	6.41
0.6445	1.5133	6.03
0.6467	1.5498	6.24
0.7713	1.2775	2.41
0.7743	1.2246	2.15
0.8974	0.7120	- 0.95
0.8985	0.6999	- 0.89

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.08 \text{ J.K mol}$$

---

---

2,5,8,11-Tetraoxadodecano + n-Pentadecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0485	0.4783	- 1.40
0.0985	0.7086	- 2.40
0.1023	0.7299	- 2.36
0.1986	1.2026	- 2.14
0.2253	1.3097	- 1.83
0.3702	1.4899	- 0.07
0.3496	1.6057	1.49
0.3979	1.6238	3.45
0.4483	1.6978	5.65
0.5030	1.6950	8.33
0.5496	1.6746	9.74
0.5983	1.5808	10.74
0.6504	1.5798	10.08
0.6975	1.4439	8.40
0.7722	1.3141	4.16
0.7991	1.1861	2.61
0.8508	0.9910	0.25
0.8990	0.7946	- 0.81
0.8993	0.7411	- 0.97
0.9520	0.4135	- 1.12

$$\delta V^E < 0.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.09 \text{ J/K mol}$$

---

---

2,5,8,11-Tetraoxadodecano + n-Hexadecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( J/K mol )
0.0998	0.7336	- 2.69
0.2443	1.3419	- 2.33
0.3474	1.6650	1.15
0.4482	1.7715	7.07
0.4482 < $X_1$ < 0.8987	Separación de fases	
0.8987	0.7939	- 0.60

$$\delta V^E < 0.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.1 \text{ J/K mol}$$

---

---

2,5,8-Trioxanonano + n-Decano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( J.K mol )
0.1023	0.5508	- 1.23
0.2068	1.1848	- 1.53
0.3046	1.1848	- 1.27
0.4032	1.3124	- 0.72
0.5033	1.3421	- 0.43
0.6004	1.2854	- 0.30
0.7042	1.1180	- 0.40
0.8044	0.8661	- 0.70
0.9019	0.5041	- 0.78
0.9485	0.2848	- 0.53

$$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3$$

$$\delta C_p^E < 0.06 \text{ J/K mol}$$

---

---

2,5,8-Trioxanonano + n-Hexadecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1002	0.6252	- 2.34
0.2281	1.1950	- 3.52
0.3520	1.5591	- 3.24
0.4523	1.7104	- 2.30
0.5508	1.7443	- 1.25
0.6546	1.6513	- 0.38
0.7522	1.4412	- 0.27
0.9023	0.7922	- 1.12

$$\delta V^E < 0.04 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.08 \text{ J/K mol}$$

---

---

2,5,8-Trioxanonano + 2,6,10,14-Tetrametilpentadecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1042	0.5888	- 1.00
0.2055	1.0705	- 1.44
0.3061	1.3526	- 1.48
0.4101	1.5717	- 0.86
0.5046	1.6864	- 0.14
0.6047	1.6547	0.75
0.7045	1.5182	1.40
0.8000	1.2552	1.17
0.9030	0.7936	- 0.04
0.9494	0.4872	- 0.42

$$\delta V^E < 0.06 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.1 \text{ J/K mol}$$

---

---

2,5,8-Trioxanonano + 2,6,10,15,19,23-Hexametilтетраосано

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0997	0.8431	- 1.91
0.1990	1.3218	- 3.24
0.3095	1.9547	- 3.19
0.4024	1.8041	- 3.24
0.5081	2.3360	- 1.07
0.5997	2.4516	0.88
0.6963	2.1343	3.50
0.7530	1.7922	5.29
0.8010	1.5558	6.51
0.8529	1.3543	6.59
0.9016	1.0716	3.89
0.9492	0.6549	0.41

$$\delta V^E < 0.09 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.15 \text{ J/K mol}$$

---

---

2,5-Dioxahexano + n-Heptano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0942	0.4087	- 0.62
0.1994	0.7343	- 0.92
0.2973	0.9418	- 0.93
0.3976	1.0630	- 0.87
0.4958	1.0981	- 0.77
0.5973	1.0461	- 0.61

---

continúa

continúa

---

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.6967	0.9202	- 0.58
0.7987	0.7062	- 0.51
0.9011	0.3958	- 0.34
0.9485	0.2218	- 0.21

