

00528  
65

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

---

---



FACULTAD DE QUIMICA

ESTUDIO TERMODINAMICO DE MEZCLAS DE  
TETRAHIDROPIRANO CON 1-ALCOHOLES LINEALES.

T E S I S  
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
QUIMICA DE ALIMENTOS  
P R E S E N T A :  
MIRANDA CARDENAS YURITZIA



MEXICO, D.F.

EXAMENES PROFESIONALES  
FACULTAD DE QUIMICA

2003.

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

**JURADO ASIGNADO:**

**Presidente:** Dr. Miguel Antonio Costas Basin

**Vocal:** Dr. Jesús Gracia Fadrique

**Secretario:** Dr. Ángel Piñeiro Guillén

**1er suplente:** Dra. Silvia del Socorro Pérez Casas

**2do suplente:** Dr. Milton Tadeo García Medeiros de Oliveira.

**Sitio donde se desarrollo el tema:**

Laboratorio de Termofísica  
Departamento de Física y Química Teórica  
División de Ciencias Básicas  
Facultad de Química  
Universidad Nacional Autónoma de México.

**Asesor:**

Dr. Ángel Piñeiro Guillén

**Sustentante:**

Yuritzia Miranda Cárdenas

A handwritten signature in black ink, appearing to read 'Ángel', with a stylized flourish underneath.

**Con amor y gratitud a mi madre.  
Con cariño a mi hermano.  
Con afecto a mi familia.**

C

## AGRADECIMIENTOS

- A Ángel Piñero Guillén por su orientación e infinita ayuda.
- Al Dr. Miguel Costas Basin por las facilidades del equipo y de los reactivos, utilizados en la elaboración de este trabajo.
- A todos los profesores que a lo largo de mi carrera admiré. En especial al Matemático Alberto Rosas Pérez, que desde el inicio de mi carrera fue mi mayor ejemplo a seguir.
- A la Facultad de Química de la Universidad Nacional Autónoma de México, por todo lo que me ha brindado en estos años difíciles e importantes de mi vida.

## 1. INTRODUCCIÓN

Las fuerzas dispersivas y polares (físicas) como las específicas (químicas) desempeñan un papel importante en la determinación de las propiedades de las disoluciones. Las fuerzas específicas pueden despreciarse en algunos casos, resultando disoluciones puramente dispersivas, pero en otros casos las fuerzas específicas predominan. Existe una gran versatilidad en el estado de las disoluciones, por un lado el disolvente puede ser un mero diluyente del soluto y en el extremo opuesto, el disolvente puede reaccionar con el soluto.

En general, se puede decir que las teorías de disoluciones son apoyos para ayudar a ordenar, interpretar y, en algún sentido comprender los datos termodinámicos de las mezclas<sup>1</sup>. El grado de consecución de este objetivo depende en gran medida, del grado de conocimiento de las fuerzas intermoleculares que determinan el comportamiento de las moléculas.

El objetivo general de este trabajo es medir las propiedades de exceso en los sistemas Tetrahidropirano con 1-alcoholes lineales, los objetivos particulares son la interpretación a nivel molecular de las propiedades de exceso tales como  $V^E$ ,  $Cp^E$  y  $h^E$  en sistemas del tipo monoéter cíclico con 1-alcoholes lineales, así como comprobar si el modelo SERAS es capaz de describir este tipo de sistemas.

Se trabajó con mezclas de tetrahidropirano con 1-alcoholes lineales comprendidos desde 1-Propanol hasta 1-Decanol. Se espera que las curvas tanto de  $V^E$  como de  $h^E$  se vean incrementadas con el aumento de la cadena hidrocarbonada del alcohol, ya que la constante de autoasociación de los alcoholes disminuye conforme aumenta el tamaño del alcohol. También se espera que las interacciones específicas sean mayores a las interacciones dispersivas debido que estos sistemas corresponden al tipo de sistemas que presentan interacción cruzada por puentes de hidrógeno. En cuanto a los parámetros del modelo SERAS, esperamos que la constante de equilibrio para la formación de complejos, disminuya conforme se incrementa el tamaño de la cadena hidrocarbonada

del alcohol.

Este trabajo se ha dividido en varios capítulos. El primero de ellos comprende la introducción que incluye los objetivos, en el segundo se presentan los antecedentes del tema, el tercer capítulo comprende una revisión del modelo SERAS que es con el cual, se interpretan parte de los resultados. En el siguiente se describen las técnicas experimentales. En el capítulo cinco se presentan los resultados, y a continuación la discusión de los resultados. El capítulo siete contiene las conclusiones. Por último, en el capítulo ocho se presenta la bibliografía consultada.

## 2. ANTECEDENTES

Las *fuerzas intermoleculares*, son las responsables del comportamiento no ideal de los gases y por tanto, también de la existencia de los estados condensados de la materia.

