



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

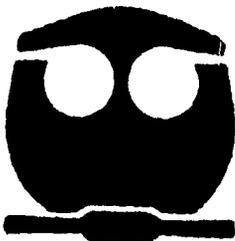
30
28

FACULTAD DE QUIMICA

EQUILIBRIO LIQUIDO - LIQUIDO DE SISTEMAS
ALCANO + POLIETER

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A:
FEDERICO CERVANTES OJEDA



MEXICO, D. F.

1995

FALLA DE ORIGEN

TESIS CON
FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

JURADO ASIGNADO SEGÚN EL TEMA:

PRESIDENTE: Prof. JESÚS GRACIA FADRIQUE.

VOCAL: Prof. GLINDA IRAZOQUE PALAZUELOS.

SECRETARIO: Prof. LUIS MIGUEL TREJO CANDELAS.

1er. SUPLENTE: Prof. CARLOS MAURICIO CASTRO ACUÑA.

2do. SUPLENTE: Prof. ALMA ROSA GARCÍA CHARRETON.

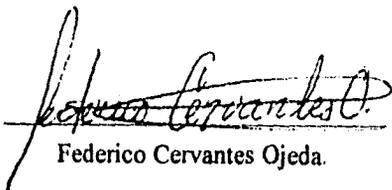
SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:

Laboratorio de Termofísica.
Departamento de Física y Química Teórica.
División de Ciencias Básicas.
Facultad de Química, U.N.A.M.

ASESOR:


M. en C. Luis Miguel Trejo Candelas.

SUSTENTANTE:


Federico Cervantes Ojeda.

DEDICATORIAS

A mis padres

Ma. del Carmen. Por apoyarme en todos los momentos difíciles y por ser tan buena madre y una maravillosa persona quien me dio una magnífica educación y me guió por los buenos caminos.

Francisco: Por brindarme el apoyo necesario durante mis estudios, darme tu ejemplo de cumplimiento, honestidad y puntualidad.

y porque a los dos los quiero mucho.

A mis hermanos

Francisco, Fernando, Felipe y Fabian. Ya que son lo máximo para mí.

A mis tías

Mercedes, Chelo, Lupe y Rosaura. Porque ustedes también han contribuido en el esfuerzo que he hecho durante todos estos años y me han apoyado como si fueran mi mamá.

A mis tíos

Arcadio, Antonio y Adolfo. Por sus sabios consejos.

A mis amigas

Verónica H., Lorena R., Adriana S., Danae B. Rosángel T., Viridiana A., Brenda A., Eunice R., Georgina G., Lupita L., Karina B., Laura U., Norman R., Rebeca D. y Elizabeth S.

A mis amigos

Sául V., Ismael L., Juan Q., Adrián P., Alejandro R., Enrique L., Cristóbal A., Enrique T., Alberto T, Rommel, Jaime V, Isidro F., Juan Carlos H., Martín O. y Felipe L.

Por ser personas especiales con las que pase momentos agradables y quienes me apoyaron y me dieron su amistad incondicional.

Y a todos los compañeros con los que alguna vez conviví

AGRADECIMIENTOS

A la M. en C. Glinda Irazoque Palazuelos y al Dr. Jesús Gracia Fadrique por el tiempo que invirtieron en la revisión y corrección del presente trabajo además de sus valiosos comentarios y observaciones.

A la M. en C. Angéles Olvera Treviño y al laboratorio de Física sección de Metrología por la ayuda prestada para hacer la calibración del termómetro y por prestar el láser con el que se midieron los sistemas de este trabajo.

A la Dr. Carmen la Bastida por su valiosa y el tiempo en la realización de la cromatografía de los reactivos.

Al Ing. Luis Lugand de Cristalab S. A. por la manufactura de las celdas de vidrio para obtener las curvas de solubilidad.

Al Dr. Luis Miguel Trejo Candelas por haberme brindado la oportunidad de realizar este trabajo, por su valiosa asesoría, su infinita paciencia, sus sabios consejos y valiosa amistad.

A la Universidad Nacional Autónoma de México, por la oportunidad de realizar mis estudios y los felices momentos que en ella pase.

Amis compañeros del laboratorio por su ayuda en los momentos oportunos y por hacerme la estancia en el laboratorio más agradable.

RESUMEN

En este trabajo se midieron puntos de solubilidad para obtener las curvas de coexistencia líquido - líquido de diversos sistemas binarios alcano (lineal o ramificado o cíclico) + poliéter (lineal o cíclico). Los datos de solubilidad se obtuvieron a partir de un método que se basa en la dispersión luminosa de un haz causada por la coexistencia de dos fases y que se provoca con la agitación de la mezcla, si esta es insoluble, o cuando la mezcla es totalmente homogénea (una fase) al elevar o disminuir la temperatura del sistema. Se obtienen datos de temperaturas de solubilidad con un termómetro que previamente fue calibrado, de los datos de la calibración se les aplica regresión lineal y se corrigen los datos de temperaturas de todos los sistemas.

Las curvas que se obtienen son ajustadas a una ecuación polinomial clásica, de la cual se obtienen los parámetros (A1, A2 y A3) además de las constantes críticas de solubilidad superior (TCSS y x_c).

Se encontró que para sistemas en donde se mantiene constante el poliéter lineal al ramificar el alcano disminuye la TCSS, al ciclar el alcano aumenta la TCSS, y la TCSS de alcanos lineales se localiza entre estas dos.

También se observó que al ciclar los poliéteres la TCSS para las diferentes mezclas con alcanos es más elevada que para mezclas con poliéteres lineales.

Este mismo efecto de aumento en la TCSS se encontró al aumentar el número de carbonos en la molécula del alcano, también para el caso de los poliéteres lineales y cíclicos, manteniendo siempre constante el otro componente.

Además se observó que las impurezas de los reactivos comerciales son determinantes en la obtención de los puntos y constantes críticas de solubilidad, ya que las modifican aumentando su valor en varios grados Kelvin, por lo que, se recomienda trabajar con sustancias con alta pureza.

INDICE

<i>Introducción.</i>	1
CAPÍTULO 1.	
<i>Antecedentes.</i>	2
1.1 Solubilidad.	2
1.2 Regla de las fases.	2
1.3 Diagramas de fases.	3
1.4 Métodos para obtener curvas de coexistencia líquido - líquido.	4
1.5 Importancia de los diagramas de fases.	7
1.6 Importancia de los sistemas poliéter + alcano.	7
1.7 Equilibrio líquido - líquido de sistemas alcano + poliéter.	8
1.8 Propiedades termodinámicas de Exceso de sistemas alcano + poliéter.	9
CAPÍTULO 2.	
<i>Desarrollo experimental.</i>	13
2.1 Plan de trabajo.	13
2.2 Selección de sistemas.	13
2.3 Reactivos.	15
2.4 Calibración del termómetro.	17
2.5 Método desarrollado para obtener puntos de solubilidad.	19
2.6 Obtención de los parámetros críticos de solubilidad.	24

CAPÍTULO 3.

<i>Resultados y análisis.</i>	25
3.1 Comparación de resultados con la literatura.	25
3.2 Obtención de las Constantes Críticas.	27
3.3 Resultados experimentales de curvas de solubilidad	28
3.3.1 Curvas de sistemas con poliéter constante.	28
3.3.2 Sistemas con alcano constante.	34
3.4 Resultados experimentales de temperatura crítica.	37
3.4.1 Sistemas con poliéter constante.	37
3.4.2 Sistemas con alcano constante.	39

CAPÍTULO 4.

<i>Conclusiones y recomendaciones.</i>	40
4.1 Conclusiones.	40
4.2 Recomendaciones para trabajos futuros.	41
<i>Bibliografía.</i>	42
<i>Apéndices.</i>	45

INTRODUCCIÓN.

La termodinámica es una de las partes más importantes dentro de la ingeniería química, debido a que la mayor parte de los procesos de separación están basados en datos de propiedades termodinámicas y del equilibrio de fases de sustancias puras y de mezclas. Entre las operaciones unitarias que más frecuentemente se utilizan en la industria y los laboratorios de investigación están la extracción líquida y las destilaciones azeotrópica y extractiva, y éstas requieren de una selección adecuada de disolventes. Esto implica que se requieren datos experimentales del equilibrio de fases líquido - líquido de sistemas selectos. De los datos reportados sobre este equilibrio en sistemas binarios, sobresalen por su escaso número los de sistemas no acuosos.

El objetivo de este trabajo es estudiar el equilibrio líquido - líquido en todo el intervalo de composición de sistemas binarios formados por mezclas de alcanos lineales, ramificados y cíclicos con poliéteres lineales (conocidos como glimas) o cíclicos (conocidos como éteres corona) a presión atmosférica utilizando reactivos comerciales. Esta información será útil en la medición posterior de propiedades de exceso y forma parte de un estudio global del efecto del tamaño y la geometría de los componentes de una mezcla en las propiedades termodinámicas del sistema.

Esta tesis se ha dividido en cuatro capítulos : El primero contiene una breve descripción de la solubilidad, los diagramas de fases líquido - líquido y su determinación. El segundo capítulo describe el método experimental desarrollado. El capítulo tercero presenta los resultados obtenidos en forma de gráficas y tablas, su ajuste y discusión. El cuarto capítulo contiene las conclusiones de este trabajo y las recomendaciones de trabajos futuros. Finalmente, la bibliografía agrupa las referencias consultadas en la literatura especializada y el apéndice reúne todos los resultados experimentales obtenidos en este trabajo en forma de tablas.

CAPÍTULO 1

ANTECEDENTES

1.1 Solubilidad

La solubilidad de una sustancia es la capacidad que tiene para disolverse en un disolvente, a una presión y temperatura dadas [1]. Otra forma de definir a la solubilidad es: la capacidad que tienen dos o más sustancias de formar espontáneamente una dispersión homogénea molecular o coloidal sin que exista reacción química [2]. Hay muchas formas de expresarla, ya sea en porcentaje, molaridad, etc.

La solubilidad de una sustancia en un disolvente en equilibrio es función de la temperatura y presión del sistema. La temperatura es la variable más importante que interviene en la solubilidad de una mezcla, al aumentarla, la mezcla se vuelve homogénea. Al disminuir la temperatura se presentan dos fases, que al ser agitadas forman una dispersión heterogénea. Uno de los factores que afectan la temperatura de solubilidad de las sustancias son las impurezas de las sustancias.

1.2 Regla de las fases.

La regla de las fases de Gibbs relaciona el número de grados de libertad (F) de un sistema (número mínimo de variables independientes, i.e. presión, temperatura, etc., que deben especificarse a fin de definir las variables restantes del sistema), el número de componentes del sistema (C) y el número de fases presentes (Φ):

$$F = C - \Phi + 2 \quad (1)$$

Para un sistema de dos componentes y dos fases, $F = 2$. Para poder trabajar en un sistema binario fluido se recomienda trabajar a presión constante, lo que implica que el grado de libertad restante (la temperatura) determina el número de fases presente. Cuando este sistema presenta una sola fase $F = 3$, es decir, aparte de la presión y la temperatura se necesita especificar la composición de la mezcla. Esta información se agrupa en la llamada curva de coexistencia de fases temperatura vs. composición [3].

1.3 Diagrama de fases.

Para líquidos parcialmente solubles, la curva de coexistencia de fases temperatura (T) vs. composición (X) (curva binodal o de miscibilidad) es la forma más completa de conocer y representar la relación que existe entre la solubilidad de ambos líquidos [3].

La forma más común de curva de equilibrio binodal es aquella donde la solubilidad mútua aumenta con la temperatura (figura 1) [3].

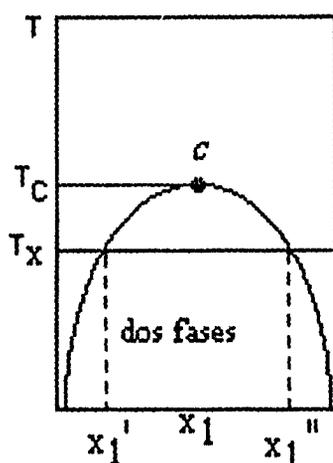


Figura 1. Diagrama de coexistencia de fases temperatura vs composición para un sistemas binarios líquido-líquido en equilibrio [3].

En los diagramas de coexistencia más comunes de fases líquidas, la solubilidad de cada fase aumenta con la temperatura y cada pareja de datos (x,T) que se obtiene se unen en la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS), a la que le corresponde una composición crítica. En la figura 1 se puede ver que a cualquier temperatura $T > T_X$ y composición x_t , la mezcla es homogénea. Para cualquier temperatura $T < T_X$, el sistema se separa en dos fases, ricas en cada componente y de composiciones x_1' y x_1'' .

En la figura 1 se puede observar el punto c que corresponde al punto crítico en donde se tiene a la temperatura crítica de solubilidad superior, que es la temperatura máxima de solubilidad en la cual coexisten dos fases líquidas y a la que le corresponde una composición (x_c).

Sin embargo, existe una gran variedad de curvas de coexistencia de sistemas binarios. Un ejemplo de un sistema con una temperatura crítica de solubilidad inferior (TCSI) se muestra en la fig. 2(a). La solubilidad disminuye cuando la temperatura aumenta, un ejemplo son algunas aminas mezcladas con agua y la figura 2(b) que muestra un sistema azeótropo.

Una forma peculiar encontrada en mezclas de líquidos parcialmente miscibles (azufre con compuestos aromáticos) se presenta en la figura 2 (c). Los sistemas conocidos como prácticamente insolubles, como las mezclas de alcanos + agua o éter dietílico + agua tienen curvas de coexistencia como las de la figura 2 (d) [3].

