

00571



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

TERMODINAMICA DE MEZCLAS BINARIAS
POLAR + NO-POLAR: CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO Y
VOLUMEN DE EXCESO DE ALCANONITRILO + ALCANO

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
MAESTRO EN CIENCIAS QUIMICAS
(F I S I C O Q U I M I C A)
P R E S E N T A :
RAFAEL EUSTAQUIO RINCON

MEXICO, D. F.

FEBRERO DE 1993

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.

	PAG.
RESUMEN.....	3
INTRODUCCION.....	5
LISTA DE TABLAS.....	9
LISTA DE FIGURAS.....	12
CAPITULO 1 La termodinámica en el estudio de la estructura en soluciones.....	15
1.1 Definiciones y conceptos básicos.....	15
1.2 Creación de orden molecular en soluciones.....	22
1.3 Factor de estructura Sc.c.....	30
CAPITULO 2 Desarrollo experimental.....	33
2.1 Materiales.....	33
2.2 Aparatos y procedimientos de medición.....	34
CAPITULO 3 Resultados experimentales.....	44
3.1 Comparación con datos de la literatura.....	44
3.2 Densidad y volumen molar de exceso.....	47
3.3 Capacidad calorífica de exceso.....	51
CAPITULO 4 Predicción de propiedades de exceso.....	76
4.1 Teoría de Prigogine-Flory-Patterson.....	76
4.2 Predicción de volumen de exceso.....	82
4.3 Predicción de capacidad calorífica de exceso.....	98
4.4 Cálculo del factor de estructura (Sc.c).....	112

CONCLUSIONES.....	130
REFERENCIAS.....	133
APENDICE A Tablas de valores experimentales de Volumen de exceso y capacidad calorifica de exceso a 298.15 K de alcanonitrilo + n-alcano.....	140
APENDICE B Tablas de valores experimentales de densidad a 298.15 K de alcanonitrilo + alcano.....	154

RESUMEN

En este trabajo se realizó un estudio teórico-experimental de la capacidad calorífica molar de exceso y del volumen molar de exceso de mezclas binarias del tipo polar + no polar

Como componentes polares seleccionamos a la serie de homólogos de los alcanonitrilos, los cuales poseen una estructura molecular relativamente simple; mientras que los componentes no polares son los miembros de la serie de los alcanos normales.

Se determinó experimentalmente, con un microcalorímetro de flujo Picker, la capacidad calorífica, a 298.15 K, de 25 sistemas binarios, en todo el intervalo de composición, formados por: Propanonitrilo + n-hexano, + n-heptano, + 2-metilpentano y + 3-metilpentano ; n-butanonitrilo, n-pentanonitrilo, y n-hexanonitrilo mezclados individualmente con n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano , n-tetradecano, 2-metilpentano y 3-metilpentano.

Asimismo, usando un densímetro de tubo vibrante se determinó la densidad, a 298.15 K, de los 25 sistemas binarios arriba mencionados, en todo el intervalo de composición, y con estos datos se obtuvieron valores del volumen molar de exceso.

Los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso muestran una clara dependencia, para un alcanonitrilo dado, con la variación del tamaño molecular del n-alcano. Para algunos de los sistemas estudiados la dependencia de

la capacidad calorífica molar de exceso con la composición mostró la presencia de dos mínimos separados por un máximo. Para tratar de explicar el comportamiento experimental observado se determinó el factor de estructura para los sistemas estudiados empleando el modelo propuesto por Patterson y colaboradores.

Utilizando la Teoría de Prigogine-Flory-Patterson se hicieron predicciones del volumen molar de exceso, para todos los sistemas estudiados, empleando parámetros de las sustancias puras y el parámetro de interacción χ_{12} el cual se obtuvo a partir de datos de entalpías de mezclado.

INTRODUCCION

En un trabajo publicado en 1984, Ingles, Grolier y Wilhelm reportaron que la dependencia de la capacidad calorífica molar de exceso (C_p^E) con composición del sistema 1,4-dioxano + ciclohexano presentaba, sorprendentemente, dos mínimos. Estos autores pospusieron dar una explicación de sus resultados hasta que contaran con más información para otras mezclas de la misma naturaleza.

La curiosidad científica por esta dependencia poco usual de C_p^E con composición siguió en aumento por lo que actualmente la literatura especializada reporta un gran número de sistemas binarios del tipo sustancia polar + alcano que presentan dos mínimos separados por un máximo o dos regiones de curvatura positiva separadas por una región de curvatura negativa. Saint Victor y Patterson (1987) mencionan varios sistemas estudiados por diversos autores que presentan este comportamiento. A valores de C_p^E que presentan esta dependencia se les conoce genéricamente como curvas de forma "W".

En función de la información disponible se ha establecido que aquellos sistemas binarios que presentan valores equimolares de entalpía de exceso (H^E) y energía de Gibbs de exceso (G^E) mayores de 1000 y 800 J/mol, respectivamente, pueden presentar C_p^E en forma de "W" (Saint-Victor y Patterson, 1987). Es sabido que aquellos sistemas con valores elevados de H^E y G^E son altamente no ideales y por lo tanto presentan separación de fases líquidas, generalmente con la presencia de una Temperatura Crítica de Solubilidad Superior (TCSS). Luego entonces, es obvio relacionar la dependencia, en forma de "W", de la C_p^E con la

composición con la cercanía del sistema a su TCSS. Es decir, mientras más cerca se encuentre un sistema de su TCSS es más probable la aparición de la forma "W".

En el Laboratorio de Termodinámica del Instituto Mexicano del Petróleo se han realizado estudios del comportamiento termodinámico de mezclas de alcanonitrilos + hidrocarburos, los cuales han mostrado que este tipo de mezclas son altamente no ideales. Por ejemplo, la H^E equimolar para mezclas de propanonitrilo o n-butanonitrilo con n-alcanos es superior a 1200 J/mol (McLure y Trejo, 1980; McLure et al., 1989), mezclas binarias de etanonitrilo, propanonitrilo o n-butanonitrilo con diferentes n-alcanos presentan TCSS (McLure et al., 1982; Eustaquio-Rincón et al., 1991; Cuevas-Jaimes, 1990) y mezclas de propanonitrilo con n-alcanos tienen valores de G^E equimolar superiores a 1300 J/mol (McLure et al., 1989).

Por lo que los sistemas binarios n-alcanonitrilo + n-alcano podrían mostrar dos mínimos separados por un máximo o dos regiones de curvatura positiva y una región de curvatura negativa en su dependencia de C_P^E vs composición. Luego entonces, el objetivo de este trabajo fue determinar experimentalmente la C_P^E y V^E correspondiente a estos sistemas y tratar de explicar teóricamente el comportamiento observado.

Para lo anterior se obtuvieron experimentalmente datos de la densidad (ρ) y capacidad calorífica volumétrica (C_p), a 298.15 K, y a partir de dichos datos se derivaron valores del volumen de exceso (V^E) y capacidad calorífica de exceso (C_p^E), respectivamente, mediante un densímetro de tubo vibrante y un microcalorímetro de flujo PICKER.

Los sistemas estudiados en este trabajo son: Propanonitrilo + n-hexano, + n-heptano, + 2-metilpentano y + 3-metilpentano ; n-butanonitrilo, n-pentanonitrilo, y n-hexanonitrilo mezclados individualmente con n-hexano, n-octano, n-decano, n-dodecano , n-tetradecano, 2-metilpentano y 3-metilpentano.

Los valores de C_p^E para los binarios de propanonitrilo son positivos en todo el intervalo de composición y aumentan al aumentar el tamaño del n-alcano. Para los otros tres nitrilos la C_p^E disminuye al aumentar el tamaño del n-alcano y la forma "W" se presenta en las mezclas de n-decano, n-dodecano y n-tetradecano con n-butanonitrilo, n-dodecano y n-tetradecano con n-pentanonitrilo y n-tetradecano con n-hexanonitrilo.

Los valores de V^E muestran una clara dependencia con el tamaño del n-alcano, ya que para un nitrilo dado V^E aumenta al aumentar la cadena del n-alcano. La mayoría de los sistemas estudiados tienen valores positivos de V^E y solo algunos de ellos presentan una región de valores positivos y otra de valores negativos, es decir, curvas en forma de "S" que cruzan la abscisa de composición en V^E igual a cero.

Mediante el método de contribución de grupos, se calculó el factor de estructura (S_{cc}), de acuerdo a Rubio et al. (1989), y se comparó con los valores de C_p^E experimentales para obtener una relación entre ambos.

Se utilizó la Teoría de Prigogine-Flory-Patterson (PFF) para predecir volumen de exceso de propanonitrilo + n-pentano, + n-hexano y + n-octano; y butanonitrilo + n-hexano, + n-octano, +

n-hexano y + n-octano; y butanonitrilo + n-hexano, + n-octano, + n-dodecano y + n-tetradecano con valores del parámetro de interacción χ_{12} derivado a partir de datos de entalpía de mezclado (H^E) reportados en la literatura.

Utilizando la teoría anterior se hicieron predicciones de la C_P^E , obteniendo el parámetro χ_{12} a partir de datos volumétricos y caloríficos.

TABLA	PAG.
1.1 Entalpias de exceso equimolares para isómeros de nonano + n-octano a 298.15 K.....	23
2.1 Fuente y pureza de las sustancias empleadas.....	34
3.1 Volumen de exceso experimental y de literatura a 298.15 K de 1,2-dicloroetano + n-heptano y 1,4-dioxano + n-heptano.....	45
3.2 Capacidad calorífica de n-alcanos a 298.15 K.....	46
3.3 Capacidad calorífica de exceso experimental y de literatura a 298.15 K de 1,2-dicloroetano + n-heptano y 1,4-dioxano + n-heptano.....	46
3.4 Temperatura crítica superior de solubilidad y capacidad calorífica de exceso máxima de alcanonitrilo + n-alcano.....	54
3.5 Volumen crítico, momento dipolar y dipolo efectivo de alcanonitrilos.....	58
4.1 Parámetros α , ρ y P^* de los compuestos puros.....	84
4.2 H^E y G^E equimolar a 298.15 K de nitrilo + n-alcano.....	85
4.3 Parámetro χ_{12} a partir de H^E y V^E equimolares.....	86
4.4 Contribuciones a V^E calculadas con la teoría de Prigogine-Flory-Patterson.....	87
4.5 Predicción de V^E de propanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	89
4.6 Predicción de V^E de butanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	89
4.7 Predicción de V^E de pentanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	90
4.8 Predicción de V^E de hexanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	90
4.9 predicción de V^E de alcanonitrilo + 2-metilpentano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	91

TABLA	PAG.
4.10 Predicción de V^E de alcanonitrilo + 3-metilpentano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	91
4.11 C_p^E equimolar de alcanonitrilo + n-alcano experimental y calculada con teoría de PFP.....	100
4.12 Predicción de la C_p^E de propanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	101
4.13 Predicción de la C_p^E de butanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	101
4.14 Predicción de la C_p^E de pentanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	102
4.15 Predicción de la C_p^E de hexanonitrilo + n-alcano empleando χ_{12} de V^E equimolar.....	102
4.16 Parámetro χ_{12} a partir de C_p^E equimolar a 298.15 K.....	103
4.17 Volumen molar (q) y área superficial (r) de alcanonitrilos y de alcanos.....	118
4.18 Parámetros C_{1na} y C_{2na} obtenidos mediante el método de contribución de grupos.....	119
4.19 Sc _c máximo a 298.15 K de alcanonitrilo + n-alcano.....	121
A.1 Datos experimentales de V^E vs composición a 298.15 K de propanonitrilo + n-alcano.....	141
A.2 Datos experimentales de V^E vs composición a 298.15 K de butanonitrilo + n-alcano.....	142
A.3 Datos experimentales de V^E vs composición a 298.15 K de pentanonitrilo + n-alcano.....	143
A.4 Datos experimentales de V^E vs composición a 298.15 K de hexanonitrilo + n-alcano.....	144
A.5 Datos experimentales de V^E vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 2-metilpentano.....	145
A.6 Datos experimentales de V^E vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 3-metilpentano.....	146

TABLA	PAG.
A.7	Datos experimentales de C_p^E vs composición a 298.15 K de propanonitrilo + n-alcano.....147
A.8	Datos experimentales de C_p^E vs composición a 298.15 K de butanonitrilo + n-alcano.....148
A.9	Datos experimentales de C_p^E vs composición a 298.15 K de pentanonitrilo + n-alcano.....149
A.10	Datos experimentales de C_p^E vs composición a 298.15 K de hexanonitrilo + n-alcano.....150
A.11	Datos experimentales de C_p^E vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 3-metilpentano.....151
A.12	Datos experimentales de C_p^E vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 2-metilpentano.....152
A.13	Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister de V^E a 298.15 K de alcanonitrilo + alcano.....153
A.14	Parámetros de la ecuación de Redlich-Kister de C_p^E a 298.15 K de alcanonitrilo + alcano.....154
B.1	Datos experimentales de densidad a 298.15 K de propanonitrilo + n-alcano.....155
B.2	Datos experimentales de densidad a 298.15 K de butanonitrilo + n-alcano.....155
B.3	Datos experimentales de densidad a 298.15 K de pentanonitrilo + n-alcano.....157
B.4	Datos experimentales de densidad a 298.15 K de hexanonitrilo + n-alcanos.....158
B.5	Datos experimentales de densidad a 298.15 K de alcanonitrilos + 3-metilpentano.....159
B.6	Datos experimentales de densidad a 298.15 K de alcanonitrilos + 2-metilpentano.....159

FIGURA	PAG.
1.1	Energía interna, entalpía o volumen en función de la temperatura para líquidos con COM y sin COM.....19
1.2	Capacidad calorífica molar de exceso (C_P^E) a 25 y 55 °C para (X_1) ciclohexano + ($1-X_1$) hexadecano; y + ($1-X_1$) r-C ₁₆20
1.3	Capacidad calorífica molar de exceso (C_P^E) a 298.15 K de (X_1) ciclohexano + ($1-X_1$) isómeros de hexadecano y + ($1-X_1$) r-C ₁₆21
1.4	Capacidad calorífica molar de exceso (C_P^E) a 298.15 K de (X_1) 1,4-dioxano + ($1-X_1$) ciclohexano.....27
1.5	Capacidad calorífica molar de exceso (C_P^E) a 298.15 K de (X_1) 1,4-dioxano + ($1-X_1$) n-alcano.....28
1.6	Representación esquemática de las contribuciones aleatoria y no-aleatoria a la forma "W" de C_P^E29
2.1	Diagrama esquemático del microcalorímetro.....37
2.2	Procedimiento para la obtención de C_P^E y V^E39
2.3	Diagrama esquemático del densímetro.....43
3.1	V^E vs composición a 298.15 K experimentales y de literatura de (X_1) 1,2-dicloroetano + ($1-X_1$) n-heptano y (X_1) 1,4-dioxano + ($1-X_1$) n-heptano.....59
3.2	C_P^E vs composición a 298.15 K de 1,2-dicloroetano + n-C ₇ ...60
3.3	C_P^E vs composición a 298.15 K de 1,4-dioxano + n-C ₇61
3.4	V^E vs composición experimental a 298.15 K de propanonitrilo + n-alcano.....62
3.5	V^E experimental vs composición a 298.15 K de butanonitrilo + n-alcano.....63
3.6	V^E experimental vs composición a 298.15 K de pentanonitrilo + n-alcano.....64
3.7	V^E experimental vs composición a 298.15 K de hexanonitrilo + n-alcano.....65

LISTA DE FIGURAS

FIGURA	PAG.
3.8 V ^E experimental vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + n-hexano.....	66
3.9 V ^E experimental vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 2-metilpentano.....	67
3.10 V ^E experimental vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 3-metilpentano.....	68
3.11 V ^E equimolar de alcanonitrilo + n-alcano a 298.15 K experimental y de literatura.....	69
3.12 C _p ^E experimental vs composición a 298.15 K de propanonitrilo + n-alcano.....	70
3.13 C _p ^E experimental vs composición a 298.15 K de butanonitrilo + n-alcano.....	71
3.14 C _p ^E experimental vs composición a 298.15 K de pentanonitrilo + n-alcano.....	72
3.15 C _p ^E experimental vs composición a 298.15 K de hexanonitrilo + n-alcano.....	73
3.16 C _p ^E experimental vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 2-metilpentano.....	74
3.17 C _p ^E experimental vs composición a 298.15 K de alcanonitrilo + 3-metilpentano.....	75
4.1 V ^E teórico y experimental de propanonitrilo + n-alcano....	92
4.2 V ^E teórico y experimental de butanonitrilo + n-alcano....	93
4.3 V ^E teórico y experimental de pentanonitrilo + n-alcano....	94
4.4 V ^E teórico y experimental de hexanonitrilo + n-alcano....	95
4.5 V ^E teórico y experimental de alcanonitrilo + 2-metilpentano.....	96
4.6 V ^E teórico y experimental de alcanonitrilo + 3-metilpentano.....	97
4.7 C _p ^E teórica y experimental de propanonitrilo + n-alcano....	106

FIGURA	PAG.
4.8 C_p^E teórica y experimental de butanonitrilo + n-alcano....	107
4.9 C_p^E teórica y experimental de pentanonitrilo + n-alcano...	108
4.10 C_p^E teórica y experimental de hexanonitrilo + n-alcano....	109
4.11 C_p^E teórica y experimental de alcanonitrilo + 2-MP.....	110
4.12 C_p^E teórica y experimental de alcanonitrilo + 3-MP.....	111
4.13 $x_1 (C_p^E)$ vs $x_1 (Scc)$ de a) oxaalcano + n-alcano y b) alcanonitrilo + n-alcano.....	125
4.14 Factor de estructura (Scc) a 298.15 K de propanonitrilo + n-alcano.....	126
4.15 Factor de estructura (Scc) a 298.15 K de butanonitrilo + n-alcano.....	127
4.16 Factor de estructura (Scc) a 298.15 K de pentanonitrilo + n-alcano.....	128
4.17 Factor de estructura (Scc) a 298.15 K de hexanonitrilo + n-alcano.....	129

1.1 DEFINICIONES Y CONCEPTOS BASICOS

El estudio termodinámico de soluciones no electrolíticas, durante los años 60's, fue realizado en base a los principios de la Teoría de Estados Correspondientes (TEC) desarrollada por Prigogine (1957), por Scott (1956) y por Brown (1957). Es bien sabido que el punto de partida de la TEC fue la Teoría de Soluciones Estrictamente Regulares de Guggenheim (1949), extendida posteriormente a soluciones de polímeros por Flory (1964), Huggins (1970) y otros. Es claro que estas teorías estaban basadas en un modelo de redes rígidas para el estado líquido y por lo tanto se obtenían buenos resultados solo para la entropía combinatorial de mezclado. Consecuentemente, dichas teorías no eran capaces de predecir el volumen de mezclado o el efecto en la entalpía de mezclado y en la entropía de los cambios de volumen involucrados durante el proceso de mezclado.

El factor faltante en estas diferentes teorías era la ecuación de estado, la cual fué introducida inicialmente en los modelos de celdas para mezclas de moléculas esféricas y posteriormente en la TEC. Empleando esta misma idea las Teorías fueron extendidas de moléculas esféricas a soluciones de polímeros en donde se ha tenido un éxito notable al interpretar resultados experimentales y al predecir nuevos efectos.

Las teorías actuales de mezclas líquidas sin puentes de hidrógeno interpretan las propiedades termodinámicas de exceso y de mezclado como la suma de tres contribuciones: 1) Una entropía

combinatorial o posicional de mezclado, cuyo valor no se ve afectado por la naturaleza química de los componentes en la mezcla sino solo por sus tamaños relativos, 2) Una contribución de interacción debida a la menor energía de interacción entre los contactos 1-2 en relación con los contactos 1-1 y 2-2; esta contribución se atribuye a la diferencia de naturaleza química entre las moléculas de los componentes en la mezcla las cuales están rodeadas por campos de fuerza de diferente intensidad y 3) Una contribución debida a los cambios de volumen que ocurren durante el proceso de mezclado cuando los componentes puros tienen diferente volumen libre (Lam et al., 1974).

Además, debe tomarse en cuenta un nuevo efecto cuando se trabaja con mezclas de moléculas de diferente forma, este efecto es debido a la presencia de orden orientacional de corto alcance en un líquido compuesto por moléculas altamente anisotrópicas tales como los alcanos normales, o sea que este tipo de compuestos presentan correlación de orientación molecular (COM) en su estructura. Dos líquidos de diferente forma molecular, por ejemplo un alcano ramificado y un alcano lineal o dos n-alcanos de diferente longitud de cadena, pueden presentar diferentes grados de orden orientacional (Patterson, 1976).

La creación de orden o destrucción de orden durante el mezclado contribuyen con signos opuestos a las funciones termodinámicas de la mezcla. El signo de estas contribuciones es independiente de si la mezcla presenta o no puentes de hidrógeno, solo la magnitud de las contribuciones depende de la naturaleza del sistema.

Aunque este orden orientacional es de corto alcance, afecta a

las propiedades termodinámicas que dependen de las interacciones entre vecinos cercanos.

Los cambios en las propiedades termodinámicas debido a la presencia de COM en los n-alcanos, figura 1.1, son difíciles de observar en los líquidos puros, pero sin embargo, se manifiestan por si solos en las propiedades de mezclado (ΔX) o de exceso (X^E).

Con la finalidad de explicar las diferentes propiedades termodinámicas de mezclado de sistemas binarios de alcanos empleando la hipótesis de la presencia de COM y no las diferencias entre los campos de fuerza alrededor de los grupos metilo y metileno, el grupo de Montreal realizó un estudio sobre los efectos termodinámicos de las COM en cadenas moleculares por medio de la determinación de entalpías de mezclado de hidrocarburos globulares y normales (Lam et al., 1974), concluyendo que su análisis demostraba la presencia de orden orientacional " de corto alcance " entre unos pocos segmentos de cadenas vecinas de los alcanos normales.

A partir de 1974 el grupo de Montreal ha publicado un número muy significativo de estudios termodinámicos, empleando entalpia de mezclado, volumen de exceso y capacidad calorífica de exceso, para evidenciar la presencia de las COM en cadenas moleculares de hidrocarburos (Croucher and Patterson, 1974; Tancrede et al., 1975; Croucher et al., 1975; Barbe and Patterson, 1978; de St. Romain et al., 1979; Battacharyya and Patterson, 1979 / 1980; Battacharyya et al., 1985; etc.).

De todos los resultados experimentales obtenidos por Patterson y colaboradores se establece que al mezclar líquidos que

poseen diferentes grados de orden orientacional existirá una disminución neta de orden. Consecuentemente deben existir contribuciones positivas a la entalpia y la entropía de mezclado. Así mismo ha sido evidente que el orden orientacional en un líquido debe disminuir al aumentar la temperatura, trayendo con esto una disminución en la contribución a las dos propiedades mencionadas. Además, es de esperarse que esta disminución sea rápida a bajas temperaturas, y que sea más lenta a temperaturas elevadas, es decir, la capacidad calorífica de exceso $C_p^E = (\partial H^E / \partial T)_p$ debe entonces ser anormalmente negativa para sistemas en los que uno de los componentes sea un hidrocarburo altamente ordenado molecularmente (e. g. n-hexadecano). Luego entonces, es claro que la presencia de orden en líquidos puros aumenta su capacidad calorífica, y al mezclarse con un líquido de moléculas isotrópicas da una contribución negativa a C_p^E . A medida que la temperatura aumenta la C_p^E es menos negativa indicando nuevamente la disminución rápida de las COM en el líquido puro al aumentar la temperatura, figura 1.2.

Los múltiples resultados experimentales de C_p^E para sistemas selectos han demostrado la habilidad o sensibilidad de esta propiedad para mostrar la presencia de COM por lo que su uso se ha ampliado para tratar de entender otros tipos de estructura molecular en mezclas de líquidos, figura 1.3.

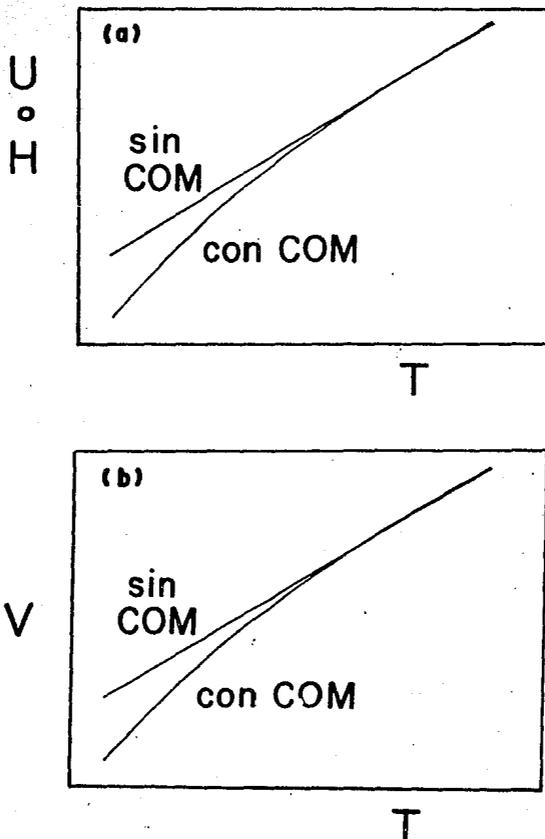


FIGURA 1.1 a) ENERGIA INTERNA (U) O ENTALPIA (H) y b) VOLUMEN (V) EN FUNCION DE LA TEMPERATURA PARA LIQUIDOS CON COM Y SIN COM.

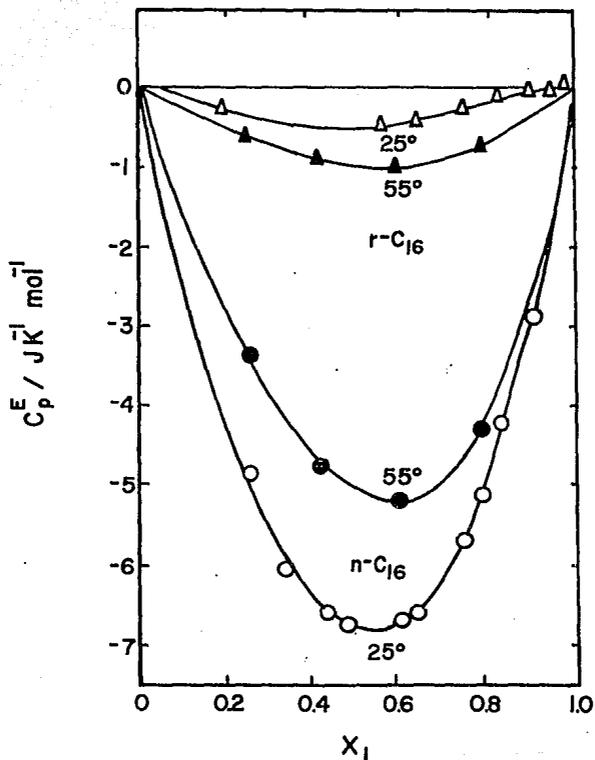


Figura 1.2 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO (C_p^E) A 25 Y 55 °C PARA (X_1) CICLOHEXANO + $(1-X_1)$ n-HEXADECANO (n-C₁₆) Y + 2,2,4,4,6,8,8-HEPTAMETILNONANO (r-C₁₆) (BHATTACHARYYA Y PATTERSON, 1979).

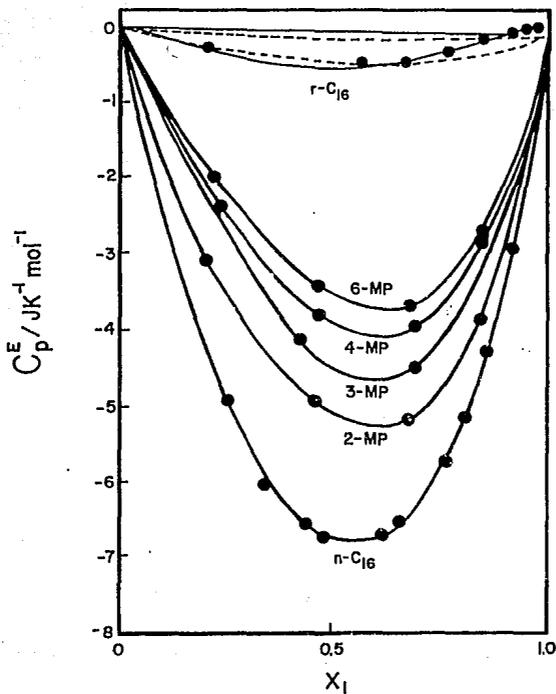


Figura 1.3 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO C_p^E A 298.15 K PARA (X_1) CICLOHEXANO + $(1-X_1)$ ISOMEROS DE HEXADECANO. SERIE DE METILPENTADECANOS (MP) Y 2,2,4,4,6,8,8-HEPTAMETILNONANO ($r\text{-C}_{16}$). (BHATTACHARYYA Y PATTERSON, 1980).

1.2 CREACION DE ORDEN MOLECULAR EN SOLUCIONES

La forma molecular es sin duda alguna un parámetro importante y sensible en la determinación de las propiedades termodinámicas de exceso, ya que aún pequeñas diferencias ligadas con la estereoquímica son relevantes para entender las interacciones moleculares en solución (de St. Romain et al., 1979). La gran variedad de isómeros de hidrocarburos que existen los convierten en compuestos adecuados para investigar los efectos relacionados con la estructura y forma molecular en las propiedades termodinámicas.

Así por ejemplo, se observan diferencias interesantes en los valores de H^E para sistemas que contienen hidrocarburos ramificados de la misma forma molecular pero con diferentes grados de limitación estérica. Los cinco isómeros de nonano altamente ramificados estudiados por de St. Romain et al. (1979) en mezclas con n-octano presentan un amplio intervalo de valores, no obstante que se esperaría obtener valores cercanos entre sí. Los diferentes valores de H^E dependen claramente del grado de limitación estérica de cada uno de los diferentes isómeros de nonano, por ejemplo, 2,3,3,4-tetrametilpentano y 2,2,4,4-tetrametilpentano pueden considerarse como esferas, sin embargo, el primero es esencialmente limitado y rígido, dando un valor de -57 J/mol, mientras que el segundo tiene oscilaciones torsionales de los dos hemisferios formados por isobutilos, dando un valor de 38 J/mol, tabla 1.1. Estos resultados sugieren que el acoplamiento de movimientos entre los diferentes isómeros y el n-octano son los responsables del intervalo de entalpías que se observan experimentalmente, así mismo, que existen contribuciones negativas a la entalpía, entropía y volumen y contribuciones positivas a la

C_9^E cuando moléculas estéricamente limitadas interactúan con moléculas que poseen más libertad de movimiento, es decir, parece ocurrir un efecto de condensación del segundo tipo de moléculas sobre el primero, correspondiendo a orden en la solución. Este nuevo efecto se observa con mayor claridad en este tipo de sistemas ya que las contribuciones debidas a las COM y a la diferencia de volumen libre entre los componentes han sido minimizadas. Conclusiones similares fueron obtenidas al estudiar los mismos isómeros de nonano con n-hexadecano (Tancrede et al., 1977).

TABLA 1.1 .- ENTALPIAS DE EXCESO EQUIMOLARES PARA ISOMEROS DE NONANO + N-OCTANO A 298.15 K

ISOMEROS DE NONANO	$H^E / J \text{ MOL}^{-1}$
N-NONANO	1.5
4-ETILHEPTANO	14
2,4-DIMETILHEPTANO	24
4,4-DIMETILHEPTANO	23
2,2,4-TRIMETILHEXANO	17
2,2,5-TRIMETILHEXANO	95
2,3,4-TRIMETILHEXANO	-1
2,2,3,4-TETREMETILPENTANO	-4
2,2,4,4-TETRAMETILPENTANO	39
2,3,3,4-TETRAMETILPENTANO	-57
3,3-DIETILPENTANO	-83

PIERRE ET AL., (1979)

Tancrede et al., (1977) sugirieron que la condensación de las moléculas con rotación interna relativamente libre del n-alcano

sobre las moléculas con impedimento estérico del nonano ocasiona un impedimento de rotaciones lo cual origina un ordenamiento y por lo tanto contribuciones negativas a H^E , S^E y V^E . Parece ser que un valor positivo en la C_p^E debe asociarse con este efecto de condensación, lo cual parece razonable tomando en cuenta las dos contribuciones a la C_p :

$$C_p = C_v + \left[\frac{\partial u}{\partial V} \right]_T \left[\frac{\partial V}{\partial T} \right]_p = C_v + \alpha \gamma VT \quad (1.1),$$

donde α es el coeficiente de expansión térmica y γ es el coeficiente térmico de presión. Un valor positivo de C_p^E debe ser consistente con la limitación de movimiento molecular del n-alcano, sugerida por el efecto de condensación. Por otro lado, C_v^E debe ser negativa cuando ocurre una disminución de orden durante el mezclado. El segundo término, en la ecuación 1.1 corresponde a un incremento en la energía del líquido debido a una expansión con T. Para cualquier líquido ordenado la contribución $\alpha \gamma VT$ debe ser anormalmente grande, ya que hay una disminución de orden debida al incremento de V con T y consecuentemente pérdida del empaquetamiento molecular. En varios trabajos se ha observado que si durante el proceso de mezclado ocurre una disminución de orden esto ocasiona que el término $(\alpha \gamma VT)^E$ sea negativo (Lam et al., 1974; de St. Romain et al., 1979), por lo tanto, si ocurre un incremento en el orden durante el mezclado, como ocurre durante el efecto de condensación, $(\alpha \gamma VT)^E$ debe ser positivo al igual que C_v^E y C_p^E .

Los conceptos discutidos anteriormente no podrían explicar los resultados experimentales de C_p^E vs composición para el sistema 1,4-dioxano + ciclohexano, figura 1.4, reportado por Inglese et al., (1984), o bien aquellos para 1,4-dioxano + n-alcano (Grolrier

et al., 1984), figura 1.5, ya que se obtiene en cada caso una curva con dos mínimos separados por un máximo o bien dos regiones de curvatura positiva y una de curvatura negativa.