$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$        $\delta C_P^E < 0.04 \text{ J/K mol}$

---

---

2,5-Dioxahexano + n-Decano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1039	0.4607	- 0.91
0.2046	0.8032	- 1.41
0.2972	1.0359	- 1.59
0.4051	1.3152	- 1.54
0.4977	1.2951	- 1.46
0.5932	1.2875	- 1.26
0.6950	1.1757	- 1.06
0.7985	0.9465	- 0.87
0.8999	0.5714	- 0.68
0.9486	0.3251	- 0.44

$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$        $\delta C_P^E < 0.04 \text{ J/K mol}$

---



---

2,5-Dioxahexano + 2,6,10,14-Tetrametilpentadecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( J.K mol )
0.0978	0.3646	- 0.90
0.2030	0.7193	- 1.56
0.3189	0.9970	- 2.06
0.4011	1.1791	- 2.11
0.4971	1.3184	- 2.06
0.5971	1.3537	- 1.77
0.6989	1.3224	- 1.51
0.7532	1.2428	- 1.18
0.7997	1.1376	- 1.01
0.8491	0.9777	- 0.87
0.8983	0.7585	- 0.79
0.9493	0.4467	- 0.64

$$\delta V^E < 0.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.08 \text{ J/K mol}$$

---

2,5-Dioxahexano + 2,6,10,15,19,23-Hexametil tetracosano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( J/K mol )
0.1026	0.3538	- 2.01
0.2063	0.7054	- 2.05
0.2968	0.9628	- 2.68
0.3908	1.1755	- 3.03
0.5018	1.3617	- 3.15

---

continúa

continúa

---

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.5968	1.4559	- 2.84
0.7020	1.4483	- 2.18
0.7464	1.3966	- 1.85
0.8018	1.2868	- 1.39
0.8514	1.1300	- 0.95
0.8986	0.9103	- 0.66
0.9265	0.7395	- 0.57
0.9499	0.5596	- 0.57
0.9769	0.2973	- 0.46

$\delta V^E < 0.07 \text{ cm}^3/\text{mol}$        $\delta C_p^E < 0.12 \text{ J/K mol}$

---

---

2,4-Dioxaciclohexano + Ciclohexano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0993	0.4366	- 0.84
0.1789	0.6731	- 0.95
0.3223	0.9099	- 0.73
0.4482	0.9653	- 0.55
0.5503	0.9256	- 0.50
0.6469	0.8253	- 0.53
0.7726	0.6117	- 0.60
0.9018	0.3005	- 0.41

$\delta V^E < 0.03 \text{ cm}^3/\text{mol}$        $\delta C_p^E < 0.04 \text{ J/K mol}$

---

---

2,4-Dioxaciclohexano + 2,6,10,14-Tetrametilpentadecano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.1705	0.6740	- 1.44
0.3376	1.2075	- 1.73
0.4742	1.4067	- 1.32
0.5768	1.4454	- 0.56
0.6763	1.3910	0.44
0.7549	1.2555	1.20
0.8011	1.1201	1.39
0.8361	0.9997	1.35
0.8720	0.8615	1.09
0.9061	0.7032	0.57
0.9377	0.5095	- 0.02
0.9706	0.2715	- 0.37

$$\delta V^E < 0.05 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_p^E < 0.08 \text{ J/K mol}$$

---

---

2,4-Dioxaciclohexano + 2,6,10,15,19,23-Hexametiltetracosano

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_p^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.0972	0.3695	- 1.83
0.1888	0.9228	- 3.48
0.3034	1.3955	- 3.80
0.3695	3.3359	- 3.83
0.4125	1.5933	- 3.78

-----  
continúa

continúa

---

$X_1$	$V^E$ ( $\text{cm}^3/\text{mol}$ )	$C_P^E$ ( $\text{J/K mol}$ )
0.4553	3.1794	- 3.68
0.5001	2.1173	- 2.68
0.5557	3.3996	- 2.27
0.6069	2.0272	- 1.74
0.6511	3.1527	- 0.84
0.7018	2.0540	0.25
0.7478	1.7251	0.97
0.7747	2.7220	2.48
0.8003	1.5055	2.54
0.8504	1.8906	4.73
0.8822	3.4410	7.46
0.8994	1.0083	4.77
0.9001	1.3642	5.28
0.9394	0.6916	3.39
0.9395	0.9591	3.15
0.9598	0.5120	1.44
0.9599	0.6057	1.18
0.9797	0.3042	0.04
0.9798	0.3800	- 0.03