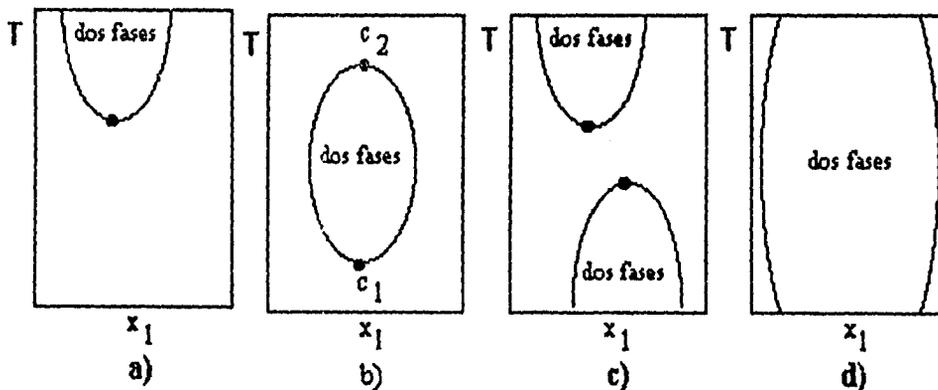


Figura 2. Diagramas de coexistencia de fases temperatura vs composición de sistemas binarios líquido-líquido en equilibrio tipo azufre + compuestos aromáticos (a) y tipo líquidos insolubles [3].

1.4 Métodos para obtener curvas de coexistencia líquido - líquido.

Para poder construir una curva de coexistencia líquido - líquido es necesario tener diferentes puntos de solubilidad (datos de composición y temperatura en el equilibrio de fases). Cada pareja de datos ($T; x$) representa un punto sobre la curva de coexistencia que es la que divide las zonas de una y dos fases. Los diversos métodos para obtener estos puntos de solubilidad se clasifican en analíticos y sintéticos [2].

En los métodos analíticos la composición de las fases en coexistencia se determina por análisis a diferentes temperaturas y a presión constante. Para sistemas binarios, la mezcla se agita por un periodo prolongado a una temperatura fija ($T_{cte.}$), después se deja que se separen las fases conjugadas, hasta que ambas son transparentes. Entonces se toman muestras de cada fase y se analizan por métodos químicos o físicos obteniéndose en coexistencia las composiciones de los líquidos del sistema (X_a y X_b) como se muestra en la figura 3. El procedimiento se repite varias veces a diferentes temperaturas, uniendo punto por punto para generar la curva de coexistencia líquido-líquido [2].

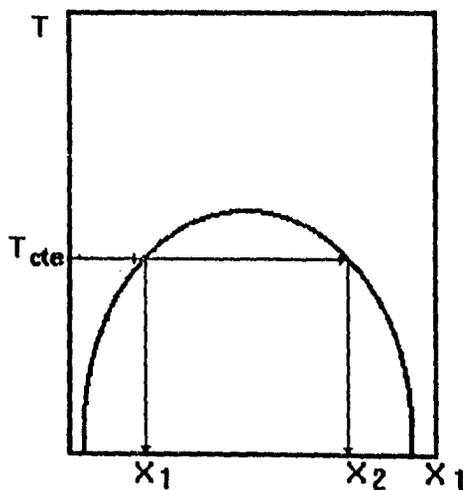


Figura 3. Método analítico para determinar puntos de solubilidad a cada temperatura[4].

Este método es útil cuando se puede cuantificar uno de los dos componentes en el otro, sin embargo, una de sus desventajas es cuando se opera a temperaturas elevadas o cuando los tiempos de equilibrio son muy grandes. En general, el método es eficaz cuando se trabaja lejos de la temperatura crítica de solubilidad superior, ya que al acercarse comenzará a formarse una sola fase.

El método sintético se refiere a un sistema arbitrario de soluto y disolvente en el que a composición constante se varían temperatura, presión o ambos, hasta que se disuelva el soluto. El método consiste en preparar una composición fija (X_1) y determinar su temperatura de solubilidad (T_{S1}) ya sea aumentando o disminuyendo la temperatura hasta que se observa visualmente el cambio de fase (Figura 4). Para obtener la curva de coexistencia el procedimiento se realiza a diferentes composiciones. Este método es el más rápido y trabaja bien alrededor de la temperatura crítica de solubilidad superior, además su precisión es de $\pm 0.1^\circ\text{C}$. Su desventaja es que no da información directa de la composición en la segunda fase [2].

El método analítico también se conoce como método directo y el método sintético se conoce también como método turbidimétrico [3].

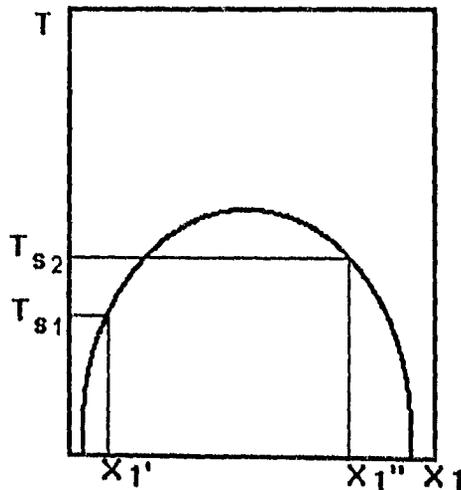


Figura 4. Método sintético para determinar puntos de solubilidad [4]

El método sintético aplicado a los diagramas tipo 1 (b) se llama también método del punto de opalescencia (Cloud Point) ya que al aumentar la temperatura de una mezcla de líquidos aparece una niebla fina en la región de dos fases. El promedio de temperaturas de aparición y desaparición de la niebla fina se considera la temperatura de equilibrio de la composición trabajada [1].

En los métodos sintéticos se recomienda utilizar tubos, capilares o bulbos (dependiendo del volumen de los líquidos) sellados y con ellos existe la ventaja de eliminar las pérdidas por evaporación y contaminación del sistema. La desventaja más sería del método es que requiere de muchas determinaciones variando las cantidades del soluto [1].

1.5 Importancia de los diagramas de fases.

La termodinámica del equilibrio de fases es importante a nivel industrial y laboratorios ya que la presencia de dos fases líquidas de al menos dos componentes es un fenómeno que se presenta con gran frecuencia hasta en la vida cotidiana. El conocer el equilibrio de fases permite purificar las sustancias, separar las mezclas, caracterizar hidrocarburos, etc. El equilibrio de fases resulta especialmente importante en sistemas de un compuesto polar mezclado con un hidrocarburo donde aparece la azeotropía o la separación de fases líquido - líquido [4].

1.6 Importancia de los sistemas poliéter + alcano.

Los alcanos ramificados, lineales o cíclicos son disolventes que tienen gran uso, por ejemplo : i) en cromatografía de adsorción donde la acción de elución de los disolventes aumenta conforme aumenta la polaridad de los compuestos , ii) en la destilación extractiva de mezclas binarias donde el disolvente que se añade interactúa más fuertemente con uno de los componentes para disminuir su volatilidad, iii) en disoluciones de hules, plásticos y resinas, iv) como limpiadores químicos de textiles [5], etc.

Los poliéteres lineales son disolventes que se utilizan para lacas, esmaltes y recubrimientos. Otras aplicaciones, incluyen colorantes para textiles, piel y la industria de la imprenta. Se usan como disolventes para insecticidas y herbicidas, en aditivos y para frenos hidráulicos. A bajos pesos moleculares son buenos disolventes para la celulosa y tinta de imprenta. También se emplean en los procesos de extracción y en la industria de recubrimiento y protectores [6].

Los poliéteres cíclicos, también conocidos como éteres corona, son usados como agentes que forman complejos y como catalizadores en síntesis orgánica. Se solubilizan en sales inorgánicas que son necesarias como reactivos en disolventes orgánicos. Su aplicación industrial especialmente está en la manufactura de polímeros y policondensados. Además, se aplican en el análisis químico. La selectividad del ión del éter corona permite la separación y la determinación de la concentración de los iones. También se usan como ácidos en las industrias de tensoactivos y detergentes, en síntesis electroorgánica y galvanizado, así como en la manufactura de conductores orgánicos, fases cristal-líquido, y anticorrosivos [7].

1.7 Equilibrio líquido-líquido de sistemas alcano + poliéter.

El primer informe sobre la solubilidad líquido-líquido de sistemas binarios tipo alcano + poliéter ocurrió en 1983 [8]. En este estudio se reportó la miscibilidad de algunos sistemas poliéter lineal + alcano lineal con pureza de 99.5 % peso a 31°C obtenida al mezclar cantidades iguales en volumen en tubos pequeños. Se juzgó que los líquidos eran completamente miscibles si la mezcla permanecía clara. Los resultados obtenidos a una fracción de volumen de 0.5 fueron :

2,5,8-trioxanonano: miscible en el intervalo de C_{10} a C_{17} .

2,5,8,11-tetraoxadodecano: miscible con C_{11} , C_{12} , no miscible con C_{16} , C_{17}

2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano: no miscibles en el intervalo de C_{10} a C_{17} .

En un trabajo previo de 1991 que utilizó también el método sintético, se obtuvieron las curvas de coexistencia líquido-líquido para los sistemas 2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3) (98.85 %) + n-pentadecano (nC_{15}) y 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (G_4) (99.89 %) + n-decano (nC_{10}) a presión ambiente [9]. Los datos de dichos sistemas se presentan en las siguientes curvas de coexistencia (figura 5).

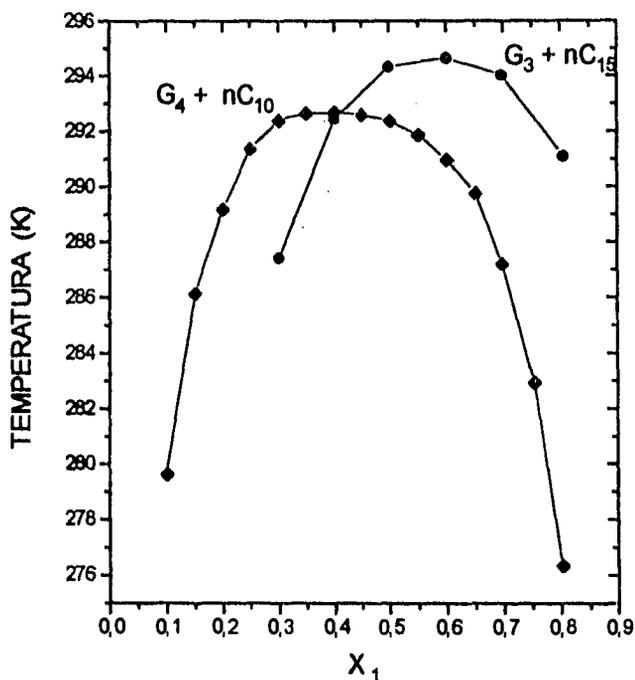


Figura 5. Curva de coexistencia de los sistemas $G_3 + nC_{15}$ y $G_4 + nC_{10}$ [9]

En 1993 se utilizaron reactivos con pureza > 99,9 % mol y un método sintético para determinar las curvas de coexistencia a presión atmosférica para los sistemas 2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3) + dodecano (nC_{12}) o hexadecano (nC_{16}) y 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (G_4) + decano (nC_{10}) o dodecano (nC_{12}) o hexadecano (nC_{16}) (figura 6) [10].

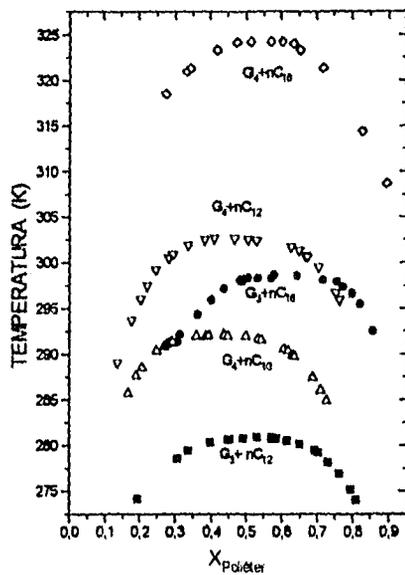


Figura 6. Curva de coexistencia de los sistemas G_3+nC_{12} o nC_{16} y G_4+nC_{10} o nC_{12} o nC_{16} [10]

Las medidas se hicieron en una celda de vidrio termostatzada con capacidad de 13 cm^3 utilizando un volumen de muestra de 8 cm^3 (figura 7).

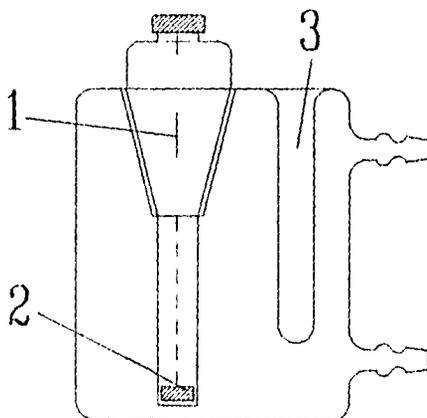


Figura 7. Celda enchaquetada para determinar el equilibrio líquido-líquido. 1. Celda para el equilibrio; 2. agitador magnético; 3. pozo para termómetro[10].

La temperatura de separación de fases se determinó por observación visual de la aparición y desaparición de dos fases. Esto se hizo empleando un sistema luminoso especial. La temperatura de solubilidad se obtuvo como el valor en el cual la mezcla se vuelve homogénea al calentarla o cuando se empieza a opacar cuando se enfría [10].

Del conjunto de datos reportados podemos observar dos conductas: i) la TCSS de estos sistemas aumenta en aproximadamente 5 K por cada grupo metileno ($-\text{CH}_2-$) que aumente la molécula del alcano y por poco menos de 25 K por cada grupo óxido de etileno ($-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-$) que aumente la molécula del poliéter, y ii) la composición crítica se desplaza hacia mayor fracción mol del componente de menor peso molecular.

Los datos de las curvas de coexistencia se ajustaron mediante la ecuación [11]:

$$T = T_c + \sum_{i=1}^n a_i y^{2i} \quad (2)$$

donde

$$y = \frac{\left[\left(\frac{X}{X_c} - \left(\frac{1-X}{1-X_c} \right) \right) \right]}{\left[\left(\frac{X}{X_c} + \left(\frac{1-X}{1-X_c} \right) \right) \right]} \quad (3)$$

y x es la fracción mol, T es la temperatura a lo largo de la curva de coexistencia en K, T_c y X_c son la temperatura crítica en K y la composición crítica en fracción mol, respectivamente, y las a_i son parámetros de la ecuación (2). Los resultados que se obtienen del ajuste se muestran en la tabla 1.