Inicialmente, la dependencia de C_p^E vs composición en forma de "W" fue considerada como anómala, sin embargo, actualmente esta dependencia es de amplia ocurrencia por lo que ha sido posible proponer varias hipótesis para explicarla al menos de manera cualitativa. Así entonces, el origen de la forma "W" ha sido atribuido a: a) cambios conformacionales en uno de los componentes de la mezcla y b) desviaciones de composición local con respecto al bulto, es decir, no aleatoriedad en la solución.

La segunda hipótesis ha ganado apoyo en virtud de los argumentos siguientes: No aleatoriedad en la solución implicaría obtener valores positivos y grandes para entalpía de exceso (H^E) y energía de Gibbs de exceso (G^E), los cuales son observados en mezclas de un componente polar con un disolvente no polar. St. Victor y Patterson (1987) encuentran que para aquellos sistemas cuya C_p^E tiene forma "W", los valores de H^E , a concentración equimolar, están en el intervalo de 1000 a 2000 J/mol; los de G^E están en el intervalo de 800 a 1200 J/mol, y los de S^E son positivos, mientras que para aquellos sistemas que no presentan la forma "W" los valores equimolares de H^E son de alrededor de 500 J/mol. Así mismo, resultados experimentales de H^E y C_p^E cerca de la Temperatura Crítica de Solubilidad Superior (TCSS) son positivos y grandes para sistemas que presentan la multimencionada forma "W". Esto último fue observado por Kalali et al. (1985) al estudiar el sistema bis-dicloroetiléter + 2,2,4-trimetilpentano, cuya TCSS es de 290.55 K, a 293.15 y 303.15 K; ya que a la primera temperatura obtienen la forma "W" para C_p^E y no en el segundo caso, es decir,

la cercanía al punto crítico líquido-líquido se refleja dramáticamente en la magnitud y funcionalidad de C_p^E con la composición, y en H^E y G^E ya que estos son 1948 y 1368 J/mol, respectivamente.

En el caso de mezclar una molécula polar con un n-alcano, la forma "W" de la C_p^E es el resultado de dos efectos opuestos: La destrucción de COM en el alcano puro que contribuye de manera negativa a la C_p^E , con una dependencia parabólica; y la contribución de no-aleatoriedad en la solución que contribuye de manera positiva a la C_p^E con la dependencia adecuada con composición. Esto lo han explicado de manera cualitativa St. Victor y Patterson, (1987), empleando la teoría cuasiquímica de Guggenheim. La figura 1.6 muestra esquemáticamente la funcionalidad de las contribuciones aleatoria y no-aleatoria a C_p^E para que se obtengan la forma "W" y curvas con dos regiones de curvatura positiva separadas por una de curvatura negativa. De acuerdo con estos autores la no-aleatoriedad de la solución debe desaparecer en los extremos del intervalo de composición, es decir, la contribución por no-aleatoriedad a C_p^E deberá ser positiva en la parte media del intervalo de composición dando así lugar a la forma "W", como puede observarse en la figura 1.6.

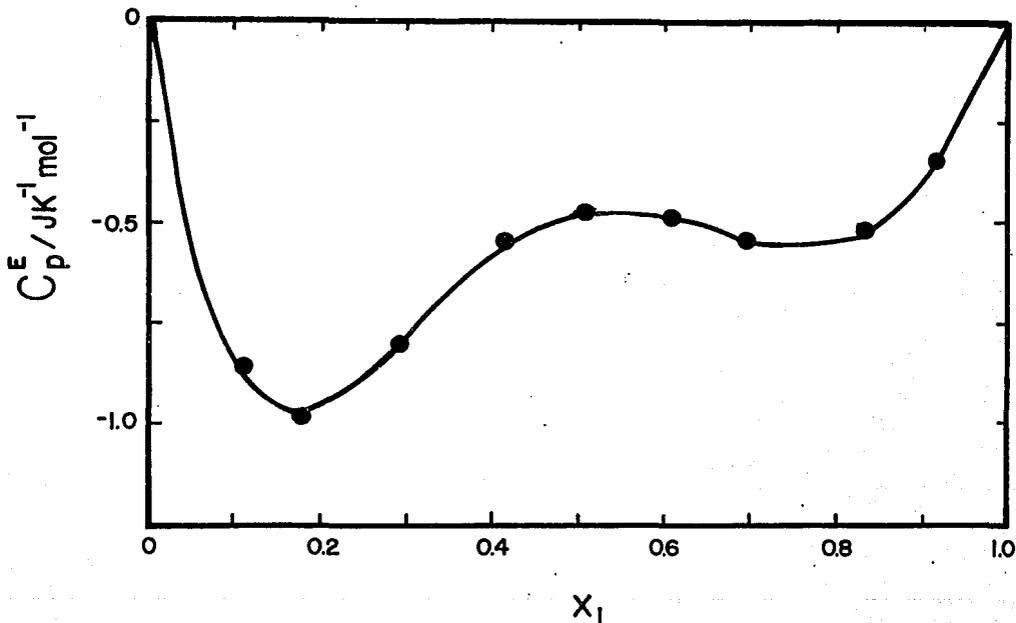


Figura 1.4 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO (C_p^E) A 298.15 K.

• (X_1) 1,4-DIOXANO + (1- X_1) CICLOHEXANO (INGLESE et al., 1984).

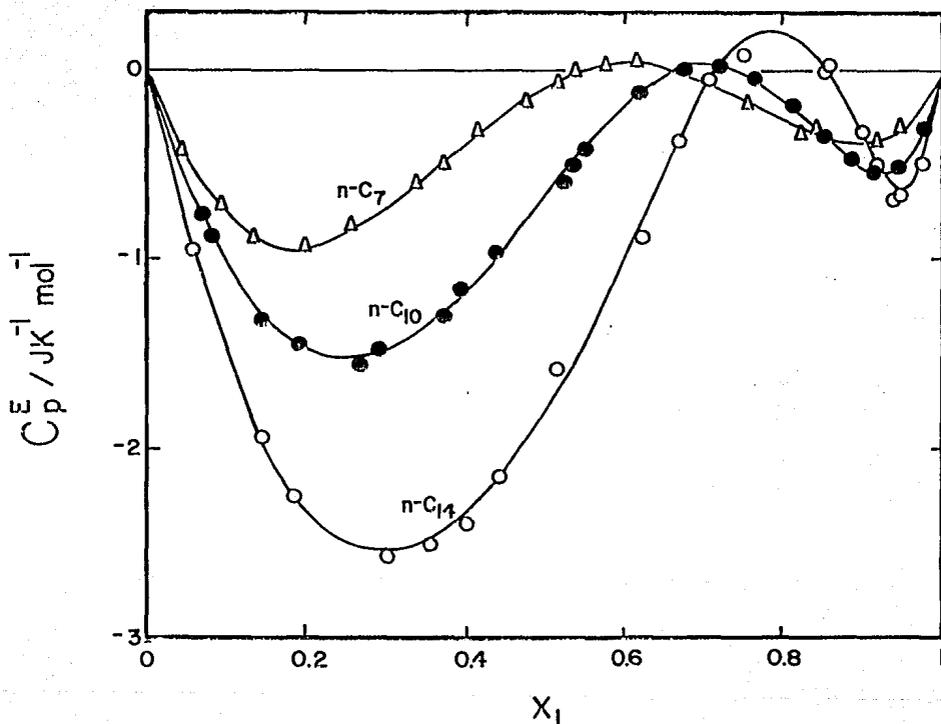


Figura 1.5 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO (C_p^E) A 298.15 K. (X_1) 1,4-DIOXANO + (1- X_1) n-ALCANO (GROLIER et al., 1984).

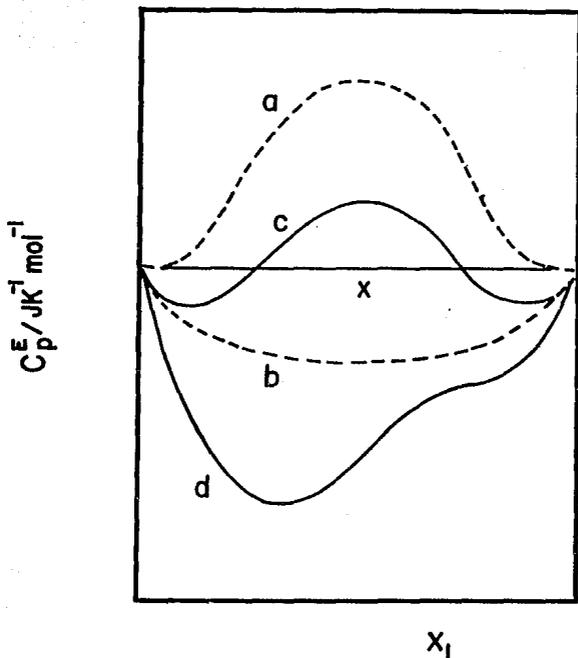


figura 1.6 REPRESENTACION ESQUEMATICA DE LAS CONTRIBUCIONES (a) NO-ALEATORIA, (b) ALEATORIA A LA (c) FORMA TOTAL "w" DE C_p^E ; (d) CURVA CON DOS REGIONES DE CURVATURA POSITIVA SEPARADAS POR UNA DE CURCATURA NEGATIVA (st. VICTOR Y PATTERSON, 1987).

1.3 FACTOR DE ESTRUCTURA S_{cc}

Tratando de encontrar una medida directa de no-aleatoriedad en la solución, Rubio et al. (1989) propusieron que algo mejor que H^E y G^E son los factores de estructura parcial y la función de correlación concentración - concentración S_{cc} , ambos relacionados a la distribución desigual de moléculas del tipo j alrededor de una molécula del tipo i o del tipo j , es decir, no-aleatoriedad. De especial interés para la discusión de no-aleatoriedad es la función S_{cc} , introducida por Bhatia y Thornton en 1970, la cual describe la composición local de un componente. S_{cc} está definida como

$$S_{cc}^{-1} = \left[\frac{\delta^2(G/RT)}{\delta x^2} \right]_{P,T} = x \left[\frac{\delta^2(\mu/RT)}{\delta x^2} \right]_{P,T} \quad (1.2)$$

donde G es la energía molar libre de Gibbs de la mezcla y μ el potencial químico de un componente.

La energía libre de Gibbs de la solución puede expresarse por cualquiera de los modelos más ampliamente utilizados en la literatura, tales como el modelo de Flory-Huggins, Guggenheim o contribución de grupos. Estos modelos consideran dos contribuciones: Una debida a la entropía combinatorial de mezclado y otra debida a las interacciones moleculares.

A continuación se hará uso del modelo por contribución de grupos propuesto por Kehajian et al. (1978) ya que proporciona valores más confiables para G^E que los otros modelos (Rubio et al., 1989; Trejo et al., 1991).

La energía de Gibbs molar de exceso (G^E) es la suma de dos términos

$$G^E = G_{\text{Comb}}^E + G_{\text{int}}^E, \quad (1.3)$$

el término combinatorial (G_{Comb}^E) está dado por la ecuación de Flory-Huggins como

$$G_{\text{Comb}}^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i}, \quad (1.4)$$

donde x es la fracción molar y ϕ_i es la fracción volumétrica definida por $\phi_i = r_i x_i / \sum r_i x_i$, r es el número de segmentos proporcional al volumen molecular el término interaccional de la ecuación 1.3. está definido por

$$G_{\text{int}}^E = \frac{1}{2} \left[\sum_i q_i x_i \right] \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij}, \quad (1.5)$$

donde

$$g_{ij} = - \frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) g_{st}. \quad (1.6)$$

donde q_i es el área superficial de la molécula, ξ_i es la fracción superficial del componente i definida como $\xi_i = q_i x_i / \sum q_i x_i$, α es función de la fracción superficial del componente 1.

Para el caso de una mezcla binaria la energía de Gibbs de exceso queda definida por:

$$G^E = \left[(q_1 x_1 + q_2 x_2) \xi_1 \xi_2 \alpha_n^2 g_{na} \right] + RT \left[x_1 \ln \frac{\phi_1}{x_1} + x_2 \ln \frac{\phi_2}{x_2} \right] \quad (1.7)$$

Aplicando las ecuaciones anteriores a la ecuación 1.2 se obtiene

$$S_{cc}^{-1} = (x_1 x_2)^{-1} + \left[\frac{r_1 - r_2}{x_1 r_1 + x_2 r_2} \right]^2 - \left[\frac{2q_1^2 q_2^2 g_{12} / RT}{(x_1 q_1 + x_2 q_2)^3} \right], \quad (1.8)$$

donde r_1 y q_1 son números de segmentos en el componente proporcional al volumen molecular y área superficial, respectivamente, normalizados a la molécula de metano, g_{12} es la energía de interacción libre promedio por segmento de los componentes, expresada por

$$g_{12} = h_{12} - T s_{12}, \quad (1.9)$$

donde h_{12} y s_{12} son constantes.

En la ecuación 1.8, el primer término es la contribución combinatorial ideal, el segundo es la contribución combinatorial no-ideal y el tercero es la contribución interaccional (Trejo et al., 1991).

Para la evaluación del parámetro S_{cc} mediante la ecuación 1.9 se requiere conocer los parámetros r_1 , q_1 y g_{12} . Los dos primeros se obtienen mediante la suma de los volúmenes y áreas superficiales de cada grupo y g_{12} se calcula a partir de datos experimentales de G^E y H^E . Una secuencia detallada del cálculo del parámetro S_{cc} se reporta en el capítulo 4.

2.1 MATERIALES

La tabla 2.1 contiene las diferentes sustancias utilizadas en este trabajo, junto con la fuente y pureza original de las mismas. A continuación se describe la purificación adicional a la que fueron sometidas algunas de las sustancias empleadas.

Riddick y Bunger (1970) citan el trabajo de Davis y Schuman, quienes encontraron que el 1,2-dicloroetano almacenado en frascos transparentes, al recibir la luz directa del sol presenta una reacción ácida en pocas semanas, por lo tanto la muestra utilizada en este estudio se destiló y se almacenó en recipientes que no permitieran el paso de los rayos solares, de acuerdo a un trabajo previo realizado en este laboratorio (García-Sánchez y Trejo, 1985). El 1,4-dioxano y el propanonitrilo se destilaron a vacío con flujo de nitrógeno en un aparato de vidrio, tomándose solo la fracción intermedia para posteriormente almacenarla en malla molecular de 4 Å. Los otros alcanonitrilos estudiados fueron secados en malla molecular para eliminar cualquier traza de humedad. Los n-alcanos fueron almacenados sobre sodio metálico. La pureza de las diferentes muestras se revisó mediante un cromatógrafo de gases, VARIAN 3400, empleando una columna MEGABORO y un detector de conductividad térmica. Al analizar los cromatogramas obtenidos se observó un solo pico, para cada muestra, lo cual indica ausencia de impurezas y por lo tanto puede confiarse en que la pureza de las muestras empleadas es superior a la reportada por el fabricante.

TABLA 2.1 FUENTE Y PUREZA DE LAS SUSTANCIAS EMPLEADAS

SUSTANCIA	FUENTE	PUREZA (MOL %)
1,2-DICLOROETANO	MERCK	99.7
1,4-DIOXANO	BAKER	99
PROPANONITRILO	ALDRICH	99
n-BUTANONITRILO	ALDRICH	98
n-PENTANONITRILO	ALDRICH	99.5
n-HEXANONITRILO	ALDRICH	99
n-PENTANO	ALDRICH	>99
n-HEXANO	MERCK	99
n-HEPTANO	SIGMA	>99
n-OCTANO	SIGMA	>99
n-NONANO	SIGMA	99
n-DECANO	ALDRICH	>99
n-DODECANO	MERCK	>99
n-TETRADECANO	SIGMA	99
2-METILPENTANO	ALDRICH	>99
3-METILPENTANO	ALDRICH	>99

2.2 APARATOS Y PROCEDIMIENTOS DE MEDICION

Para la obtención de propiedades termodinámicas de mezclas binarias es necesario que las mezclas que se preparan estén formadas realmente por dos componentes puros. Se sabe que los líquidos absorben aire a las condiciones atmosféricas, el cual podría ser un tercer componente de la mezcla a estudiar, para evitar esto es necesario desgasar las sustancias puras; en este trabajo el desgasado se realizó colocando durante 20 minutos los

matraces con las sustancias de trabajo en un baño de ultrasonido. Una vez desgasadas las sustancias puras se prepararon las mezclas a diferentes composiciones por pesada en una balanza analítica, marca Sartorius, con una exactitud de ± 0.0001 g, se utilizaron viales de 5 cm^3 , conteniendo una barra magnética recubierta con teflón, para preparar las mezclas, dejando el menor espacio posible para el vapor con la finalidad de evitar variación en la composición, las mezclas así preparadas se colocaron en un agitador magnético aproximadamente 20 minutos para asegurar un buen mezclado.

Para la determinación de la capacidad calorífica (C_p) de sustancias puras y mezclas se utilizó un microcalorímetro de flujo Picker, marca SODEV, (Picker et al., 1971), mostrado esquemáticamente en la figura 2.1, junto con diferentes accesorios que serán explicados. El uso de la técnica de flujo en calorimetría ofrece ventajas con respecto a otros métodos convencionales, tales como: a) no existe fase vapor durante las mediciones, b) los tiempos de respuesta son generalmente cortos, y c) la detección continua bajo condiciones de estado estacionario genera resultados que son equivalentes a las mediciones estáticas. El método que emplea el calorímetro Picker para medir la C_p es diferencial, esto es, se mide directamente el cociente de la capacidad calorífica volumétrica de los fluidos que circulan por sus celdas. El principio de operación es el siguiente: Los líquidos 1 y 2 son mantenidos a una temperatura constante ($T_{\text{baño}}$) antes de entrar a las celdas calorimétricas, las cuales son de idéntica construcción, los termistores Th_1 y Th_2 miden la diferencia de temperatura (ΔT) en las celdas debida a la diferencia de flujo o a la diferencia de C_p de los líquidos. Puesto que el flujo se mantiene uniforme a través de una serie de conexiones entre las dos celdas (línea de retardo), luego entonces

la diferencia en temperatura se debe solo a la diferencia de C_p de los líquidos. Esta diferencia de temperatura se anula por medio de un control de alimentación de corriente que circula a través de los elementos de calentamiento Z_1 y Z_2 , los cuales son diodos Zener. La potencia (ΔW) suministrada por el detector térmico para restablecer el equilibrio térmico en la celda de trabajo está relacionada directamente a la diferencia de capacidad calorífica volumétrica de los líquidos 1 y 2 y se determina a partir de mediciones de la corriente a través del diodo Zener y de su diferencia de potencial. La potencia suministrada en cada caso es diferente y se registra en un graficador como una desviación con respecto a una línea base que corresponde a la C_p de la muestra que fluye en la celda de referencia.

El diagrama de bloques de la figura 2.2 muestra el procedimiento seguido en este trabajo para la obtención de densidad y capacidad calorífica volumétrica de sustancias puras y mezclas.

Para la obtención de datos de capacidad calorífica volumétrica (C_p) se utilizó la siguiente metodología (Picker et al., 1971): Primero se calibró la unidad de detección térmica, en seguida se determinó la temperatura del baño (T_b) a la cual se tenían que hacer las mediciones de la C_p para obtener dichos datos a la temperatura de 298.15 K, una vez que se estabilizó el control de temperatura en ± 0.005 K se hizo fluir el líquido de referencia (n-heptano en este trabajo) a través de las celdas calorimétricas, a continuación se balanceó el puente a ± 10 mV y después se ajustó la simetría de la energía de calentamiento. Una vez hechas estas calibraciones, se obtuvo una línea base en el

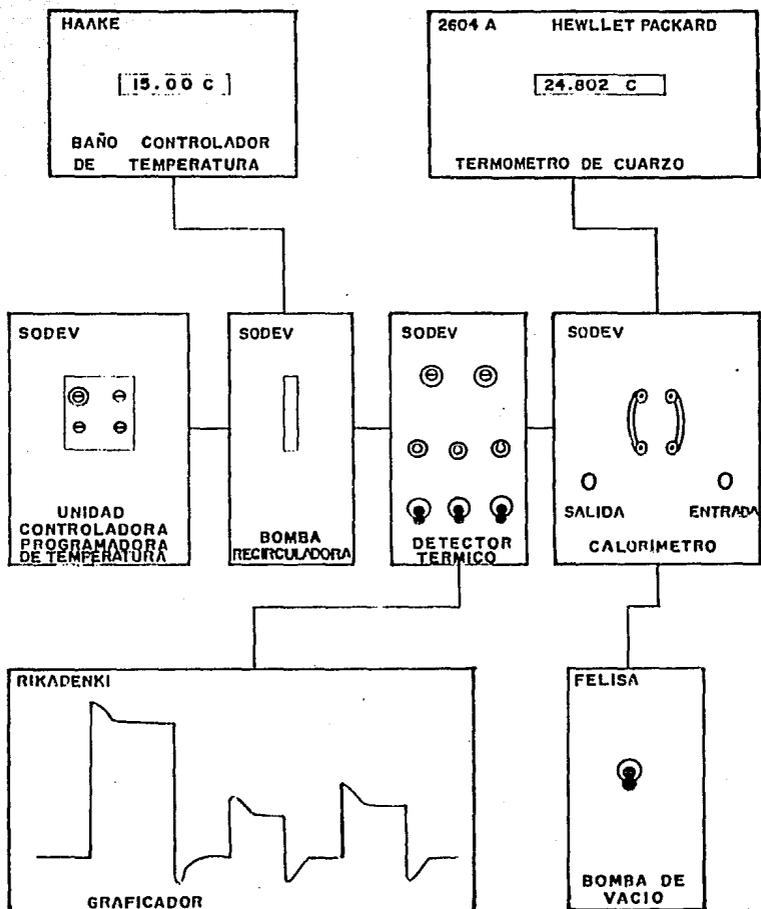


FIGURA 2.1 DIAGRAMA ESQUEMATICO DEL MICROCALORIMETRO DE FLUJO (SISTEMA PICKER)

graficador, a continuación se hizo una calibración mediante el efecto Joule y al estabilizarse nuevamente la línea base se inyectó el componente puro de la mezcla a estudiar con menor C_p , después se inyectaron las mezclas, iniciando con aquella cuya composición sea rica en el primer componente circulado y así sucesivamente, finalizando con el otro líquido puro y con una nueva calibración mediante el efecto Joule, este es el mismo procedimiento empleado anteriormente (Apam-Martínez y Trejo, 1988).

Las ecuaciones para el cálculo de C_p son las siguientes:

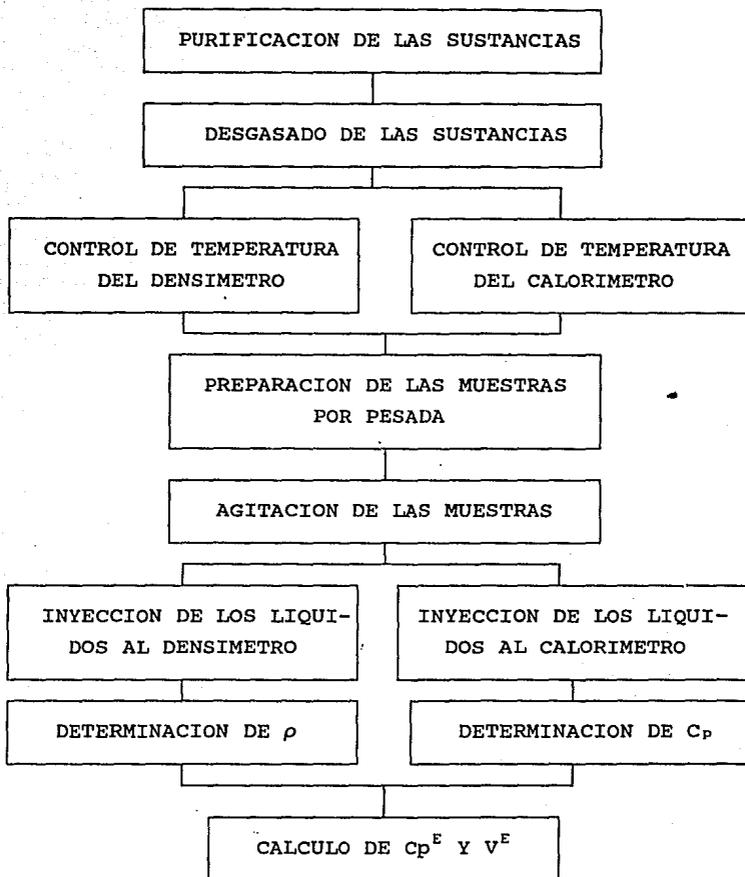
$$C_p = C_{p_0} \left\{ \frac{\rho_0}{\rho} \left(1 + \frac{\Delta W_a}{W_0} \right) \right\} \quad (2.2)$$

$$K = VZ_1 I_c / dsv \quad (2.3)$$

$$\Delta W_a = K D_a \quad (2.4)$$

donde: C_{p_0} es la capacidad calorífica volumétrica del líquido de referencia, ρ_0 es la densidad del líquido de referencia, ρ es la densidad de líquido en estudio, W_0 es la energía de calentamiento en las celdas calorimétricas, D_a es la diferencia de alturas entre la línea base y la curva obtenida al inyectar el siguiente líquido, en mm, VZ_1 es el voltaje en la celda 1, en V, I_c es la corriente de calentamiento, en mA, dsv es la diferencia de alturas obtenida al hacer la calibración mediante el efecto Joule, en mm.

Mediante el uso de las ecuaciones 2.2 a 2.4 se obtiene la

FIG. 2.2 PROCEDIMIENTO PARA LA OBTENCION DE C_p^E Y V^E

capacidad calorífica específica (C_p) en J / g K del líquido estudiado, la capacidad calorífica molar (J/mol K) resulta de multiplicar a la C_p por la masa molecular relativa de la muestra.

Con la ecuación 2.5 se obtiene la capacidad calorífica de exceso (C_p^E) en J / mol K.

$$C_p^E = C_p - x_1 C_{p_1} - x_2 C_{p_2}, \quad (2.5)$$

donde x_1 , x_2 son la fracción molar del componente 1 y 2, respectivamente, C_p es la capacidad calorífica molar de la mezcla en J/mol K y C_{p_1} , C_{p_2} son las capacidades caloríficas molares de los componentes puros en J/ mol K.

Para la derivación de la capacidad calorífica específica es necesario conocer la densidad de las muestras, como puede observarse en la ecuación 2.2, por lo tanto en este trabajo también se midió la densidad de los componentes puros y las mezclas con que se trabajó.

En el procedimiento de obtención de datos de densidad se utilizó el mismo método para la preparación de las mezclas de composición conocida descrito anteriormente para la obtención de C_p .

El dispositivo experimental para determinar densidad está formado por un densímetro, marca Sodev, de tubo vibrante, un medidor de períodos, un baño recirculador, marca Haake, para controlar la temperatura a ± 0.005 K, y un termómetro digital, marca Hewlett- Packard, con sensor de cuarzo utilizado con resolución de mK. Esto se muestra esquemáticamente en la figura 2.3.

El principio de operación (Kratky et al., 1969) del densímetro es el siguiente: La densidad es directamente proporcional al periodo de oscilación de un tubo que contiene la muestra a ser investigada.

El funcionamiento del densímetro se describe a continuación: El microprocesador inicializa el tiempo de medición basado en el sensor de periodos, la señal del densímetro primero se normaliza a niveles lógicos por medio de un circuito, la frecuencia de esta señal es dividida entre 10 antes de llegar al contador universal. La medición es ejecutada por el contador de tiempo y entonces aparece en pantalla un periodo promedio, el punto decimal de la medición es determinado por un microprocesador y es función del número de lecturas promedio de periodos, dependiendo de este número aparecerán 3 ó 4 decimales.

Previo a la medición de densidad es necesario calibrar el densímetro empleando dos sustancias cuya densidad sea conocida con gran exactitud, ya que la ecuación que relaciona a los valores del periodo de vibración con la densidad incluye dos parámetros característicos del aparato a una temperatura dada.

La ecuación que relaciona al periodo con la densidad es la siguiente

$$\rho = A + B \tau^2, \quad (2.6)$$

donde, ρ es densidad, A y B son parámetros a determinar en una calibración y τ es el periodo.

Para la calibración del densímetro a 298.15 K se utilizaron nitrógeno seco y agua desionizada. Los valores de densidad para

estas sustancias son 0.000912 y 0.9970449 g/cm³, respectivamente, a la temperatura mencionada (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984).

La medición de la densidad para los compuestos puros y mezclas estudiadas en este trabajo se realizó de la siguiente manera: primero se alimentó nitrógeno seco a la celda de medición, en seguida se inyectó el hidrocarburo y a continuación las mezclas en orden ascendente en composición con respecto al nitrilo. Una vez circuladas todas las mezclas se inyectó el nitrilo y se finalizó con agua. En cada caso se obtuvieron de 10 a 14 valores del periodo con la finalidad de obtener un promedio, para que con este y los parámetros de la calibración derivar la densidad correspondiente.

En este trabajo la calibración del densímetro, empleando nitrógeno y agua, fué realizada para cada sistema binario estudiado.

A partir de los datos experimentales de densidad es posible derivar valores del volumen molar de exceso (V^E) (González et al., 1986), de acuerdo a la ecuación siguiente:

$$V^E = x_1 PM_1 \left\{ \frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_1} \right\} + x_2 PM_2 \left\{ \frac{1}{\rho_H} - \frac{1}{\rho_2} \right\} \quad (2.7)$$

donde x es la fracción molar, PM es la masa molecular relativa y ρ es la densidad de los componentes 1 y 2, y ρ_H es la densidad de la mezcla.

3.1 COMPARACION CON DATOS DE LA LITERATURA

DATOS DE DENSIDAD

Con la finalidad de establecer la confiabilidad de los resultados experimentales de densidad se seleccionaron dos sistemas binarios, previamente reportados por otros autores, para ser estudiados en este trabajo y comparar los resultados de V^E .

Los sistemas estudiados son 1,2-dicloroetano + n-heptano y 1,4-dioxano + n-heptano, a 298.15 K. Los valores de V^E obtenidos en este trabajo se reportan en la tabla 3.1 y se muestran gráficamente en la figura 3.1.

Los valores obtenidos de esta comparación coinciden con el error derivado para V^E a partir de un error experimental de $\pm 0.0001 \text{ g/cm}^3$ para los datos de densidad de los componentes puros y las mezclas de composición conocida.

DATOS DE CAPACIDAD CALORIFICA

El equipo, junto con la metodología de medición, se probaron mediante la determinación de la C_p de los siguientes compuestos puros: n-octano, n-nonano y n-decano, a 298.15 K, se usó como referencia el n-heptano cuya C_p es de 224.93 J/mol K. Los resultados experimentales de este trabajo y de la literatura se reportan en la tabla 3.2, en donde se pudo observar que el error relativo máximo, para la C_p molar, es de 0.12 %, esto es una diferencia de 0.30 J/mol K la cual se encuentra dentro del error experimental de $\pm 0.44 \text{ J/mol K}$.

TABLA 3.1 VOLUMEN DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K

X_1	V^E (cm ³ /mol)	X_1	V^E (cm ³ /mol)
(X₁) 1,2 DICLOROETANO + (1-X₁) n-HEPTANO			
ESTE TRABAJO			
0.0986	0.40 ₁	0.4797	0.93 ₉
0.1036	0.40 ₃	0.5028	0.92 ₃
0.1972	0.68 ₅	0.6036	0.87 ₇
0.2035	0.68 ₅	0.7125	0.71 ₈
0.2991	0.81 ₅	0.8018	0.52 ₇
0.3865	0.91 ₂	0.9083	0.26 ₆
LITERATURA ^a			
0.0477	0.1863	0.6021	0.8462
0.1494	0.5280	0.7129	0.7027
0.2150	0.6862	0.7769	0.5703
0.2988	0.8199	0.8527	0.4101
0.3940	0.9025	0.9567	0.2166
0.4968	0.9292		
(X₁) 1,4-DIOXANO + (1-X₁) n-HEPTANO			
ESTE TRABAJO			
0.0419	0.18 ₂	0.5019	0.73 ₀
0.0980	0.39 ₄	0.5486	0.70 ₄
0.1459	0.48 ₃	0.6019	0.68 ₀
0.2075	0.62 ₁	0.6883	0.61 ₈
0.2527	0.66 ₉	0.7989	0.42 ₂
0.2783	0.69 ₉	0.8125	0.39 ₆
0.2898	0.70 ₉	0.8800	0.27 ₀
0.3315	0.72 ₉	0.8995	0.23 ₅
0.3930	0.74 ₁	0.9403	0.12 ₃
0.4522	0.74 ₈		
LITERATURA ^b			
0.0410	0.153	0.5335	0.706
0.0927	0.315	0.5713	0.684
0.1374	0.392	0.6126	0.653
0.1971	0.552	0.6753	0.587
0.2599	0.637	0.7539	0.482
0.3368	0.710	0.8202	0.378
0.3724	0.726	0.8361	0.351
0.4136	0.733	0.9108	0.201
0.4761	0.731	0.9466	0.126
0.5132	0.717		

a) LAINEZ ET AL., 1985; b) INGLESE ET AL., 1983

Al igual que en el caso del experimento para determinar la densidad, se seleccionaron los mismos dos sistemas reportados en la literatura para realizar una comparación de valores de C_p^E . Esta se lleva a cabo en la tabla 3.3 y se reporta gráficamente en las figuras 3.2 y 3.3.