$$\delta V^E < 0.07 \text{ cm}^3/\text{mol}$$

$$\delta C_P^E < 0.12 \text{ J/K mol}$$

---

---

## BIBLIOGRAFIA

- [1] a) Bothorel, P.; Clément, C. & Mareval, P.  
C.R.Acad.Sci. 264 658 (1967).  
b) Nagai, K. J.Chem.Phys. 47 4690 (1967).  
c) Bothorel, P. J.Colloid Interface Sci. 27 529 (1968).  
d) Patterson, G.D. & Flory, P.J.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. II 68 1098 (1972).  
e) Bothorel, P.; Such, C. & Clément, C.  
J.Chim.Phys. 10 1453 (1972).  
f) Clément, C. J.Chim.Phys. 75 747 (1978).  
g) Quinones, H. & Bothorel, P.  
C.R.Acad.Sci. 277 133 (1973)  
h) Tancrede, P.; Patterson, D. & Bothorel, P.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. II 73 29 (1977).
- [2] a) Patterson, G.D.; Kenedy, A.P. & Latham, J.P.  
Macromolecules 10 667 (1977).  
b) Dettenmaier, M.; Fisher, S. & Fisher, E.W.  
Prog.Colloid Polym.Sci. 62 37 (1977).
- [3] Fisher, E.W.; Strobl, G.R.; Dettenmaier, M.  
& Steidle, N. Discuss.Faraday Soc. 68 26 (1979).
- [4] Battacharyya, S.N. & Patterson, D.  
J.Chem.Phys. 83 2979 (1979).
- [5] Lam, V.T.; Picker, P.; Patterson, D. & Tancrede, P.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. II 70 1465 (1974).
- [6] Costas, M. & Patterson, D.  
Thermochim. Acta 120 161 (1987).
- [7] a) Prigogine, I. ( con la colaboración de Mathot, V.  
& Bellemans, A. ) "The Molecular Theory of Solutions"  
North-Holland Pub.Co. Amsterdam (1957).  
b) Flory, P.J. Discuss.Faraday Soc. 49 7 (1970).
- [8] Battacharyya, S.N & Patterson, D.  
J.Solution Chem. 9 247 (1980).
- [9] Costas, M. & Patterson, D.  
J.Solution Chem. 11 807 (1982).
- [10] Battacharyya, S.N.; Costas, M.; Patterson, D.  
& Tra, H.V. Fluid Phase Equil. 20 27 (1985).

- [11] Costas, M.; Battacharyya, S.N. & Patterson, D.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. I 81 387 (1985).
- [12] Aicart, E.; Tardajos, G. & Costas, M.  
J.Solution Chem. 18 369 (1989).
- [13] Tardajos, G.; Aicart, E.; Costas, M. & Patterson, D.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans.I 82 2977 (1986).
- [14] Costas, M.; Van, H.T.; Patterson, D. Cáceres, M.;  
Tardajos, G. & Aicart, E.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. I 5 1603 (1988).
- [15] Narten, A.H. J.Chem.Phys. 67 2102 (1977)
- [16] Alí, J.; Andreolli-Ball, L.; Battacharyya, S.N.  
Kronberg, B. & Patterson, D.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. I 81 3037 (1985).
- [17] Bendler, J.T. Macromolecules 10 162 (1977).
- [18] Heintz, A. & Lichtenthaler, R.N.  
Ber.Bunsenges Phys.Chem. 84 890 (1980).
- [19] Costas, M. Ber.Bunsenges Phys.Chem. 89 850 (1985)
- [20] Pérez-Casas, S.; Aicart, E.; Trejo, L.M. & Costas, M.  
Int.Data Ser., Selected Data on Mixtures Ser.A  
2 104 (1988)
- [21] Riddick, J.A. & Bunger, W.G. "Organic Solvents :  
Physical Properties and Methods of Purification"  
Wiley Interscience 3rd ed. New York, USA 1970
- [22] a) Battacharyya, S.N.; Trejo Rodriguez, A.;  
Andreolli, L. & Patterson, D. Int.Data Ser.,  
Selected Data on Mixtures Ser.A 1 44 (1982).  
b) Andreolli-Ball, L. & Patterson, D.  
resultados sin publicar
- [23] Rowlinson, J.S. & Swinton, F.L. "Liquids and Liquid  
Mixtures" Butterworths 3rd ed. London, England  
1982 Capítulo 5.
- [24] Tardajos, G.; Aicart, E. & Díaz Peña, M  
Fluid Phase Equil. 20 87 (1985).
- [25] Aicart, E. comunicación personal
- [26] Kronberg, B. & Patterson, D.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. I 77 1223 (1981)