Tabla 1. Parámetros de la ecuación (2) y desviación $\sigma(T)$ para los sistemas: $G_3 + nC_{12}$, $G_3 + nC_{16}$, $G_4 + nC_{10}$, $G_4 + nC_{12}$ y $G_4 + nC_{16}$ [10].

SISTEMA	Tc	Xc	a1	a2	a3	$\sigma(T)$
G3+C12	280.81	0.5089	-7.948	-26.867	-	0.18
G3+C16	298.60	0.6298	-5.461	-44.149	-	0.14
G4+C10	291.98	0.4181	-5.346	-48.061	-	0.08
G4+C12	302.55	0.4754	-2.821	-71.607	44.222	0.11
G4+C16	324.35	0.5348	-1.555	-42.287	38.397	0.18

Se observa que la ecuación utilizada reproduce adecuadamente la forma de la curva de coexistencia. Por ésto, se utiliza frecuentemente [4,10,11,12]. De los resultados reportados en la literatura existen pocos datos del efecto de ramificar o ciclar las moléculas sobre la curva de coexistencia líquido-líquido. La información existente indica que la TCSS disminuye al ramificar y aumenta al ciclar las moléculas [3,4,12].

1.8 Propiedades Termodinámicas de Exceso de sistemas alcano + poliéter.

Los sistemas poliéter + alcano poseen gran importancia dado que ambas familias son una serie homóloga, es decir, las propiedades físicas de cada componente se modifican linealmente de un componente al siguiente de la familia. Se han medido energías de Gibbs de exceso [13], entalpías de exceso [13], volúmenes de exceso [14], capacidades caloríficas de exceso [15], etc. de estos sistemas a 298.15 K porque las propiedades en exceso determinan el grado de desviación del sistema a la idealidad. De hecho, una gran magnitud de G^E y H^E indican la cercanía de coexistencia de fases líquido-líquido, como se ha determinado experimentalmente para los sistemas poliéter lineal + alcano lineal [8,9,10]. Recientes resultados de G^E , H^E [16] y V^E [17] indican que el efecto de ciclar y ramificar las moléculas componentes del sistema afectan considerablemente estas propiedades y por consiguiente las curvas de coexistencia de fases líquido-líquido.

CAPÍTULO 2 DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.1 Plan de trabajo.

Es de gran importancia conocer el comportamiento termodinámico de las sustancias. Una de las propiedades más importantes es la solubilidad de un líquido en otro. En nuestro caso se estudiará a los sistemas binarios formados por alcanos y poliéteres observando que sucede si se mezclan alcanos cíclicos, ramificados o lineales con los poliéteres lineales o cíclicos.

La primera parte de este trabajo consiste en seleccionar los sistemas con los que se va a trabajar. Después, se determina la pureza de las sustancias via cromatografía gas - líquido. A continuación, se hace una calibración del termómetro que se emplea, con la que después se corrigen las lecturas de cada una de las temperaturas. Luego se obtienen los puntos de solubilidad y se agrupan en las curvas de coexistencia líquido-líquido, a las que se les ajusta la ecuación 2 con un procedimiento de minimización que nos proporciona la composición y temperatura crítica de cada sistema. Por último se analizan los datos de las gráficas de coexistencia líquido-líquido y se discute sobre los resultados obtenidos para después concluir con el trabajo.

2.2 Selección de sistemas.

Para seleccionar los sistemas con los que se va a trabajar se realizaron pruebas de solubilidad a temperatura ambiente en una fracción mol aproximada de 0.5, tomando como puntos de referencia a sistemas en los que ya se contaba con información de la TCSS. Los sistemas se seleccionaron considerando que su posible TCSS se ubicara en el intervalo de 0 a 80 °C, considerando los incrementos en la TCSS debidos a los grupos metileno y óxido de etileno, así como la disminución al ramificar al alcano y el aumento en la TCSS al ciclar la molécula. En el caso de los sistemas formados con poliéteres cíclicos se consideró que la TCSS aumentaba con respecto a los éteres lineales [3].

La Tabla 2 contiene los resultados de solubilidad a temperatura ambiente, indicando los sistemas parcialmente solubles, los completamente miscibles y los que presentan un equilibrio sólido-líquido que no permite observar la solubilidad líquido-líquido.

Tabla 2. Pruebas de Solubilidad de sistemas alcanos + poliéteres.

Ci \ Gi	G1	G2	G3	G4	cG1	cG3	cG4
nC16	S	?	25.45	51.25	S	?	?
nC15	S	?	20.80	P	S	?	?
nC14	S	S	P	P	S	?	?
nC12	S	S	7.66	29.25	S	?	?
nC10	S	S	?	18.75	S	?	?
nC8	S	S	?	P	S	?	X
nC7	S	S	?	?	S	?	?
nC6	S	S	S	S	S	?	?
nC5	S	S	S	S	S	?	?
rC30	P	X	X	X	X	?	?
rC19	S	S	X	X	S	?	?
rC16	S	S	X	X	S	?	?
rC12	S	S	?	?	S	X	X
rC8	S	S	S	S	S	?	X
rC6	S	S	S	S	S	?	?
cC15	S	S	Eq. L-S	Eq. L-S	Eq. L-S	?	?
cC12	S	S	Eq. L-S	Eq. L-S	Eq. L-S	?	?
cC10	S	S	?	?	S	?	?
cC8	S	S	?	?	S	?	X
cC7	S	S	?	?	S	?	?
cC6	S	S	S	S	S	?	?
cC5	S	S	S	S	S	?	?

X: Sistemas escogidos, cuya posible TCSS se halla entre 0 y 80 °C

S: Sistemas completamente solubles arriba de 0 °C

P: Sistemas que presentan dos fases entre 0 y 80 °C

Eq. L-S: Sistemas que presentan equilibrio sólido-líquido.

?: Sistemas que no se estudiaron

2.3 Reactivos.

Las sustancias que se emplearon son compuestos alcanos lineales, cíclicos o ramificados y poliéteres lineales o cíclicos. A estos disolventes se les hizo un estudio de pureza en cromatografía a dos diferentes condiciones de trabajo. Para los reactivos 2,5,8-trioxanonano (G_2) y 2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3) la cromatografía se llevó a cabo en una columna carbowax de $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ y los reactivos restantes se midieron en una columna SE-54 de $30\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 0.25\text{ }\mu\text{m}$. Los resultados de este estudio y algunas propiedades físicas importantes se mencionan a continuación.

1) 2,2,4-Trimetilpentano (rC_8) $(CH_3)_2CHCH_2C(CH_3)_3$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 114.23 g/mol , punto de ebullición = $98-99^\circ\text{C}$, densidad = 0.692 g/cm^3 (20°C), índice de refracción $\eta^{20} = 1.3915$. La pureza reportada en el frasco es del 99% y la pureza que se obtuvo de la cromatografía es del 99.83%. Es un líquido inflamable y debe evitarse su contacto e inhalación.

2) 2,2,4,6,6-Pentametilheptano (rC_{12}), Marca (Wiley Organics). Líquido incoloro con peso molecular 170.34 g/mol , punto de ebullición = 169°C , densidad = 0.746 . La pureza reportada en el frasco es del 99% y la pureza que se obtuvo de la cromatografía es del 99.18%.

3) 2,2,4,4,6,8,8-Heptametilnonano (rC_{16}) $(CH_3)_3CCH_2CH(CH_3)CH_2C(CH_3)_2-CH_2C(CH_3)_3$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 226.45 g/mol , punto de ebullición = 240°C , densidad = 0.793 g/cm^3 (20°C), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4391$. La pureza reportada en el frasco es del 98% y la pureza que se obtuvo de la cromatografía es del 99.87%.

4) 2,6,10,14-Tetrametilpentadecano (rC_{19}) $(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3-CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)_2$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 268.53 g/mol , punto de ebullición = $165-167^\circ\text{C}/11\text{mm.}$, densidad = 0.785 g/cm^3 (20°C), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4380$. La pureza reportada en el frasco es del 98%, y la pureza que se obtuvo de la cromatografía es del 98.16%. Es un severo irritante.

5) 2,6,10,15,19,23-Hexametiltricosano (Escualeno) (rC_{30}) $[(CH_3)_2CH(CH_2)_3CH(CH_3)(CH_2)_3CH(CH_3)CH_2CH_2-]_2$ Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 422.83 g/mol, punto de ebullición = $176^\circ C/0.05mm.$, densidad = $0.810 g/cm^3$ ($20^\circ C$), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4510$. La pureza reportada en el frasco es del 99% y la pureza que se obtuvo de la cromatografía es del 98.79%. Es irritante.

6) Octano (nC_8) $CH_3(CH_2)_6CH_3$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 114.23 g/mol, punto de ebullición = $125-127^\circ C$, densidad = $0.703 g/cm^3$ ($20^\circ C$), índice de refracción $\eta^{20} = 1.398$. La pureza reportada en el frasco es del 99(+)% y la pureza que se obtuvo de la cromatografía es del 99.76%. Es inflamable, irritante y debe evitarse su contacto e inhalación.

*7) Hexadecano (nC_{16}) $CH_3(CH_2)_{14}CH_3$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 226.45 g/mol, punto de ebullición = $287^\circ C$, densidad = $0.773 g/cm^3$ ($20^\circ C$), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4335$. La pureza reportada en el frasco es del 99%.

8) Ciclooctano (cC_8) C_8H_{16} , Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 112.22 g/mol, punto de ebullición = $151^\circ C/740mm$, densidad = $0.834 g/cm^3$ ($20^\circ C$), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4580$. La pureza reportada en el frasco es del 99(+)% y la pureza que se obtuvo en la cromatografía es del 99.12%. Es inflamable.

9) 2,5,8-Trioxanonano (G_2) $(CH_3OCH_2CH_2)_2O$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 134.18 g/mol, punto de ebullición = $162^\circ C$, densidad = $0.937 g/cm^3$ ($20^\circ C$), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4073$. La pureza reportada en el frasco es del 99% y la pureza por cromatografía fué 98.17%. Es un líquido combustible que se guardó con tamiz molecular de 5 Å y su contenido de agua era mínimo (Karl Fisher).

10) 2,5,8, 11-Tetraoxadodecano- (G_3) $CH_3OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_2CH_2OCH_3$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 178.23 g/mol, punto de ebullición = $216^\circ C$, densidad = $0.986 g/cm^3$ ($20^\circ C$), índice de refracción $\eta^{20} = 1.423$. La pureza reportada es del 99% y la pureza por cromatografía es del 96.04%. Se guardó con tamiz molecular de 5 Å y su contenido de agua era mínimo (Karl Fisher).

11) 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano (G_4) $CH_3(OCH_2CH_2)_4OCH_3$, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 222.28 g/mol, punto de ebullición = 275-276°C, densidad = 1.009 g/cm³ (20°C), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4330$. La pureza reportada es del 99% y la que se obtuvo en la cromatografía es del 97.07%. Se guardó con tamiz molecular de 5 Å y su contenido de agua era mínimo (Karl Fisher).

*12) 1,4-Dioxano (cG_1), Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 88.11 g/mol, punto de ebullición = 100-102°C, densidad = 1.034 g/cm³ (20°C), índice de refracción $\eta^{20} = 1.4220$. La pureza reportada en el frasco es del 99.8% (GLC). Es inflamable, peligroso, irritante, puede ser un agente cancerígeno. Se guardó con tamiz molecular de 5 Å y su contenido de agua era mínimo (Karl Fisher).

*13) 1,4,7,10-Tetraoxaciclododecano (cG_3) éter corona 12-crown-4, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 176.21 g/mol, punto de ebullición = 16°C a 0.076 kPa, densidad = 1.089 g/cm³ (20°C), la pureza reportada en el frasco es del 98%. Es tóxico, irritante y se adsorbe a través de la piel [7].

14) 1,4,7,10,13-Pentaoxaciclopentadecano (cG_4) éter corona 15-crown-5, Marca (Aldrich). Líquido incoloro con peso molecular 220.27 g/mol, punto de ebullición = 78°C a 0.076 kPa, densidad = 1.109 g/cm³ (20°C). La pureza reportada en el frasco es del 98% y la pureza que se obtuvo de la cromatografía es del 98.23%. Es irritante, se adsorbe rápidamente a través de la piel, higroscópico [7].

2.4 Calibración del termómetro.

La calibración del termómetro Cole Parmer modelo 8502-20 y termistor YSI a utilizar se llevó a cabo en el laboratorio de Física, sección de Metrología de la Facultad de Química, siguiendo la Norma Mexicana para calibración de termómetros bimetalicos, vía comparación con un R.T.D. de iridio-platino calibrado en el CENAM con incertidumbre $\pm 0.01^\circ\text{C}$ y con trazabilidad al NIST. El termómetro R.T.D. se encuentra conectado a una computadora que registra datos de temperatura.

* Sustancias a las que no se les llevó a cabo cromatografía ya que son reactivos muy caros o no se tenía suficiente.

El método desarrollado consiste en fijar cuatro puntos termométricos y tomar cinco lecturas de cada uno de estos puntos (estables en 10 minutos cada lectura en el orden de las centésimas) en ambos termómetros: i) la temperatura inferior del presente trabajo (0°C) obtenida con un 'ice point' marca Kaye, ii) temperaturas de 30 y 40°C (por ser similares a las que más se leyeron en el termómetro) obtenidas y controladas con un baño termostático marca Cole Parmer, y iii) el límite superior de temperatura de este trabajo ($\approx 80^{\circ}\text{C}$), controlado con el baño anterior. Entre cada lectura el termistor debe estabilizarse a temperatura ambiente antes de una nueva lectura.

El procedimiento de corrección que se siguió fue la Recomendación Internacional del Buró Internacional de Pesos y Medidas, utilizando la Norma ISO/TAG para el informe de las incertidumbres. Los resultados se muestran en la figura 8. Se fijan temperaturas de trabajo (T_f) y se leen en el R.T.D. (T_p) y en el termómetro (T_t). Se obtienen dos líneas rectas: $T_p = -5.41985 \times 10^{-2} + 0.998779 T_f$ ($r = 0.9999976$) y $T_t = -0.12718 \times 10^{-2} + 1.01246 T_f$ ($r = 0.9999875$), con las cuales se corrige T_t .