TABLA 3.2 CAPACIDAD CALORIFICA DE n-ALCANOS A 298.15 K

SUSTANCIA	C_p (J/mol K)		
	ESTE TRABAJO	LITERATURA	% ERROR REL.
n-OCTANO	254.45	254.14 ^a	0.12
n-NONANO	284.06	284.39 ^a	0.11
n-DECANO	314.00	314.47 ^a	0.05

a) RIDDICK Y BUNGER, 1970

TABLA 3.3 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO C_p^E COMO FUNCION DE LA COMPOSICION (X_1) A 298.15 K

X_1	C_p^E (J/K mol)	X_1	C_p^E (J/K mol)
(X ₁) 1,2-DICLOROETANO + (1-X ₁) n-HEPTANO			
ESTE TRABAJO			
0.0590	-0.57	0.4005	-1.54
0.1022	-0.92	0.4917	-1.29
0.1556	-1.22	0.5984	-0.87
0.1963	-1.42	0.6967	-0.83
0.2088	-1.42	0.8060	-0.76
0.2774	-1.55	0.8485	-0.74
0.3000	-1.57	0.8987	-0.65
0.3524	-1.58	0.9695	-0.35
LITERATURA ^a			
0.0477	0.448	0.6021	-1.043
0.1494	-1.109	0.7129	-0.869
0.2150	-1.360	0.7769	-0.856
0.2988	-1.514	0.8527	-0.772
0.3940	-1.473	0.9267	-0.543
0.4968	-1.243		

TABLA 3.3 CONTINUACION

X_1	C_P^E (J/K mol)	X_1	C_P^E (J/K mol)
(X ₁) 1,4-DIOXANO + (1-X ₁) n-HEPTANO			
ESTE TRABAJO			
X_1	C_P^E (J/K mol)	X_1	C_P^E (J/K mol)
0.0647	-0.52	0.4726	-0.19
0.0941	-0.77	0.5339	0.02
0.1487	-0.90	0.5449	0.05
0.1835	-0.97	0.6062	0.07
0.2339	-0.91	0.7340	-0.13
0.2832	-0.75	0.8010	-0.31
0.3680	-0.51	0.8628	-0.38
0.3887	-0.39	0.9042	-0.39
0.4289	-0.32	0.9426	-0.32
LITERATURA			
0.0410	-0.435	0.5335	-0.008
0.0927	-0.726	0.5713	0.037
0.1374	-0.895	0.6126	0.043
0.1971	-0.955	0.6753	-0.018
0.2599	-0.833	0.7539	-0.199
0.3368	-0.604	0.8202	-0.341
0.3724	-0.485	0.8361	-0.322
0.4136	-0.366	0.9108	-0.397
0.4761	-0.165	0.9466	-0.291
0.5132	-0.069		

a) LAINEZ ET AL., 1985; b) GROLIER ET AL., 1984

Al comparar los valores experimentales de este trabajo y de literatura puede observarse que existe una muy buena concordancia, por lo que se puede establecer que los resultados de C_P^E tienen una precisión de ± 0.05 J/mol K.

3.2 DENSIDAD Y VOLUMEN MOLAR DE EXCESO

Se obtuvieron datos experimentales de densidad y se derivaron valores de V^E para los siguientes 25 sistemas:

Propanonitrilo + n-pentano; + n-hexano y + n-heptano.

Butanonitrilo + n-hexano, + n-heptano, + n-octano, + n-

decano, + n-dodecano y + n-tetradecano.

Pentanonitrilo + n-hexano, + n-octano, + n-decano, + n-dodecano y + n-tetradecano.

Hexanonitrilo + n-hexano, + n-octano, + n-decano, + n-dodecano y + n-tetradecano.

2-metilpentano + propanonitrilo, + butanonitrilo, y + pentanonitrilo.

3-metilpentano + propanonitrilo, + butanonitrilo, y + pentanonitrilo.

Las tablas de datos experimentales se dan en el apéndice A para todos los sistemas mencionados.

Los valores de V^E presentan un comportamiento muy regular para cada serie de sistemas, así por ejemplo, para un nitrilo dado V^E se incrementa al aumentar el tamaño del n-alcano y para un n-alcano dado V^E disminuye al aumentar el tamaño del alcanonitrilo. Esto último es una clara manifestación del efecto del momento dipolar sobre V^E , ya que propanonitrilo siendo el componente más polar presenta los valores más altos de V^E , para un n-alcano dado, y consecuentemente hexanonitrilo que es el componente menos polar presenta los valores más bajos de V^E . La mayoría de los sistemas presentan valores positivos de V^E y solo algunos presentan una región de valores negativos asociada a una forma "S", es decir, también presentan una región de valores positivos. Las características mencionadas han sido observadas por otros autores para el mismo tipo de sistemas (McLure y Trejo, 1980; González et al., 1986).

La figura 3.4 muestra los resultados para los sistemas formados por propanonitrilo + n-pentano, + n-hexano y + n-heptano.

El sistema formado con n-heptano presenta el máximo de $V^E(x)$ a la composición de aproximadamente 0.4 en fracción molar del nitrilo, mientras que aquellos con n-hexano y n-pentano lo presentan a 0.35 y 0.20, respectivamente, es decir, las curvas de V^E vs x son asimétricas con el máximo en la región de composición elevada del componente con mayor volumen libre, i. e. el n-alcano. El sistema con n-pentano presenta además un mínimo en la composición de, aproximadamente, 0.77 fracción molar del nitrilo, es decir, la función V^E vs x tiene forma de "S". Los resultados experimentales de estos tres sistemas pueden interpretarse, de manera cualitativa, estableciendo que la contribución proveniente de las interacciones moleculares, de acuerdo a los datos de H^E reportados en la literatura para algunos de estos sistemas, es positiva y mayor para n-heptano que para n-hexano. Para el sistema con n-pentano estas contribuciones son importantes en la región de valores positivos de V^E mientras que las contribuciones debidas a diferencias en el volumen libre y presión interna de los componentes son de mayor importancia en la región de valores negativos de V^E .

Los sistemas formados por butanonitrilo con 6 diferentes n-alcamos, figura 3.5, presentan el comportamiento descrito anteriormente, el cual puede ser explicado con los mismos argumentos que para los sistemas con propanonitrilo.

Los sistemas formados por n-pentanonitrilo + n-alcamos, figura 3.6, y n-hexanonitrilo + n-alcamos, figura 3.7, también presentan el mismo comportamiento descrito, pero los V^E correspondientes son menores que los anteriores.

Para observar el efecto de la variación del tamaño del

nitrilo y consecuentemente la contribución debida al momento dipolar se muestran en la figura 3.7 valores de V^E para n-hexano con cada uno de los cuatro alcanonitrilos estudiados. En esta figura se puede notar que los valores positivos en todo el intervalo de composición para el sistema con propanonitrilo se deben necesariamente a la contribución positiva debida a las interacciones entre las moléculas de los dos componentes, esta contribución se vuelve menos importante a medida que disminuye la polaridad del alcanonitrilo, como ya se mencionó anteriormente, dando lugar a valores negativos de V^E en una región del intervalo de composición. Se puede especular que para sistemas con alcanonitrilos mayores que n-hexanonitrilo se obtendrán valores negativos de V^E en todo el intervalo de composición al ser mezclados con n-hexano.

Con la finalidad de mostrar, de manera global, la mayoría de las características arriba discutidas se muestran en la figura 3.8 valores equimolares de V^E como función del número de átomos de carbono en la molécula del n-alcano, para los diferentes alcanonitrilos estudiados en este trabajo así como para aquellos reportados en la literatura (McLure y Trejo, 1980; González et al., 1986). Puede observarse también que existen incrementos rápidos de V^E al mezclar un alcanonitrilo con n-alcanos de cadena corta, i. e. entre cinco y diez átomos de carbono, y que estos incrementos disminuyen para sistemas donde el n-alcano tiene más de diez átomos de carbono. Sin embargo, no se tiene evidencia experimental sobre si la tendencia se invierta para n-alcanos de cadena mucho mayor a los estudiados hasta el momento.

En la figura 3.9 se reporta gráficamente el volumen de exceso vs composición de alcanonitrilo + 2-metilpentano, el comportamiento de V^E es muy regular, esto es, el V^E es de menor

magnitud a medida que la polaridad efectiva del componente polar disminuye, esto es, para el sistema formado con propanonitrilo los valores de V^E son positivos, disminuyen para el siguiente alcanonitrilo e incluso para el sistema formado con pentanonitrilo presentan forma de "S", las curvas son asimétricas con el máximo localizado en la región rica en el hidrocarburo. Al comparar estos resultados con los de la mezcla de propanonitrilo + n-hexano, donde el n-hexano es una molécula lineal, se puede concluir que al disminuir la forma lineal de la molécula, al incluir un radical metilo en el hidrocarburo, el arreglo de las moléculas de la mezcla es menor debido a que la molécula del hidrocarburo es más globular y por lo tanto el V^E es positivo.

En la figura 3.10 se reportan gráficamente los resultados de V^E vs composición de las mezclas de alcanonitrilo + 3-metilpentano, en general el comportamiento de estas mezclas es el mismo que el observado para la serie anterior. En esta serie se puede observar que al mover el radical metilo al centro de la cadena, lo cual ocasiona que esta molécula sea más esférica que la anterior, el arreglo de las moléculas de la mezcla sea menor al observado en la serie anterior y por lo tanto la magnitud del V^E es mayor para esta serie.

3.3 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO

Con excepción de los sistemas formados por propanonitrilo + n-pentano y n-butanonitrilo + n-heptano el resto de los sistemas estudiados por densimetría fueron también incluidos para el estudio calorimétrico. Los datos de C_p^E para los diferentes sistemas estudiados se dan en el apéndice A.

El comportamiento de los diferentes sistemas de C_p^E vs composición del alcanonitrilo presenta un comportamiento muy regular, esto es, para alcanos pequeños los valores de C_p^E son positivos y van disminuyendo a medida que se incrementa el tamaño del n-alcano, excepto para los sistemas formados por propanonitrilo + n-alcanos, donde el comportamiento es inverso al mencionado anteriormente. Estos sistemas presentan el mismo comportamiento de C_p^E vs composición que el mencionado en el Capítulo 2 en relación a la presencia de no-aleatoriedad (Saint Victor y Patterson, 1987), es decir, curvatura negativa en la región de alta composición y curvatura positiva en la región de alta dilución de ambos componentes (ver figura 1.6).

La figura 3.12 muestra C_p^E vs composición del alcanonitrilo para los sistemas propanonitrilo + n-hexano y + n-heptano. Para el primer sistema puede observarse que el efecto que más contribuye a la C_p^E es el debido a la no aleatoriedad de la solución, lo cual indica que existe una preferencia en la orientación de las moléculas para formar mayoritariamente algún arreglo molecular con mayor concentración de uno u otro de los componentes, o sea, que se está creando orden en la solución como resultado de diferencias locales en composición con respecto a la composición del bulto. Esta orientación preferencial de las moléculas se debe parcialmente a la cercanía de la temperatura del sistema con su TCSS, este sistema se encuentra 4 K arriba (ver tabla 3.4). En este caso la contribución aleatoria, que contribuye de manera negativa a la C_p^E , es mínima. Para el segundo sistema, los valores de C_p^E son menores en el intervalo de 0.25 a 0.75 en fracción molar del propanonitrilo, significando que la creación de orden disminuye debido a que el sistema se encuentra más lejos de su TCSS.

En la figura 3.13 se muestran los resultados de C_p^E vs composición para los cinco sistemas formados por n-butanonitrilo con n-alcános. En estos sistemas se puede observar que la creación de orden es mayor para el sistema formado con n-hexano y a medida que se incrementa el tamaño del n-alcáno se vuelve más importante la contribución aleatoria, de tal manera que para el sistema con n-octano aparece una región de valores negativos de C_p^E a altas concentraciones del alcanonitrilo y para los sistemas con n-decano, n-dodecano y n-tetradecano es de tal importancia que ocasiona la aparición de la forma "W". Es interesante hacer notar que la funcionalidad de C_p^E para estos sistemas está relacionada con la cercanía o lejanía al punto crítico líquido-líquido, así se observa en la tabla 3.4 que el sistema con tetradecano se encuentra a 2 K por arriba de su TCSS, con n-dodecano a 13 K y con n-decano a 25 K. Así mismo, se puede observar que a medida que se incrementa el tamaño del n-alcáno la C_p^E disminuye, esto es claro indicio de que la variación de la diferencia de tamaño entre las moléculas del alcanonitrilo y el n-alcáno es también una contribución importante para los diferentes grados de orden molecular, para un nitrilo dado.

La figura 3.14 muestra los datos de C_p^E vs composición para los sistemas formados por pentanonitrilo + n-alcáno, el comportamiento es el mismo que para la serie anterior pero sus valores son ligeramente mayores para los correspondientes n-alcános, esto puede explicarse debido a que la contribución debida a las interacciones del momento dipolar del n-pentanonitrilo es menor a la de butanonitrilo y además la diferencia en tamaños es menor para los sistemas de esta figura, lo cual permite un mejor arreglo de las moléculas de ambos componentes, es decir creación

de orden, y como consecuencia el valor de C_p^E será mayor. Para esta serie la forma "W" se presentó únicamente para los sistemas formados con n-dodecano y con n-tetradecano, los cuales de acuerdo al comportamiento de la TCSS para alcanonitrilos + n-alcenos (McLure et al., 1982) estarían más cerca de su TCSS que los otros tres sistemas de esta serie. Sin embargo, Cuevas-Jaimes (1990) reporta que los sistemas pentanonitrilo + n-dodecano; + n-

TABLA 3.4 TEMPERATURA CRITICA SUPERIOR DE SOLUBILIDAD Y CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO MAXIMA DE ALCANONITRILLO + n-ALCANO

SISTEMA	$C_{p,MAX}^E$ /JK ⁻¹ MOL ⁻¹	x_{MAX}	TCSS/K	FORMA "W"
PROPANONITRILLO				
+ n-C6	6.14	0.46	284.9 ^a	NO
+ n-C7	8.49	0.45	292.7 ^b	NO
+ n-C8	-----	-----	300.95 ^c	--
BUTANONITRILLO				
+ n-C6	2.40	0.44	244.2 ^a	NO
+ n-C8	1.96	0.45	260.55 ^d	NO
+ n-C10	1.29	0.46	269.2 ^a	SI
+ n-C12	0.16	0.48	285.22 ^d	SI
+ n-C14	-0.10	0.47	296.27 ^d	SI
PENTANONITRILLO				
+ n-C6	2.67	0.46	-----	NO
+ n-C8	2.29	0.47	-----	NO
+ n-C10	1.72	0.47	-----	NO
+ n-C12	0.69	0.48	-----	SI
+ n-C14	-0.79	0.49	-----	SI
HEXANONITRILLO				
+ n-C6	2.93	0.45	-----	NO
+ n-C8	2.63	0.45	-----	NO
+ n-C10	2.05	0.46	-----	NO
+ n-C12	1.06	0.46	-----	NO
+ n-C14	-0.31	0.49	-----	SI

a) McLURE ET AL., 1982; b) INTERPOLADO; c) EUSTAQUIO-RINCON ET AL., 1991; d) CUEVAS-JAIMES 1990. EL VALOR DE C_p^E MAX Y SU COMPOSICION (X) CORRESPONDIENTE SE OBTUVIERON DE LA ECUACION DE AJUSTE DE REDLICH - KISTER.

pentadecano; y + n-heptadecano no presentaron separación de fases desde la temperatura ambiente hasta temperaturas de 240 K. Todo esto muestra que es altamente difícil asignar la forma "W" únicamente a la cercanía del sistema de su punto crítico y que por lo tanto existen otras contribuciones que se combinan para generar esta peculiar dependencia de C_p^E con la composición.

Los resultados de C_p^E para la serie formada por n-hexanonitrilo con n-alcacos, mostrados en la figura 3.15, presentan también una variación regular, los cuales toman valores positivos para el sistema con n-hexano y disminuyen gradualmente para incluir valores negativos en la región de alta concentración del nitrilo con n-dodecano y presentar la forma "W" con n-tetradecano. Al igual que en las dos series de sistemas arriba discutidas, en este caso se pueden entender los resultados como la contribución de los efectos de las orientaciones dipolo-dipolo, dipolo-dipolo inducido, no-aleatoriedad, destrucción de orden y diferencias en tamaño molecular de los componentes.

Para la mayoría de los sistemas estudiados es posible observar que la contribución aleatoria se presenta inicialmente en la región de alta concentración del componente polar, i. e. el alcanonitrilo, indicando esto que la adición de una pequeña cantidad de un n-alcaco a un n-alcanonitrilo genera el rompimiento de las orientaciones dipolo-dipolo lo cual da una contribución negativa, por la aleatoriedad en la solución, a la C_p^E del sistema binario. Es obvio, que en el otro extremo en composición de la solución también existirá una contribución por aleatoriedad, aunque esta parece ser pequeña para algunos de los sistemas estudiados en este trabajo.

Kalali et al. (1985) realizaron un estudio termodinámico de sistemas binarios formados por 2,2,4-trimetilpentano con varios componentes polares de diferente polaridad con la finalidad de conocer el efecto de las orientaciones dipolo-dipolo, en ausencia de puentes de hidrógeno, sobre diferentes propiedades de exceso (G^E , H^E , V^E y C_p^E). Los resultados presentados por estos autores para C_p^E y V^E indican que las orientaciones dipolo-dipolo contribuyen de manera muy importante a esta propiedad, ya que los valores de ambas cantidades varían desde valores positivos, para los sistemas con un componente altamente polar (2-butanona), hasta valores negativos, para sistemas con un componente no muy polar (clorobenceno). Para este análisis los autores definieron un momento dipolar reducido. Sin embargo, de este trabajo no es posible discernir las contribuciones por diferencias en tamaño y estructura, ya que los componentes polares estudiados pertenecen a diferentes familias químicas, que indudablemente son importantes para explicar el comportamiento experimental.

En la figura 3.16 se reportan gráficamente resultados de C_p^E vs composición de alcanonitrilos + 2-metilpentano, las curvas son positivas en todo el intervalo de composición y su magnitud decrece a medida que disminuye la polaridad efectiva del alcanonitrilo, el valor positivo de la C_p^E es un indicio de que existe creación de orden molecular en la solución.

En la figura 3.17 se reportan gráficamente los resultados de C_p^E vs composición de alcanonitrilos + 3-metilpentano, tanto en esta serie como en la anterior es posible observar como la capacidad calorífica es capaz de detectar cambios, aún pequeños, en la estructura de la molécula, los diferentes valores de C_p pueden ser explicados en función de: a) la polaridad del

alcanonitrilo ocasiona la formación de arreglos moleculares, b) las diferencias en volumen libre de los metilpentadecanos permiten diferentes grados de arreglo y c) la cercanía a la TCSS también induce a la formación de estructuras (de acuerdo a trabajos anteriores se ha observado que la TCSS de un componente polar + n-alcano es del mismo orden, o un poco menor, que la correspondiente TCSS del mismo componente polar con un isómero del alcano) y de los valores de la C_p^E de esta serie se propone que el sistema propanonitrilo + 2-metilpentano es el que se encuentra más cerca de su TCSS, ya que es el que presenta la mayor C_p^E , los otros sistemas deben estar más alejados de su TCSS debido a que su C_p^E es menor.

En este caso son pocos los isómeros de metilpentano y la variación de C_p^E vs X_1 no es muy clara, por lo que es importante mencionar el trabajo de Bhattacharyya y Patterson (1980), donde reportan valores de C_p^E , a 298.15 K, de mezclas binarias de ciclohexano + isómeros de metilpentadecano, ver figura 1.3 del capítulo 1, donde es posible observar como la variación de la posición del radical metilo en la molécula ocasiona una variación uniforme de la C_p^E .

En la discusión de los resultados de C_p^E obtenidos en este trabajo se trató de resaltar la importancia que tiene la contribución derivada de las orientaciones dipolo-dipolo de los n-alcanonitrilos. Se mencionó que esta contribución disminuye en importancia a medida que aumenta el tamaño del alcanonitrilo, no obstante que el momento dipolar reportado para los cuatro nitrilos estudiados es constante e igual a 3.57 D. Luego entonces, la disminución de la contribución mencionada puede explicarse al hacer uso de una cantidad que sea más útil para medir la polaridad

efectiva de las moléculas . Rowlinson (1969) menciona que el cociente $\mu^2 / kT\sigma^3$, donde μ es el momento dipolar permanente, k es la constante de Boltzman, T es temperatura y σ es el diámetro de colisión, puede ser empleado para medir dicha polaridad efectiva. En este trabajo se ha utilizado, para fines prácticos, la cantidad μ^2/V_c en donde se hace uso de la proporcionalidad entre σ^3 y el volumen crítico V_c . La tabla 3.5 muestra valores del dipolo efectivo para los cuatro alcanonitrilos estudiados y se puede observar que efectivamente esta cantidad disminuye al aumentar el tamaño del nitrilo, por lo que se confirma que esta es una , pero no la única, contribucion importante a este tipo de propiedades.

TABLA 3.5 Valores de volumen crítico, momento dipolar y dipolo efectivo de alcanonitrilos

Sustancia	$\frac{V_c}{\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1}}$	$\frac{\mu}{\text{D}^2}$	$\frac{10^2 \mu^2 / V_c}{(\text{D cm}^{-3} \text{ mol})}$
Propanonitrilo	230 ^{a, b, c}	3.57 ^b	5.54
Butanonitrilo	285 ^{a, c}	3.57 ^b	4.47
Pentanitrilo	340 ^d	3.57 ^b	3.73
Hexanonitrilo	395 ^c	3.57	3.23

a) REID ET AL. b) RIDDICK AND BUNGER, 1970 c) SOMAYAJULU, 1989

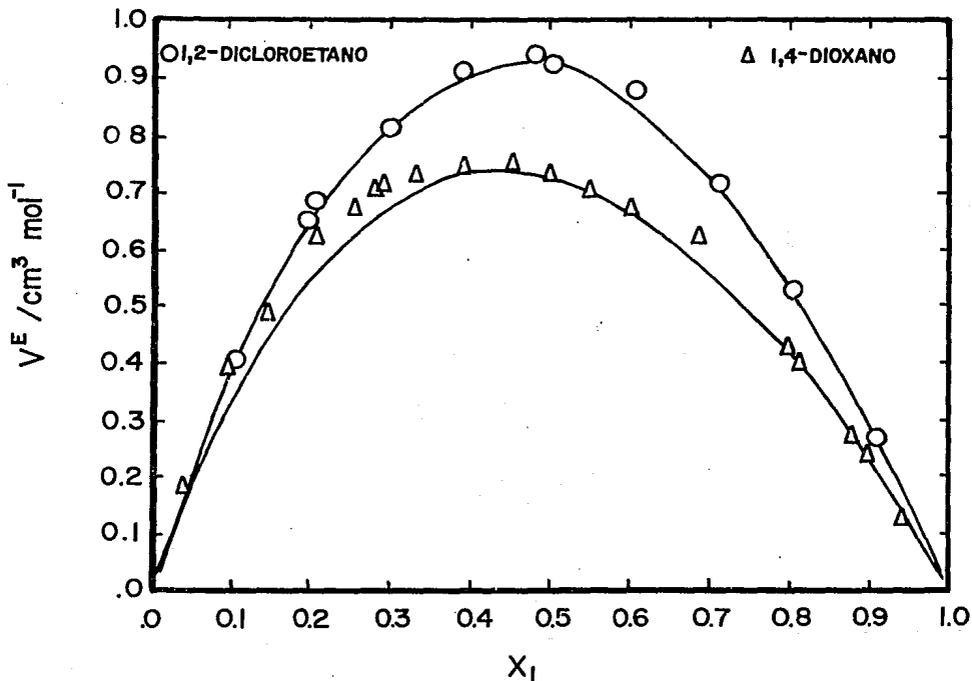


FIGURA. 3.1 VOLUMENES DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A $298.15 \times$ DE LOS SISTEMAS (X_1) 1,2-DICLOROETANO + $(1-X_1)$ n-HEPTANO Y (X_1) 1,4-DIOXANO + $(1-X_1)$ n-HEPTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES DE ESTE TRABAJO, LAS LINEAS SON DATOS DE LA LITERATURA (LAINEZ ET AL., 1985; INGLESE ET AL., 1983).

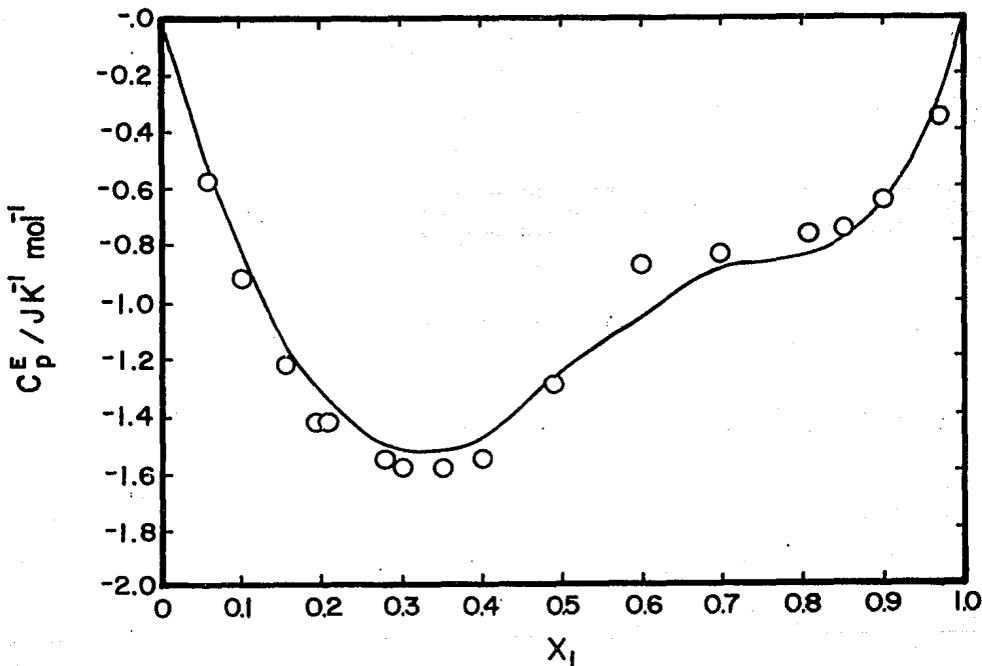


FIGURA 3.2 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) 1,2-DICLOROETANO + $(1-X_1)$ n-HEPTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES DE ESTE TRABAJO, LAS LINEAS SON DATOS DE LA LITERATURA (LAINEZ ET AL., 1985).

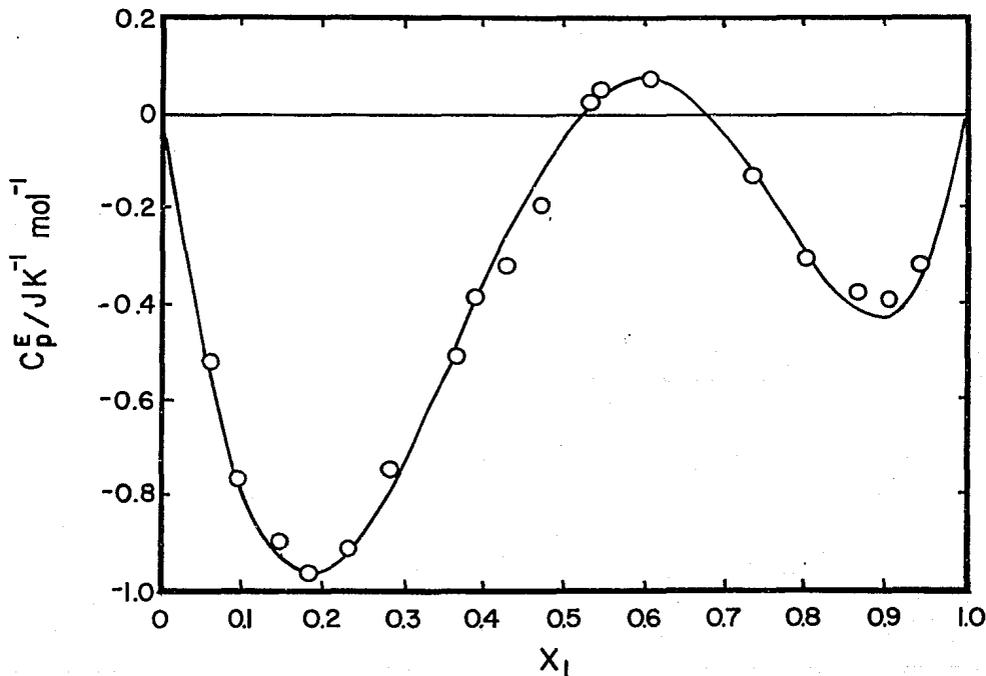


FIGURA 3.3 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) 1,4-DIOXANO + $(1-X_1)$ n-HEPTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES DE ESTE TRABAJO, LAS LINEAS SON DATOS DE LA LITERATURA (GROLIER ET AL., 1984).

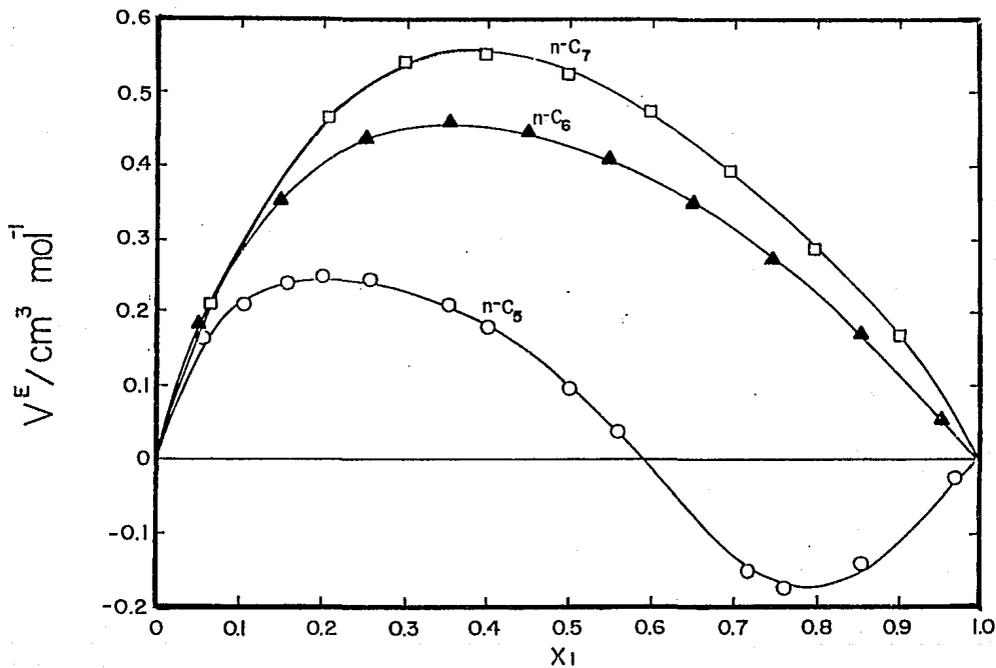


FIGURA 3.4 VOLUMEN DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (X_1) PROPANONITRILO + ($1-X_1$) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

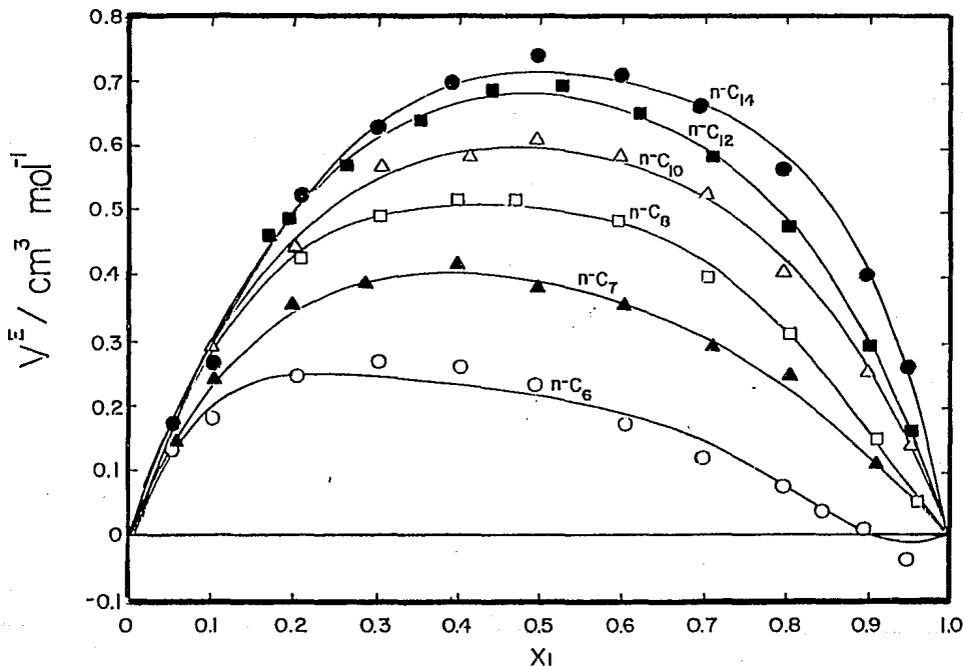


FIGURA 3.5 VOLUMEN DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (X_1) BUTANONITRILLO + ($1-X_1$) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

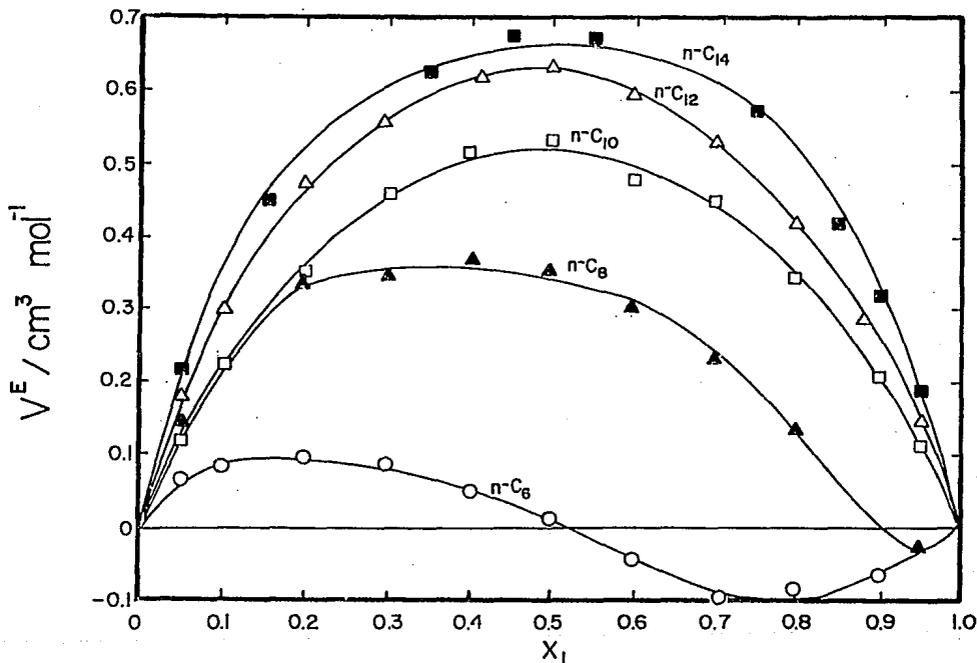


FIGURA 3.6 VOLUMEN DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (X_1) PENTANONITRILO + ($1-X_1$) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