- [27] Costas, M & Patterson, D.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans. I 81 635 (1985).
- [28] Inglese, A.; Wilhelm, E. & Grolier, J.-P. E.  
37th Annual Calorimetry Conf. Snowbird, UT, USA.  
20-23 Julio 1982 Presentación # 24
- [29] Grolier, J.-P. E.; Inglese, A. & Wilhelm, E.  
J.Chem.Thermodyn. 16 67 (1984).
- [30] Inglese, A.; Grolier, J.-P. E. & Wilhelm, E.  
Fluid Phase Equil. 15 287 (1984).
- [31] Kimura, F.; D'Arcy, P.J.; Sugamori, M.E.  
& Benson, G.C. Thermochim.Acta 64 149 (1983).
- [32] Kehlaian, H.V.; Grolier, J.-P. E. & Benson, G.C.  
J.Chim.Phys. 75 1031 (1978).
- [33] Benson, G.C.; Kumaran, M.K. & D'Arcy, P.J.  
Thermochim.Acta 74 187 (1984).
- [34] Kimura, F.; D'Arcy, P.J. & Benson, G.C.  
J.Chem.Thermodyn. 15 511 (1983).
- [35] Benson, G.C.; Kumaran, M.K.; Treszczanowicz, T.;  
D'Arcy, P.J. & Halpin, C.J.  
Thermochim.Acta 95 59 (1985).
- [36] Lainez, A.; Roux-Desgranges, G.; Grolier, J.-P. E.  
& Wilhelm, E. Fluid Phase Equil. 20 47 (1985).
- [37] Kalali, H.; Kohler, F. & Svejda, P.  
Fluid Phase Equil. 20 75 (1985).
- [38] Grolier, J.-P. E. & Benson, G.C.  
Can.J.Chem. 62 949 (1984).
- [39] a) Lainez, A.; Wilhelm, E.; Roux-Desgranges, G.  
& Grolier, J.-P. E.  
J.Chem.Thermodyn. 17 1154 (1985).  
b) Lainez, A.; Grolier, J.-P. E. & Wilhelm, E.  
Thermochim.Acta 91 243 (1985).
- [40] Lainez, A.; Rodrigo, M.; Roux, A.H.; Grolier, J.-P. E.  
& Wilhelm, E. Calorim.Anal.Therm. 16 153 (1985).
- [41] Wilhelm, E.; Lainez, A. & Grolier, J.-P. E.  
Fluid Phase Equil. 49 233 (1989).

- [42] a) Pintos, M.; Bravo, R.; Baluja, M.C.; Paz-Andrade, M. I.; Roux-Desgranges, G. & Grolier, J.-P. E. Can. J. Chem. 66 1179 (1988).
- b) Jimenez, E.; Romani, L. I. Paz-Andrade, M. I.; Roux-Desgranges, G. & Grolier, J.-P. E. J. Solution Chem. 15 879 (1986).
- c) Bravo, R.; Pinyos, M.; Paz-Andrade, M. I.; Roux-Desgranges, G. & Grolier, J.-P. E. 42nd Annual Calorimetry Conf. Boulder, CO, USA. 26-31 Julio 1987 Presentación # 30.
- [43] Saint-Victor, M.E. & Patterson, D. Fluid Phase Equil. 35 237 (1987).
- [44] Desphande, D.D. comunicación personal
- [45] Andrews, A.W. & Morcom, K.W. J. Chem. Thermodyn. 3 519 (1971).
- [46] Cabani, S. & Ceccanti, N. J. Chem. Thermodyn. 5 9 (1973).
- [47] a) Grolier, J.-P. E.; Inglese, A.; Roux, A.H. & Wilhelm, E. "Chemical Engineering Thermodynamics" Newman, S.A. (ed) Ann Arbor Science Pub. Ann Arbor, Ch., USA p 483-486 (1982).
- b) Wilhelm, E. Thermochim. Acta 94 47 (1985).
- [48] Patterson, D. MIXTURES' 88 6th Int. Conf. Mixtures of Non-electrolytes and Intermolecular Interactions Merseburg, RDA 23-25 Agosto 1988 Lectura # 9
- [49] Guggenheim, E. "Mixtures" Clarendon Press Oxford (1952)
- [50] Widom, B. & Khosla, M.P. J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 76 2043 (1980).
- [51] Kehialan, H.V.; Rosario Tine, M.; Lepori, L.; Matteoli, E. & Marongiu, B. Fluid Phase Equil. 46 131 (1989).
- [52] Rubio, R.G.; Cáceres, M.; Masegosa, R.M.; Andreolli-Ball, L.; Costas, M. & Patterson, D. Ber. Bunsenges Phys. Chem. 93 48 (1989).
- [53] Bhatia, A.B. & Thornton, D.E. Phys. Rev. B 2 3004 (1970).