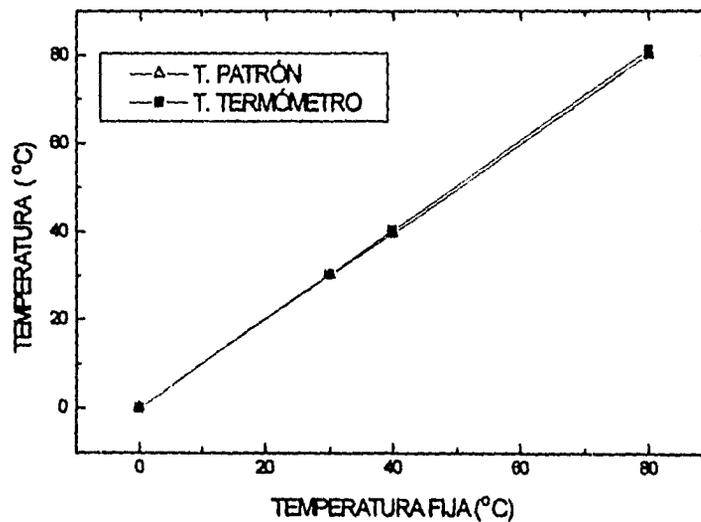


Figura 8. Comparación de lecturas entre el R.T.D. y el termistor utilizado.

2.5 Método desarrollado para obtener puntos de solubilidad.

El método que se empleó en la elaboración de este trabajo es una variante del método sintético que se describe en el capítulo I. Este método se ha estado aplicando en forma sistemática en el laboratorio de Termofísica de la Facultad de Química [9, 18, 19].

Se seleccionaron composiciones iniciales de una fracción mol igual a 0.2 y 0.8, en general. Se toma cierto volumen con ayuda de una jeringa de 5 ó 10 mL para cada líquido y se pesa en una balanza analítica digital Mettler modelo PM-400 con una precisión de ± 0.001 g. El peso vaciado de cada líquido se obtiene por diferencia de pesos.

Los volúmenes iniciales de trabajo que se emplearon para cada sustancia se calculan de los pesos moleculares (M_1 y M_2), densidades (ρ_1 y ρ_2), del volumen total que se emplea para hacer la primera lectura (≈ 6 mL), fijando la composición inicial en una fracción mol igual a 0.2 ó 0.8, mediante las ecuaciones (4) y (5) en donde 1 esta referido al poliéter.

$$V_1 = \frac{V_t}{\left(1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1}\right)} \quad (4)$$

$$V_2 = V_T - V_1 \quad (5)$$

Cada líquido pesado se vacía en una celda de vidrio (figura 9) con capacidad total de 12 mL y camisa de vidrio, que tiene un tapón ajustable para evitar que la disolución se escape en caso de que los componentes sean muy volátiles o al aumentar mucho la temperatura. En el tapón de la celda se coloca el termistor calibrado con precisión de $\pm 0.01^\circ\text{C}$. La temperatura del sistema se controla con agua que proviene de un baño termostático Cole Parmer modelo 1268-14, de precisión $\pm 0.01^\circ\text{C}$.

Una vez preparada cada composición, el sistema se agita constantemente con ayuda de un agitador magnético. Dependiendo de si la muestra preparada a temperatura ambiente presenta una o dos fases la temperatura del sistema se disminuye o aumenta en forma rápida hasta encontrar el cambio de fase. Una vez localizado este punto la temperatura se aumenta y disminuye lentamente alrededor de él para determinar con precisión el punto de solubilidad. Para realizar esta determinación se utilizó un haz láser He-Ne con una potencia máxima de 5 mW como fuente, alineada en posición paralela a la celda que contiene al sistema binario, a manera de que atravesase la celda de lado a lado y llegue a una fotocelda Spectra Physics modelo 385 ubicada a 180° del láser, conectada a un medidor de potencia Spectra Physics modelo 404. El sistema se alinea primero con la celda vacía hasta que la lectura máxima sea de 5 mW (figura 9).

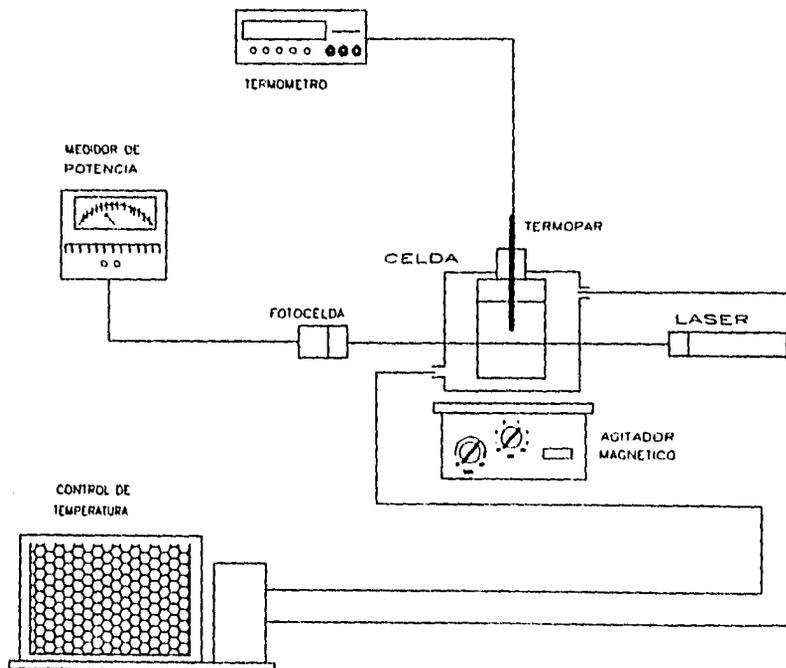


Figura 9. Esquema del sistema para determinar puntos de solubilidad.

La mezcla de los dos líquidos se lleva hacia la zona de una sola fase aumentando la temperatura formándose una disolución transparente y homogénea, cuando la mezcla se encuentra totalmente miscible observamos la potencia, si ésta no varía al aumentar la temperatura, entonces se alcanza el máximo de potencia para esa composición y hay que esperar unos minutos a que la temperatura se estabilice.

Después lentamente se baja la temperatura, poco a poco empezará a aparecer una segunda fase, cuando la mezcla está totalmente heterogénea y claramente se forma una dispersión opaca que evita el paso del haz, entonces se lee la potencia que debe permanecer constante, se toman datos de temperatura y potencia constantemente.

A continuación se aumenta la temperatura lentamente como se hizo al disminuirla hasta llegar a la potencia máxima que registra el equipo para medir potencias que se conocía previamente, se hace con el objeto de tener una gran cantidad de puntos de la curva. Aproximadamente a cada 0.02°C se registran lecturas de temperatura y potencia, esto haciéndolo tanto para el caso de subida como de bajada.

De los datos que se encontraron se hace una gráfica temperatura vs potencia (figura 10), esta presenta la forma de una curva bilogarítmica y el punto de inflexión de esta curva es la temperatura de solubilidad. Después se obtiene la primera derivada de los datos como se haría para una titulación potenciométrica y se grafica para conocer con mayor exactitud el valor de temperatura del punto de inflexión al que también corresponde un valor de potencia (figura 11).

Se fija el valor de potencia del punto de inflexión que se obtuvo de la primera derivada. Para obtener los datos de las curvas de coexistencia se procede de la misma forma que se desarrolló para obtener los datos de la curva bilogarítmica, pero las lecturas de temperatura tanto de subida como de bajada se realizan al valor de potencia fijo para diferentes composiciones.

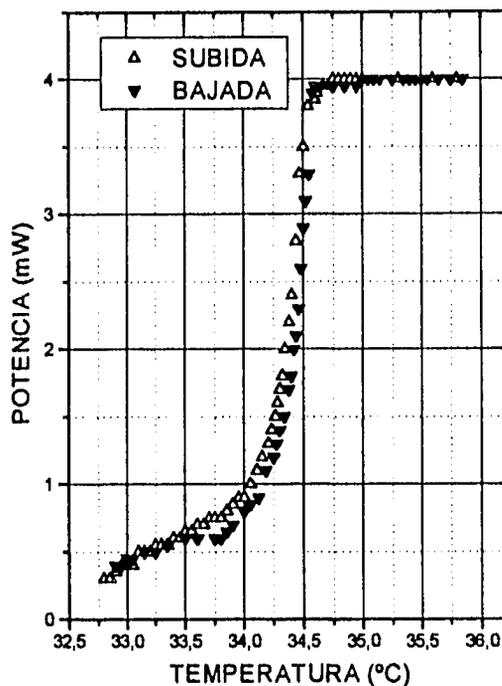


Figura 10. Curva típica de potencia vs temperatura.

Después de hacer la primera lectura de potencias y temperaturas a una composición mol dada se agrega la cantidad necesaria de alguno de los líquidos que se encuentran en la mezcla que contiene la celda para obtener las que corresponden a otros puntos de la curva de coexistencia. El líquido que se agrega es aquel que se encuentra en menor composición en la disolución y se añade cuidando de no exceder el volumen total de la celda (≈ 12 ml.) y siempre cerrándola inmediatamente después de la adición. Este procedimiento se repite varias veces hasta tener los puntos suficientes de solubilidad que forman en su conjunto la curva de coexistencia de cada sistema.

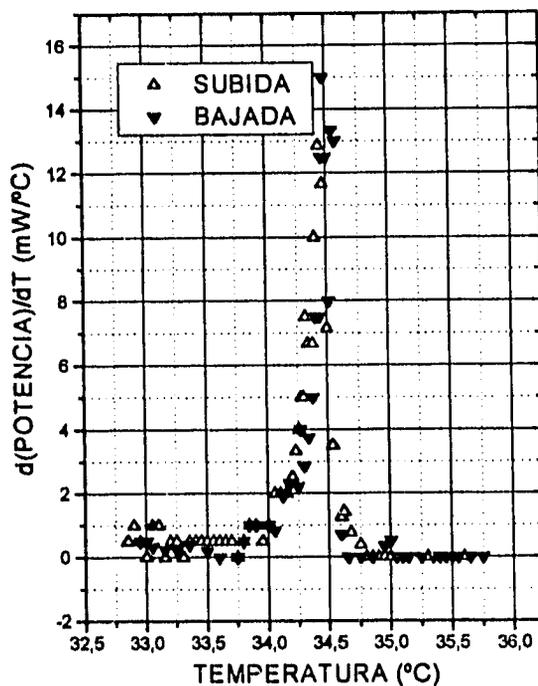


Figura 11. Curva típica de la derivada de la potencia vs temperatura.

Métodos similares al utilizado en este trabajo se han reportado en la literatura. Por ejemplo, Brown en 1946 [20] determinó puntos de solubilidad de anilina con productos del petróleo utilizó un ojo eléctrico en vez de observar visualmente la desaparición y aparición de dos fases. Obtuvo temperaturas con una precisión de $\pm 0.2^\circ\text{C}$.

En 1984 se utilizó una lámpara de mercurio a tres diferentes longitudes de onda para medir la dependencia de temperatura de separación de fases con la dispersión de luz a diferentes composiciones del sistema n-hexano + n-tetradecafluorohexano, tuvieron una precisión en las lecturas de temperatura de $\pm 0.2^\circ\text{C}$ [21].

2.6 Obtención de los parámetros críticos de solubilidad.

Una vez que cada temperatura se corrigió por medio de las ecuaciones de las rectas que se obtienen de la calibración del termómetro, se obtienen los parámetros temperatura y composición crítica a partir del ajuste de los datos de cada sistema seleccionado (pares de datos temperaturas de solubilidad en Kelvin (K) con incertidumbre ± 0.01 K y composiciones en fracción mol con incertidumbre ± 0.001) a la ecuación (2) [4,10,11].

Para realizar el ajuste polinomial se utilizó el procedimiento de ajuste del paquete de impresión Origin (MicroCal) versión 3.5. En éste, se añadió la ecuación (2) para ajustar los datos y se fijaron los valores iniciales de los parámetros (T_c , x_c , A_1 , A_2 y A_3) de la siguiente manera: como T_c se escoge la temperatura corregida más alta, como x_c se selecciona la composición correspondiente, y $A_1 \approx -1.6$, $A_2 \approx -42$ y $A_3 \approx 38$, que son valores cercanos a los ajustados para el sistema $G_4 + nC_{16}$ [11].

El conjunto de datos temperaturas de solubilidad en K con incertidumbre ± 0.01 K y composiciones en fracción mol con incertidumbre ± 0.001 para cada sistema se encuentran en el apéndice de esta tesis junto con los T_c , x_c , A_1 , A_2 y A_3 . Los resultados en forma de gráficas y tablas se presentan y discuten a continuación.

CAPITULO 3 RESULTADOS Y ANALISIS

3.1 Comparación de resultados con la literatura.

La figura 12 presenta la curva de solubilidad del sistema G_3+nC_{16} utilizando reactivos comerciales (purezas de 96% y 99% en mol, respectivamente) y la reportada en la literatura, obtenida con disolventes purificados (ambos con pureza de 99.9% en mol) [10].

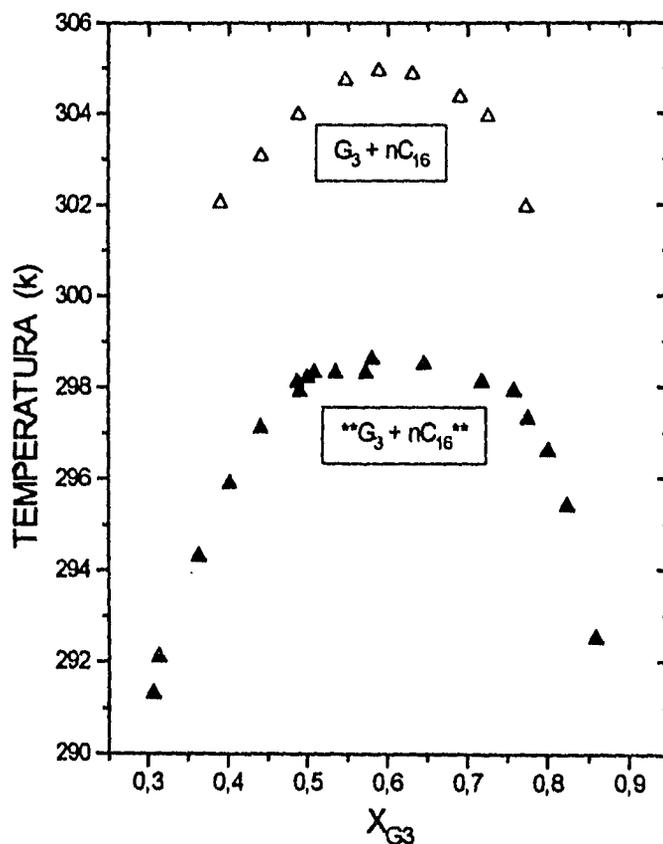


Figura 12. Curva de solubilidad del sistema G_3+nC_{16} obtenido (Δ) y reportado (\blacktriangle) [10].