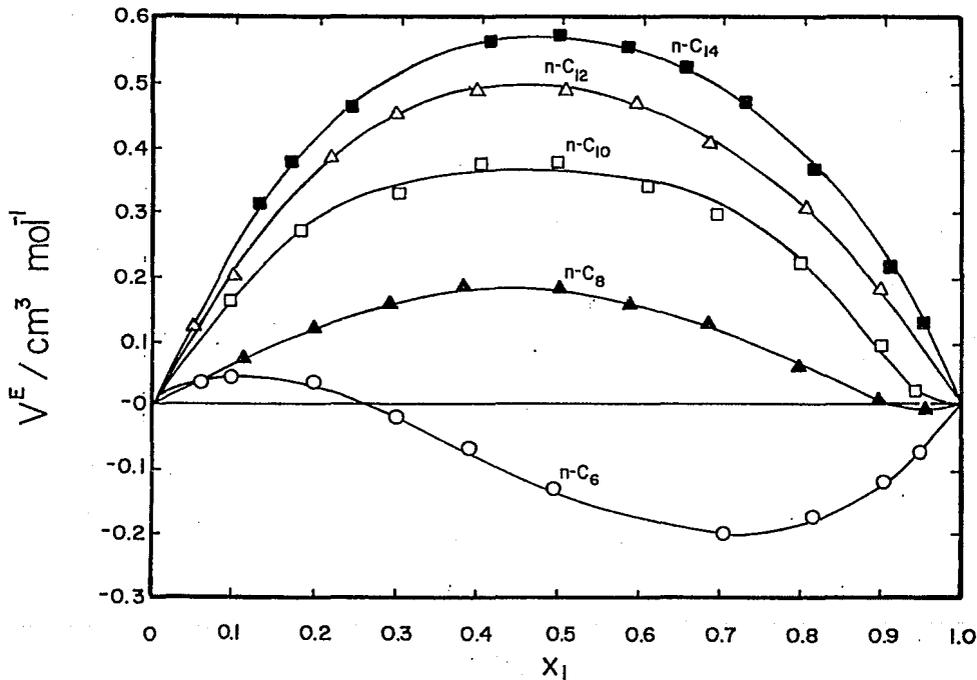


FIGURA 3.7 VOLUMENES DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (X_1) HEXANONITRILLO + (1- X_1) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

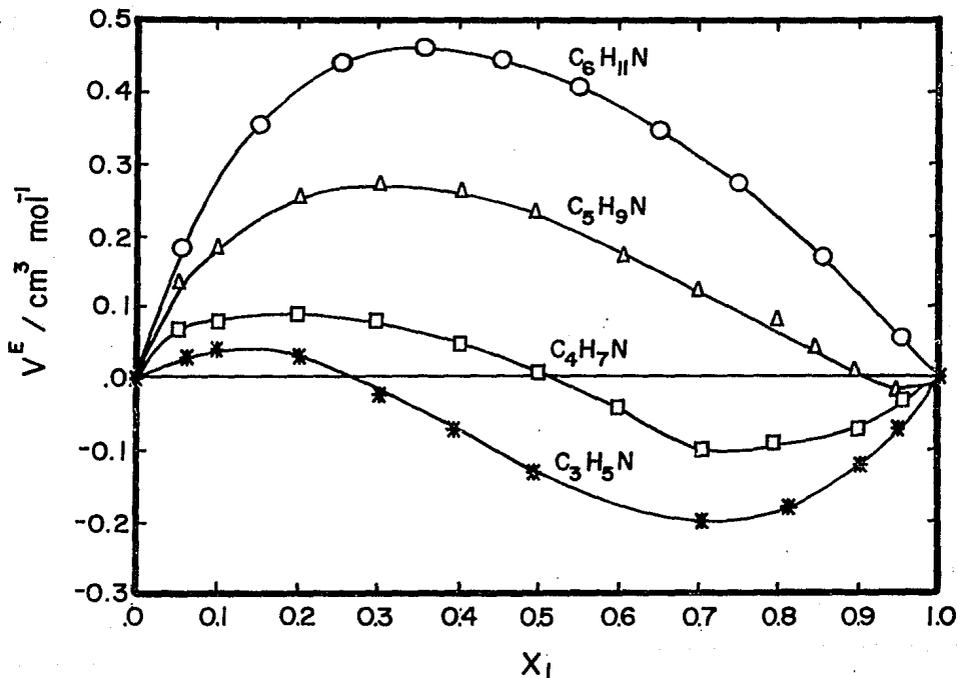


FIGURA 3.8 VOLUMEN DE EXCESO DE SISTEMAS BINARIOS DE (X_1) ALCANONITRILOS + ($1-X_1$) n-HEXANO A 298.15 K. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

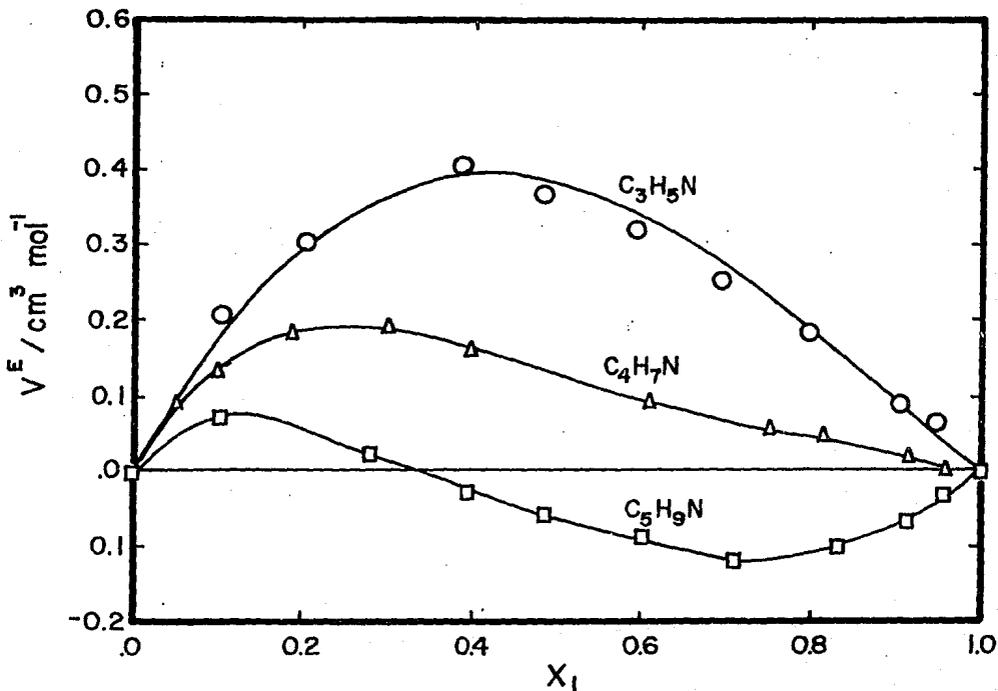


FIGURA 3.9 VOLUMEN DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (X_1) ALCANONITRILO + ($1-X_1$) 2-METILPENTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

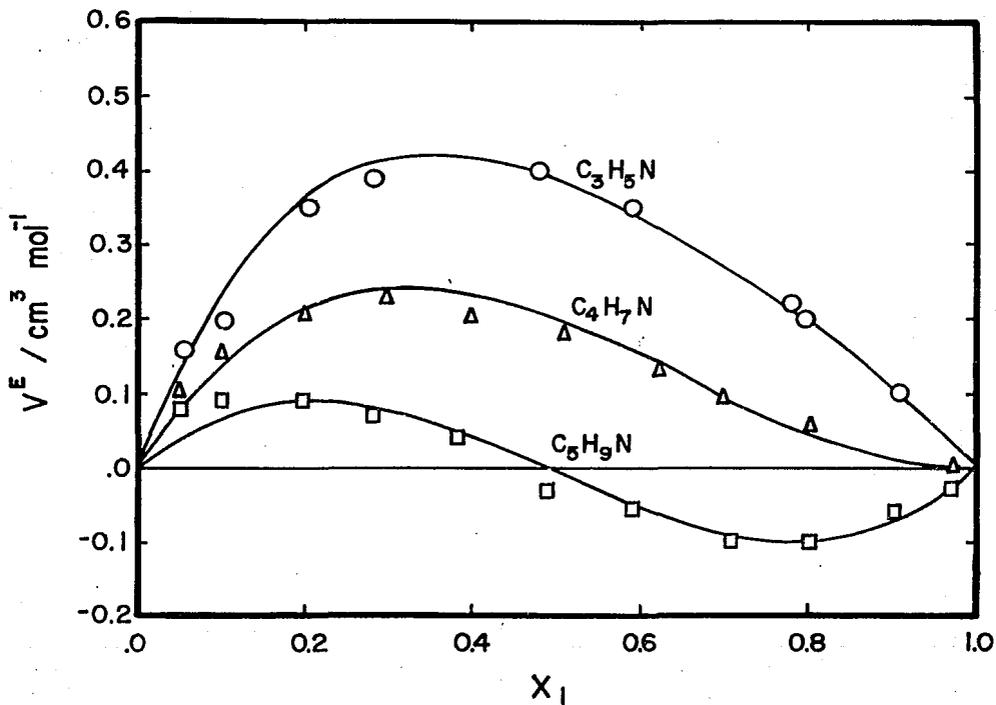


FIGURA 3.10 VOLUMEN DE EXCESO COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (X_1) ALCANONITRILLO + ($1-X_1$) 3-METILPENTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

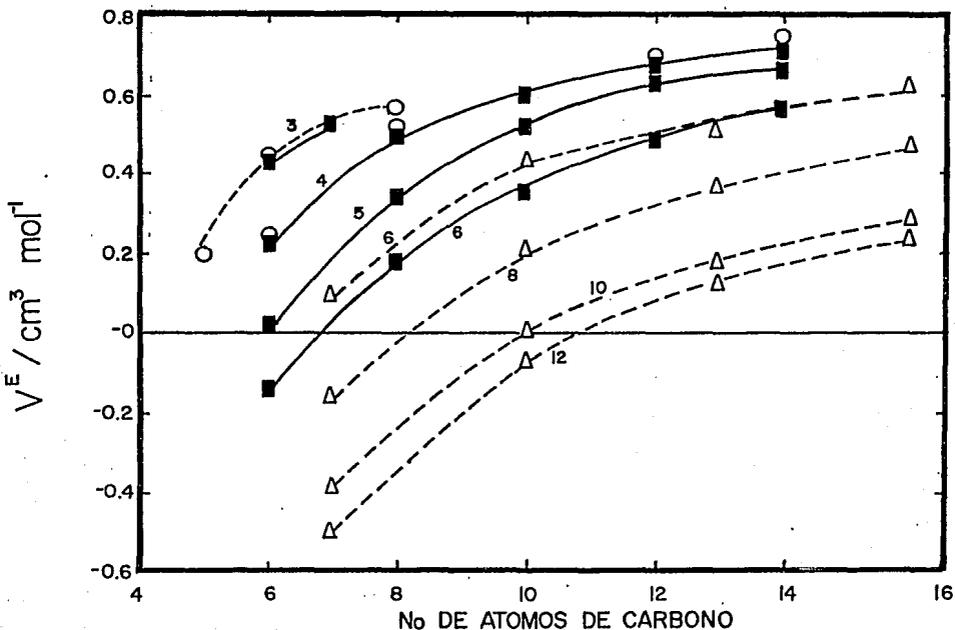


FIGURA 3.11 VOLUMEN DE EXCESO EQUIMOLAR DE ALCANONITRILLO CON n-ALCANO DE DIFERENTE LARGO DE CADENA. \circ , McLURE Y TREJO (1982) A 303.15 K; Δ , GONZALEZ ET AL. (1986) A 303.15 K, \blacksquare , ESTE TRABAJO A 298.15 K.

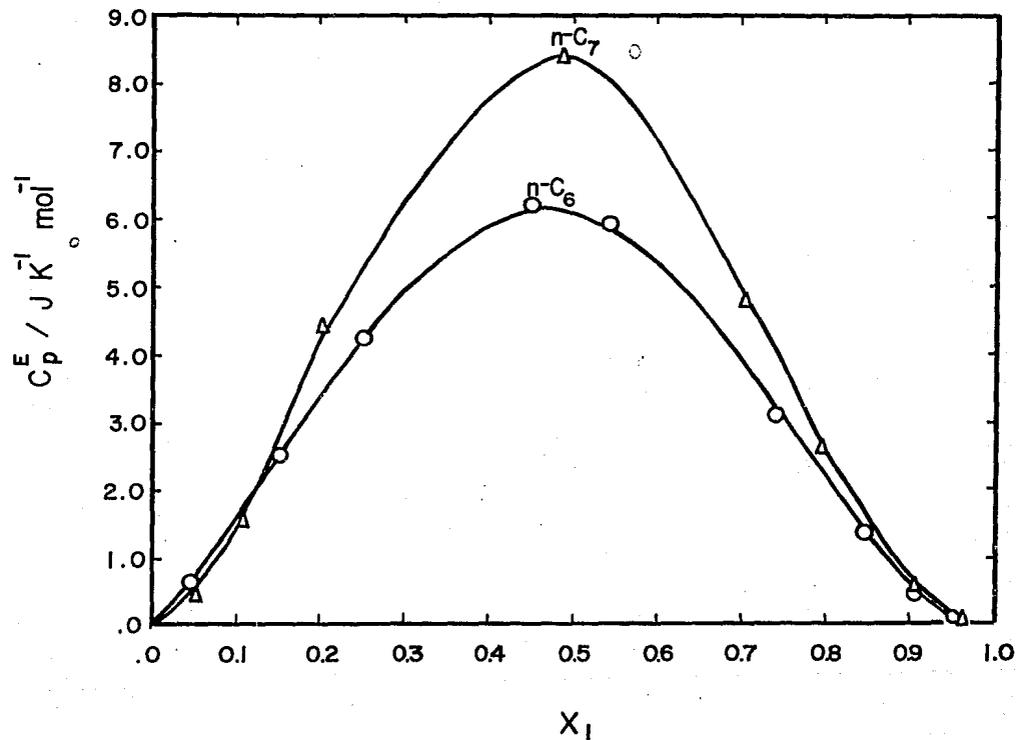


FIGURA 3.12 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) PROPANONITRILLO + ($1-X_1$) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

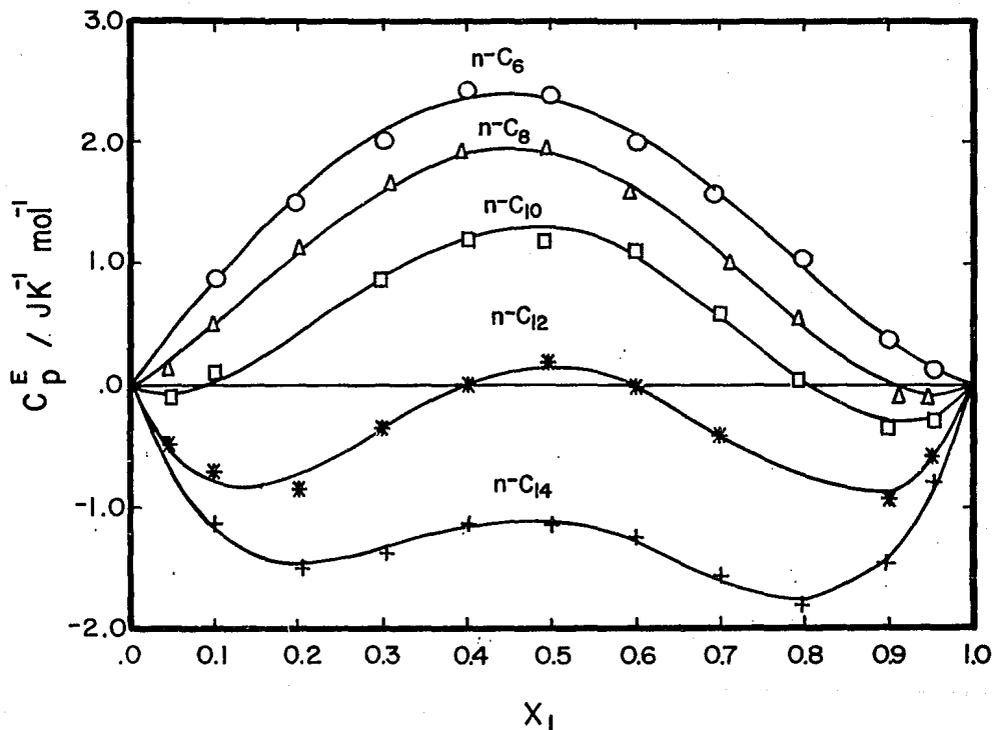


FIGURA 3.13 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) BUTANONITRILLO + ($1-X_1$) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

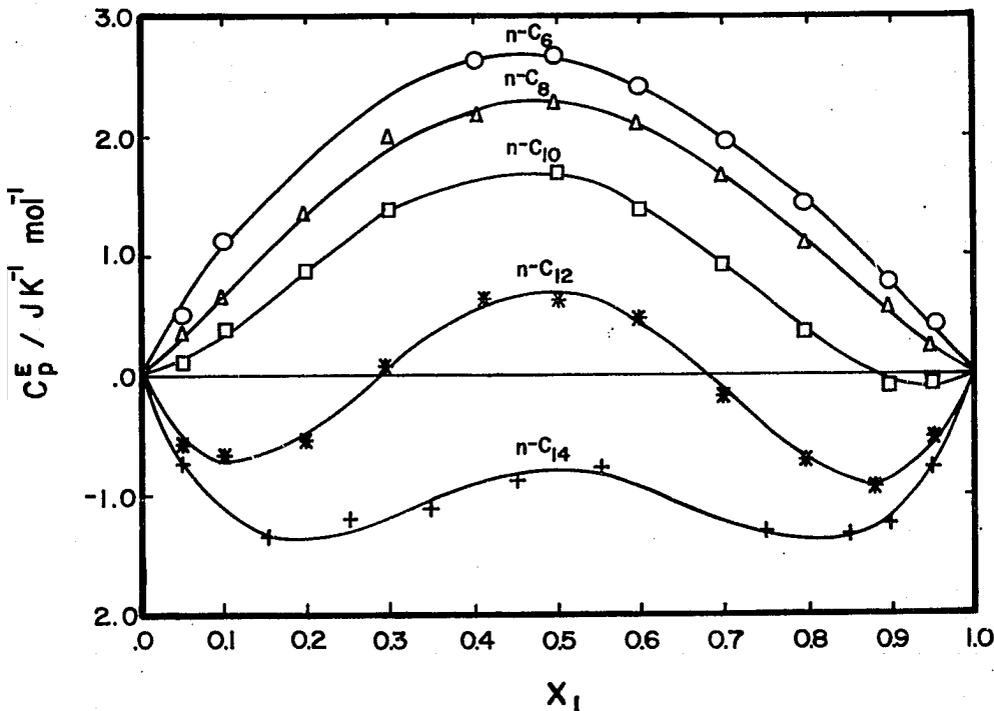


FIGURA 3.14 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) PENTANONITRILLO + $(1-X_1)$ n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

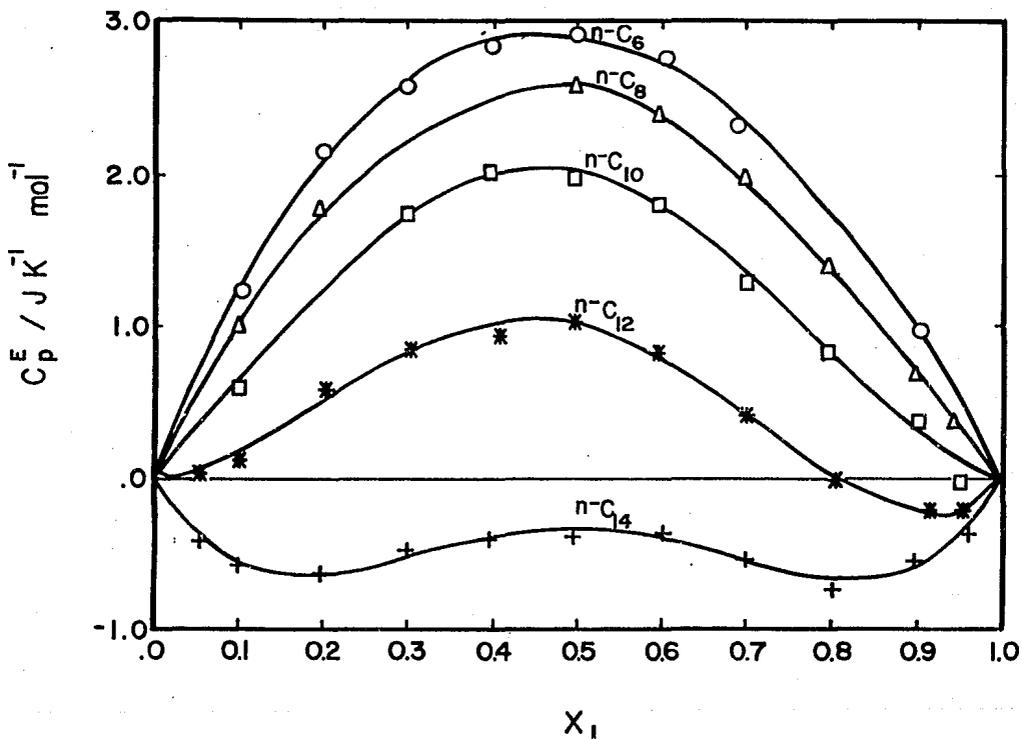


FIGURA 3.15 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) HEXANONITRILO + $(1-X_1)$ n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

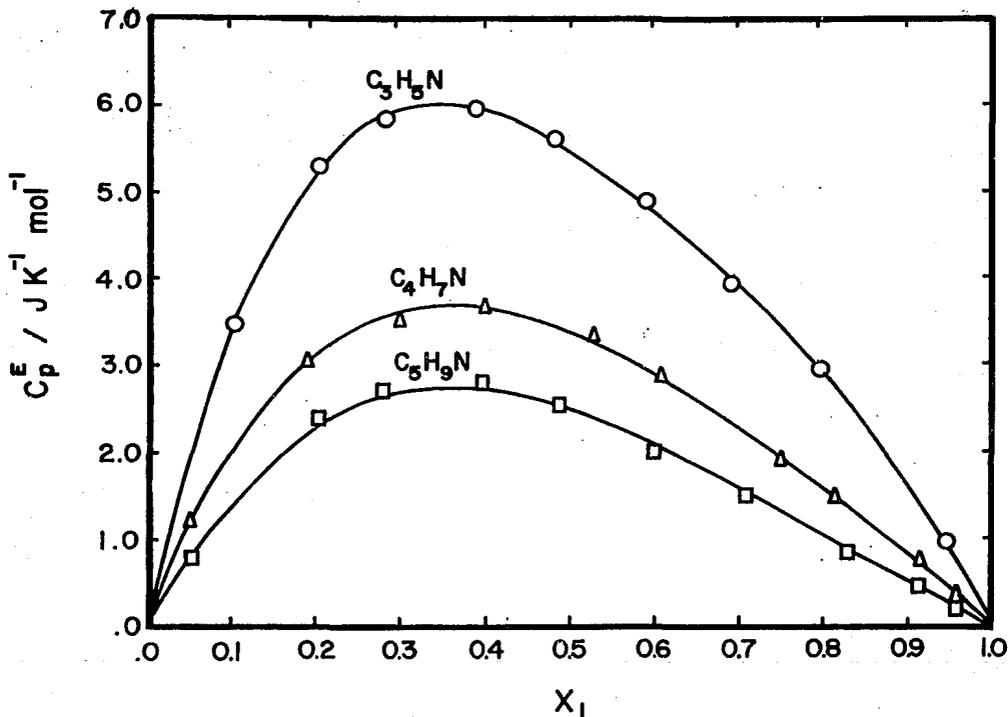


FIGURA 3.16 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) ALCANONITRILLO + $(1-X_1)$ 2-METILPENTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

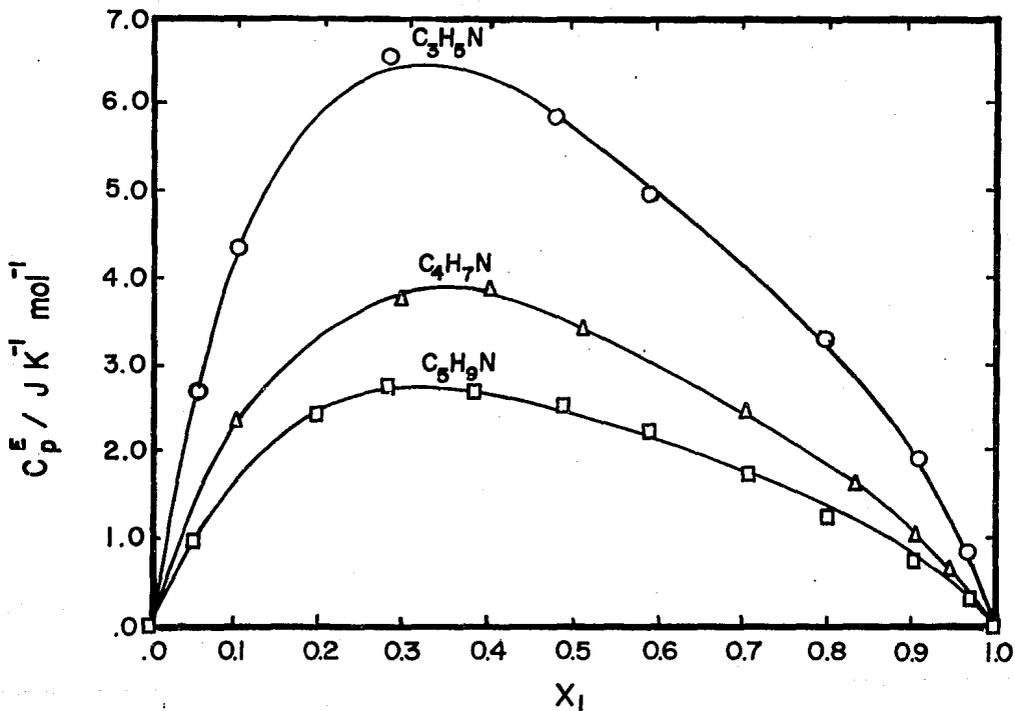


FIGURA 3.17 CAPACIDAD CALORIFICA MOLAR DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) ALCANONITRILLO + $(1-X_1)$ 3-METILPENTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SON CALCULADAS CON LA ECUACION DE REDLICH-KISTER.

4.1.- TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON

En el Capítulo 1 se mencionó que las teorías desarrolladas en los años 60's para soluciones de no electrolitos estaban basadas en el modelo de redes rígidas y consecuentemente no eran capaces de predecir el comportamiento observado.

La única teoría que considera el cambio de volumen durante el mezclado es la teoría de Prigogine al modificar sus trabajos iniciales y proponer una red de celdas cuyo volumen puede cambiar con presión, temperatura y la composición del sistema (1957). Una de las ideas más importantes de esta teoría es aquella relacionada con una diferencia en volumen libre entre dos líquidos de diferente tamaño molecular, la cual es similar a considerar las diferencias en sus coeficientes de expansión térmica. Durante el mezclado los cambios de volumen libre de los componentes son de signo opuesto, ya que el volumen libre del componente cuyas moléculas son mayores aumenta y para el componente cuyas moléculas son menores disminuye. Esta contribución negativa se agregó a la bien conocida contribución debida a las interacciones por dispersión para entonces reproducir el comportamiento observado de sistemas del tipo polímero + disolvente. Esta teoría es conocida con el nombre de teoría del potencial promedio para soluciones poliméricas y es independiente del tipo de red seleccionada, y emplea un principio de estados correspondientes para líquidos formados por cadenas moleculares.

Para obtener una ecuación de estado, Prigogine y colaboradores aplicaron la función de partición de celdas con volumen libre, introducida por Hirschfelder y Eyring (1937), a líquidos poliméricos. Flory y colaboradores (1964) utilizan esta

misma función de partición junto con la suposición de van der Waals para la energía configuracional, i. e. $U \propto -1/V$, y así proponer la siguiente ecuación de estado

$$\frac{\bar{p} \bar{v}}{\bar{T}} = \frac{\bar{v}^{1/3}}{\bar{v}^{1/3} - 1} - \frac{1}{\bar{v} \bar{T}}, \quad (4.1)$$

donde \bar{p} , \bar{v} y \bar{T} son presión, volumen y temperatura reducidas.

Para líquidos puros se pueden determinar de datos volumétricos de varias maneras: Un método propuesto por Flory requiere de datos de densidad (ρ), coeficiente de expansión térmica (α) y coeficiente térmico de presión (γ).

En el límite, cuando $P \rightarrow 0$ la ecuación de estado propuesta por Flory, se simplifica a

$$\bar{T} = \frac{\bar{v}^{1/3} - 1}{\bar{v}^{4/3}} \quad (4.2)$$

A partir de esta ecuación se puede obtener que

$$\bar{v}^{1/3} - 1 = \frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} \quad (4.3)$$

$$\text{donde } \alpha = \frac{1}{v} \left(\frac{\partial v}{\partial T} \right)_{P=0} \quad (4.4)$$

Así mismo, el parámetro de reducción (P^*) para la presión se

obtiene a partir de

$$P_1^* = T \gamma_1 \bar{V}_1^2 \quad (4.5)$$

donde T es la temperatura, γ_1 es el coeficiente térmico de presión y \bar{V}_1 es el volumen reducido, que se obtiene con la ecuación de estado.

De acuerdo con la Teoría de Estados Correspondientes de Prigogine, desarrollada por Hijmans (1961), las cantidades molares configuracionales (aparte de la entropía combinatorial) de líquidos puros formados por cadenas moleculares se relacionan a cantidades reducidas adimensionales (expresadas con una tilde) a través de parámetros de reducción (indicados con un asterisco). Así, el volumen molar de una sustancia pura está expresado como

$$V(T, n) = V^*(n) \bar{V}(\bar{T}) \quad (4.6)$$

El volumen molar de exceso está definido por

$$V^E = V(\text{sol}) - [x_1 V_1 + x_2 V_2] \quad (4.7)$$

y de acuerdo a la TEC

$$V^E = (x_1 V_1^* + x_2 V_2^*) \bar{V}(\bar{T}) - [x_1 V_1^* \bar{V}(\bar{T}_1) + x_2 V_2^* \bar{V}(\bar{T}_2)] \quad (4.8)$$

por lo que de acuerdo con la teoría de Prigogine-Flory el volumen de exceso puede expresarse como

$$\frac{V^E}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} = \bar{T} \left(\frac{\delta \bar{T}}{\delta \bar{T}_v} \right) \psi_2 \chi_2 \nu^2 + \left(\frac{\delta \bar{V}}{\delta \bar{T}_v} \right) \left\{ \psi_1 \bar{T}_1 + \psi_2 \bar{T}_2 - \bar{T}_v \right\} \quad (4.9)$$

donde el primer término es la contribución interaccional y es positivo, el segundo término es la contribución del volumen libre, el cual depende de la diferencia entre \bar{T} o \bar{V} de los dos componentes en la solución, i. e. de la disimilaridad de volumen libre o volumen de expansión.

El volumen de mezclado presenta una nueva característica, el promedio \bar{V} de los componentes puros, i. e. $\phi_1 \bar{V}_1 + \phi_2 \bar{V}_2$ corresponde a un valor de $\bar{T} = \phi_1 \bar{T}_1 + \phi_2 \bar{T}_2$, mientras que la \bar{T} de la solución se puede expresar como $(\psi_1 \bar{T}_1 + \psi_2 \bar{T}_2) / (1 - \psi_1 \chi_{12} \nu^2)$. El valor de V^E depende también de la diferencia entre las fracciones de energía de contacto Ψ , y de la fracción de segmentos ϕ , o de la diferencia entre el cociente de la energía de contacto al volumen de los segmentos, i. e. P^* de los dos componentes. Luego entonces, Patterson y Delmas expresan V^E , dividiendo en dos a la contribución del volumen libre, como

$$\frac{V^E}{x_1 V_1^* + x_2 V_2^*} = \left[\bar{T}_v \frac{\delta \bar{V}}{\delta \bar{T}_v} \psi_1 \chi_{12} \nu^2 + (\bar{V}_1 - \bar{V}_2) (\psi_1 - \phi_1) \right] - \frac{1}{2} \left(\frac{\bar{V}_1 - \bar{V}_2}{\delta \bar{V} / \delta \bar{T}_v} \right)^2 \frac{\delta^2 \bar{V}}{\delta \bar{T}_v^2} \left\{ \psi_1 \psi_2 + (\psi_1 - \phi_1)^2 \right\} \quad (4.10)$$

Una nueva contribución en $(P_1^* - P_2^*) (\bar{V}_1 - \bar{V}_2)$ debe tomarse en

cuenta, la cual puede ser negativa para sistemas de moléculas cuasi-esféricas donde P^* puede contribuir considerablemente cuando \bar{V} y \bar{T} son pequeñas y viceversa. Por lo tanto Patterson (Van and Patterson, 1982) toma en cuenta ahora tres contribuciones a V^E y que son

$$\begin{aligned} \frac{V^E}{X_1 V_1^* + X_2 V_2^*} &= \frac{(\bar{V}^{-1/3} - 1)\bar{V}^{2/3}}{[(4/3)\bar{V}^{-1/3} - 1]} \psi_1 \theta_2 \frac{\chi_{12}}{P_1^*} \\ &- \frac{(\bar{V}_1 - \bar{V}_2)^2 [(14/9)\bar{V}^{-1/3} - 1]}{[(4/3)\bar{V}^{-1/3} - 1] \bar{V}} \psi_1 \psi_2 \\ &+ \frac{(\bar{V}_1 - \bar{V}_2) (P_1^* - P_2^*)}{P_1^* \psi_2 + P_2^* \psi_1} \psi_1 \psi_2 \end{aligned} \quad (4.11)$$

donde \bar{V} es el volumen reducido, ψ_1 es la energía de contacto y θ_2 es la fracción de superficie. En la ecuación 4.11 el primer término se conoce como contribución interaccional, el segundo como contribución del volumen libre y el tercero como contribución P^* .