- [54] Ratti, V.K. & Bhatia, A.B.  
Nuovo Cimento 43B 1 (1978).
- [55] Andreolli-Ball, L.; Costas, M. Patterson, D.;  
Rubio, R.G.; Masegosa, R.M. & Cáceres, M.  
Ber.Bunsenges Phys.Chem. 93 882 (1989).
- [56] Andreolli-Ball, L. & Patterson, D.  
Can.J.Chem. en prensa
- [57] Saint-Victor, M.E. & Patterson, D.  
Thermochim. Acta en prensa
- [58] Marsh, K.N. J.Chem.Thermodyn. 11 897 (1979).
- [59] Timmermans, J. "Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds" Elsevier Pub. (1965).
- [60] Lepori, L.; Matteoli, E & Marongiu, B.  
Fluid Phase Equil. 42 229 (1988).
- [61] Treszczanowicz, T.; Benson, G.C. & Lu, B.C.Y.  
J.Chem.Eng.Data 33 379 (1988).
- [62] Marongiu, B.; Dernini, S.; Lepori, L.;  
Matteoli, E. & Kehlaian, H.V.  
J.Chem.Eng.Data 33 118 (1988).
- [63] Bondi, A. "Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses" John Wiley New York, USA 1968.
- [64] Panayiotou, C. & Vera, J.H.  
Fluid Phase Equil. 5 55 (1980).
- [65] Patterson, G.D. & Flory, P.J.  
J.Chem.Soc.Faraday Trans II 68 1111 (1972).
- [66] a) Flory, P.J.; Orwoll, R.A. & Vrij, A.  
J. Am. Chem. Soc. 86 3507 (1964).  
b) Flory, P.J. J. Am. Chem. Soc. 86 1833 (1965).  
c) Orwoll, R.A. & Flory, P.J.  
J. Am. Chem. Soc. 88 6814 (1967).
- [67] Orwoll, R.A. & Flory, P.J.  
J. Am. Chem. Soc. 88 6822 (1967).
- [68] Patterson, D. & Delmas, G.  
Discuss.Faraday Soc. 49 98 (1970).
- [69] Hildebrand, J.H. & Scott, R.L. "The Solubility of Non-electrolites" Dover New York 1964.

- [70] a) Flory, P.J. J.Chem.Phys. 9 660 (1941).  
b) Flory, P.J. J.Chem.Phys. 10 51 (1942).
- [71] a) Huggins, M.L. J.Chem.Phys. 9 440 (1941).  
b) Huggins, M.L. J.Phys.Chem. 46 151 (1942).
- [72] Picker, P.; Tyremblay, E. & Jolicoeur, C.  
J.Solution Chem. 3 377 (1974).
- [73] a) Picker, P.; Leduc, P.A.; Philip, P.R.  
& Desnoyers, J.E.  
J.Chem.Thermodyn. 3 631 (1971).  
b) Picker, P. Canadian Research & Development  
7 11 (1974).
- [74] Fortier, J.-L.; Benson, G.C. & Picker, P.  
J.Chem.Thermodyn. 8 289 (1976).
- [75] Oda, Berta "Introducción al análisis gráfico de datos  
experimentales" Facultad de Ciencias UNAM 1987.