Se observa que la curva que se obtuvo tiene como constantes críticas : $T_c=304.98\pm 0.01$ K y $X_c= 0.603\pm 0.001$, que comparadas con la literatura [10], $T_c=298.60\pm 0.01$ y $X_c=0.6298\pm 0.001$, presenta una T_c 6 K mayor y una X_c ligeramente menor. Estas diferencias se explican debido a :

i) La pureza de las sustancias [2,22], ya que normalmente la presencia de impurezas elevan las temperaturas de solubilidad y modifican la composición crítica, tal es el caso que se observa en la figura 13 donde se presentan impurezas como agua, propano, hexano y acetona. En nuestro caso no se hizo purificación adicional ya que el objetivo primordial era el de obtener las curvas de solubilidad de los reactivos comerciales para conocer la temperatura crítica de solubilidad, arriba de la cual (en la región de completa solubilidad) se pretende realizar mediciones de diferentes propiedades termodinámicas de exceso. De nuestros resultados es evidente que trabajar con G3 de una pureza del 96.0% en mol y con hexadecano con una pureza del 99% en mol, modifican dramáticamente su solubilidad con respecto a muestras de alta pureza (99.9% en mol). La solubilidad del sistema se modifica dramáticamente con respecto a muestras de alta pureza (99.9% en mol).

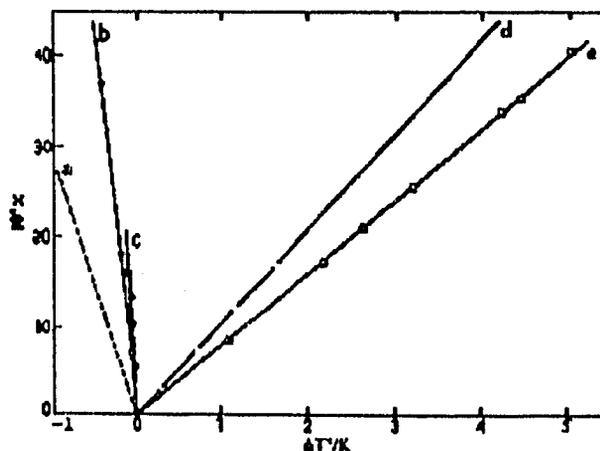


Figura 13. Influencia en la fracción mol de impurezas (acetona (a), propano (b); hexano (c) y agua (d) y (e)) sobre la TCSS ($\Delta T^c = T^c - 318.10$) para el sistema ciclohexano + metanol) [22].

ii) La presencia de gases disueltos durante la medición. Nuestras lecturas se realizaron con sistemas en presencia de aire del medio ambiente, tal y como se realizarán las mediciones de diferentes propiedades termodinámicas de exceso.

Se ha reportado que gases disueltos en las muestras, como el aire, argón, helio o dióxido de carbono, pueden aumentar la temperatura crítica de solubilidad alrededor de 1.7 K [23].

3.2 Obtención de las Constantes Críticas.

La temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS) y la composición crítica (X_c) de los sistemas medidos fueron obtenidas del ajuste de los datos a la ecuación 2 (capítulo 1). Junto con estos datos se obtuvieron los parámetros A_1 , A_2 y A_3 de la ecuación y el ajuste se realizó con el paquete de graficación y ajuste Origin 3.5 (MicroCal) en el que se graficó la temperatura de solubilidad para diferentes composiciones del poliéter utilizado, como se puede observar en la figura 14. En ésta, la línea punteada representa el ajuste hecho por medio de la computadora para el sistema G_3+rC_{30} . Las barras de error corresponden a la incertidumbre en cada una de las temperaturas de solubilidad.

En la figura 14 se graficaron, junto con las constantes críticas y las incertidumbres que se obtienen del ajuste (donde la temperatura crítica T_c está en K y la composición crítica X_c en fracción mol del poliéter), los parámetros A_1 , A_2 y A_3 (en K) que mejor ajustan a nuestros resultados. En el caso del sistema G_3+rC_{30} las constantes críticas (T_c y X_c) obtenidas son : $T_c = 332.72$ K con una incertidumbre de ± 0.0182 K y $X_c = 0.799$ con una incertidumbre de ± 0.00014 . La incertidumbre es pequeña sobre todo para la composición crítica y la buena reproducción de la curva de ajuste con los resultados experimentales indican que se obtuvo un buen ajuste. Este ajuste se aplicó para todos los sistemas que se seleccionaron para estudio y los parámetros del ajuste se presentan en los apéndices de esta tesis para cada sistema en forma de tablas y gráficas.

sistemas que se seleccionaron para estudio y los parámetros del ajuste se presentan en los apéndices de esta tesis para cada sistema en forma de tablas y gráficas.

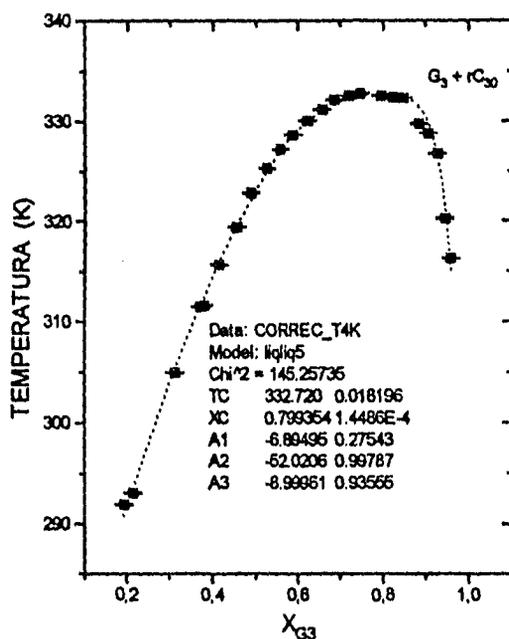


Figura 14. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema G_3+rC_{30} que presenta los resultados obtenidos del ajuste a la ecuación 2

3.3 Resultados experimentales de Curvas de Solubilidad.

3.3.1 Curvas de sistemas con poliéter constante.

Las curvas de solubilidad de los sistemas poliéter lineal + alcano ramificado se presentan en la gráfica de la figura 15 para sistemas donde se mantiene fijo al poliéter, el 2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3), y se varía el tamaño del alcano ramificado. De esta forma se puede observar el comportamiento de la composición y temperatura crítica de solubilidad superior en función del tamaño del alcano.

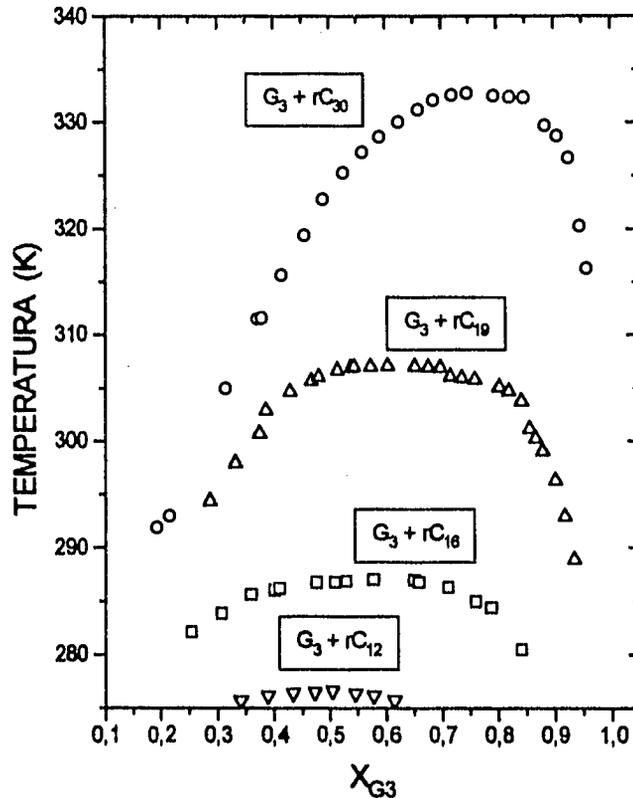


Figura 15. Curvas de coexistencia líquido - líquido para sistema G_3+rC_x , donde $X=12, 16, 19$ ó 30 .

Las curvas de coexistencia de estos sistemas muestran un comportamiento creciente pero no lineal en la TCSS al aumentar el tamaño del alcano ramificado. El incremento en la TCSS se debe a que al aumentar el tamaño del alcano se incrementan las interacciones poco atractivas entre los grupos metilos del alcano y los grupos éter del poliéter [10,13,15]. El aumento no lineal con respecto al número de átomos de carbono del alcano se debe a que las ramificaciones (y por lo tanto las interacciones totales en las mezclas) de los alcanos utilizados no crecen en forma homogénea [17].

Para ejemplificar el incremento no lineal de la TCSS con el tamaño del alcano ramificado se comparan el sistema G_3+rC_{12} con una $T_c = 276.57 \pm 0.01$ K y el sistema G_3+rC_{16} con una $T_c = 286.97 \pm 0.01$ K, i. e. una diferencia de temperaturas de ± 10.4 K para un incremento de 4 carbonos, mientras que para el sistema G_3+rC_{19} con una $T_c = 307.00 \pm 0.01$ K se tiene un incremento de ± 20.0 K vs el sistema G_3+rC_{16} y la curva del sistema G_3+rC_{30} está 25 K por arriba de la que se mide con rC_{19} .

Con respecto a la composición crítica de estos sistemas se observa que para el sistema G_3+rC_{12} , formado por dos componentes igual número de átomos (doce), la X_c se localiza alrededor de 0.5, mientras que al aumentar el tamaño del alcano la X_c se desplaza a mayor composición del poliéter, siendo el componente de menor tamaño. Esto quiere decir que al aumentar el tamaño del alcano se requieren más moléculas de poliéter para balancear las interacciones entre ambos componentes [15].

La figura 16 muestra las curvas de coexistencia líquido - líquido para algunos sistemas donde se mezclan alcanos ramificados (rC_x) con el poliéter lineal 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (G_4). Se observa un comportamiento semejante al de las curvas de solubilidad anteriores del tipo G_3+rC_x (figura 15), donde la TCSS es mayor al aumentar el número de carbonos en la molécula del componente ramificado pero el incremento no es lineal: el sistema G_4+rC_{12} con $T_c = 297.23 \pm 0.01$ K se encuentra más de 10 K abajo de la curva G_4+rC_{16} con una $T_c = 308.00 \pm 0.01$ K. De la misma forma observamos que de la curva G_4+rC_{16} hay casi 20 K de temperatura en diferencia a los datos de la curva G_4+rC_{19} que tiene una $T_c = 326.59 \pm 0.01$ K. Por último, entre los sistemas G_4+rC_{19} y G_4+rC_{30} de $T_c = 351.62 \pm 0.01$ K se observa que existen 25 K entre una y otra.

Con respecto a la composición crítica de estos sistemas se observa que al aumentar el tamaño del alcano la X_c se desplaza a mayor composición del poliéter, siendo el componente de menor tamaño, como ocurrió con los sistemas G_3+rC_x y se explica con el mismo argumento [15].

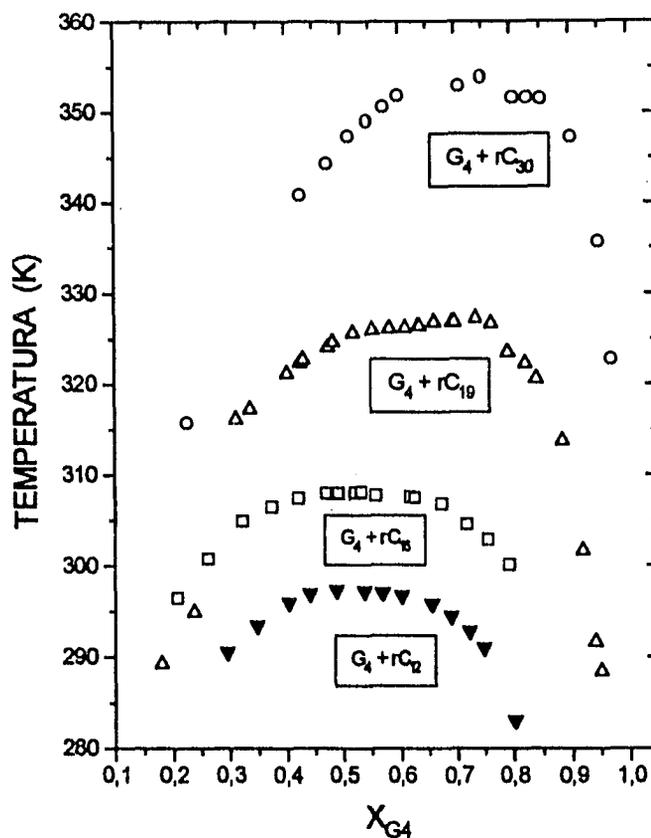


Figura 16. Curvas de coexistencia líquido - líquido para sistema G_4+rC_x , donde $X=12, 16, 19$ ó 30 .

El comportamiento de las curvas de solubilidad entre poliéteres lineales + alcanos ramificados es muy semejante al de los sistemas poliéteres lineales + alcanos lineales reportados en la literatura [10].

La forma en que se comportan los poliéteres lineales es muy semejante ya sea que se trate de la G_3 o de G_4 para los casos en donde se ramifica el alcano, pero también es de gran interés estudiar el comportamiento de las curvas de solubilidad de los poliéteres cíclicos, comunmente conocidos como etéres corona.