Las contribuciones del grupo de Montreal a la teoría de Prigogine-Flory han sido de gran relevancia por lo que esta es conocida actualmente como Teoría de Prigogine-Flory-Patterson (PFF).

La energía de contacto está dada por

$$\psi_1 = 1 - \psi_2 = \frac{\phi_1 P_1^*}{\phi_1 P_1^* + \phi_2 P_2^*} \quad (4.12)$$

donde ϕ_1 es la fracción del volumen de esfera dura y V_1^* es el parámetro característico.

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{X_1 V_1^*}{X_1 V_1^* + X_2 V_2^*} \quad (4.13)$$

donde V_1^* es el volumen característico

$$V_1^* = \frac{V}{\bar{V}_1} = \frac{PM / \rho_1}{\bar{V}_1} \quad (4.14)$$

La fracción de superficie está dada por

$$\theta_2 = \frac{\phi_2 S_2}{\phi_1 S_1 + \phi_2 S_2} \quad (4.15)$$

donde S es la relación superficie/volumen molecular definida para moléculas cilíndricas por

$$S = \frac{A^*}{V^*} = \frac{2\pi r(r+L)}{\pi r^2 L} = \frac{2(r+L)}{r L} \quad (4.16)$$

donde la longitud de la molécula L está dada, para el caso de n-alcános, por

$$L = 1.19 (n) + 1.32 \quad (4.17)$$

donde n es el número de átomos de carbono

El valor de r en la ecuación (4.16), para n-alcanos, se toma como

$$r = 2.49 \text{ \AA} \quad (4.18)$$

La ventaja de este método es que los datos volumétricos de los líquidos se requieren a bajas presiones, pero los valores de α y γ deben ser de una buena precisión.

4.2.- PREDICCIÓN DE VOLUMEN DE EXCESO

En una aplicación inicial de la Teoría descrita anteriormente, Orwoll y Flory (1967) calcularon el V^E equimolar de 17 sistemas binarios de n-alcanos, a diferentes temperaturas, los cuales presentan valores negativos de V^E , los valores calculados son ligeramente más negativos que los experimentales, la diferencia promedio y la desviación estandar son 0.09 y 0.11 cm^3/mol , respectivamente. El parámetro χ_{12} fue calculado en función de un parámetro (Γ) el cual fue ajustado para reproducir valores de entalpia de exceso experimentales.

Posteriormente se han reportado un gran número de trabajos que mediante la teoría de PFP calculan el parámetro χ_{12} a partir de datos de calores de mezclado (H^E), y a partir de este parámetro han obtenido buenas predicciones de V^E de sistemas no polares o

débilmente polares, pero para sistemas polares los valores de V^E quedan por arriba de los experimentales, (Saint-Victor y Patterson; 1989).

Así por ejemplo, Awwad and Jbara (1988), calcularon el parámetro χ_{12} a partir de datos de H^E de los sistemas acetato de octilo + n-alcano y a partir de este parámetro hicieron las predicciones de V^E de los sistemas correspondientes obteniendo buena concordancia entre los valores experimentales y calculados, confirmando que la teoría trabaja bien con sistemas débilmente polares, pero para los sistemas acetato de metilo + n-alcano, acetato de etilo + n-alcano y acetato de etilo + hidrocarburo, la teoría no es capaz de predecir los V^E experimentales, debido, como ya se mencionó anteriormente, al aumento de polaridad de uno de los componentes.

En un trabajo previo de este laboratorio (González et al., 1986) se utilizó la teoría de PFP para sistemas binarios en los que uno de los componentes es altamente polar, por lo que la teoría sobreestima la contribución de las interacciones moleculares a V^E al utilizar el parámetro χ_{12} derivado de valores experimentales de H^E . Con el objeto de comparar entre valores de la teoría y experimentales se ajustó el parámetro χ_{12} a partir de V^E equimolar y de esta manera la teoría reproduce de manera cualitativa, y en algunos casos cuantitativamente, los datos experimentales.

En este trabajo, el volumen de exceso de los sistemas alcanonitrilo + n-alcano estudiados se calculó mediante el uso de la ecuación 4.11, siguiendo la metodología descrita por González et al. (1986) y Saint-Victor y Patterson (1989). Los parámetros de

la ecuación de estado para los componentes puros que se emplearon en el cálculo se reportan en la tabla 4.1.

Para demostrar la discusión anterior se calculó primero el V^E a partir de datos de H^E . Los sistemas que tienen reportados datos de H^E a 298.15 K son : propanonitrilo + n-hexano y + n-heptano, y butanonitrilo + n-hexano, + n-octano, + n-decano, + n-dodecano y + n-tetradecano, la tabla 4.2 da los valores equimolares

TABLA 4.1 PARAMETROS α , ρ y P^* DE LOS COMPUESTOS PUROS

LIQUIDO	$10^{-3}\alpha$ (K ⁻¹)	ρ (g cm ⁻³)	p^* (J cm ⁻³)
PROPANONITRILO	1.287 ^a	0.77682 ^a	602 ^c
n-BUTANONITRILO	1.170 ^a	0.7865 ^a	596 ^c
n-PENTANONITRILO	1.082 ^a	0.7950 ^a	545 ^c
n-HEXANONITRILO	0.999 ^a	0.8012 ^a	520 ^c
n-PENTANO	1.610 ^b	0.6214 ^a	406 ^b
n-HEXANO	1.391 ^b	0.65481 ^a	425 ^b
n-HEPTANO	1.253 ^b	0.67951 ^a	432 ^b
n-OCTANO	1.165 ^b	0.69849 ^a	434 ^b
n-DECANO	1.050 ^b	0.72625 ^a	448 ^b
n-DODECANO	0.980 ^b	0.74516 ^a	455 ^b
n-TETRADECANO	0.921 ^b	0.7593	460 ^b
2-METILPENTANO	1.433 ^b	0.64852 ^a	403 ^b
3-METILPENTANO	1.382 ^b	0.65976 ^a	415 ^b

a) RIDDICK Y BUNGER 1970, B) COSTAS Y PATTERSON 1982 c) CALCULADOS CON LA ECUACION 4.5, DONDE γ ES 11.87, 11.67, 11.48 Y 11.23 PARA PROPANONITRILO, BUTANONITRILO, PENTANONITRILO Y HEXANONITRILO, RESPECTIVAMENTE, VALORES INTERPOLADOS DE NUÑEZ-ROMERO Y TREJO, 1987.

TABLA 4.2 H^E Y G^E EQUIMOLAR A 298.15 K DE NITRILO + n-ALCANO

SISTEMA	H^E (J/mol)	G^E (J/mol)	TCSS (K)
PROPANONITRILO + n-PENTANO	1237 ^a	1331 ^a	277.5 ^b
PROPANONITRILO + n-HEXANO	1428 ^a	1388 ^a	284.7 ^b
PROPANONITRILO + n-OCTANO	1546 ^a	1442 ^a	300.95 ^c
n-BUTANONITRILO + n-HEXANO	1280 ^a	-----	-----
n-BUTANONITRILO + n-OCTANO	1397 ^a	-----	260.55 ^d
n-BUTANONITRILO + n-DODECANO	1554 ^a	-----	285.22 ^d
n-BUTANONITRILO + n-TETRADECANO	1702 ^a	-----	296.27 ^d

a) McLURE ET AL., 1989; b) TREJO A., 1979; c) EUSTAQUIO-RINCON ET AL., 1991; d) CUEVAS-JAINES R., 1990

correspondientes. A partir de ellos se calculó el parámetro χ_{12} y con él se predijeron valores de V^E . Los resultados se reportan en la tabla 4.3 junto con los valores de V^E equimolar, obtenidos a partir del primer coeficiente de la ecuación de Redlich - Kister como $A_0/4$. Puede observarse que, al igual que para los diferentes sistemas reportados en literatura (op. cit.), los valores calculados de V^E son mayores que los experimentales por un factor de aproximadamente 2.5, en promedio.

A continuación se emplearon los valores equimolares experimentales de V^E , junto con la teoría de PFP, para calcular valores de χ_{12} de cada uno de los sistemas estudiados aquí. Con los valores de χ_{12} así obtenidos y reportados en la tabla 4.4, se procedió a calcular el V^E de los diferentes sistemas, en todo el intervalo de composición. Los valores calculados de V^E se dan en

TABLA 4.3 χ_{12} A PARTIR DE H^E Y V^E

SISTEMA	$\chi_{12}(H^E)$	$\chi_{12}(V^E)$	$V^E(H^E)$	V^E_{EXP}
	(J CM ⁻³)		(CM ³ MOL ⁻¹)	
PROPANONITRILLO +				
n-C6	80.52	30.36	1.416	0.43
n-C7	80.13	27.42	1.525	0.53
BUTANONITRILLO +				
n-C6	61.17	25.52	0.926	0.18
n-C8	62.46	24.67	1.275	0.50
n-C10	62.81	24.46	1.385	0.62
n-C12	62.83	26.66	1.485	0.72
n-C14	66.02	27.55	1.484	0.77

$\chi_{12}(H^E)$ SON VALORES DERIVADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE H^E EQUIMOLAR. $V^E(H^E)$ SON VALORES CALCULADOS CON LA TEORIA DE PFP EMPLEANDO $\chi_{12}(H^E)$. $\chi_{12}(V^E)$ SON VALORES DERIVADOS DE DATOS EXPERIMENTALES DE V^E EQUIMOLAR.

las tablas 4.5 a 4.10 y se comparan con los valores experimentales en las figuras 4.1 a 4.6.

De la comparación de resultados mostrada en las figuras 4.1 a 4.6, se puede observar que la teoría reproduce la mayor parte de las características de los resultados experimentales, incluyendo la forma "S" para el sistema pentanonitrilo + n-hexano. Esto indica que las contribuciones consideradas en la ecuación 4.11 son suficientes para describir el comportamiento $V^E(x)$. La tabla 4.4 contiene los valores de χ_{12} derivada a partir de V^E equimolar y de las contribuciones interaccional, de volumen libre y de las diferencias de energía interna o P^* . Es posible observar que la contribución interaccional es en todos casos positiva y para casi todos los sistemas es mayor que la suma absoluta de las otras dos

TABLA 4.4 CONTRIBUCIONES A V^E CALCULADAS DE LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON A 298.15 K

SISTEMA	X_{12}	CONTRIBUCIONES A V^E		
		INTERACCIONAL	VOLUMEN LIBRE	P^*
PROPANONITRILLO				
+ n-C ₅	29.22	0.5715	-0.0828	-0.3842
+ n-C ₆	30.36	0.5648	-0.0100	-0.1212
+ n-C ₇	27.42	0.4915	-0.0012	-0.0408
n-BUTANONITRILLO				
+ n-C ₆	25.52	0.5166	-0.0525	-0.2888
+ n-C ₇	24.34	0.4863	-0.0084	-0.1124
+ n-C ₈	24.67	0.4895	0	-0.0071
+ n-C ₁₀	24.46	0.4709	-0.0218	0.1692
+ n-C ₁₂	26.66	0.5096	-0.0597	0.2710
+ n-C ₁₄	27.55	0.5188	-0.1103	0.3592
n-PENTANONITRILLO				
+ n-C ₆	20.81	0.4667	-0.1148	-0.3303
+ n-C ₈	20.14	0.4471	-0.0103	-0.0951
+ n-C ₁₀	22.23	0.4875	-0.0017	0.0349
+ n-C ₁₂	24.81	0.5417	-0.0194	0.1100
+ n-C ₁₄	24.94	0.5347	-0.0519	0.1725
n-HEXANONITRILLO				
+ n-C ₆	18.91	0.4466	-0.2045	-0.3723
+ n-C ₈	16.48	0.3929	-0.0457	-0.1668
+ n-C ₁₀	16.88	0.4008	-0.0049	-0.0470
+ n-C ₁₂	19.94	0.4787	-0.0007	0.0053
+ n-C ₁₄	21.62	0.5104	-0.0137	0.0678
n-PROPANONITRILLO				
+ 2-MP	31.61	0.5997	-0.0196	-0.1961
+ 3-MP	28.73	0.5190	-0.0084	-0.1184
n-BUTANONITRILLO				
+ 2-MP	26.18	0.5482	-0.0734	-0.3526
+ 3-MP	24.47	0.4903	-0.0482	-0.2609
n-PENTANONITRILLO				
+ 2-MP	24.77	0.5557	-0.1460	-0.4588
+ 3-MP	21.61	0.4646	-0.1080	-0.3555

contribuciones, es decir, es la de mayor importancia en los sistemas estudiados. La contribución debida a la diferencia del volumen libre de los componentes es negativa o cero y la que menos contribuye al valor de V^E . La contribución P^* toma valores positivos para algunos sistemas y negativos para otros, por lo que puede considerarse que es la que define la funcionalidad de V^E con la composición, es decir, la que influye para que se obtengan curvas de $V^E(x)$ en la región de valores positivos o negativos y hasta la forma "S". Puesto que la contribución de P^* es directamente proporcional a la diferencia $(P_1^* - P_2^*)$, donde 1 es el componente polar y 2 el no polar, para un nitrilo dado ésta disminuye a medida que aumenta el tamaño de la cadena del n-alcano, aunque siempre es positiva debido a que el valor para cualquiera de los nitrilos estudiados es mayor que el correspondiente a los alcanos como se puede observar en la tabla 4.1, y se traduce en valores de V^E que aumentan proporcionalmente (ver figuras 4.1 a 4.6).

De lo anterior se deduce que la diferencia de parámetros $(P_1^* - P_2^*)$ puede dar información de las características generales de V^E para un sistema dado o para una familia de sistemas como es el caso de este trabajo, esto es importante ya que los parámetros son fácilmente accesibles.

El parámetro χ_{12} se calculó también a partir de datos experimentales de capacidad calorífica de exceso de los sistemas reportados en este trabajo y los valores obtenidos (ver tabla 4.16) son altos en comparación con los reportados en la tabla 4.4 y los V^E calculados con este parámetro no comparan bien con los V^E experimentales. Esto es que las predicciones de V^E a partir de propiedades termodinámicas energéticas (H^E y C_p^E) sobreestiman esta propiedad.

TABLA 4.5 VOLUMEN DE EXCESO A 298.15 K PARA (X₁) PROPANONITRILLO + (1-x₁) n-ALCANO CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON

X ₁	V ^E		
	(CH ³ MOL ⁻¹)		
	n-C5	n-C6	n-C7
0.10	0.06	0.15	0.17
0.20	0.10	0.27	0.31
0.30	0.11	0.36	0.42
0.40	0.12	0.42	0.49
0.50	0.10	0.43	0.53
0.60	0.08	0.41	0.53
0.70	0.06	0.36	0.47
0.80	0.03	0.27	0.37
0.90	0.01	0.15	0.21

TABLA 4.6 VOLUMEN DE EXCESO A 298.15 K PARA (X₁) BUTANONITRILLO + (1-X₁) n-ALCANO CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON

X ₁	V ^E					
	(CH ³ MOL ⁻¹)					
	n-C6	n-C7	n-C8	n-C10	n-C12	n-C14
0.10	0.08	0.13	0.16	0.18	0.20	0.20
0.20	0.13	0.23	0.30	0.34	0.38	0.38
0.30	0.17	0.31	0.40	0.47	0.53	0.54
0.40	0.18	0.35	0.47	0.56	0.64	0.67
0.50	0.18	0.37	0.50	0.62	0.72	0.77
0.60	0.16	0.35	0.49	0.63	0.75	0.81
0.70	0.12	0.30	0.43	0.58	0.71	0.79
0.80	0.09	0.23	0.33	0.46	0.59	0.67
0.90	0.04	0.13	0.19	0.28	0.36	0.43

TABLA 4.7 VOLUMEN DE EXCESO A 298.15 K PARA (X₁) PENTANONITRILLO + (1-X₁) n-ALCANO CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON

X ₁	V ^E				
	(CM ³ MOL ⁻¹)				
	n-C ₆	n-C ₈	n-C ₁₀	n-C ₁₂	n-C ₁₄
0.10	0.03	0.12	0.16	0.18	0.18
0.20	0.04	0.22	0.30	0.34	0.34
0.30	0.04	0.29	0.41	0.47	0.47
0.40	0.03	0.33	0.48	0.57	0.58
0.50	0.02	0.34	0.52	0.63	0.66
0.60	0.01	0.33	0.52	0.65	0.68
0.70	0.00	0.29	0.47	0.60	0.65
0.80	-0.01	0.22	0.37	0.49	0.54
0.90	-0.01	0.11	0.22	0.29	0.34

TABLA 4.8 VOLUMEN DE EXCESO A 298.15 K PARA (X₁) HEXANONITRILLO + (1-X₁) n-ALCANO CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON

X ₁	V ^E				
	(CM ³ MOL ⁻¹)				
	n-C ₆	n-C ₈	n-C ₁₀	n-C ₁₂	n-C ₁₄
0.10	-0.03	0.07	0.12	0.15	0.16
0.20	-0.06	0.13	0.21	0.28	0.30
0.30	-0.09	0.16	0.28	0.38	0.42
0.40	-0.11	0.18	0.33	0.46	0.51
0.50	-0.13	0.18	0.35	0.49	0.56
0.60	-0.14	0.17	0.34	0.50	0.58
0.70	-0.13	0.14	0.30	0.45	0.54
0.80	-0.10	0.10	0.23	0.36	0.44
0.90	-0.06	0.05	0.13	0.21	0.27

TABLA 4.9 VOLUMEN DE EXCESO A 298.15 K PARA (X₁) ALCANONITRILLO + (1-X₁) 2-METILPENTANO CALCULADOS CON LA TEORÍA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON

X ₁	V ^E		
	(CM ³ MOL ⁻¹)		
	C ₃ H ₅ N	C ₄ H ₇ N	C ₅ H ₉ N
0.10	0.15	0.07	0.01
0.20	0.26	0.11	0.01
0.30	0.34	0.13	-0.01
0.40	0.38	0.13	-0.03
0.50	0.38	0.12	-0.05
0.60	0.37	0.10	-0.07
0.70	0.30	0.07	-0.07
0.80	0.22	0.04	-0.07
0.90	0.11	0.01	-0.05

TABLA 4.10 VOLUMENES DE EXCESO A 298.15 K PARA (X₁) ALCANONITRILLO + (1-X₁) 3-METILPENTANO CALCULADOS CON LA TEORÍA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON

X ₁	V ^E		
	(CM ³ MOL ⁻¹)		
	C ₃ H ₅ N	C ₄ H ₇ N	C ₅ H ₉ N
0.10	0.14	0.08	0.02
0.20	0.26	0.14	0.03
0.30	0.34	0.18	0.03
0.40	0.38	0.19	0.02
0.50	0.39	0.18	0.00
0.60	0.37	0.16	-0.01
0.70	0.32	0.13	-0.03
0.80	0.23	0.08	-0.03
0.90	0.12	0.04	-0.02

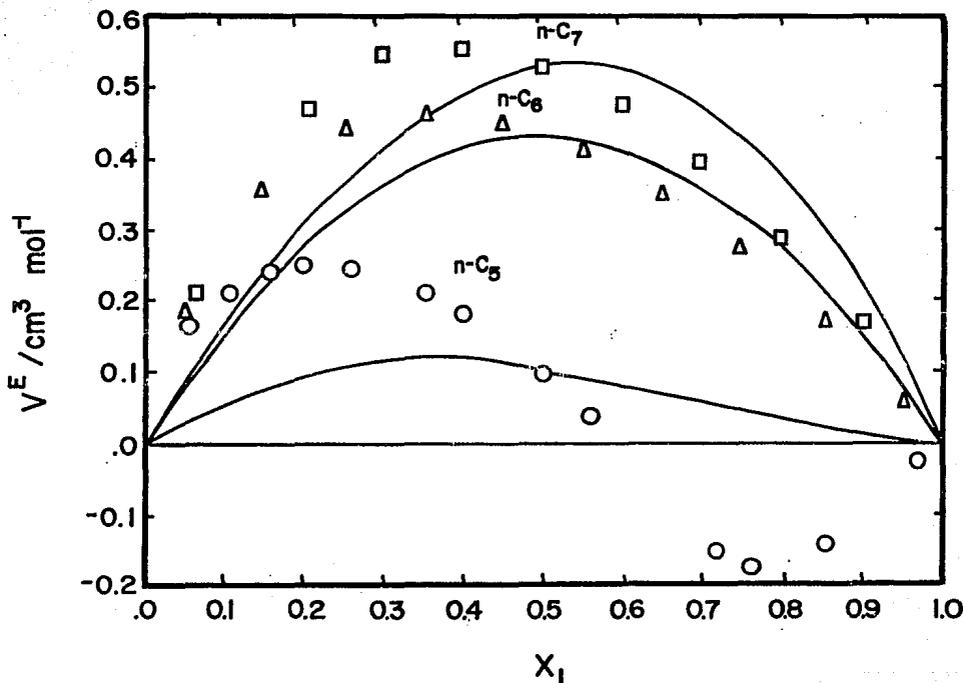


FIGURA 4.1 V^E COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K PARA (X_1) PROPANONITRILO + $(1-X_1)$ n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS CONTINUAS SON VALORES CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE V^E EQUIMOLAR.

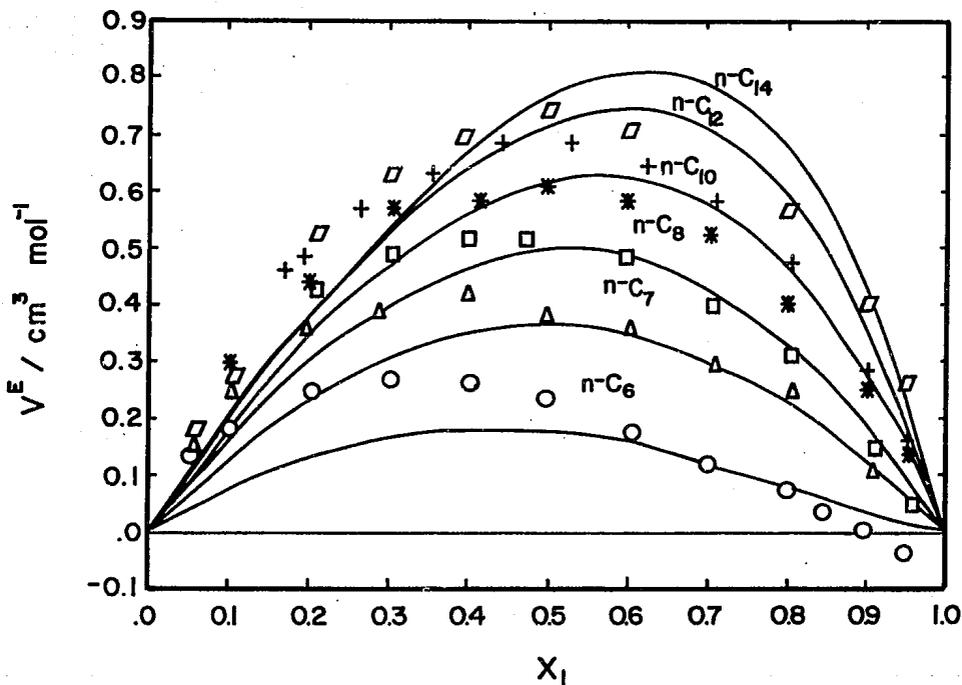


FIGURA 4.2 V^E COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K PARA (X_1) BUTANONITRILLO + ($1-X_1$) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS CONTINUAS SON VALORES CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE V^E EQUIMOLAR.

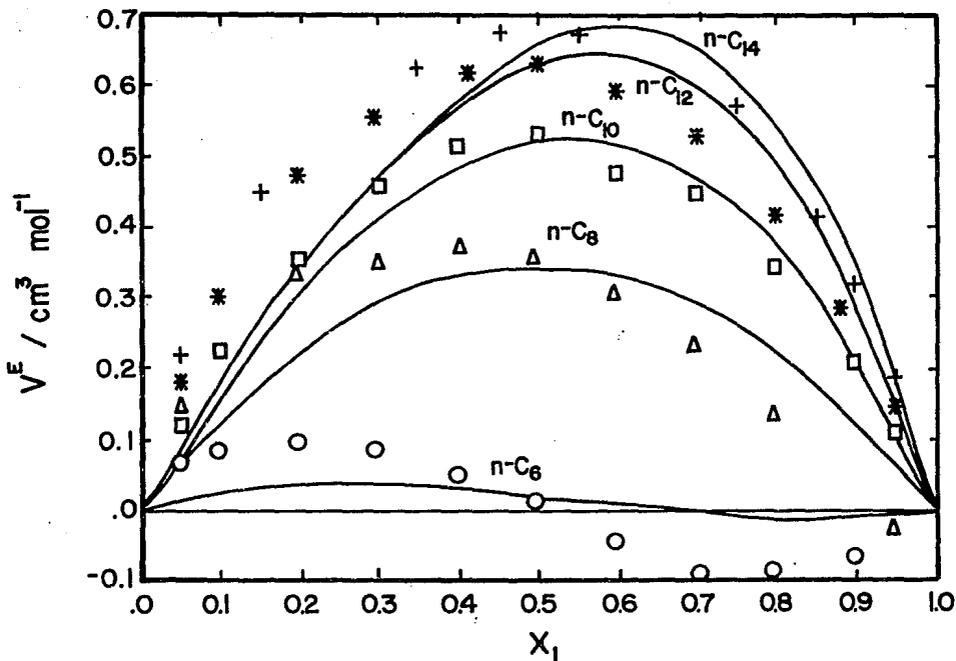


FIGURA 4.3 V^E COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K PARA (X_1) PENTANONITRILLO + $(1-X_1)$ n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS CONTINUAS SON VALORES CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE V^E EQUIMOLAR.

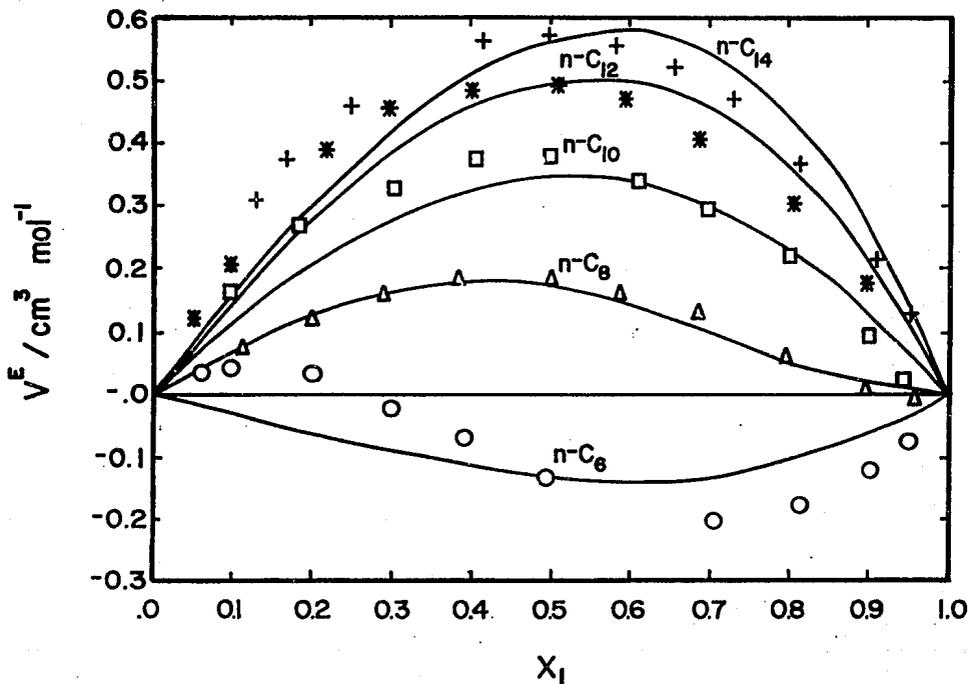


FIGURA 4.4 V^E COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K PARA (X_1) HEXANONITRILLO + ($1-X_1$) n-ALCANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS CONTINUAS SON VALORES CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE V^E EQUIMOLAR.

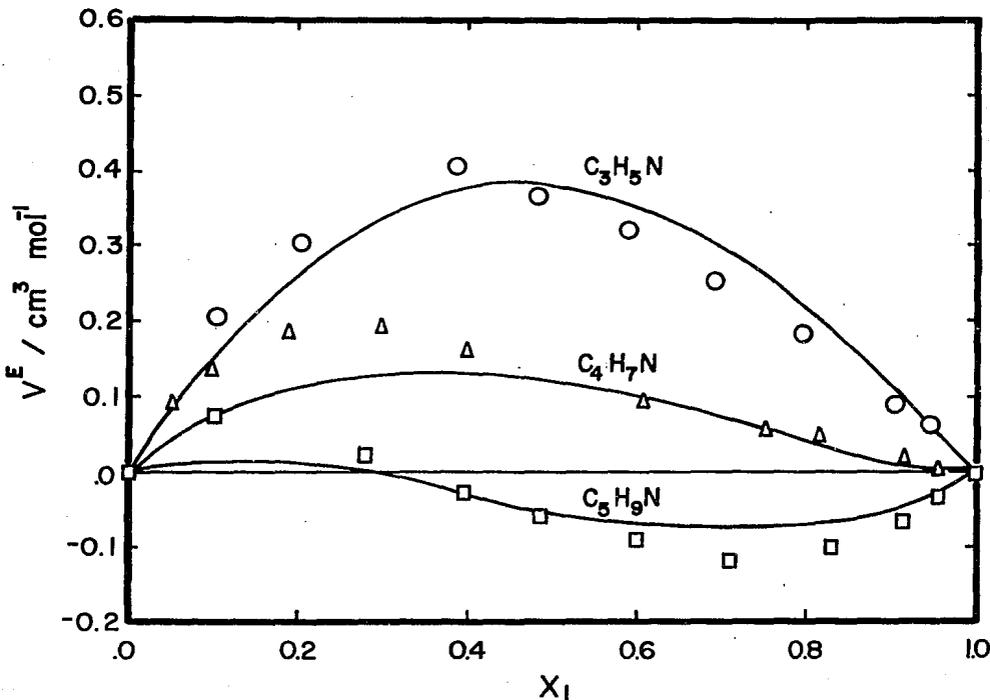


FIGURA 4.5 V^E COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K PARA (X_1) ALCANONITRILO + ($1-X_1$) 2-METILPENTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS CONTINUAS SON VALORES CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE V^E EQUIMOLAR.

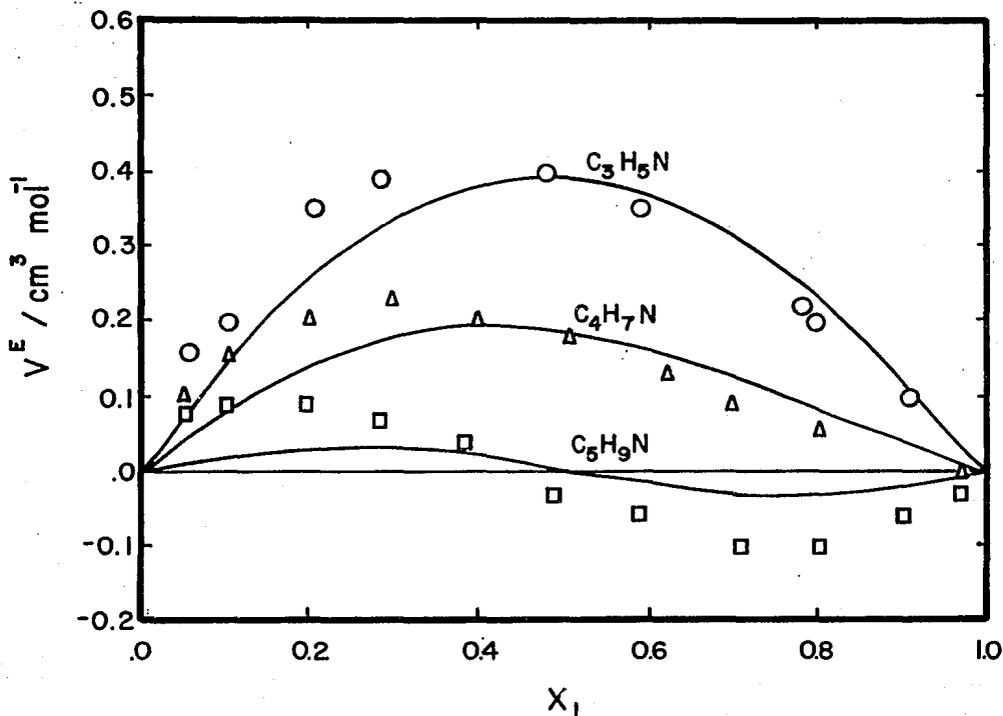


FIGURA 4.6 V^E COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K PARA (X_1) ALCANONITRILLO + $(1-X_1)$ 3-METILPENTANO. LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS CONTINUAS SON VALORES CALCULADOS CON LA TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY-PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE V^E EQUIMOLAR.

4.3.- PREDICCIÓN DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO

La teoría de Prigogine - Flory puede emplearse para predecir propiedades de exceso de mezclas, los antecedentes de esta teoría se han dado ya en el inciso 4.1 de este capítulo. Patterson y Delmas, (1970), reformularon esta teoría en una representación de estados correspondientes y la C_p^E puede expresarse como:

$$C_p^E = (x_1 S_1^* + x_2 S_2^*) \bar{C}_{p_{sol}} - (x_1 S_1^* \bar{C}_{p_1}) - (x_2 S_2^* \bar{C}_{p_2}) \quad (4.19)$$

donde x es la fracción molar de los componentes 1 ó 2, S^* es una relación de parámetros característicos, $S_i^* = P_i V_i^* / T_i^*$, con el volumen característico definido por la ecuación (4.14) y la temperatura característica definida como $T^* = T / \bar{T}_1$, y \bar{C}_p es un parámetro reducido definido para los componentes puros 1 ó 2 por:

$$\bar{C}_{p_1} = \frac{1}{(4/3) (\bar{V}_1^{-1/3} - 1)} \quad (4.20)$$

donde el volumen reducido, \bar{V}_i , puede calcularse con la ecuación (4.3).

La \bar{C}_p de la solución se puede calcular mediante:

$$\bar{C}_{p_{sol}} = \frac{1}{(4/3) \bar{V}_{sol}^{-1/3} - 1} \quad (4.21)$$

$$\bar{V}_{sol} = \left(\frac{U}{2} (1 - (C-1)^{1/2}) \right)^3 \quad (4.22)$$

$$C = \left(4 - \frac{16}{\bar{T}_{sol} U^2} \right)^{1/2} \quad (4.23)$$

$$U = \left(2 \bar{T}_{sol}^2 \right)^{-1/3} B_1 B_2 \quad (4.24)$$

$$\bar{T}_{sol} = \frac{\phi_1 \bar{T}_1 + \phi_2 \bar{T}_2}{1 - \chi_{12} \phi_1 \theta_2 / P_1} \quad (4.25)$$

$$\phi_1 = 1 - \phi_2 = \frac{x_1 U_1^*}{x_1 U_1^* + x_2 U_2^*} \quad (4.26)$$

$$\theta_2 = \frac{x_2 S_2 V_2^*}{x_1 S_1 V_1^* + x_2 S_2 V_2^*} \quad (4.27)$$

$$B_1 = (1+A)^{1/3} \quad \text{y} \quad B_2 = (1-A)^{1/3} \quad (4.28)$$

$$A = \left(1 - \frac{256 \bar{T}_{sol}}{27} \right)^{1/2} \quad (4.29)$$

De los parámetros necesarios para el cálculo de C_P^E con las ecuaciones 4.19 a 4.29, la energía de contacto χ_{12} se obtiene a partir de propiedades de la mezcla, en este trabajo se emplearon los valores de χ_{12} , derivados de volúmenes de exceso equimolares, reportados en la tabla 4.4. Estos valores de χ_{12} generan valores de C_P^E pequeños, en comparación con los valores experimentales, como puede verse en la tabla 4.11 para valores equimolares.

TABLA 4.11 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO EQUIMOLAR EXPERIMENTAL Y CALCULADA CON LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON

SISTEMA	C_p^E EXP	C_p^E CAL
	(J MOL ⁻¹ K ⁻¹)	
PROPANONITRILO +		
n-C6	6.30	0.39
n-C7	8.70	0.34
n-BUTANONITRILO +		
n-C6	2.40	0.29
n-C8		0.33
n-C10	1.19	0.23
n-C12	0.19	0.18
n-C14	-1.37	-0.03
n-PENTANONITRILO +		
n-C6	2.67	0.07
n-C8	2.26	0.25
n-C10		0.28
n-C12	0.76	0.25
n-C14	-0.75	0.11
n-HEXANONITRILO +		
n-C6	2.93	-0.12
n-C8	2.59	0.14
n-C10	1.99	0.23
n-C12	1.10	0.25
n-C14	-0.42	0.17

Las C_p^E calculadas con la teoría de PFP, en todo el intervalo de composición, empleando χ_{12} derivado de datos equimolares de V^E , se reportan en las tablas 4.12 a 4.15. En general las C_p^E calculadas con la teoría son de magnitud pequeña y no reproducen las características de las curvas de C_p^E vs composición experimentales.

El resultado anterior puede parecer, a primera vista, obvio ya que se hace uso de una propiedad volumétrica para tratar de

TABLA 4.12 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X₁)
 PROPANONITRILO + (1-X₁) n-ALCANO CALCULADA CON LA
 TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY PATTERSON

X ₁	C _P ^E	
	(J MOL ⁻¹ K ⁻¹)	
	n-C ₆	n-C ₇
0.10	0.12	0.10
0.20	0.23	0.18
0.30	0.31	0.25
0.40	0.36	0.30
0.50	0.39	0.34
0.60	0.38	0.34
0.70	0.35	0.32
0.80	0.27	0.26
0.90	0.16	0.16

TABLA 4.13 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X₁)
 BUTANONITRILO + (1-X₁) n-ALCANO CALCULADA CON LA
 TEORIA DE PRIGOGINE-FLORY PATTERSON

X ₁	C _P ^E				
	(J MOL ⁻¹ K ⁻¹)				
	n-C ₆	n-C ₈	n-C ₁₀	n-C ₁₂	n-C ₁₄
0.10	0.11	0.10	0.06	0.05	-0.01
0.20	0.19	0.18	0.12	0.09	-0.02
0.30	0.25	0.25	0.17	0.12	-0.03
0.40	0.28	0.30	0.21	0.16	-0.03
0.50	0.29	0.33	0.23	0.18	-0.03
0.60	0.28	0.33	0.25	0.20	-0.02
0.70	0.24	0.30	0.24	0.20	-0.01
0.80	0.18	0.24	0.20	0.18	0.01
0.90	0.10	0.15	0.13	0.12	0.02

TABLA 4.14 CAPACIDAD CALORÍFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X₁)
 PENTANONITRILLO + (1-X₁) n-ALCANO CALCULADA CON LA
 TEORÍA DE PRIGOGINE-FLORY PATTERSON

X ₁	C_P^E				
	(J MOL ⁻¹ K ⁻¹)				
	n-C ₆	n-C ₈	n-C ₁₀	n-C ₁₂	n-C ₁₄
0.10	0.04	0.08	0.08	0.07	0.03
0.20	0.06	0.15	0.15	0.13	0.05
0.30	0.07	0.20	0.21	0.18	0.07
0.40	0.08	0.24	0.25	0.22	0.09
0.50	0.07	0.25	0.28	0.25	0.11
0.60	0.06	0.25	0.28	0.26	0.12
0.70	0.05	0.22	0.26	0.25	0.13
0.80	0.04	0.17	0.21	0.21	0.12
0.90	0.02	0.10	0.13	0.13	0.08

TABLA 4.15 CAPACIDAD CALORÍFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X₁)
 HEXANONITRILLO + (1-X₁) n-ALCANO CALCULADA CON LA
 TEORÍA DE PRIGOGINE-FLORY PATTERSON

X ₁	C_P^E				
	(J MOL ⁻¹ K ⁻¹)				
	n-C ₆	n-C ₈	n-C ₁₀	n-C ₁₂	n-C ₁₄
0.10	-0.03	0.05	0.07	0.07	0.05
0.20	-0.06	0.09	0.13	0.14	0.09
0.30	-0.09	0.12	0.18	0.19	0.12
0.40	-0.11	0.14	0.21	0.22	0.15
0.50	-0.12	0.14	0.23	0.25	0.17
0.60	-0.11	0.13	0.22	0.25	0.18
0.70	-0.10	0.11	0.20	0.23	0.17
0.80	-0.08	0.08	0.16	0.19	0.15
0.90	-0.04	0.05	0.09	0.11	0.09

TABLA 4.16 χ_{12} A PARTIR DE C_p^E EQUIMOLAR A 298.15 K PARA LOS SISTEMAS ALCANONITRILLO + n-ALCANO

ALCANO	χ_{12}			
	(J CM ⁻³)			
	C ₃ H ₅ N	C ₄ H ₇ N	C ₅ H ₉ N	C ₆ H ₁₁ N
+ n-HEXANO	321.97	153.28	171.75	188.69
+ n-HEPTANO	428.48	-----	-----	-----
+ n-OCTANO	-----	142.27	153.47	169.55
+ n-DECANO	-----	112.94	129.85	140.86
+ n-DODECANO	-----	0.99	57.84	81.70
+ n-TETRADECANO	-----	-148.76	-49.00	-31.12
+ 2-METILPENTANO	299.85	205.05	166.46	-----
+ 3-METILPENTANO	316.24	213.44	165.18	-----

predecir una propiedad de energía, por lo que se decidió calcular, a partir de datos de C_p^E experimentales, mediante las ecuaciones 4.19 a 4.29, el valor del parámetro χ_{12} de la teoría de PFP y obtener C_p^E en todo el intervalo de composición para cada uno de los sistemas estudiados. Los resultados obtenidos se reportan en la tabla 4.16, donde puede observarse que la magnitud del parámetro χ_{12} para los sistemas formados por propanonitrilo + n-alcános es alta, incluso mayores que aquellos derivados de entalpías de exceso (ver tabla 4.3), para los otros sistemas el intervalo de valores de χ_{12} es muy amplio, presentando valores altos para las mezclas de alcanonitrilo con n-hexano y valores bajos, incluso negativos, para las mezclas de alcanonitrilo + n-tetradecano.

Con el parámetro χ_{12} derivado de C_p^E equimolar, se calculó la C_p^E en todo el intervalo de composición, los resultados se muestran gráficamente en las figuras 4.7 a 4.10, esto con el fin de

comparar el comportamiento experimental de C_P^E con la teoría.

En la figura 4.7 se muestra gráficamente la C_P^E vs composición a 298.15 K de propanonitrilo + n-alcano. Para esta serie, se logra una reproducción cualitativa de los resultados experimentales, puede observarse que las curvas calculadas con la teoría se encuentran desviadas por arriba de los datos experimentales en la región rica en el componente polar; lo cual indica que la teoría no considera una disminución de la no-aleatoriedad del sistema. Para el sistema propanonitrilo + n-hexano el máximo de la curva de C_P^E vs composición de los datos experimentales se presenta en 0.45 fracción molar, aproximadamente, y la teoría calcula un máximo en 0.55. Para el sistema formado por propanonitrilo + n-heptano, el máximo experimental esta en 0.48 fracción molar y el teórico se encuentra en 0.60.

En la figura 4.8 se comparan los valores experimentales y calculados para los sistemas formados por butanonitrilo + n-alcano. Para los sistemas que presentan solamente valores positivos, i. e. n-hexano y n-octano, la teoría reproduce el comportamiento experimental en la región rica en el alcanano mientras que en la región rica en el alcanonitrilo la teoría genera valores mayores a los experimentales, igual que en el caso propanonitrilo + n-alcanos. Para los sistemas que presentan C_P^E en forma de "W", i. e. n-decano, n-dodecano y n-tetradecano, la teoría no es capaz de reproducir este comportamiento.

El cálculo de C_P^E vs composición de los sistemas formados por pentanonitrilo + n-alcano se reporta gráficamente en la figura 4.9, donde puede observarse que, una vez más, la teoría reproduce

de manera cualitativa los sistemas que presentan solamente valores positivos, n-hexano y n-octano, incluso para el primer sistema la asimetría de las curvas, experimental y calculada, se presenta del mismo lado. Una vez más la teoría no es capaz de reproducir el comportamiento de las curvas que presentan forma "W", o que presentan algún valor negativo, como es el caso del sistema formado con n-decano.

Para los sistemas formados con hexanonitrilo + n-alcanos, la comparación de la teoría con los datos experimentales se da en la figura 4.10, donde puede observarse que la mejor reproducibilidad de los datos experimentales se presenta en los sistemas formados con n-hexano y con n-octano, para los demás sistemas que presentan C_p^E en forma de "W" o un valor negativo la teoría no es capaz de reproducir este comportamiento. Lo cual es indicio de que la teoría no incluye las diferentes interacciones moleculares presentes en los sistemas aquí estudiados.

En las figuras 4.11 y 4.12 se reportan gráficamente los resultados de C_p^E teóricos vs experimentales de los sistemas alcanonitrilo + alcano ramificado (2-metilpentano y 3-metilpentano), en ambos casos se observa que los valores obtenidos a partir de la teoría presentan un comportamiento simétrico, mientras que los experimentales presentan una asimetría, esto es, el máximo de C_p^E se encuentra en la región rica en alcanonitrilo. Cabe mencionar que la menor diferencia entre los valores experimentales y calculados se presenta en los sistemas que están formados por el compuesto con la polaridad efectiva de menor magnitud y a medida que esta polaridad se incrementa, también se incrementan las diferencias entre los valores teóricos y experimentales.

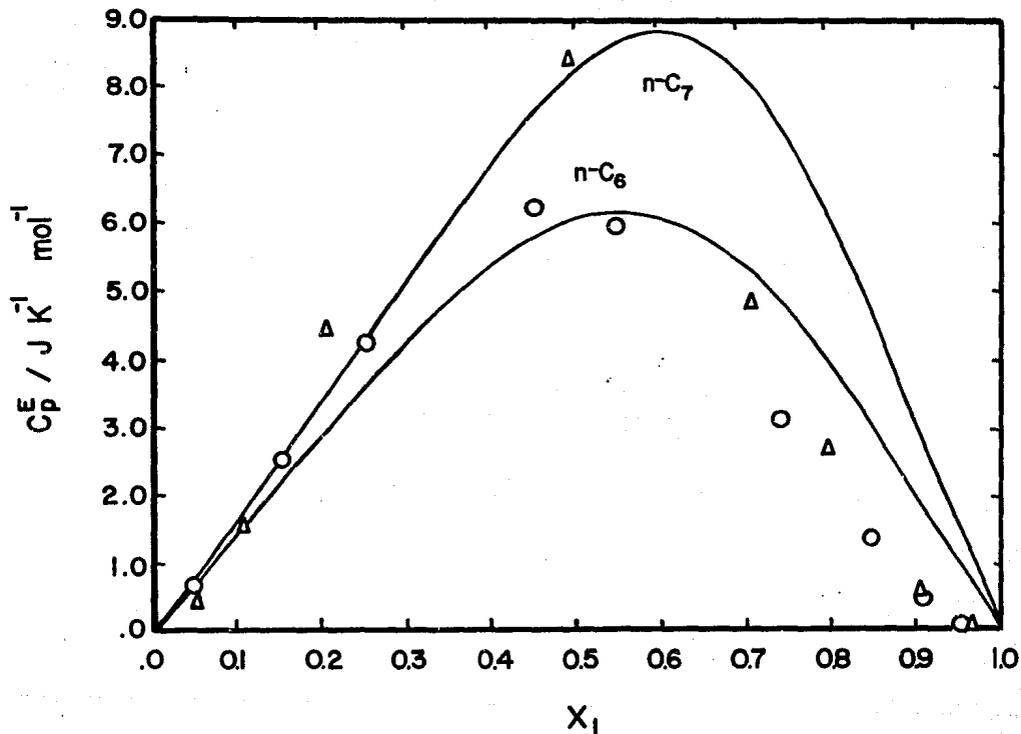


FIGURA 4.7 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) PROPANONITRILLO + (X_2) n-ALCANO, LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SE CALCULARON MEDIANTE LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE C_p^E EQUIMOLAR.

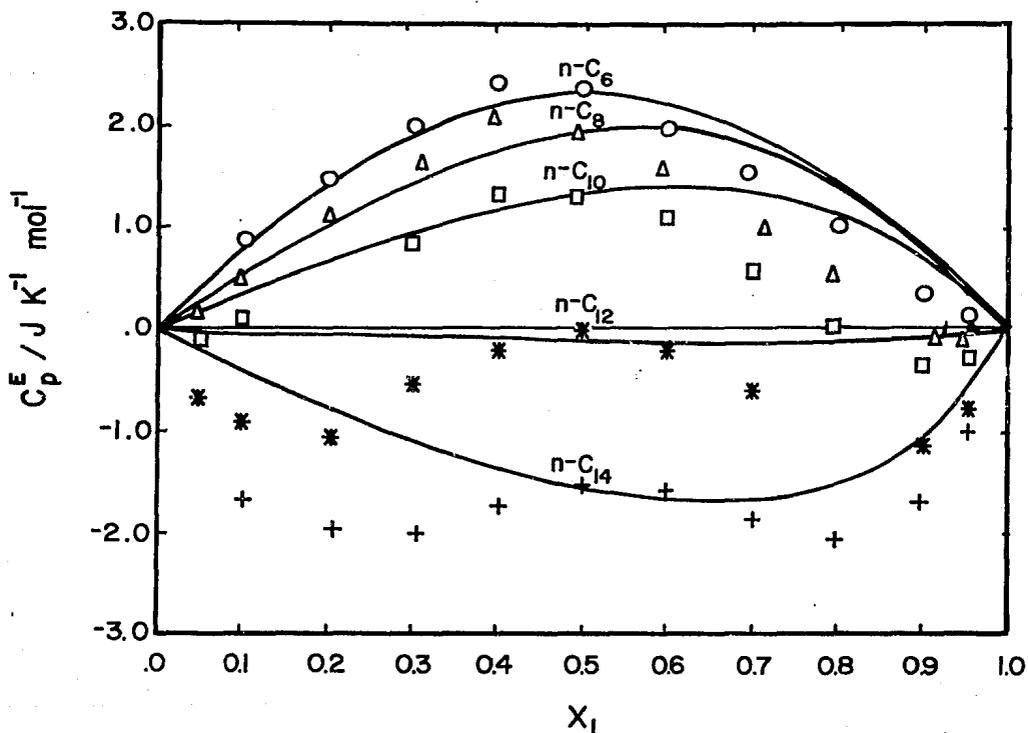


FIGURA 4.8 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) BUTANONITRILLO + (X_2) n-ALCANO, LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SE CALCULARON MEDIANTE LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE C_p^E EQUIMOLAR

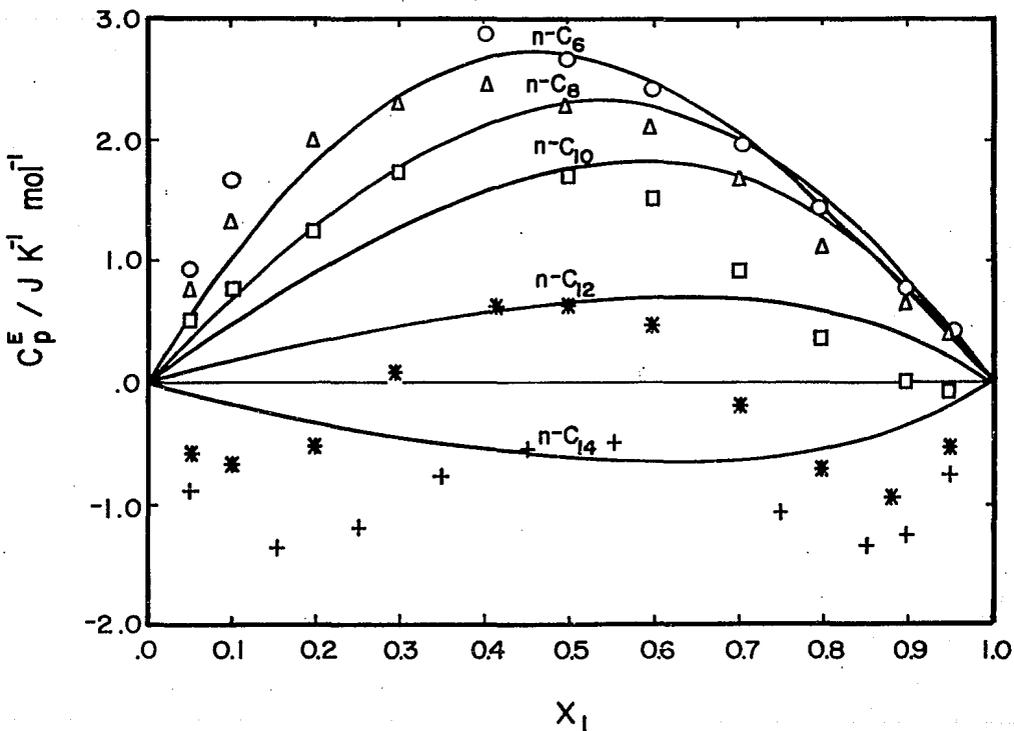


FIGURA 4.9 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) PENTANONITRILLO + (X_2) n-ALCANO, LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SE CALCULARON MEDIANTE LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE C_p^E EQUIMOLAR.

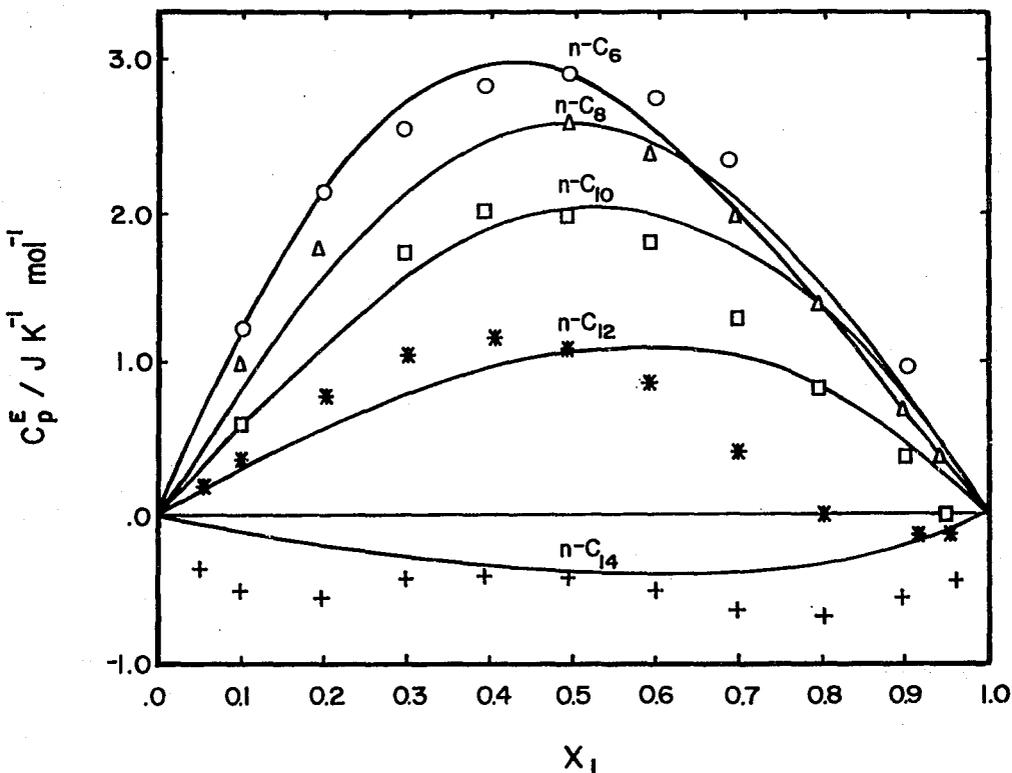


FIGURA 4.10 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) HEXANONITRILLO + (X_2) n-ALCANO, LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SE CALCULARON MEDIANTE LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE C_p^E EQUIMOLAR.

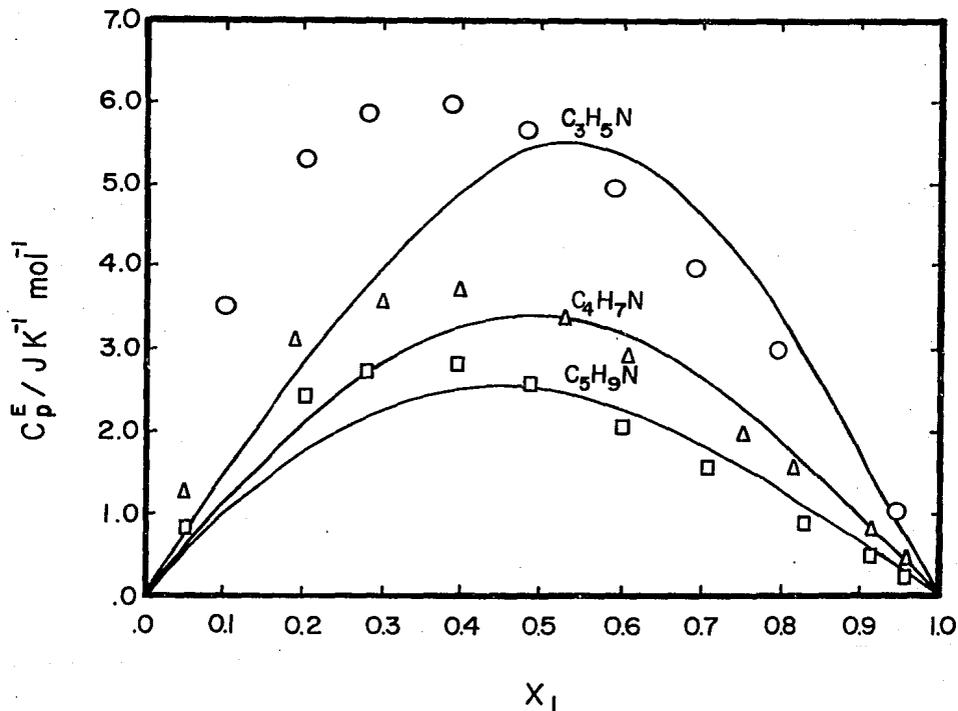


FIGURA 4.11 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) ALCANONITRILLO + (X_2) 2-METILPENTANO, LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SE CALCULARON MEDIANTE LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE C_p^E EQUIMOLAR.

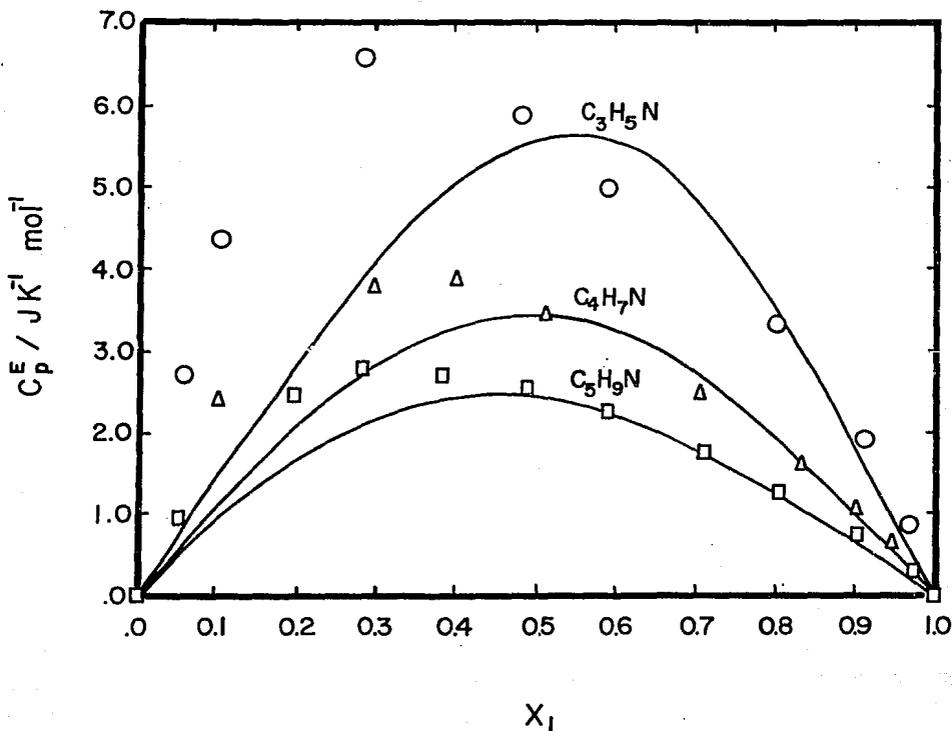


FIGURA 4.12 CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE (X_1) ALCANONITRILLO + (X_2) 3-METILPENTANO, LOS PUNTOS SON DATOS EXPERIMENTALES, LAS LINEAS SE CALCULARON MEDIANTE LA TEORIA DE PRIGOGINE - FLORY - PATTERSON EMPLEANDO χ_{12} DERIVADO DE C_p^E EQUIMOLAR.

4.4 CALCULO DEL FACTOR DE ESTRUCTURA

Como ya se mencionó en el Capítulo 1, Saint Victor y Patterson (1987) han propuesto que la no-aleatoriedad de la solución origina valores positivos de C_p^E y si el término no aleatorio, el cual contribuye negativamente, es lo suficientemente grande entonces puede ocasionar la aparición de la forma "W". La no-aleatoriedad debe desaparecer en los extremos del intervalo de concentración, esto es, la contribución positiva se limita a la parte central del intervalo de concentración, originando la aparición de la forma "W".

Un parámetro que proporciona información sobre la distribución de un componente alrededor de otro en la solución (composición local o no aleatoriedad) es el factor de estructura S_{cc} o función de correlación concentración - concentración, definido por la ecuación 1.2 (ver capítulo 1). S_{cc} es función de G^E y por lo tanto en principio puede emplearse cualquier modelo que proporcione una expresión para G^E en la predicción de S_{cc} , o también puede obtenerse directamente de datos experimentales de dispersión luminosa (Andreolli - Ball et al., 1989).

Dado que la obtención de S_{cc} a partir de datos experimentales de dispersión luminosa es muy laboriosa, entonces la obtención de S_{cc} a partir de modelos que proporcionen G^E ha ganado mayor aceptación y se ha empleado para establecer, en función de su magnitud, que sistemas presentan la forma "W" y aquellos que no la presentan en mezclas del tipo: Hexafluorobenceno (HFB) + alcano cíclico, + alcano ramificado, cloronaftaleno (CN) + hidrocarburo, (Andreolli - Ball et al., 1989), tetraalcoxilano + alcano cíclico, (Andreolli-Ball, 1990), 1,4-diclorobutano + n-heptano, (Rubio et

al., 1989), oxaalcano + alcanos (Trejo, 1991).

Para HFB + 2,2,4-trimetilpentano, a 298.15 K, el valor máximo de S_{cc} , obtenido en todo el intervalo de composición, al utilizar el modelo de Flory-Huggins para el cálculo de G^E , es pequeño (0.45 aproximadamente) lo cual indica que no se presenta la forma "W" en este sistema y está acorde con los resultados experimentales. Para HFB + ciclohexano a 298.15 K, el valor de S_{cc} es ligeramente menor de 0.7 y no aparece la forma "W", al disminuir la temperatura a 283.15 K si aparece la forma "W", por lo que Andreolli - Ball et al. (1989) proponen que $S_{cc} \cong 0.7$ es el valor mínimo para que aparezca la forma "W".

Por otra parte, Rubio et al. (1989) encontraron que para los sistemas formados por 1,4-diclorobutano + n-heptano, + n-decano y + n-tetradecano, los valores máximos de S_{cc} calculados mediante el modelo de Flory - Huggins son 0.8, 1.0 y >1.2 , respectivamente. Estos valores predicen la aparición de la forma "W" para los sistemas mencionados, pero los resultados experimentales de C_p^E vs X muestran que esta forma aparece solo para los dos primeros sistemas, no así para el tercero, no obstante que es el que presenta el valor más alto de S_{cc} .

Trejo et. al. (1991) calcularon el factor S_{cc} usando la teoría de Flory - Huggins junto con un modelo de interacción de grupos y suponiendo una interacción entre las superficies moleculares, para mezclas de oxaalcano + alcanos. Los oxaalcanos estudiados por estos autores son: monoglima, diglima, triglima y tetraglima, las cuales fueron mezcladas con algunos de los siguientes n-alcanos: n-hexano, n-heptano, n-nonano, n-decano, n-dodecano, n-tetradecano y n-hexadecano. Para todos los sistemas

encontraron la aparición de la forma "W" y el factor Scc presentó valores mayores a 0.7. Al graficar la composición a la que se presenta el máximo en C_p^E vs la composición a la que se presenta el máximo en Scc (ver figura 4.11) observaron que ambos se presentan aproximadamente a la misma composición, por lo que los datos se aproximan a una línea recta con pendiente de 45 grados. Estos resultados demuestran que, al menos para estos sistemas, existe una correlación entre Scc y la forma "W" de C_p^E .

En este trabajo se empleó la teoría de Flory - Huggins para determinar G^E combinatorial, junto con el modelo por contribución de grupos para la parte de interacción o residual de G^E (Kehiajian et al., 1978) para representar G^E , ecuación 1.7, de los sistemas estudiados, y junto con la definición de Scc, ecuación 1.2, obtener la ecuación 1.7 para determinar Scc en todo el intervalo de composición. La ecuación 1.7 se convierte en:

$$\frac{1}{Scc} = \frac{1}{X_1 X_2} + \frac{(r-1)^2}{(X_1 + X_2 r)^2} - \frac{(2\alpha_n^2 (g_{na}/RT) q_1) q^2}{(X_1 + q X_2)^2} \quad (4.30)$$

al utilizar las siguientes simplificaciones: $r = r_2/r_1$, $q = q_2/q_1$ y $g_{na} \alpha_n^2 = g_{12}$. Donde α_{na} es la fracción del área de superficie molecular del átomo de nitrógeno respecto al tamaño de la molécula de nitrilo correspondiente, $\alpha_n = q_n / q_1$, y g_{na}/RT es el parámetro de energía de intercambio de Gibbs, r es el volumen molecular y q es el área de la superficie molecular.

El parámetro g_{na}/RT de la ecuación 4.30 puede determinarse por cualquiera de los siguientes métodos:

METODO 1. Patterson (comunicación personal en 1992) propone que una primera aproximación de g_{na}/RT se puede obtener de:

$$\frac{g_{na}}{RT} = C_{1na} + C_{2na} \left[\frac{298.15 \text{ K}}{T / \text{K}} - 1 \right] \quad (4.31)$$

donde

$$C_{2na} = h_{na}^{298 \text{ K}} / RT \quad (4.32)$$

$$C_{1na} = g_{na}^{298 \text{ K}} / RT - C_{2na} \left[\frac{298.15 \text{ K}}{TCSS / \text{K}} - 1 \right] \quad (4.33)$$

$$h_{na}^{298 \text{ K}} = \frac{H^E (x_1 q_1 + x_2 q_2)}{\alpha_n^2 x_1 x_2 q_1 q_2} \quad (4.34)$$

$$\frac{g_{na}^{298 \text{ K}}}{RT} = \frac{\left[x_1 q_1 + x_2 q_2 \right]^3 \left[\frac{1}{x_1 x_2} + \frac{(r_1 - r_2)^2}{(x_1 r_1 + x_2 r_2)^2} \right]}{2 q_1^2 q_2^2 \alpha_n^2} \quad (4.35)$$

La composición es la correspondiente a la TCSS y puede ser experimental o puede calcularse (Patterson, 1992) mediante la teoría de Flory con

$$\left\{ \frac{x_1}{x_2} \right\}^{\text{CRIT}} = \left\{ \frac{r_2}{r_1} \right\}^{1.5} \quad (4.36)$$

Es sabido que Sc_c tiende a infinito a la TCSS del sistema en estudio, por lo tanto, definiendo el siguiente factor $A = (g_{na}/RT) 2\alpha n_1^2$, entonces debe encontrarse un valor de A que dé el máximo Sc_c . Empleando el método anterior se logra una primera aproximación de g_{na}/RT que genera un valor de A muy cercano al valor óptimo y con unas cuantas iteraciones, i. e. aumentando o disminuyendo el valor de A , se encuentra el valor de A que maximiza Sc_c . Una vez encontrado este valor de A se debe variar la composición para verificar que también esta es la que da el valor máximo de Sc_c . En este método es necesario conocer la TCSS, X_c , H^E , r y q .