Las curvas de solubilidad de los sistemas cG_4 + alcano de ocho átomos se observan en la figura 17, mientras que los sistemas G_4 + alcano de ocho átomos son completamente solubles entre 0 y 100 °C. Este hecho corrobora la hipótesis de que el grupo éter de los éteres corona se encuentran más expuestos a la interacción con los grupos metilo y metileno de los alcanos que lo que están en los poliéteres lineales, dando lugar a que la débil interacción entre ambos grupos funcionales se manifieste más [15].

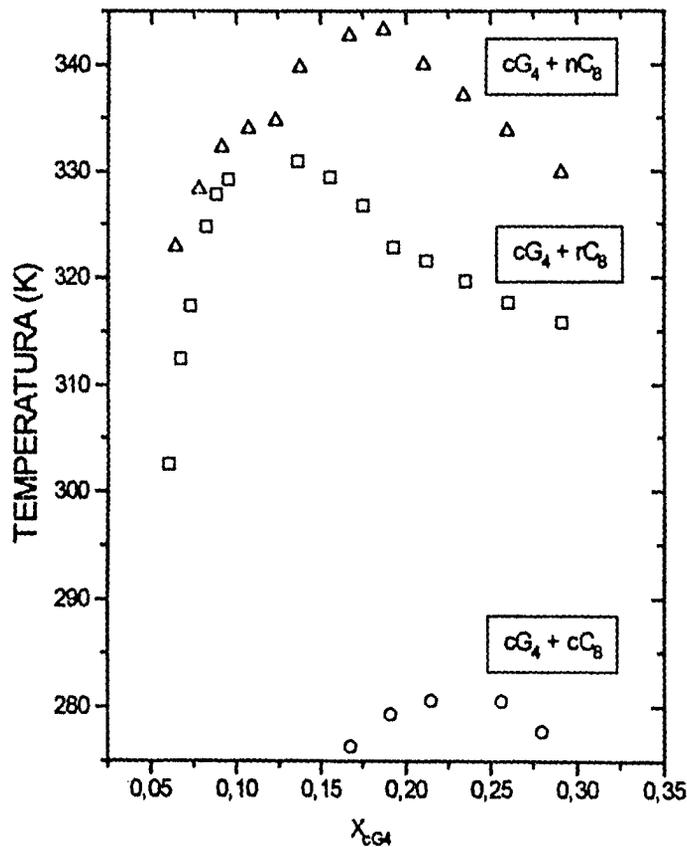


Figura 17. Curvas de coexistencia líquido - líquido para sistema cG_4+yC_8 , donde y= ramificado (r), cíclico (c) o lineal (n).

En esta figura se puede apreciar también el efecto sobre la TCSS al "ramificar" o "ciclar" el alcano lineal y teniendo el mismo número de átomos de carbono (cG_4+nC_8 vs rC_8 vs cC_8). Se observa que el sistema con una TCSS mayor ocurre para el alcano lineal (nC_8) ($T_c = 342.94 \pm 0.01$ K) que comparada con la del sistema cG_4+rC_8 ($T_c = 330.84 \pm 0.01$ K) es mayor en ≈ 12.1 K, es decir, la TCSS de un sistema disminuye al ramificar la molécula. Esta conducta es consistente con lo reportado en la literatura [3,4,12] y se debe a que las moléculas de los hidrocarburos de cadena ramificada son más compactas que las moléculas de los alcanos lineales y así tienen una superficie de contacto menor para poder interactuar con otros grupos funcionales [24].

Siguiendo con el mismo argumento, la simetría que poseen los cicloalcanos hacen que sus rotaciones sean más restringidas y sus moléculas menos compactas que las moléculas de los alcanos lineales, por lo que tienen una superficie de contacto mucho mayor para poder interactuar con otros grupos funcionales [24], lo que debería de producir TCSS mayores que las de los alcanos lineales, tal y como se ha reportado [3,4,12]. Sin embargo, la curva experimental del sistema G_4+cC_8 aparece muy por abajo de las dos curvas anteriores (con una $T_c = 280.95 \pm 0.01$ K), lo que podría implicar que la conformación más estable (bote - silla) del ciclooctano presenta interacciones favorables con el poliéter lineal G_4 .

Otro aspecto de importancia que se puede observar en estos resultados es la composición crítica, que se encuentra en composiciones muy pequeñas de fracción mol del poliéter y no se localizan a mayores composiciones del componente de menor tamaño (los alcanos en este caso) como ha ocurrido normalmente con los poliéteres lineales (figuras 15 y 16 y referencias [9 y 10]). Se observa el siguiente orden en la composición crítica : para cC_8 ($X_c = 0.231 \pm 0.001$) > nC_8 ($X_c = 0.172 \pm 0.001$) > rC_8 ($X_c = 0.130 \pm 0.001$); es decir, se requieren más moléculas del alcano cC_8 que de los alcanos nC_8 y rC_8 para equilibrar las interacciones moleculares y presentar un sistema soluble.

3.3.2 Sistemas con alcano constante.

En la figura 18 se pueden comparar las curvas de coexistencia líquido - líquido de sistemas binarios en donde interviene y se mantiene fijo el alcano ramificado 2,6,10,15,19,23-hexametiltracosano (rC_{30}). El comportamiento observado es el aumento gradual (pero sin ser lineal) de la TCSS al incrementar el tamaño (o los grupos etoxilados $-CH_2CH_2O-$) de la molécula del poliéter.

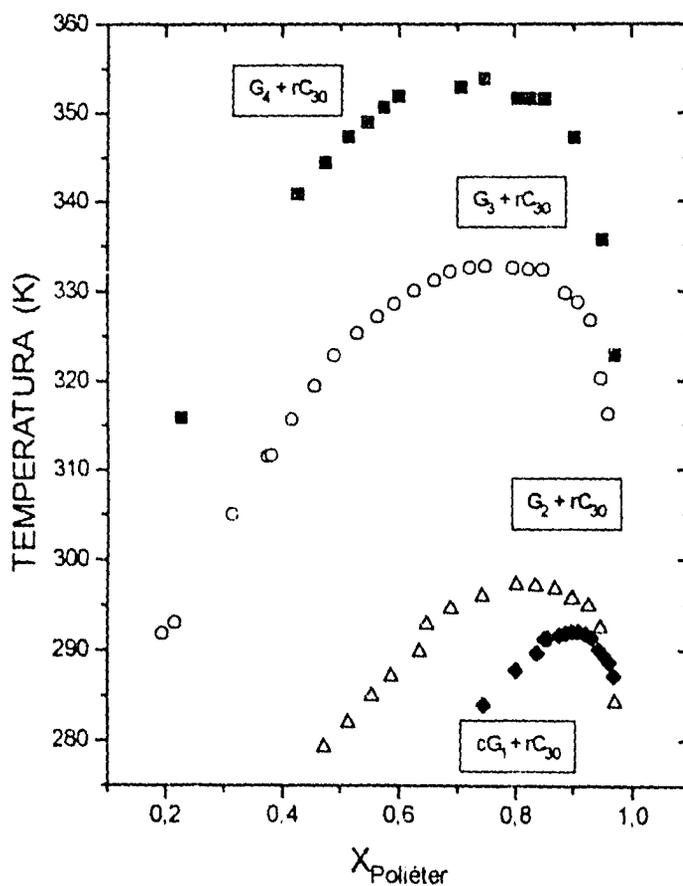


Figura 18. Curvas de coexistencia líquido - líquido para sistema $rC_{30} + G_n$ ó cG_1 : $n=2, 3$ y 4 .

Se observa que la TCSS más alta corresponde al sistema $G_4 + rC_{30}$ con un valor de $T_c = 351.62 \pm 0.01$ K y se encuentra 18.9 K arriba del sistema $G_3 + rC_{30}$. El valor de TCSS para el sistema $G_2 + rC_{30}$ ($T_c = 296.99 \pm 0.01$ K) cae en aproximadamente 35.7 K con respecto a la curva donde participa el compuesto G_3 . La curva de solubilidad del sistema $G_1 + rC_{30}$ debe ubicarse por abajo de 0°C . Así, al comparar éste sistema con el sistema $cG_1 + rC_{30}$ y su temperatura crítica ($T_c = 291.97 \pm 0.01$ K) se concluye que el ciclar un poliéter aumenta el valor de la TCSS, consistente a lo reportado en la literatura [3,4,12].

Además, en estos sistemas la composición crítica se desplaza a mayor composición del componente de menor tamaño (el poliéter), obteniéndose el siguiente orden para la X_c : $cG_1 > G_2 > G_3 > G_4$, como se ve en la figura 18, indicando que se requiere de más moléculas del poliéter de menor tamaño para equilibrar las interacciones moleculares necesarias para obtener la completa miscibilidad del sistema.

Para analizar más datos de solubilidad de sistemas similares se presentan los resultados del equilibrio líquido - líquido de sistemas tipo $cG_x + rC_{12}$ (figura 19). Se observa que el fenómeno de ciclar los poliéteres es, de nuevo, el de aumentar la TCSS y desplazar la X_c a composiciones menores del poliéter cíclico con respecto a la X_c obtenida para el poliéter lineal. Así, el sistema $G_3 + rC_{12}$ presenta una $T_c = 276.57 \pm 0.01$ K, el sistema $G_4 + rC_{12}$ tiene una $T_c = 297.23 \pm 0.01$ K (diferencia entre ambos de ± 20.6 K). Para el sistema $cG_4 + rC_{12}$ se obtuvo una $T_c = 330.84 \pm 0.01$ K y para el sistema $cG_3 + rC_{12}$ tiene una $T_c = 345.06 \pm 0.01$ K (diferencia entre ambos de ≈ 14.2 K). Al comparar los poliéteres cíclicos con los lineales se obtiene los siguientes incrementos al ciclar las moléculas: ≈ 68.5 para G_3 y de ≈ 33.2 para G_4 . El mayor incremento obtenido para G_3 puede deberse a la diferente pureza encontrada para cada componente (G_3 de 96.04 % mol, G_4 de 97.07 % mol y cG_4 de 98.23 % mol).

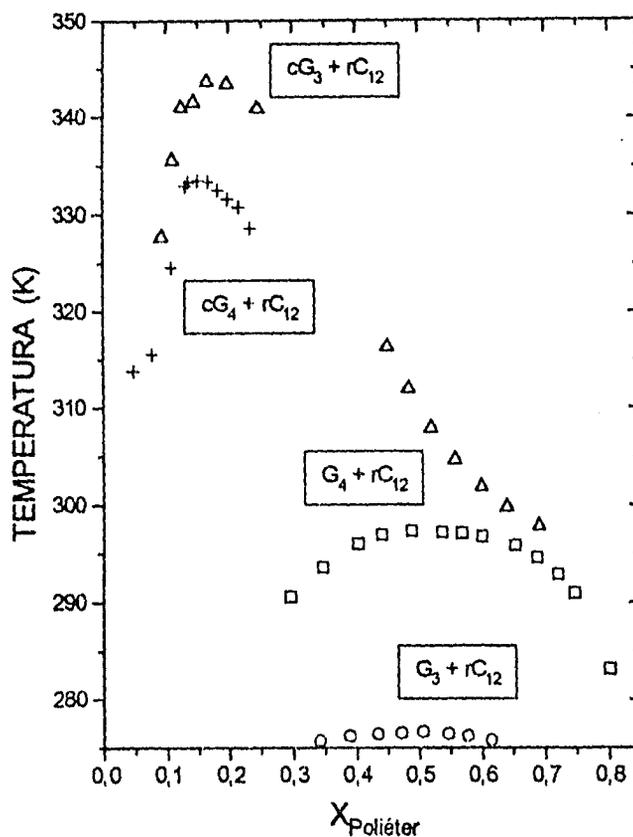


Figura 19. Curvas de solubilidade de sistemas cG_x o $G_x + rC_{12}$.

Los sistemas binarios líquido - líquido presentan diferentes formas en sus curvas. Las curvas en donde participa la cG_3 y cG_4 tienen una tendencia a reducir el ancho en cuanto a la parte superior de la curva mostrando una especie de pico, mientras que para los sistemas con poliéteres lineales las curvas de solubilidad tienden a achatarse en la parte superior. Además, estas curvas de solubilidad ocurren en valores de composición entre 0.5 y 0.6 y las otras en valores de composición cercanas a 0.1 y 0.2. Es decir, se requiere de poca cicloglima para formar un sistema homogéneo con el alcanó.

3.4 Resultados experimentales de temperatura crítica.

3.4.1 Sistemas con poliéter constante.

En la figura 20 se muestran las temperaturas críticas de solubilidad para los diferentes sistemas que se midieron con respecto al número de carbonos de los alcanos (ramificados o lineales) para sistemas con G_4 y cG_4 , manteniendo constante al poliéter.

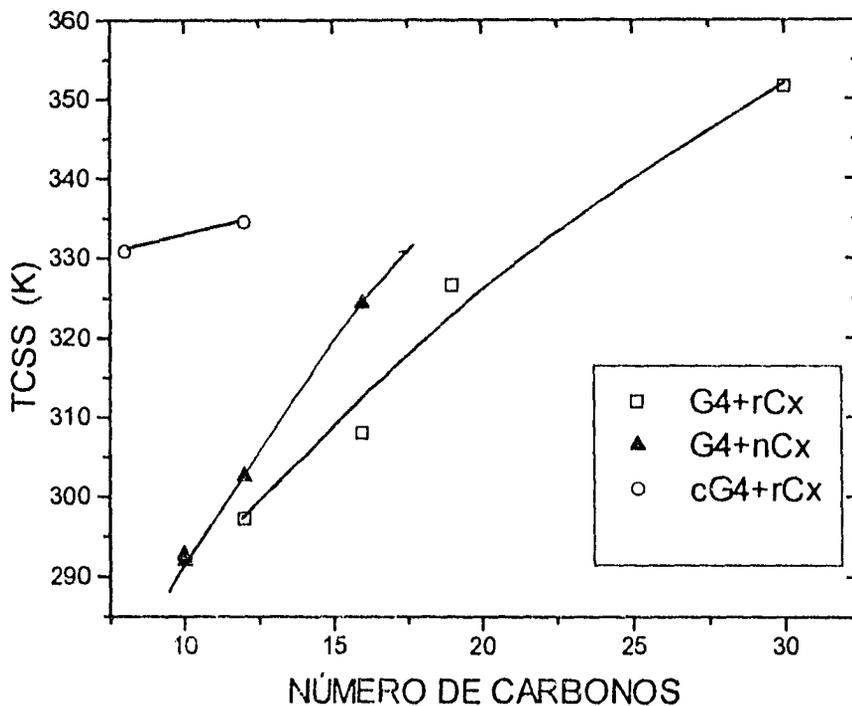


Figura 20. TCSS (en K) para sistemas tipo cG_4 o $G_4 + rC_n$ o nC_n en función del número de átomos de carbono del poliéter .

Se observa que las TCSS i) se incrementan en todos los casos al aumentar el tamaño del alcano, ii) son mayores en los alcanos lineales que los ramificados, y iii) aumentan al ciclar al poliéter. Estos resultados coinciden con el hecho de que las interacciones se amplifican al ciclar la molécula y se reducen al ramificarla [3,4,12].

En la figura 21 se muestran las temperaturas críticas de solubilidad para los diferentes sistemas que se midieron con respecto al número de carbonos de los alcanos (ramificados y lineales) para sistemas con G_3 y cG_3 , manteniendo constante al poliéter.

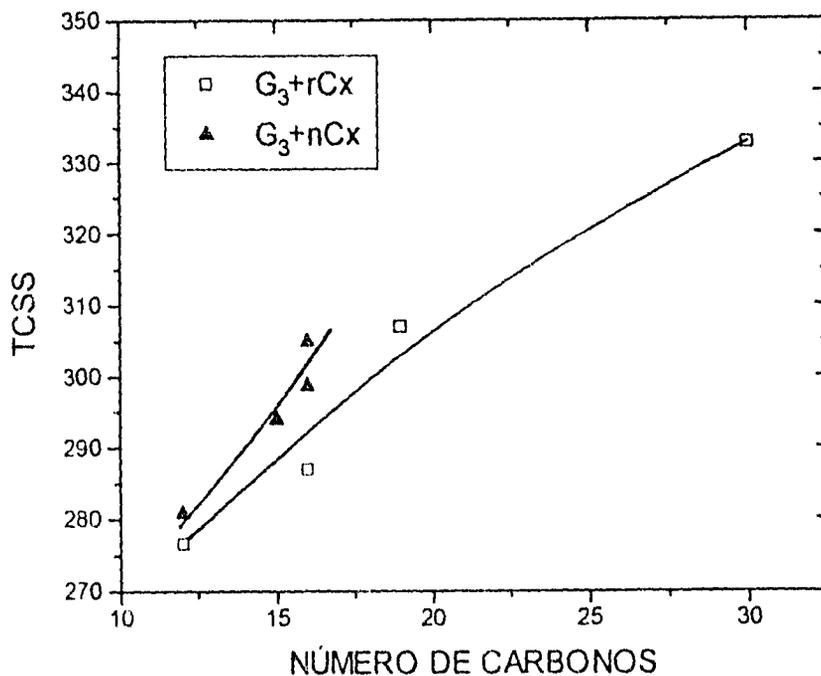


Figura 21. TCSS (en K) para sistemas tipo cG_3 o $G_3 + rC_n$ o nC_n en función del número de átomos de carbono del poliéter.

Se observa que, como ocurrió con los sistemas con G_4 o cG_4 (figura 20), las TCSS de los sistemas cG_3 o $G_3 + rC_n$ o nC_n : i) se incrementan en todos los casos al aumentar el tamaño del alcano, ii) son mayores en los alcanos lineales que los ramificados, y iii) aumentan al ciclar al poliéter. Estos resultados confirman el hecho de que las interacciones se amplifican al ciclar la molécula (porque al ciclar al poliéter los oxígenos se encuentran más expuestos a la interacción) y se reducen al ramificarla [3,4,12].

3.4.2 Sistemas con Alcano constante.

Finalmente, en la figura 22 se muestran las temperaturas críticas de solubilidad para los diferentes sistemas que se midieron con respecto al poliéter utilizado (cíclico o lineal) para sistemas con diversos alcanos ramificados.

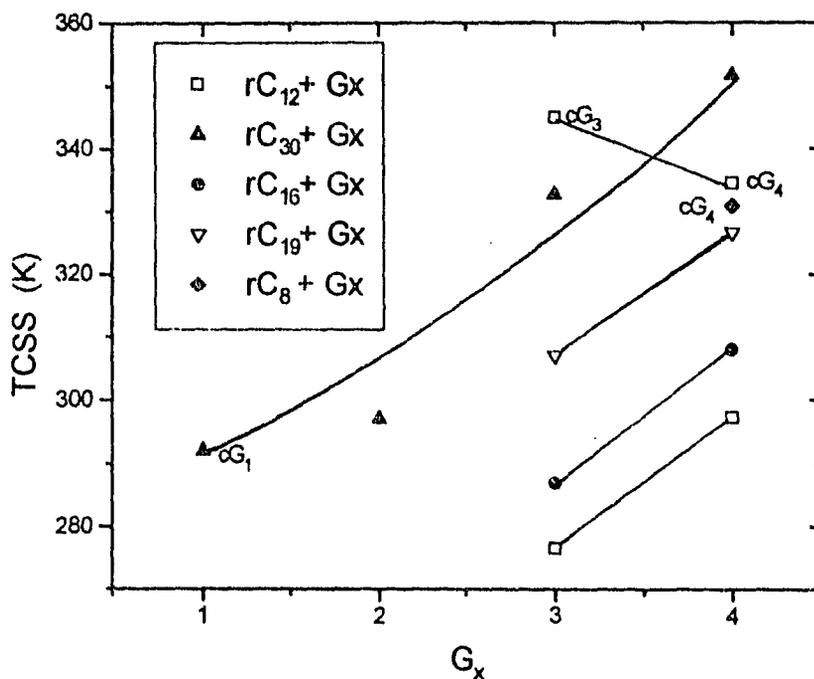


Figura 22. TCSS (en K) para sistemas tipo cG_x o $G_x + rC_n$ en función del poliéter.

Se observa que, para un conjunto de sistemas donde se mantiene constante el alcano, la TCSS se incrementa al aumentar el tamaño del poliéter, lo que se debe a que se aumentan las interacciones alcano - poliéter. También se observa que las TCSS se incrementan al ciclar al poliéter (la TCSS del sistema $rC_8 + cG_4$ vs la hipotética del sistema $rC_8 + G_4$). Estos resultados también coinciden con el hecho de que las interacciones se amplifican al ciclar la molécula [3,4,12].

CAPITULO 4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.

4.1 Conclusiones.

1. Las temperaturas críticas de solubilidad superior TCSS de los sistemas binarios alcano lineal o ramificado o cíclico + poliéter lineal o cíclico se incrementan al aumentar el tamaño de cualquier componente, manteniendo constante el otro, tal y como se ha reportado en la literatura para sistemas similares [10]. Esto se debe a que las interacciones intermoleculares aumentan con el tamaño de cada componente.

2. Las composiciones críticas correspondientes a las TCSS de los sistemas binarios alcano lineal o ramificado o cíclico + poliéter lineal se desplazan a mayores composiciones del componente de menor tamaño, tal y como se ha reportado en la literatura para sistemas similares [10]. En el caso de los sistemas con poliéteres cíclicos, la x_c se desplaza a fracciones molares entre 0.1 y 0.2 del poliéter, lo que indica que al ciclar el poliéter aumentan sus interacciones con los alcanos porque los oxígenos se encuentran más expuestos que en la molécula lineal.

3. Las temperaturas críticas de solubilidad superior TCSS de los sistemas binarios alcano + poliéter disminuyen de acuerdo a : isómero ramificado < isómero lineal < isómero cíclico. Sin embargo, la modificación al incrementar el tamaño de las moléculas ramificadas no es lineal.

4. Las composiciones críticas correspondientes a las TCSS de los sistemas binarios alcano + poliéter disminuyen de acuerdo a : isómero ramificado < isómero lineal < isómero cíclico.

5. El efecto de impurezas en cualquier componente de la mezcla es muy importante en la obtención de parámetros críticos exactos. En general, las TCSS se incrementan (p. ej. 7 K para una pureza del 96 % mol) y las X_c disminuyen (p. ej. 0.02 en fracción mol para una pureza del 96 %).

6. Los sistemas binarios poliéter + cicloalcanos mayores al ciclodecano (sólidos a temperatura ambiente) presentan equilibrios de fase sólido - líquido.

4.2 Recomendaciones para trabajos futuros.

1. Continuar obteniendo curvas de solubilidad de sistemas similares para corroborar las conclusiones de este trabajo. En especial se recomienda estudiar los sistemas poliéter cíclico + alcano lineal y poliéter cíclico + alcano cíclico.

2. Purificar los reactivos utilizados para obtener resultados exactos de las TCSS de los sistemas alcano + poliéter [10].

3. Determinar diferentes propiedades termodinámicas de exceso, como el volumen [14,17], la entalpía [13], la capacidad calorífica [15], etc. de los sistemas binarios alcano lineal o ramificado o cíclico + poliéter lineal para conocer el efecto de ciclar y ramificar las moléculas sobre estas propiedades y para poder explicar con más información las interacciones intermoleculares presentes en estos sistemas.

4. El método utilizado es bueno ya que los datos de las curvas casi no están muy dispersos, además es sencillo y se obtienen los datos con gran rapidez, pero es malo al llegar a temperaturas bajas ya que se forma condensado en las paredes de la celda por lo que se recomienda utilizar una chaqueta doble en donde se pueda hacer vacío y controlar el condensado con un poco de jabón.

BIBLIOGRAFIA.

- [1] Kertes, A.S.; O.Levy & G.Y.Markovits "Solubility" Capítulo 15 del libro Experimental Thermodynamics. Volume II. B.LeNeidre & B.Vodar (eds.) pp 725 - 748 Butterworths U.K. (1975).
- [2] Mader, W.J. & L.T.Grady "Determination of Solubility" Capítulo V en Physical Methods of Chemistry. Part V. Determination of Thermodynamic and Surface Properties Serie Techniques of Chemistry, Vol.I A.Weissberger & B.W.Rossiter (eds.) pp.259 y 281-284 Wiley-Interscience 3a ed. U.S.A (1970).
- [3] Navak, J.P.; J.Matous & J.Pick Liquid-Liquid Equilibria pp. 68-70 y 267-273. Elsevier Science Publishers Praga (1987).
- [4] Romero, M.A. & A.T.Rodriguez Equilibrio Liquido - Liquido: su Medición y Correlación Parte II Sistemas Binarios # 5 Series Científicas del I.M.P. pp. 9-21 (1995).
- [5] Stoye, D. & H. Aktiengesellschaft "Solvents" Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Volumen A24 pp. 437-505 VCH, R.F.A. (1993).
- [6] Grayson, M. & Eckroth, D. "Glycols, Ethylene Glycol and Propylene Glycol" Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Volumen 11 pp.933- 955 3ra. ed. John Wiley & Sons. U.S.A (1980).
- [7] Weber, E. "Crown Ethers" Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry Volumen A8 pp. 91-97 VCH R.F.A. (199).
- [8] Jawad, K. H., Al-Kafaji & Colin Booth, "Enthalpy and Volume Changes on Mixing Oligo(oxyethylene)s and n-Alkanes" *J. Chem. Soc.* 79 2965-2704 (1983).
- [9] Allende L.A. Propiedades de Exceso en Sistemas Poliéter lineal + Alcano lineal en las cercanías del Punto Crítico Tesis de Licenciatura Facultad de Química U.N.A.M. (1991).

- [10] Trezczanowicz, T. & Cieslak, D. "(Liquid + liquid) equilibria in (a Dimethyl ether of a Polyethylene glycol + an n-Alkane)" *J.Chem.Thermodyn.* **25** 661-665 (1993).
- [11] Malesinska, B. *Selected Data on Mixtures, International Data Series, [A], Table 6a, Liquid-Liquid Equilibrium* P.Franzosini (ed.) **3** 172 (1974).
- [12] Sørensen, J.M. & W.Arlt *Liquid-Liquid Equilibrium Data Collection. Binary Systems en Chemistry Data Series Vol. V, Part I* DECHEMA (1979).
- [13] Kehiaian, H.V.; M.R.Tiné; L.Lepori; E.Matteoli & B.Marongiu "Thermodynamics of Binary Mixtures Containing Oxaalkanes. Part 3. Monoethers, Polyethers, Acetals, Orthoesters and Cyclic Monoethers + n-Alkanes or Cyclohexane" *Fluid Phase Equil.* **46** 131-177 (1989).
- [14] Trezczanowicz, T.; G.C.Benson & B.C.Y.Lu "Excess Volumes for Binary Mixtures formed by 2,5,8,11-Tetraoxadodecane or 2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecane with Homologous n-Alkanes" *Thermochim.Acta* **168** 95-102 (1990).
- [15] Trejo, L.M.; M.Costas & D.Patterson "Effect of Molecular Size on the W-shaped Excess Heat Capacities : Oxaalkane-Alkane Systems" *J.Chem.Soc.,Faraday Trans.* **87** 3001-3008 (1991).
- [16] Kehiaian, H.V. & M.R.Tiné "Thermodynamics of Binary Mixtures Containing Oxaalkanes. Part 4. Cyclic Diethers and Acetals + n-Alkanes or Cyclohexane" *Fluid Phase Equil.* **59** 233-245 (1990).
- [17] Trejo L.M.; M.Costas; L. Andreolli-Ball & D.Patterson "V^E of Mixtures of Oxaalkanes and Branched Alkanes" *Coll.Czech.Chem.Comm.* **10** October (1995).
- [18] Trejo Candelas, L:M. Transición de Superficie en el Sistema Acetonitrilo - Ciclohexano Tesis de Licenciatura Facultad de Química U.N.A.M. (1987).
- [19] Sánchez Corona, S. Curva de Coexistencia Líquido - Líquido y Propiedades de Superficie del Sistema HEE + Agua Tesis de Licenciatura Facultad de Química U.N.A.M. (1993).