METODO 2. En este trabajo se ha utilizado este método de acuerdo al procedimiento siguiente: Emplear directamente la ecuación 4.35 para evaluar $g_{na}^{298} K/RT$ y con este valor calcular A . Este valor de A se encuentra un poco más alejado del A óptimo ya que no se está tomando en cuenta la funcionalidad del parámetro de energía de intercambio de Gibbs (g_{na}/RT) con la temperatura (ecuación 4.31). En este método no es necesario conocer la H^E ni la TCSS de la mezcla (para el cálculo de A), solamente se necesitan la X_c , r y q , y con unas cuantas iteraciones se obtiene el valor óptimo de A .

METODO 3. En este método, desarrollado también en este trabajo, se propone evaluar Sc_c con la ecuación 4.30 iniciando con un valor de $A = 0$, en todo el intervalo de composición, y aumentar este valor, con incrementos de 0.05, hasta obtener un valor aproximado en centésimas de A que proporcione el máximo de Sc_c . Una vez que se conoce un valor aproximado de A , se repite el paso anterior variando la tercera cifra decimal tanto en A como en x , con lo cual se hace una mejor acotación del intervalo de

composición. El último paso consiste en obtener el valor óptimo de A y x con variaciones en la cuarta cifra decimal hasta cumplir con las dos condiciones de que tanto A como x dan el máximo de Scc. En este método solo es necesario conocer r y q.

Cualquiera de los tres métodos proporciona el mismo valor óptimo de A y x, en este trabajo se utilizó el tercero debido a su simplicidad.

Independientemente del método que se seleccione, una vez conocido el valor óptimo de A se calcula el valor del parámetro g_{na}/RT de:

$$g_{na}/RT = A / (2 \alpha_n^2 q_1) \quad (4.37)$$

Este valor de g_{na}/RT corresponde a la TCSS del sistema binario que se está trabajando, por lo que es necesario calcular ahora g_{na}/RT a la temperatura a la que se midió la C_5^E , i. e. 298.15 K en este trabajo, mediante la ecuación 4.31, donde los parámetros de intercambio de energía C_{2na} y C_{1na} están dados por las ecuaciones 4.32 y 4.33, respectivamente.

Una vez evaluada g_{na}/RT a 298.15 K es posible evaluar Scc en todo el intervalo de composición.

Los parámetros q_1 y r_1 , necesarios para el cálculo de Scc, se reportan en la tabla 4.17. Para el grupo -CN- se tiene que $r_n = 0.8586$ y $q_n = 0.7552$, y como $\alpha_n = q_n/q_1$ entonces:

$$\alpha_n (\text{propanonitrilo}) = 0.3869$$

$$\alpha_n (\text{butanonitrilo}) = 0.3124$$

$$\alpha_n (\text{pentanonitrilo}) = 0.2620$$

$$\alpha_n (\text{hexanonitrilo}) = 0.2256$$

TABLA 4.17 VOLUMEN MOLAR (r) Y AREA SUPERFICIAL (q) NORMALIZADOS A LA MOLÉCULA DE METANO²

SUSTANCIA	r_1	q_1
PROPANONITRILO	2.255	1.952
n-BUTANONITRILO	2.854	2.417
n-PENTANONITRILO	3.450	2.883
n-HEXANONITRILO	4.048	3.348
n-PENTANO	3.390	2.859
n-HEXANO	3.987	3.324
n-HEPTANO	4.585	3.790
n-OCTANO	5.182	4.255
n-DECANO	6.377	5.186
n-DODECANO	7.572	6.117
n-TETRADECANO	8.768	7.048
2-METILPENTANO	3.987	3.323
3-METILPENTANO	3.987	3.323

a) KEHIAJIAN ET AL., 1978.

Kehiajian et al, (1978) normalizaron q_1 y r_1 con respecto a la molécula de metano, el método original normaliza a la molécula de metileno (Fredenslund et al., 1977). Los datos de la tabla 4.17 se encuentran normalizados a la molécula de metano y por lo tanto son adimensionales, el volumen y área superficial del metano son: $V = 17.12 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \text{ mol}^{-1}$ y $A = 2.90 \times 10^6 \text{ m}^2 \text{ mol}^{-1}$.

siguiendo el desarrollo anterior se calcularon los parámetros A , x_c , C_{1na} y C_{2na} solamente para aquellos sistemas, formados por un alcanonitrilo + n-alcano, para los cuales se tienen datos de TCSS y H^E . Los resultados se dan en la tabla 4.18, donde puede observarse que los sistemas formados con propanonitrilo + n-alcano presentan valores de C_{1na} de magnitud similar, este valor es el que más contribuye a g_{na}/RT , ver ecuación 4.31, los valores de S_{cc}

calculados con C_{1na} y C_{2na} de este primer grupo de sistemas son similares y por lo tanto puede emplearse cualquier juego de ellos para la discusión de Sc_c de todos los sistemas estudiados en este trabajo. Del segundo grupo formado por butanonitrilo + n-alcano, los valores calculados de C_{1na} y C_{2na} también son similares entre ellos, pero mayores que los del primer grupo. Los valores de Sc_c calculados para todos los sistemas de este trabajo, con los parámetros del segundo grupo, presentan incongruencia con algunas observaciones experimentales, ya que predicen separación de fases, i. e. el valor calculado de Sc_c cambia de signo, para los sistemas propanonitrilo + n-C₆ y n-C₇ a 298.15 K, siendo que a esta temperatura existe una sola fase para ambos.

TABLA 4.18 PARAMETROS DE INTERCAMBIO DE ENERGIA C_{1na} y C_{2na} OBTENIDOS MEDIANTE EL METODO DE CONTRIBUCION DE GRUPOS PARA EL CALCULO DE Sc_c

SISTEMA	A	X _c	C_{1na}	C_{2na}
PROPANONITRILLO + n-C ₆	3.1519	0.6896	5.0645	6.7186
PROPANONITRILLO + n-C ₇	2.9967	0.7301	4.9981	6.9744
PROPANONITRILLO + n-C ₈	2.8728	0.7628	4.9810	6.9267
n-BUTANONITRILLO + n-C ₆	3.4418	0.6172	5.5927	7.7048
n-BUTANONITRILLO + n-C ₇	3.2536	0.6625	5.4900	7.5800
n-BUTANONITRILLO + n-C ₈	3.1037	0.7001	5.4328	7.9377
n-BUTANONITRILLO + n-C ₁₂	2.7123	0.8010	5.4288	7.0569
n-BUTANONITRILLO + n-C ₁₄	2.5862	0.8360	5.4215	9.4589

Debido a lo anterior se emplearon los parámetros del primer grupo para evaluar Sc_c de todos los sistemas, en todo el intervalo de composición. Concretamente se emplearon C_{1na} y C_{2na} del sistema propanonitrilo + n-C₈, ya que es el sistema que presenta la TCSS

más alta de este grupo. Los resultados de S_{cc} vs composición se reportan gráficamente en las figuras 4.12 A 4.15.

La funcionalidad de S_{cc} con la composición es, para los sistemas estudiados en este trabajo, asimétrica como puede verse en las figuras 4.12 a 4.15, presentando un máximo desplazado hacia la región rica en el componente polar. Para los sistemas formados por un alcano dado, e. g. n-hexano, con los diferentes alcanonitrilos, se observa que al disminuir la polaridad efectiva del componente polar (ver tabla 3.4), el valor máximo de S_{cc} disminuye y la fracción molar correspondiente a este máximo se desplaza de la región rica en alcanonitrilo hacia el centro del eje de composición, esto es, disminuye la asimetría de las curvas de S_{cc} .

En la figura 4.12 se encuentran graficados datos de S_{cc} , calculados con la ecuación 4.30, vs composición a 298.15 K para los sistemas propanonitrilo + n-alcano, el valor máximo de S_{cc} para el sistema propanonitrilo + n-hexano es de 2.61 unidades a una composición de 0.6765 (ver tabla 4.19), como es sabido, este valor de S_{cc} es indicio de que este sistema se encuentra cerca de su TCSS (está 13 grados arriba) ya que en la TCSS este valor tiende a infinito. El valor de S_{cc} para el sistema propanonitrilo + n-heptano es de 6.10 unidades a una composición de 0.7245 , la mayor magnitud de S_{cc} con respecto al sistema anterior está acorde con la mayor cercanía de este sistema a su TCSS (está 5 grados arriba). La funcionalidad de S_{cc} con la composición presenta un efecto exponencial en el intervalo de 0.6 a 0.8 fracción molar. La composición a la cual se presentan los máximos de S_{cc} y C_p^E son diferentes, para S_{cc} se encuentran en 0.65 y 0.70 y para C_p^E en 0.45 y 0.50, aproximadamente.

TABLA 4.19 FACTOR DE ESTRUCTURA (SCC) MAXIMO A 298.15 K PARA (x₁) ALCANONITRILLO + (1-x₁) n-ALCANO

SISTEMA	SCC _{HAX}	x ₁	FORMA "W"
PROPANONITRILLO +			
n-C ₆	2.61	0.6765	NO
n-C ₇	6.10	0.7245	NO
n-BUTANONITRILLO +			
n-C ₆	0.74	0.5785	NO
n-C ₈	0.88	0.6565	NO
n-C ₁₀	0.79	0.6965	SI
n-C ₁₂	1.01	0.7690	SI
n-C ₁₄	1.19	0.8125	SI
n-PENTANONITRILLO +			
n-C ₆	0.52	0.5240	NO
n-C ₈	0.57	0.5835	NO
n-C ₁₀	0.55	0.6200	NO
n-C ₁₂	0.55	0.6735	SI
n-C ₁₄	0.54	0.7150	SI
n-HEXANONITRILLO +			
n-C ₆	0.43	0.4940	NO
n-C ₈	0.47	0.5380	NO
n-C ₁₀	0.46	0.5655	NO
n-C ₁₂	0.46	0.6140	NO
n-C ₁₄	0.44	0.6405	SI

Los valores de SCC vs composición para los sistemas formados por butanonitrilo + n-alcenos se encuentran graficados en la figura 4.13. En esta figura puede observarse que el valor de SCC aumenta a medida que crece la cadena del n-alceno (excepto para el n-C₁₀), el máximo para el sistema formado con n-C₆ se encuentra en 0.5785 fracción molar y se desplaza hacia la región rica en alcanonitrilo a medida que crece la cadena del n-alceno, tanto en la figura anterior como en esta las curvas se vuelven más angostas a medida que el sistema correspondiente se acerca a su TCSS. Al

igual que en la serie anterior los máximos de S_{cc} se encuentran a una composición mayor que la correspondiente al máximo de C_p^E .

Con respecto a los sistemas binarios de esta serie que presentan la C_p^E vs x en forma de "W", no es posible predecir claramente la aparición de dicha forma, ya que todos los sistemas tienen el máximo de S_{cc} por arriba del límite propuesto por Patterson de 0.7 y solamente los sistemas formados por butanonitrilo + n-decano, + n-dodecano y + n-tetradecano presentan la forma "W", incluso el valor de S_{cc} de butanonitrilo + n-octano es mayor al de butanonitrilo + n-decano, como puede verse en la tabla 4.19, en contraste el primero no presenta la forma "W" y el segundo si la presenta.

En la figura 4.14 se reportan los resultados de S_{cc} vs composición para los sistemas formados por pentanonitrilo + n-alcano, el máximo de S_{cc} se desplaza hacia la derecha de la gráfica al aumentar el tamaño del no-polar, dado que esta serie de sistemas presentó un intervalo de una sola fase mas amplio que las series anteriores (Cuevas-Jaimes, 1990), la magnitud de S_{cc} de cada sistema es pequeña, menor de 0.6, en este caso el comportamiento de S_{cc} es irregular, esto es, no sigue una cierta funcionalidad con el tamaño del n-alcano, incluso la teoría es incapaz de predecir la aparición de la forma "W" de los sistemas que experimentalmente se observó que si la presentan, si se toma como referencia el valor límite de 0.7 para S_{cc} propuesto por Patterson, ya que los sistemas pentanonitrilo + n-dodecano y pentanonitrilo + n-tetradecano tienen forma "W" y el valor máximo de S_{cc} es de 0.55 y 0.54, respectivamente.

En la figura 4.15 se presentan los resultados de S_{cc} vs

composición para los sistemas formados por hexanonitrilo + n-alcano, también en este caso el máximo de S_{cc} se desplaza hacia la región rica en el componente polar, pero la magnitud de S_{cc} presenta un comportamiento irregular con respecto al n-alcano y los valores son menores de 0.5, lo cual indicaría que no existe forma "W" en el C_p^E de ninguno de los sistemas de esta serie, lo cual está en contradicción con los resultados experimentales.

Otra manera de correlacionar S_{cc} con C_p^E propuesta por Trejo, et al. (1991) es la siguiente: Dado que S_{cc} es una medida de la no-aleatoriedad entonces la composición a la cual ocurre tanto el máximo de S_{cc} como el de C_p^E debe ser similar, esto es, al graficar la composición correspondiente al valor máximo de C_p^E ($x_1(C_p^E, MAX)$) vs la composición del valor máximo de S_{cc} ($x_1(S_{cc}, MAX)$) este punto debe estar cerca de una línea con pendiente de 45 grados. Los sistemas formados por un oxalcano + n-alcano a 298.15 K, reportados en la figura 4.11a, presentan el comportamiento anterior (Trejo, L. M. 1991), también lo presentan las mezclas de hidrocarburo + tetraalcoxisilano (Andreolli-Ball and Patterson, D., 1990):

En la figura 4.11b se grafica $x_1(C_p^E, MAX)$ vs $x_1(S_{cc}, MAX)$ para los sistemas formados por un alcanonitrilo + n-alcano. Los resultados obtenidos muestran una clara desviación del comportamiento propuesto por Trejo et al. (1991), esto es, la composición a la cual se presenta el máximo de S_{cc} es mayor a la correspondiente al máximo de C_p^E , o sea que la teoría predice que la no-aleatoriedad de la solución debe presentarse en la región rica en el componente polar, lo cual si se observó experimentalmente, pero a composiciones mas altas que las experimentales.

De manera global puede observarse en la tabla 4.19, que para los sistemas estudiados en este trabajo no es posible aplicar el criterio del valor límite propuesto por Patterson de 0.7 como mínimo para que aparezca la forma "W", incluso no es posible establecer un valor límite particular de los sistemas estudiados en este trabajo. De los resultados anteriores se desprende que la teoría no es capaz de predecir la forma "W" de los sistemas formados por un alcanonitrilo + n-alcano, esto es debido a: a) la polaridad de cada uno de los componentes polares estudiados en este trabajo es alta, en comparación con los sistemas a los que se ha aplicado la teoría, donde la polaridad del componente polar es pequeña (para hexafluorobenceno $\mu=0.33$ D, para cloronaftaleno $\mu=1.33$, para 1,4-dioxano $\mu=0.45$, para benceno $\mu=0$, donde μ es el momento dipolar), b) el parámetro de intercambio de energía de Gibbs (g_{AB}) que es función del intercambio de energía entre las moléculas no está tomando en cuenta todas las contribuciones existentes en los sistemas estudiados en este trabajo.

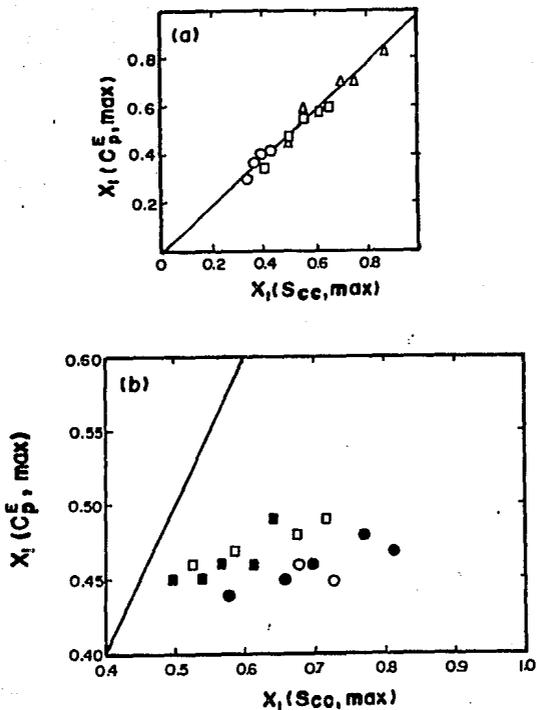


FIGURA 4.13 $X_1(C_p^E)$ VS $X_1(S_{cc})$ DE (a) OXAALCANO + (o, TETRAGLIMA; □, TRIGLIMA Y Δ, DIGLIMA) Y (b) ALCANONITRILLO + n-ALCANO (o, PROPANONITRILLO; ●, BUTANONITRILLO; □, PENTANONITRILLO Y ■, HEXANONITRILLO).

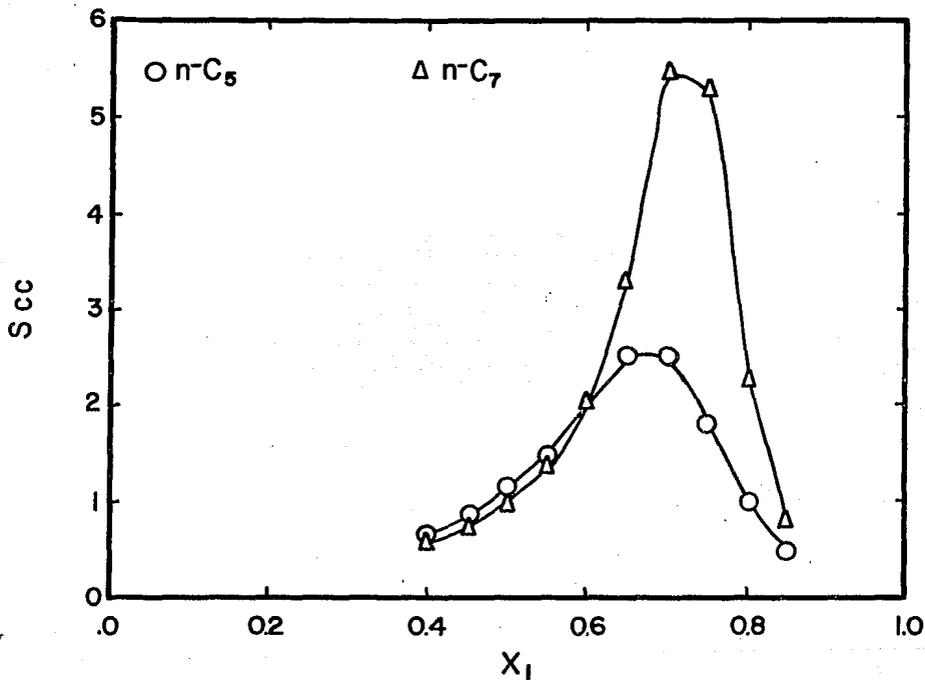


FIGURA 4.14 FACTOR DE ESTRUCTURA A 298.15 K DE (X_1) PROPANONITRILLO + $(1-X_1)$ n-ALCANO.

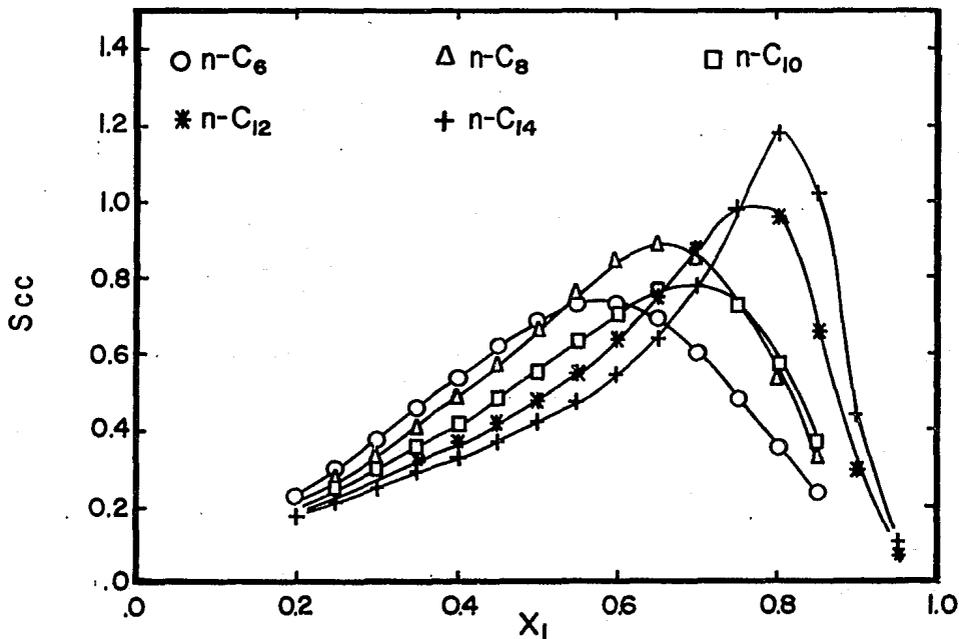


FIGURA 4.15 FACTOR DE ESTRUCTURA A 298.15 K DE (X_1) BUTANONITRILO + $(1-X_1)$ n-ALCANO.

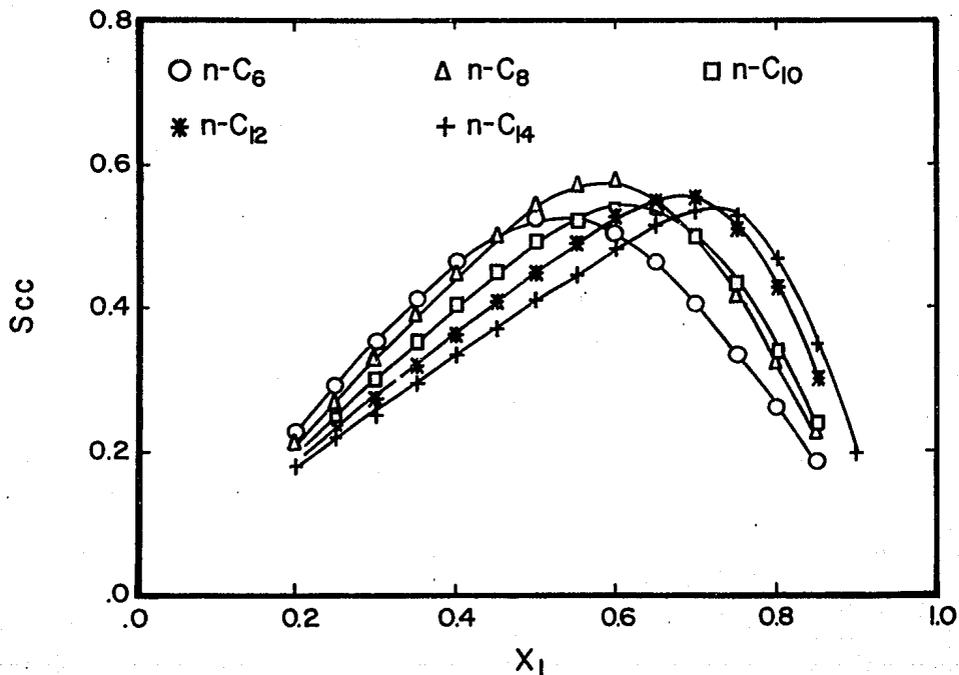


FIGURA 4.16 FACTOR DE ESTRUCTURA A 298.15 K DE (X_1) PENTANONITRILLO + $(1-X_1)$ n-ALCANO.

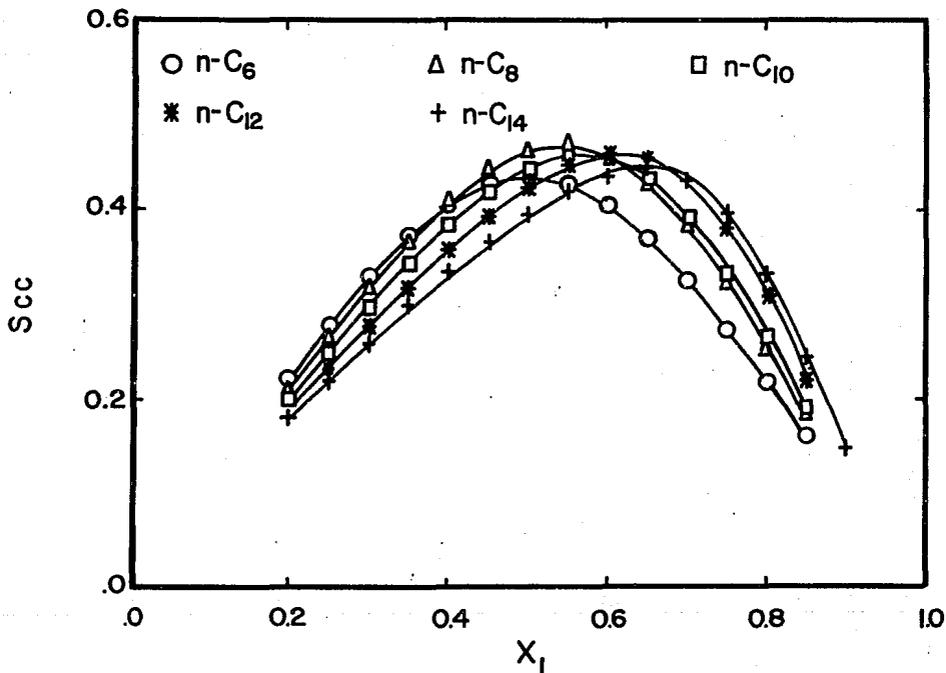


FIGURA 4.17 FACTOR DE ESTRUCTURA A 298.15 K DE (X_1) HEXANONITRILLO + $(1-X_1)$ n-ALCANO.

El objetivo de este trabajo se ha cumplido ya que se ha contribuido con información experimental, que ayuda a entender la importancia de las diferentes contribuciones moleculares que están presentes en la C_p^E de sistemas del tipo polar + no-polar.

Las técnicas y el equipo empleados en este trabajo para la obtención de las propiedades de exceso (V^E y C_p^E) son confiables.

En las gráficas de C_p^E vs composición de los sistemas binarios de alcanonitrilo + n-alcano se observa que este tipo de sistemas presentan tanto la contribución debida a no-aleatoriedad en la solución como la de aleatoriedad, la contribución de cada una varía de acuerdo a la longitud de la cadena tanto del alcanonitrilo como del alcano.

La mayoría de los sistemas alcanonitrilo + alcano presentan valores positivos de C_p^E , de lo que se deduce que, para este tipo de mezclas, el efecto que más contribuye a esta propiedad es el debido a la no-aleatoriedad de la solución, lo cual indica que existe una preferencia en la orientación de las moléculas del componente polar para formar algún arreglo i. e. existen cambios en la composición local molecular, o sea que se está creando orden en la solución.

El efecto debido a aleatoriedad en la solución es importante solamente para unos cuantos sistemas de los estudiados aquí, en estas mezclas es de tal importancia que junto con la contribución de no-aleatoriedad ocasiona la aparición de la forma "W".

Para el caso en el que se varía el alcanonitrilo y se mantiene el mismo n-alcano, se observó que la C_p^E aumenta a medida

que disminuye la polaridad efectiva del componente polar.

A medida que la diferencia en tamaño del alcanonitrilo y el alcano disminuye permite un mejor arreglo de las moléculas originando valores de C_p^E de mayor magnitud.

Las contribuciones importantes a C_p^E son derivadas de las interacciones moleculares del tipo: dipolo - dipolo, dipolo - dipolo inducido y diferencia de tamaños entre las moléculas.

Para los sistemas formados con n-alcacos que presentan orden orientacional, i. e. mayores de n-decano, la C_p^E es más negativa, para un mismo n-alcaco, a medida que aumenta la polaridad efectiva del alcanonitrilo, lo cual es indicio de que los alcanonitrilos son destructores de COM en el siguiente orden: butanonitrilo > pentanonitrilo > hexanonitrilo.

Para la gran mayoría de los sistemas estudiados en este trabajo la dependencia del volumen de exceso con composición es positiva.

La contribución de la polaridad sobre V^E es de gran importancia, ya que el sistema con el componente que presenta la polaridad efectiva de mayor magnitud presenta el valor más alto de V^E , para un mismo n-alcaco, y el sistema con el componente de polaridad efectiva más baja presenta el menor valor de V^E .

La teoría de PFP no es capaz de reproducir el comportamiento experimental de V^E vs composición de los sistemas binarios formados por un alcanonitrilo + n-alcaco, debido principalmente a la alta polaridad de este tipo de sistemas.

El parámetro χ_{12} obtenido a partir de propiedades calorimétricas (H^E o C_p^E) contiene las contribuciones de interacciones moleculares y hace una sobrepredicción de valores de V^E de aproximadamente 2.5 veces mayor que el valor experimental.

Con el fin de comparar el comportamiento experimental de V^E vs composición con la predicción de estos valores mediante la teoría de PFP, es posible obtener el parámetro χ_{12} a partir de datos equimolares de V^E .

La contribución interaccional a V^E (usando la teoría de PFP) es positiva y aproximadamente constante, para cada uno de los alcanonitrilo + n-alcano, la contribución debida al volumen libre es negativa y con valores cercanos a cero, y la contribución P^* presenta un intervalo amplio de valores y puede considerarse que es la que define la funcionalidad de V^E vs composición, es decir, es la que determina si V^E presentará valores positivos, negativos o incluso con cambio de signo (formando una "S").

Para los sistemas estudiados en este trabajo el factor de estructura S_{cc} , calculado mediante el método de contribución de grupos, presenta un comportamiento irregular en función del número de átomos de carbono del n-alcano debido a lo cual se deduce que este factor es incapaz de predecir la forma "W", de acuerdo al valor límite de 0.7 que proponen Patterson et al.

El factor S_{cc} no es capaz de predecir la aparición de la forma "W" en C_p^E , de los sistemas binarios alcanonitrilo + n-alcano, debido a que el parámetro de intercambio de energía de Gibbs (g_{na}) no toma en cuenta todas las contribuciones existentes en este tipo de mezclas debido a que uno de los componentes es

altamente polar.

La sensibilidad de la C_p^E sobre la variación de la estructura molecular queda demostrada en los sistemas alcanonitrilo + alcano ramificado, ya que esta propiedad es capaz de detectar el cambio de posición del radical metilo en los isómeros 2-metilpentano y 3-metilpentano al mezclarse con diferentes alcanonitrilos.