[20] Brown, C.W. "Automatic Determination of Aniline Point of Petroleum Products" *Ind. Eng. Chem.* **18** 739-741 (1946).

[21] Pozharskaya, G.I., N.L. Kasapova, V.P. Skripov & YU.D. Kolpakov "The spinodal approximation by the method of scattering of light in (n-hexane + n-tetradecafluorohexane)" *J. Chem. Thermodynamics.* **16** 267-272 (1984).

[22] Brunner, E. "Effect of impurities on the critical temperature T_c at the upper critical end point of (cyclohexane + methanol)" *J. Chem. Thermodynamics* **20** 439-445 (1988).

[23] Singh, R.R. & W.A. Van Hook "Effect of dissolved gas on the critical solution temperature of (cyclohexane + methanol)" *J. Chem. Thermodynamics* **18** 1021-1024 (1986).

[24] Streitwieser, A. & C.H.Heathcock Química Orgánica pags. 53-71 & 607-616 Ed. Interamericana (1979).

APÉNDICES

A continuación se reportan las curvas de coexistencia líquido - líquido de diferentes sistemas en términos de sus temperaturas de solubilidad y sus composiciones en fracción mol del poliéter.

A 1. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3) + 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (rC_{16})

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G_3)	T (K)	error ($\pm K$)
0.254	282.15	0.08
0.307	283.88	0.04
0.359	285.63	0.07
0.401	286.06	0.07
0.410	286.19	0.08
0.475	286.76	0.08
0.509	286.79	0.05
0.530	286.87	0.07
0.578	287.02	0.08
0.650	286.95	0.06
0.658	286.79	0.03
0.710	286.29	0.03
0.760	285.00	0.08
0.788	284.42	0.05
0.840	280.50	0.07

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	286.973	0.036196
Xc (Fracción mol)	0.563787	7.3253×10^{-4}
A1 (K)	-4.77471	1.0693
A2 (K)	-26.0005	7.4041
A3 (K)	-19.3909	13.797

A 2. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (G_4) + 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano (rC_{16})

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G_4)	T (K)	error ($\pm K$)
0.207	296.48	0.05
0.261	300.85	0.09
0.322	304.91	0.09
0.373	306.47	0.02
0.423	307.43	0.09
0.471	307.96	0.05
0.492	307.97	0.07
0.522	308.03	0.01
0.532	308.09	0.08
0.558	307.83	0.02
0.618	307.59	0.06
0.626	307.51	0.09
0.674	306.76	0.03
0.717	304.57	0.08
0.756	302.85	0.05
0.793	300.10	0.07

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	308.003	0.0088587
X_c (Fracción mol)	0.529279	4.9614×10^{-4}
A1 (K)	-8.57918	0.54377
A2 (K)	-86.0459	5.1423
A3 (K)	81.9770	10.421

A 3. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (G₄) + 2,6,10,15,19,23-hexametiltricosano
(rC₃₀)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G ₄)	T (K)	error (±K)
0.225	315.83	0.05
0.426	340.85	0.09
0.474	344.38	0.09
0.513	347.35	0.06
0.545	349.00	0.08
0.573	350.66	0.01
0.598	351.83	0.09
0.706	352.89	0.05
0.747	353.84	0.08
0.804	351.64	0.01
0.827	351.60	0.08
0.851	351.55	0.09
0.902	347.27	0.03
0.949	335.69	0.05
0.971	322.86	0.07

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	351.624	0.11395
X _c (Fracción mol)	0.766385	1.9491×10 ⁻⁴
A1 (K)	10.7396	0.32801
A2 (K)	-104.206	1.7228
A3 (K)	27.2672	1.881

A 4. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11-tetraoxadodecano (G₃) + 2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano (rC₃₀)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G ₃)	T (K)	error (±K)
0.193	291.89	0.08
0.215	293.02	0.06
0.313	304.98	0.06
0.371	311.52	0.05
0.378	311.62	0.06
0.414	315.67	0.09
0.454	319.38	0.05
0.487	322.80	0.07
0.526	325.29	0.04
0.560	327.20	0.06
0.590	328.61	0.02
0.623	330.06	0.04
0.658	331.19	0.06
0.686	332.14	0.06
0.720	332.55	0.02
0.747	332.78	0.06
0.795	332.55	0.03
0.823	332.42	0.08
0.848	332.36	0.03
0.885	329.74	0.08
0.907	328.77	0.04
0.928	326.74	0.04
0.946	320.27	0.09
0.959	316.30	0.06

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	332.720	0.018196
Xc (Fracción mol)	0.799354	1.4486×10 ⁻⁴
A1 (K)	-6.89495	0.27543
A2 (K)	-52.0206	0.99787
A3 (K)	-8.99961	0.93555

A 5. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8-trioxanonano (G₂) + 2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano (rC₃₀)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G ₂)	T (K)	error (±K)
0.472	279.24	0.08
0.512	282.00	0.09
0.553	284.93	0.03
0.586	287.06	0.06
0.634	289.76	0.07
0.647	292.82	0.07
0.688	294.50	0.09
0.741	295.96	0.06
0.801	297.23	0.04
0.835	297.08	0.07
0.869	296.79	0.09
0.898	295.69	0.08
0.925	294.89	0.06
0.945	292.47	0.08
0.969	284.3	0.05

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	296.98	0.043491
Xc (Fracción mol)	0.857637	1.7149×10 ⁻⁴
A1 (K)	-1.72347	0.85190
A2 (K)	-72.8272	3.7528
A3 (K)	31.2882	4.6160

A 6. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
1,4-dioxano (cG₁) + 2,6,10,15,19,23-hexametiltetracosano (rC₃₀)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G ₂)	T (K)	error (±K)
0.744	283.99	0.05
0.800	287.83	0.07
0.837	289.73	0.08
0.850	291.28	0.05
0.856	291.36	0.03
0.877	291.67	0.08
0.888	291.98	0.09
0.899	292.06	0.09
0.909	292.03	0.02
0.920	291.81	0.01
0.930	291.39	0.09
0.942	290.09	0.07
0.950	289.54	0.03
0.960	288.68	0.05
0.968	287.20	0.05

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	291.966	0.010853
Xc (Fracción mol)	0.908766	1.9568×10^{-4}
A1 (K)	-22.2287	0.89264
A2 (K)	57.1947	10.326
A3 (K)	-222.646	26.660

A 7. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (G_4) + 2,2,4,6,6-pentametilheptano (rC_{12})

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G_4)	T (K)	error ($\pm K$)
0.295	290.58	0.08
0.347	293.51	0.07
0.403	295.99	0.05
0.441	296.91	0.08
0.488	297.35	0.08
0.537	297.16	0.03
0.568	297.05	0.07
0.601	296.74	0.05
0.654	295.81	0.06
0.688	294.56	0.03
0.720	292.86	0.08
0.747	290.98	0.06
0.801	283.18	0.08

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	297.227	0.025524
Xc (Fracción mol)	0.528674	4.837×10^{-4}
A1 (K)	-20.3472	1.0749
A2 (K)	-25.7972	10.110
A3 (K)	-152.076	23.385

A 8. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3) + 2,2,4,6,6-pentametilheptano (rC_{12})

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G_3)	T (K)	error ($\pm K$)
0.341	275.74	0.09
0.389	276.20	0.05
0.433	276.43	0.01
0.471	276.51	0.08
0.504	276.67	0.06
0.546	276.41	0.07
0.577	276.22	0.08
0.614	275.77	0.07

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	276.573	0.050590
Xc (Fracción mol)	0.483925	0.0039602
A1 (K)	-14.1789	7.8400
A2 (K)	95.8880	255.77
A3 (K)	-651.001	2152.3

A 9. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
1,4,7,10-tetraoxaciclododecano (cG₃) + 2,2,4,6,6-pentametilheptano (rC₁₂)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (cG ₃)	T (K)	error (±K)
0.091	327.71	0.08
0.110	335.54	0.08
0.124	341.01	0.01
0.143	341.57	0.06
0.165	343.73	0.08
0.197	343.45	0.08
0.244	340.92	0.03
0.450	316.30	0.06
0.483	312.05	0.07
0.520	307.92	0.09
0.558	304.64	0.03
0.600	301.86	0.09
0.641	299.78	0.03
0.690	297.83	0.08

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	345.055	0.033831
Xc (Fracción mol)	0.177302	1.1259E-4
A1 (K)	-100.005	0.88843
A2 (K)	25.8357	3.1796
A3 (K)	27.6171	3.0063

A 10. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano (cG₄) + 2,2,4,6,6-pentanetilheptano (rC₁₂)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (cG ₄)	T (K)	error (±K)
0.046	313.83	0.08
0.076	315.57	0.02
0.107	324.54	0.05
0.130	332.92	0.07
0.135	333.34	0.04
0.150	333.49	0.07
0.166	333.42	0.06
0.182	332.51	0.09
0.198	331.6	0.07
0.215	330.75	0.08
0.233	328.65	0.09

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	334.512	0.033808
Xc (Fracción mol)	0.163813	1.5723E-4
A1 (K)	-171.679	1.8384
A2 (K)	375.652	14.520
A3 (K)	-166.096	26.819

A 11. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano (cG₄) + 2,2,4-trimetilpentano (rCg)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (cG ₄)	T (K)	error (±K)
0.060	302.48	0.09
0.067	312.46	0.08
0.073	317.37	0.09
0.082	324.79	0.03
0.088	327.79	0.05
0.095	329.18	0.05
0.137	330.91	0.08
0.156	329.34	0.09
0.175	326.74	0.08
0.193	322.77	0.05
0.212	321.51	0.07
0.235	319.64	0.08
0.260	317.68	0.06
0.291	315.84	0.06

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	330.836	0.061957
Xc (Fracción mol)	0.129875	7.0859E-5
A1 (K)	-47.7598	2.3629
A2 (K)	-1265.99	25.734
A3 (K)	5384.13	79.197

A 12. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano (cG₄) + ciclooctano (cC₈)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (cG ₄)	T (K)	error (±K)
0.168	276.34	0.09
0.191	279.32	0.09
0.215	280.55	0.05
0.256	280.51	0.09
0.280	277.71	0.09

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	280.869	0.014357
X _c (Fracción mol)	0.230890	4.9912E-4
A1 (K)	0.307432	0.39289
A2 (K)	22.7647	84.245
A3 (K)	-32.898	25.678

A 13. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
1,4,7,10,13-pentaoxaciclopentadecano (cG₄) + octano (nC₈)

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (cG ₄)	T (K)	error (±K)
0.064	322.88	0.04
0.078	328.25	0.09
0.091	332.23	0.09
0.107	334.02	0.09
0.123	334.65	0.08
0.138	339.74	0.08
0.167	342.73	0.08
0.187	343.23	0.08
0.210	339.97	0.01
0.234	337.04	0.05
0.259	333.81	0.06
0.291	329.86	0.05

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	342.938	0.036189
X _c (Fracción mol)	0.172395	1.4975E-4
A1 (K)	-218.991	2.0351
A2 (K)	1294.36	23.021
A3 (K)	-2912.29	61.901

A 14. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano (G_4) + 2,6,10,14-tetrametilpentadecano (rC_{19})
Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G_4)	T (K)	error ($\pm K$)
0.180	289.27	0.09
0.236	294.88	0.09
0.311	316.14	0.05
0.336	317.27	0.01
0.401	321.17	0.07
0.425	322.39	0.09
0.430	322.74	0.06
0.474	324.09	0.09
0.482	324.68	0.02
0.518	325.67	0.03
0.552	325.99	0.09
0.581	326.14	0.07
0.609	326.22	0.08
0.632	326.40	0.08
0.635	326.42	0.04
0.661	326.83	0.08
0.694	326.89	0.03
0.697	326.95	0.05
0.735	327.27	0.05
0.764	326.70	0.05
0.792	323.52	0.05
0.821	322.24	0.07
0.840	320.65	0.03
0.884	313.70	0.03
0.919	301.63	0.09
0.939	291.67	0.09
0.950	288.43	0.06

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	326.593	0.019371
Xc (Fracción mol)	0.646649	1.1985E-4
A1 (K)	-7.42912	0.34941
A2 (K)	-62.3313	1.4092
A3 (K)	-21.9865	1.4626

A 15. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3) + 2,6,10,14-tetrametilpentadecano (rC_{19})

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G_3)	T (K)	error ($\pm K$)
0.286	294.35	0.07
0.332	297.94	0.09
0.373	300.74	0.05
0.385	302.95	0.07
0.428	304.64	0.09
0.466	305.66	0.09
0.479	306.05	0.05
0.514	306.68	0.06
0.539	306.93	0.08
0.545	306.99	0.07
0.574	307.01	0.08
0.604	307.07	0.05
0.652	307.02	0.05
0.676	306.97	0.04
0.697	306.91	0.08
0.715	306.07	0.08
0.736	305.96	0.08
0.760	305.81	0.08
0.803	305.12	0.07
0.820	304.70	0.03
0.842	303.76	0.09
0.856	301.16	0.05
0.867	300.27	0.09
0.879	299.06	0.06
0.901	296.32	0.01
0.918	292.99	0.09
0.934	288.87	0.06

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	307.008	0.023579
Xc (Fracción mol)	0.662252	2.7444E-4
A1 (K)	-4.90107	0.41958
A2 (K)	-61.8152	1.8406
A3 (K)	27.8546	2.2754

A 16. Curva de coexistencia líquido - líquido del sistema:
2,5,8,11-tetraoxadodecano (G_3) + hexadecano (nC_{16})

Tabla 1 Datos de temperatura y composición

X (G_3)	T (K)	error ($\pm K$)
0.389	302.05	0.09
0.439	303.08	0.08
0.487	303.98	0.09
0.546	304.73	0.08
0.588	304.94	0.05
0.630	304.87	0.06
0.690	304.36	0.09
0.725	303.93	0.06
0.773	301.95	0.05

Tabla 2 Parámetros y constantes del ajuste

Constantes y parámetros	valor	error
TCSS (K)	304.887	0.040182
Xc (Fracción mol)	0.602832	0.0014005
A1 (K)	-1.92594	3.5498
A2 (K)	-261.458	60.208
A3 (K)	980.084	253.90