REFERENCIAS

- Andreoli-Ball, M., Costas, M. Patterson, D., Rubio, R. G., Masegosa, M. and Cáceres; Ber. Bunsenges. Phys. Chem., 93(1989) 882-887.
- Andreolli-Ball, L., and Patterson, D.; Can. J. Chem. 68 (1990) 1077-
- Apam-Martínez, D., and Trejo, A.; J. Chem. Soc., Faraday Trans I, 84 ((1988) 4073-4086
- Awwad A. M., Jbara K. A. and Al-Dujaili A. H.; Fluid Phase Equilibria, 41 (1988) 277-285
- Awwad A. M., Jbara K. A. and Al-Dujaili A. H.; Fluid Phase Equilibria, 47 (1989) 95-102
- Barbe, M., and Patterson, D.; J. Phys. Chem. 82 (1978) 40-46
- Barker, J. A. Lattice Theories of the Liquid State. New York: Macmillan Publishing Company, 1963.
- Bathia A. B. and Thornton D. E.; Physical Review, B 2 (1970) 3004 - 3012
- Bhattacharyya, S. N., and Patterson, D.; J. Chem. Phys., 83 (1979) 2979-2985
- Bhattacharyya, S. N., and Patterson, D. J.; Solution Chemistry, 9 (1980) 247
- Bhattacharyya, S. N., Costas, M., Patterson, D., Van, H. T.; Fluid Phase Equilibria, 20 (1985) 27-45
- Brown, W. B.; Phil Trans. A250, 175 (1957) 175-

- Brunel, R. F., and Van Bibber, K.; International Critical Tables, Vol. III 27-39.
- Cabrerizo, U., Rubio, R. G., Mendiña, C., and Renuncio, J. A. R.; Fluid Phase Equilibria, 23 (1985) 41-58
- Costas, M., and Patterson, D.; Journal of Solution Chemistry, 11(1982) 807-821
- Costas, M., and Patterson, D.; Thermochemica Acta, 120 (1987) 161-181
- Croucher, M. D., and Patterson, D.; J. C. S. Faraday Trans II, 70 (1974) 1479-1487
- Croucher, M.D., Kronberg, B., Gilson, F.R., and Patterson, D.; J. C. S. Chem. Comm. (1975) 686-687
- Cuevas Jaimes, R.; Tesis de licenciatura. Equilibrio líquido-líquido de sistemas binarios: alcanonitrilos + n-alcanos. Instituto Tecnológico de Tehuacán, noviembre de 1990.
- de St. Romain, P., Van, H. T., and Patterson, D.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. I, 75 (1979) 1700-1707
- Eustaquio-Rincón, R., Molnar, R. and Trejo, A.; Fluid Phase Equilibria, 68 (1991) 187-195.
- Flory, P. J.; Disc. Faraday Soc., 49 (1970) 7
- Flory, P. J., Orwoll, R. A., and Vrij, A. J.; A. Chem. Soc., 51 (1929) 66
- Flory, P. J., Orwoll, R. A., and Vrij, A. J.; A. Chem. Soc., 86 (1964) 3507-

REFERENCIAS

- Fredenslund, A., Gmehling, J., and Rasmussen, Vapor-liquid Equilibria Using UNIFAC, a group-contribution method. P. Elsevier Scientific Publishing Company, New York 1977.
- García-Sánchez, F. and Trejo, A. ; Fluid Phase Equilibria, 24 (1985) 269-277.
- González, R., Murrieta-Guevara, F. and Trejo A.; Journal of Solution Chemistry, 15 (1986) 791-801.
- Grolier, J-P. E., and Benson, G. C.; Can. J. Chem., 62 (1984) 949-953.
- Grolier, J.-P. E., Inglese, A., and Wilhelm, E., J.; Chem. Thermodynamics, 16 (1984) 67-71
- Guggenheim, E. A. Applications Statistical Mechanics. Oxford: Oxford University Press, 1966.
- Guggenheim, E. A. Thermodynamics. North-Holland Pub. Co., Amsterdam, 1949
- Hildebrand, J. H.; J. Am. Chem. Soc., 51 (1929)
- Hildebrand, J. H., Prausnitz, J. M., and Scott, R. L., Regular and Related Solutions. New York: Van Nostrand Reinhold Company, Inc., 1970.
- Inglese, A., Grolier, J-P. E., and Whilhelm, E.; J. Chem. Eng. Data, 28 (1983) 124-127
- Inglese A., Grolier, J-P. E., and Whilhelm, E.; Fluid Phase Equilibria, 15 (1984) 287-294
- Kalali, H., Kohler, F., and Svejda, P.; Fluid Phase Equilibria, 20 (1985) 75-80

- Kehiaian, H. et Treszczanowicz, A.; Bulletin de la Société Chimique de France, 5 (1969) 1561-1568
- Kehiaian H. V., Grolier J. P. E. and Benson G. C.; Journal de Chimie Physique, 75 (1978) 1031 - 1048
- Kehiaian, H. V., and Marongiu, B.; Fluid Phase Equilibria, 40 (1988) 23-78
- Kratky, O., Leopold, H., and Stabinger, H.; Angew. Phys. 27 (1969) 273-
- Lainez, A., Rodrigo, M., Wilhelm, E., and Grolier, J-P.; J. Chem. Eng. Data, 34 (1989) 332-335
- Lainez, A., Roux-Desgranges, G., Grolier, J-P. E., and Wilhelm, E.; Fluid Phase Equilibria, 20 (1985) 47-56
- Lam, V. T., Picker, P., Patterson, D., and Tancrede P.; Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions II, 70 (1974) 1465-1478
- McLure, I.A., and Trejo A.; J. Chem. Thermodynamics, 12 (1980) 745-750
- McLure, I.A., Trejo, A., Ingham, P.A., and Steele, J. F.; Fluid Phase Equilibria, 8 (1982) 271-284
- McLure, I.A., Trejo A. and Arriaga-Colina, J. L.; Revista Mexicana de Física, 35 (1989) 357-366.
- Morongiu, B., Porcedda, S.; J. Chem. Eng. Data, 35 (1990) 172-174
- Murrieta-Guevara, F., and Trejo, A.; J. Chem. Eng. Data, 29 (1984) 204-206

- Nuñez-Romero, B. and Trejo, A.; J. Chem. Thermodynamics 19 (1987) 561-564.
- Orwoll, R. A., and Flory, P. J.; J. Am. Chem. Soc., 89 (1967) 6814-6822
- Patterson, D.; Pure & Appl. Chem., 47 (1976) 305-314
- Patterson, D., and Bardin, J. M.; Transactions of the Faraday Society, 66 (1970) 321-334
- Patterson, D., Delmas, G.; Discussions of The Faraday Society, 49 (1970) 98-105
- Patterson, D.; comunicación personal, 1992
- Picker, P., Leduc, P. A., Philip, P. R. and Desnoyers, J. E.; J. Chem. Therm., 3 (1971) 631
- Pintos, M., Bravo Baluja, R., Paz Andrade, M. I. Roux-Desgranges, G., and Grolhier J. P. E.; Canadian Journal Chem., 66 (1988) 1179
- Prausnitz, J. M. Molecular thermodynamics of fluid-phase equilibria, second edition, Prentice Hall Inc., Englewood Cliffs, New. Jersey. 1986
- Prigogine, I. The Molecular Theory of Solutions. Amsterdam: North-Holland Publishing Company, 1957.
- Reid, R. C., Prausnitz, J. M., and Sherwood, T. K.; The properties of gases and liquids, McGraw-Hill Book Company, New York, 1977.
- Riddick, J. A., and Bunger, W. G.; Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification; New York: Wiley Interscience, 1970.

- Rowlinson, J. S.; Liquid and liquid mixtures. Butterworth and Co. (Publishers) Ltd. London, 1982.
- Rubio, R. G., Cáceres, M., Masegosa, R. M., Andreolli - Ball, L., Costas, M. and Patterson D.; Ber. Bunsenges Phys. Chem., 93 (1989) 48-56
- Rubio, R. G., Mendiña, C., and Diaz-Peña, M.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 80 (1984) 1425-1434
- Saint Victor, M. E., and Patterson, D.; Fluid Phase Equilibria, 35 (1987) 237-252
- Saint Victor, M. E., Treszczanowics A. J., and Patterson, D.; Fluid Phase Equilibria, 46 (1989) 295-298
- Scott, R. L.; J. Chem. Phys. 25 (1956) 193-
- Scott, R. L., and van Konynenburg, P. H.; Discuss. Faraday Soc., 49 (1970)
- Somoza, J. A., Gallego, L. J., Alonso, J. A. and Silbert, M. A.; Chemical Physics, 103 (1986) 35-42
- Tancrede, P., Patterson, D., and Lam, V-T.; J. C. S. Faraday Trans II, 71 (1975) 985-996
- Tancrede, P., Patterson, D., and Bothorel, P.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., II 73 (1977) 29-39
- Timmermans, J.; Physico Chemical Constants of Pure Organic Compounds; Elsevier Publications, Amsterdam, 1965.
- Tra Van, H., and Patterson, D.; Journal of Solution Chemistry, 11 (1982) 793-805

REFERENCIAS

- Trejo, A. Ph. D. Thesis; A thermodynamic study of polar + non-polar mixtures; University of Sheffield, 1979
- Trejo, A., and Patterson, D.; J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 78 (1982) 491-499
- Trejo-Rodriguez, A., and Patterson, D.; J. Chem. Soc., Faraday Trans. II, 81 (1985) 177-187
- Trejo L. M. , Costas M., and Patterson D.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., 87 (1991) 3001 - 3008
- Treszczanowicz, A. and Benson, G. C.; Fluid Phase Equilibria, 41 (1988) 31-42
- Wilhelm, E., Lainez, A., Rodrigo, M., Roux, A. H., and Grolhier, J-P. E.; Calorim. Anal. Therm., 19(1988) C20.1-C20.6

A continuación se reportan los datos de V^E y C_p^E experimentales como función de la composición, mediante un análisis de errores se obtuvieron las desviaciones para cada uno de ellos: $\Delta x = \pm 0.0001$, $\Delta \rho = \pm 0.0005 \text{ gr/cm}^3$, $\Delta V^E = \pm 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol}$, $\Delta C_p = \pm 0.4 \text{ J/gr K}$ y $\Delta C_p^E = \pm 0.05 \text{ J/mol K}$.

TABLA A.1 DATOS EXPERIMENTALES DE VOLUMEN DE EXCESO VS COMPOSICION A 298.15 K DE LOS SISTEMAS (x1) PROPANONITRILO + (1-x1) n-ALCANO

x_1	$V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	x_1	$V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
PROPANONITRILO + n-PENTANO			
0.0568	0.162	0.5004	0.096
0.1049	0.210	0.5582	0.037
0.1570	0.240	0.7174	-0.152
0.2018	0.250	0.7615	-0.177
0.2598	0.240	0.8538	-0.141
0.3529	0.209	0.9703	-0.026
0.4003	0.179		
PROPANONITRILO + n-HEXANO			
0.0541	0.183	0.5496	0.409
0.1508	0.354	0.6500	0.347
0.2526	0.438	0.7475	0.272
0.3555	0.462	0.8536	0.169
0.4505	0.445	0.9532	0.054
PROPANONITRILO+ n-HEPTANO			
0.0661	0.219	0.5973	0.476
0.2067	0.469	0.6960	0.394
0.2980	0.543	0.7977	0.288
0.3968	0.554	0.9007	0.169
0.4986	0.527		

TABLA A.2 DATOS EXPERIMENTALES DE VOLUMEN DE EXCESO VS COMPOSICION A 298.15 K DE LOS SISTEMAS (x1) BUTANONITRILO + (1-x1) n-ALCANO

X1	V ^E /cm ³ mol	X1	V ^E /cm ³ mol
BUTANONITRILO + n-HEXANO			
0.0502	0.132	0.6053	0.174
0.1029	0.180	0.7017	0.120
0.2037	0.246	0.7995	0.076
0.3023	0.269	0.8441	0.038
0.4030	0.259	0.8960	0.009
0.4965	0.234	0.9477	-0.036
BUTANONITRILO + n-OCTANO			
0.0492	0.177	0.5988	0.483
0.1031	0.289	0.7064	0.400
0.2082	0.429	0.8050	0.311
0.3046	0.493	0.9110	0.152
0.4010	0.517	0.9604	0.054
0.4718	0.516		
BUTANONITRILO + n-DECANO			
0.0517	0.168	0.6009	0.587
0.1027	0.298	0.7029	0.525
0.2019	0.443	0.7994	0.407
0.3058	0.570	0.9017	0.254
0.4145	0.586	0.9537	0.143
0.4977	0.611		
BUTANONITRILO + n-DODECANO			
0.1698	0.463	0.6247	0.655
0.1950	0.487	0.7131	0.584
0.2637	0.569	0.8052	0.474
0.3542	0.637	0.9028	0.294
0.4428	0.687	0.9536	0.163
0.5297	0.690		
BUTANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.0537	0.173	0.6008	0.709
0.1032	0.266	0.6969	0.660
0.2104	0.524	0.7990	0.564
0.3008	0.629	0.8978	0.402
0.3940	0.696	0.9489	0.262
0.4995	0.738		

TABLA A.3 DATOS EXPERIMENTALES DE VOLUMEN DE EXCESO VS COMPOSICION A 298.15 K DE LOS SISTEMAS (x₁) PENTANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	V ^E /cm ³ mol ⁻¹	X ₁	V ^E /cm ³ mol ⁻¹
PENTANONITRILO + n-HEXANO			
0.0500	0.067	0.5979	-0.043
0.0985	0.083	0.7030	-0.096
0.1983	0.091	0.7956	-0.087
0.2974	0.083	0.8979	-0.066
0.4008	0.048	0.9544	-0.022
0.4981	0.012		
PENTANONITRILO + n-OCTANO			
0.0503	0.145	0.4973	0.354
0.0991	0.220	0.5965	0.300
0.1983	0.333	0.6992	0.230
0.3005	0.346	0.7991	0.133
0.4028	0.367	0.9488	-0.031
PENTANONITRILO + n-DECANO			
0.0517	0.122	0.5996	0.478
0.1022	0.224	0.6983	0.449
0.1995	0.352	0.7972	0.343
0.2994	0.457	0.8983	0.208
0.3995	0.515	0.9495	0.110
0.5013	0.532		
PENTANONITRILO + n-DODECANO			
0.0512	0.181	0.5984	0.594
0.1006	0.301	0.6995	0.531
0.1997	0.473	0.7993	0.417
0.2956	0.556	0.8801	0.286
0.4135	0.618	0.9512	0.145
0.5008	0.632		
PENTANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.0510	0.218	0.5523	0.672
0.1544	0.449	0.7523	0.573
0.2505	0.533	0.8505	0.415
0.3479	0.623	0.8998	0.318
0.4523	0.674	0.9511	0.186

TABLA A.4 DATOS EXPERIMENTALES DE VOLUMEN DE EXCESO VS COMPOSICION A 298.15 K DE LOS SISTEMAS (x₁) HEXANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	V ^E /cm ³ mol ⁻¹	X ₁	V ^E /cm ³ mol ⁻¹
HEXANONITRILO + n-HEXANO			
0.0616	0.034	0.4941	-0.134
0.0992	0.043	0.7043	-0.202
0.2007	0.033	0.8141	-0.177
0.3005	-0.023	0.9035	-0.121
0.3928	-0.069	0.9498	-0.074
HEXANONITRILO + n-OCTANO			
0.1148	0.071	0.5889	0.156
0.2009	0.120	0.6865	0.126
0.2917	0.156	0.7989	0.057
0.3841	0.182	0.8980	0.007
0.5018	0.182	0.9581	-0.009
HEXANONITRILO + n-DECANO			
0.0982	0.163	0.6110	0.341
0.1841	0.268	0.6967	0.295
0.3032	0.327	0.8000	0.219
0.4064	0.376	0.9006	0.092
0.4993	0.377	0.9448	0.022
HEXANONITRILO + n-DODECANO			
0.0533	0.120	0.5101	0.491
0.1008	0.205	0.5948	0.469
0.2174	0.382	0.6872	0.406
0.2976	0.455	0.8046	0.306
0.4009	0.484	0.8979	0.179
HEXANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.1306	0.310	0.6569	0.522
0.1702	0.373	0.7292	0.471
0.2484	0.461	0.8152	0.366
0.4150	0.563	0.9118	0.214
0.4982	0.573	0.9528	0.129
0.5819	0.553		

TABLA A.5 DATOS EXPERIMENTALES DE VOLUMEN DE EXCESO VS COMPOSICION A 298.15 K DE LOS SISTEMAS (x₁) ALCANONITRILO + (1-x₁) 3-METILPENTANO

X ₁	V ^E /cm ³ mol ⁻¹	X ₁	V ^E /cm ³ mol ⁻¹
PROPANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.0571	0.162	0.5892	0.350
0.1041	0.240	0.7825	0.219
0.2055	0.350	0.7987	0.197
0.2828	0.393	0.9107	0.098
0.4782	0.408		
BUTANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.0516	0.101	0.5093	0.179
0.1033	0.153	0.6232	0.130
0.2011	0.205	0.7011	0.093
0.2982	0.230	0.8048	0.056
0.4006	0.200	0.9755	-0.001
PENTANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.0536	0.077	0.5888	-0.052
0.1015	0.092	0.7101	-0.098
0.1983	0.088	0.8044	-0.101
0.2834	0.074	0.9044	-0.057
0.3831	0.040	0.9727	-0.027
0.4881	-0.003		

TABLA A.6 DATOS EXPERIMENTALES DE VOLUMEN DE EXCESO VS COMPOSICION A 298.15 K DE LOS SISTEMAS (x1) ALCANONITRILO + (1-x1) 2-METILPENTANO

X1	V ^E /cm ³ mol ⁻¹	X1	V ^E /cm ³ mol ⁻¹
PROPANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.1024	0.207	0.6911	0.254
0.2019	0.305	0.7965	0.184
0.3860	0.407	0.9046	0.089
0.4822	0.368	0.9467	0.064
0.5909	0.320		
BUTANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.0527	0.089	0.6086	0.092
0.0995	0.135	0.7518	0.055
0.1907	0.186	0.8162	0.046
0.2997	0.192	0.9161	0.019
0.3986	0.161	0.9589	0.003
PENTANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.1023	0.075	0.7091	-0.119
0.2802	0.023	0.8313	-0.098
0.3954	-0.027	0.9131	-0.065
0.4865	-0.059	0.9576	-0.032
0.6020	-0.086		

TABLA A.7 DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR (x₁) PROPANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANOS

x ₁	C _p ^E J/K mol	x ₁	C _p ^E J/K mol
PROPANONITRILO + n-HEXANO			
0.0493	0.67	0.7398	3.13
0.1528	2.53	0.8453	1.37
0.2519	4.25	0.9096	0.50
0.4491	6.25	0.9532	0.11
0.5425	5.95		
PROPANONITRILO + n-HEPTANO			
0.0542	0.45	0.7043	4.79
0.1077	1.54	0.7979	2.63
0.2043	4.39	0.9080	0.58
0.4878	8.40	0.9630	0.08

TABLA A.8 DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR (x₁) BUTANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	C _P ^E J/K mol	X ₁	C _P ^E J/K mol
BUTANONITRILO + n-HEXANO			
0.1020	0.89	0.5991	2.00
0.1975	1.50	0.6924	1.57
0.3007	2.01	0.8013	1.04
0.3981	2.44	0.8999	0.37
0.4994	2.40	0.9520	0.14
BUTANONITRILO + n-OCTANO			
0.0472	0.14	0.5948	1.58
0.0989	0.49	0.7123	0.99
0.2015	1.12	0.7935	0.54
0.3110	1.64	0.9123	-0.08
0.3964	1.92	0.9442	-0.11
0.4941	1.94		
BUTANONITRILO + n-DECANO			
0.0502	-0.09	0.5989	1.11
0.1004	0.10	0.7001	0.60
0.2989	0.87	0.7963	0.04
0.4016	1.21	0.8997	-0.34
0.4935	1.19	0.9537	-0.27
BUTANONITRILO + n-DODECANO			
0.0493	-0.46	0.4983	0.19
0.1009	-0.69	0.5997	-0.01
0.2019	-0.84	0.6992	-0.40
0.2996	-0.34	0.9015	-0.93
0.4014	0.00	0.9522	-0.57
BUTANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.1018	-1.12	0.5999	-1.23
0.2066	-1.49	0.6997	-1.57
0.3050	-1.37	0.7987	-1.80
0.4028	-1.14	0.8970	-1.46
0.5006	-1.14	0.9532	-0.79

TABLA A.9 DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR (x₁) PENTANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	C _P ^E J/K mol ⁻¹	X ₁	C _P ^E J/K mol
PENTANONITRILO + n-HEXANO			
0.0500	0.53	0.7030	1.96
0.0985	1.13	0.7956	1.43
0.4008	2.64	0.8979	0.77
0.4981	2.67	0.9544	0.42
0.5979	2.41		
PENTANONITRILO + n-OCTANO			
0.0503	0.35	0.5965	2.10
0.0991	0.65	0.6992	1.66
0.1983	1.34	0.7991	1.09
0.3005	1.99	0.8971	0.55
0.4028	2.17	0.9488	0.23
0.4973	2.28		
PENTANONITRILO + n-DECANO			
0.0577	0.13	0.5996	1.40
0.1022	0.39	0.6983	0.93
0.1995	0.88	0.7972	0.36
0.2994	1.39	0.8983	-0.06
0.5013	1.71	0.9495	-0.05
PENTANONITRILO + n-DODECANO			
0.0512	-0.56	0.5984	0.48
0.1006	-0.65	0.6995	-0.18
0.1997	-0.52	0.7993	-0.71
0.2956	0.07	0.8801	-0.94
0.4135	0.63	0.9512	-0.52
0.5008	0.65		
PENTANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.0510	-0.72	0.5523	-0.77
0.1544	-1.33	0.7503	-1.30
0.2505	-1.20	0.8505	-1.33
0.3479	-1.11	0.8998	-1.25
0.4523	-0.86	0.9511	-0.77

TABLA A.10 DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR (x₁) HEXANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	C _P ^E J/K mol	X ₁	C _P ^E J/K mol
HEXANONITRILO + n-HEXANO			
0.1016	1.24	0.4979	2.93
0.1995	2.16	0.6018	2.78
0.2961	2.58	0.6885	2.33
0.3963	2.86	0.9041	0.98
HEXANONITRILO + n-OCTANO			
0.0987	1.00	0.6976	1.98
0.1939	1.78	0.7966	1.40
0.4980	2.58	0.8988	0.68
0.5943	2.38	0.9434	0.36
HEXANONITRILO + N-DECANO			
0.1012	0.61	0.7008	1.30
0.2987	1.75	0.7977	0.85
0.3950	2.04	0.9018	0.39
0.4939	2.00	0.9530	0.00
0.5956	1.82		
HEXANONITRILO + n-DODECANO			
0.0559	0.04	0.5953	0.85
0.1018	0.14	0.7006	0.43
0.2030	0.59	0.8047	0.00
0.3024	0.86	0.9171	-0.20
0.4068	0.96	0.9552	-0.18
0.4949	1.04		
HEXANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.0562	-0.40	0.6011	-0.34
0.0994	-0.56	0.6980	-0.52
0.1983	-0.61	0.8027	-0.72
0.3004	-0.46	0.8983	-0.53
0.3934	-0.39	0.9623	-0.35
0.4968	-0.37		

TABLA A.11 DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR (x₁) ALCANONITRILO + (1-x₁) 3-METILPENTANO

X ₁	C _p ^E J/K mol	X ₁	C _p ^E J/K mol
PROPANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.0571	2.70	0.5892	4.98
0.1041	4.36	0.7987	3.30
0.2828	6.57	0.9107	1.91
0.4782	5.88	0.9683	0.85
BUTANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.1039	2.36	0.7053	2.45
0.2983	3.75	0.8353	1.58
0.4014	3.87	0.9062	1.04
0.5113	3.41	0.9483	0.64
PENTANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.0536	0.97	0.5888	2.26
0.1983	2.46	0.7101	1.74
0.2834	2.77	0.8044	1.25
0.3831	2.70	0.9044	0.75
0.4881	2.54	0.9727	0.31

TABLA A.12 DATOS EXPERIMENTALES DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO A 298.15 K DE LOS SISTEMAS FORMADOS POR (x₁) ALCANONITRILO + (1-x₁) 2-METILPENTANO

X ₁	C _p ^E J/K mol	X ₁	C _p ^E J/K mol
PROPANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.1024	3.50	0.5909	4.91
0.2019	5.30	0.6911	3.96
0.2815	5.85	0.7965	2.96
0.3860	5.97	0.9467	0.99
0.4822	5.64		
BUTANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.0527	1.21	0.6086	2.88
0.1907	3.05	0.7518	1.91
0.2997	3.52	0.8162	1.48
0.3986	3.67	0.9161	0.75
0.5301	3.34	0.9589	0.36
PENTANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.0529	0.81	0.6020	2.03
0.2032	2.42	0.7091	1.53
0.2802	2.72	0.8313	0.86
0.3954	2.80	0.9131	0.46
0.4865	2.56	0.9576	0.21

TABLA A.13 PARAMETROS DE LA ECUACION DE REDLICH-KISTER AJUSTADOS CON VALORES EXPERIMENTALES DE VOLUMEN DE EXCESO DE (X₁) ALCANONITRILO + (1-X₁) ALCANO A 298.15 K

SISTEMAS	A0	A1	A2	$\sigma/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
PROPANONITRILO				
+ n-C ₆	1.76	-1.10	0.61	0.017
+ n-C ₇	2.10	-0.89	0.73	0.043
BUTANONITRILO				
+ n-C ₆	1.00	-1.12	----	0.024
+ n-C ₈	2.10	-0.96	0.44	0.029
+ n-C ₁₀	2.39	-0.17	1.04	0.013
+ n-C ₁₂	2.71	-0.04	1.10	0.011
+ n-C ₁₄	2.94	0.59	1.08	0.029
PENTANONITRILO				
+ n-C ₆	0.05	-0.90	----	0.015
+ n-C ₈	1.65	-1.43	-1.06	0.063
+ n-C ₁₀	2.20	-0.09	----	0.020
+ n-C ₁₂	2.46	-0.31	1.04	0.012
+ n-C ₁₄	2.64	-0.19	1.77	0.020
HEXANONITRILO				
+ n-C ₆	-0.57	-1.22	----	0.014
+ n-C ₈	0.82	-0.32	-0.79	0.016
+ n-C ₁₀	1.60	-0.63	-0.70	0.031
+ n-C ₁₂	2.05	-0.26	----	0.014
+ n-C ₁₄	2.27	-0.09	0.72	0.052
3-METILPENTANO				
+ C ₃ H ₅ N	1.55	-0.86	0.56	0.014
+ C ₄ H ₇ N	0.80	-0.89	----	0.018
+ C ₅ H ₉ N	-0.04	-0.98	----	0.015
2-METILPENTANO				
+ C ₃ H ₅ N	1.52	-0.57	----	0.019
+ C ₄ H ₇ N	0.63	-0.75	0.18	0.017
+ C ₅ H ₉ N	-0.25	-0.69	----	0.019

TABLA A.14 PARAMETROS DE LA ECUACION DE REDLICH-KISTER AJUSTADOS CON VALORES EXPERIMENTALES DE CAPACIDAD CALORIFICA DE EXCESO DE (X₁) ALCANONITRILLO + (1-X₁) ALCANO A 298.15 K

SISTEMAS	A0	A1	A2	$\sigma/J \text{ K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$
PROPANONITRILLO				
+ n-C ₆	24.33	-6.47	-19.47	0.072
+ n-C ₇	33.35	-13.14	-34.13	0.050
BUTANONITRILLO				
+ n-C ₆	9.40	-3.19	-4.19	0.071
+ n-C ₈	7.65	-3.34	-7.93	0.038
+ n-C ₁₀	5.08	-2.07	-10.20	0.066
+ n-C ₁₂	0.63	-0.56	-15.45	0.072
+ n-C ₁₄	-4.47	1.52	-15.53	0.052
PENTANONITRILLO				
+ n-C ₆	10.55	-2.51	-0.32	0.046
+ n-C ₈	9.11	-1.39	-3.86	0.042
+ n-C ₁₀	6.77	-2.80	-7.95	0.029
+ n-C ₁₂	2.76	-1.30	-18.01	0.052
+ n-C ₁₄	-3.18	-0.26	-15.07	0.065
HEXANONITRILLO				
+ n-C ₆	11.64	-1.75	1.30	0.054
+ n-C ₈	10.39	-2.31	-1.38	0.024
+ n-C ₁₀	8.10	-2.29	-4.51	0.067
+ n-C ₁₂	4.09	-2.51	-6.65	0.043
+ n-C ₁₄	-1.25	-0.25	-7.79	0.047
3-METILPENTANO				
+ C ₃ H ₅ N	22.44	-14.41	20.04	0.071
+ C ₄ H ₇ N	13.76	-8.25	7.95	0.066
+ C ₅ H ₉ N	9.72	-5.69	6.38	0.072
2-METILPENTANO				
+ C ₃ H ₅ N	21.90	-12.08	10.48	0.049
+ C ₄ H ₇ N	13.52	-8.04	3.76	0.062
+ C ₅ H ₉ N	10.00	-6.53	1.42	0.059

A continuación se reportan los datos de densidad obtenidos experimentalmente en este trabajo, con un error de $\pm 0.0005 \text{ gr/cm}^{-3}$.

TABLA B.1 DENSIDAD COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (x₁) PROPANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	X ₁	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
PROPANONITRILO + n-PENTANO			
0.1049	0.6293	0.5999	0.6942
0.2018	0.6394	0.7174	0.7159
0.3189	0.6534	0.7990	0.7308
0.4003	0.6639	0.9233	0.7575
0.5004	0.6784		
PROPANONITRILO + n-HEXANO			
0.0541	0.6565	0.5496	0.6991
0.1508	0.6625	0.6500	0.7119
0.2526	0.6700	0.7475	0.7262
0.3555	0.6788	0.8536	0.7444
0.4505	0.6881	0.9532	0.7646
PROPANONITRILO + n-HEPTANO			
0.0661	0.6801	0.5973	0.7151
0.2067	0.6863	0.6960	0.7259
0.2980	0.6914	0.7977	0.7392
0.3968	0.6980	0.9007	0.7555
0.4986	0.7060		

TABLA B.2 DENSIDAD COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (x₁) BUTANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	$\rho/\text{g cm}^{-3}$	X ₁	$\rho/\text{g cm}^{-3}$
BUTANONITRILO + n-HEXANO			
0.1029	0.6622	0.6053	0.7190
0.2037	0.6716	0.7017	0.7331
0.3023	0.6817	0.7995	0.7486
0.4030	0.6930	0.8960	0.7655
0.4965	0.7044		

TABLA B.2 CONTINUACION

X1	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	X1	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$
BUTANONITRILO + n-HEPTANO			
0.1046	0.6843	0.6048	0.7273
0.2002	0.6906	0.7121	0.7403
0.2875	0.6972	0.8061	0.7530
0.4001	0.7066	0.9097	0.7695
0.4990	0.7161		
BUTANONITRILO + n-OCTANO			
0.0492	0.6987	0.5988	0.7331
0.1031	0.7009	0.7064	0.7438
0.2082	0.7059	0.8050	0.7552
0.3046	0.7113	0.9111	0.7700
0.4010	0.7175	0.9604	0.7780
0.4718	0.7226		
BUTANONITRILO + n-DECANO			
0.0517	0.7263	0.6009	0.7465
0.1027	0.7273	0.7029	0.7533
0.2019	0.7298	0.7994	0.7614
0.3058	0.7329	0.9017	0.7721
0.4145	0.7372	0.9537	0.7788
0.4977	0.7409		
BUTANONITRILO + n-DODECANO			
0.1698	0.7446	0.6247	0.7562
0.1950	0.7450	0.7131	0.7604
0.2637	0.7461	0.8052	0.7660
0.3542	0.7479	0.9028	0.7740
0.4428	0.7500	0.9536	0.7794
0.5297	0.7526		
BUTANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.0537	0.7575	0.6008	0.7633
0.1032	0.7577	0.6969	0.7659
0.2104	0.7580	0.7990	0.7697
0.3008	0.7587	0.8978	0.7751
0.3940	0.7597	0.9487	0.7791
0.4995	0.7612		

TABLA B.3 DENSIDAD COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K
DE (x₁) PENTANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	X ₁	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$
PENTANONITRILO + n-HEXANO			
0.0495	0.6618	0.5979	0.7326
0.1966	0.6801	0.6985	0.7472
0.2975	0.6909	0.7969	0.7623
0.3981	0.7040	0.8970	0.7785
0.4968	0.7182	0.9498	0.7872
PENTANONITRILO + n-OCTANO			
0.0503	0.7006	0.5965	0.7428
0.0991	0.7034	0.6992	0.7538
0.1983	0.7096	0.7991	0.7658
0.3005	0.7170	0.8971	0.7788
0.4028	0.7250	0.9488	0.7864
0.4973	0.7332		
PENTANONITRILO + n-DECANO			
0.0517	0.7279	0.5996	0.7547
0.1022	0.7295	0.6983	0.7622
0.1995	0.7331	0.7972	0.7713
0.2994	0.7373	0.8983	0.7823
0.3935	0.7422	0.9495	0.7888
0.5013	0.7480		
PENTANONITRILO + n-DODECANO			
0.0512	0.7470	0.5984	0.7638
0.1006	0.7478	0.6995	0.7694
0.1997	0.7498	0.7993	0.7763
0.2956	0.7523	0.8801	0.7832
0.4135	0.7560	0.9512	0.7905
0.5008	0.7594		
PENTANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.0510	0.7605	0.5523	0.7693
0.1544	0.7614	0.7503	0.7769
0.2505	0.7628	0.8505	0.7828
0.3474	0.7644	0.8998	0.7864
0.4523	0.7666	0.9511	0.7909

TABLA B.4 DENSIDAD COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (x₁) HEXANONITRILO + (1-x₁) n-ALCANO

X ₁	ρ/g cm ⁻³	X ₁	ρ/g cm ⁻³
HEXANONITRILO + n-HEXANO			
0.1016	0.6664	0.4979	0.7236
0.1995	0.6800	0.6018	0.7393
0.2961	0.6938	0.6885	0.7525
0.3963	0.7084	0.9041	0.7853
HEXANONITRILO + n-OCTANO			
0.0987	0.7052	0.6976	0.7621
0.1939	0.7128	0.7966	0.7740
0.4980	0.7405	0.8988	0.7872
0.5943	0.7506	0.9434	0.7932
HEXANONITRILO + n-DECANO			
0.1012	0.7295	0.7008	0.7678
0.2987	0.73936	0.7977	0.7770
0.3950	0.7452	0.9018	0.7884
0.4939	0.7517	0.9530	0.7945
0.5956	0.7592		
HEXANONITRILO + n-DODECANO			
0.0559	0.7457	0.5953	0.7664
0.1018	0.7468	0.7006	0.7728
0.2030	0.7496	0.8047	0.7805
0.3024	0.7530	0.9171	0.7908
0.4068	0.7572	0.9552	0.7947
0.4949	0.7612		
HEXANONITRILO + n-TETRADECANO			
0.0562	0.7587	0.6011	0.7732
0.0994	0.7594	0.6980	0.7777
0.1983	0.7612	0.8027	0.7839
0.3004	0.7634	0.8983	0.7909
0.3934	0.7659	0.9623	0.7966
0.4968	0.7692		

TABLA B.5 DENSIDAD COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (x₁) ALCANONITRILO + (1-x₁) 2-METILPENTANO

X ₁	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$	X ₁	$\rho/g\text{ cm}^{-3}$
PROPANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.1024	0.6559	0.5909	0.7021
0.2019	0.6629	0.6911	0.7162
0.2815	0.6692	0.7965	0.7334
0.3860	0.6788	0.9467	0.7634
0.4822	0.6889		
BUTANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.0527	0.6225	0.6086	0.7168
0.1907	0.6655	0.7518	0.7387
0.2997	0.6773	0.8162	0.7496
0.3986	0.6890	0.9161	0.7679
0.5301	0.7059	0.9589	0.7762
PENTANONITRILO + 2-METILPENTANO			
0.0529	0.6540	0.6020	0.7276
0.1023	0.6598	0.7091	0.7443
0.2032	0.6722	0.8313	0.7643
0.2802	0.6821	0.9131	0.7782
0.3954	0.6976	0.9576	0.7859
0.4865	0.7105		

TABLA B.5 DENSIDAD COMO FUNCION DE LA COMPOSICION A 298.15 K DE (x₁) ALCANONITRILO + (1-x₁) 3-METILPENTANO

X ₁	ρ/g cm ⁻³	X ₁	ρ/g cm ⁻³
PROPANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.0571	0.6613	0.5892	0.7078
0.1041	0.6641	0.7987	0.7378
0.2828	0.6768	0.9107	0.7581
0.4782	0.6951	0.9683	0.7702
BUTANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.1039	0.6692	0.7053	0.7374
0.2983	0.6873	0.8553	0.7574
0.4014	0.6984	0.9062	0.7692
0.5113	0.7113	0.9483	0.7765
PENTANONITRILO + 3-METILPENTANO			
0.0536	0.6649	0.5888	0.7312
0.1983	0.6810	0.7101	0.7486
0.2834	0.6911	0.8044	0.7627
0.3831	0.7036	0.9044	0.7781
0.4881	0.7173	0.9727	0.7889