En contraste con las fuerzas intermoleculares están las fuerzas intramoleculares o fuerzas que mantiene los átomos juntos en una molécula dándoles una configuración determinada (el enlace químico está incluido en este tipo de fuerzas). Las fuerzas intramoleculares son las responsables de la estabilidad de moléculas individuales, mientras que las fuerzas intermoleculares lo son sobre todo de las propiedades macroscópicas de la materia<sup>2</sup> (por ejemplo, punto de fusión y punto de ebullición). Como propiedades macroscópicas que son, las propiedades termodinámicas de una sustancia pura dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas que la componen<sup>3</sup>.

Análogamente, las propiedades termodinámicas de una mezcla dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas de la mezcla. El caso de una mezcla es necesariamente más complejo ya que se deben considerar no sólo las interacciones entre moléculas similares, sino además, las interacciones entre moléculas distintas.

El modelo SERAS (*Symmetrical Extended Real Association Solution*) considera tres tipos de fuerzas de atracción que a continuación se presentan.

- *Fuerzas dispersivas*. Son las fuerzas que se originan entre moléculas no polares, donde la distribución promedio de carga en torno a una molécula es simétrica, por lo que no existe un momento dipolar neto. Sin embargo, el movimiento de los electrones produce instantáneamente distorsiones locales que originan dipolos temporales. Este dipolo momentáneo afectará a la distribución de electrones en otra molécula cercana; el extremo negativo del dipolo tiende a repeler electrones y el positivo a atraerlos; el dipolo induce un dipolo de orientación opuesta a la molécula vecina.

---

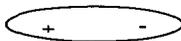
<sup>2</sup> R. Chang, 4ta edición 1992

<sup>3</sup> J. Prausnitzs, R. Lichtenthaler. 3ra edición 1999

A pesar de que los dipolos momentáneos y los inducidos cambian constantemente, resulta una atracción neta entre ambas moléculas.

El grado con el cual se puede inducir un momento dipolar depende de la polarizabilidad del átomo neutro o molécula no polar. La polarizabilidad es la facilidad con la cual se puede distorsionar la distribución electrónica de un átomo o de una molécula. Por lo general, mientras mayor sea el número de electrones y más difusa sea la nube electrónica en el átomo o molécula, mayor será su polarizabilidad. Por nube difusa se quiere decir una nube electrónica esparcida sobre un volumen considerable, de tal forma que los electrones no están fuertemente enlazados a los núcleos atómicos<sup>4</sup>.

- *Fuerzas entre dipolos de moléculas polares.* La mayoría de las moléculas orgánicas tales como alcoholes, cetonas, éteres, ácidos carboxílicos, aldehídos; tienen momentos dipolares permanentes como resultado de su distribución electrónica. El arreglo más estable tiene el extremo positivo cerca del negativo de otra molécula.



Cuando se acercan dos extremos positivos o dos negativos, experimentan una repulsión moderada. Las moléculas pueden girar y orientarse en el arreglo positivo a negativo, más estable. Las fuerzas entre dipolos, o fuerzas dipolo-dipolo, por tanto son fuerzas de atracción intermolecular, que provienen de la atracción de los extremos positivo y negativo de los momentos dipolares de las moléculas polares<sup>5</sup>.

---

<sup>4</sup> R. Chang, 4ta edición 1992

<sup>5</sup> L. G. Wade, 2da edición 1993

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

- *Puentes de hidrógeno.* Un puente de hidrógeno no es un enlace verdadero, sino una forma especialmente fuerte de atracción entre dipolos<sup>6</sup>. Esta atracción es predominantemente electrostática y se da entre un grupo donador débilmente ácido y un átomo aceptor que es portador de un par de electrones libres<sup>7</sup>.

Las interacciones moleculares que ocurren en mezclas de líquidos pueden ser estudiadas por medio de las propiedades termodinámicas de exceso. Estas propiedades son la mejor alternativa para expresar el grado de desviación de la idealidad observada en las mezclas líquidas reales ya que se definen como:

$$\Lambda^E = \Lambda_{\text{sol}} - \Lambda_{\text{ideal}} \quad (2.1)$$

Donde  $\Lambda^E$  representa la propiedad de exceso,  $\Lambda_{\text{sol}}$  la propiedad medida de la solución a una determinada concentración y  $\Lambda_{\text{ideal}}$  es la propiedad esperada de la solución (si tuviese un comportamiento ideal). Mediante esta expresión pueden obtenerse propiedades termodinámicas de exceso tales como la capacidad calorífica molar, la entalpía y el volumen molar. Estas propiedades permiten entender mejor los cambios estructurales y energéticos que se desarrollan en los compuestos durante el proceso de mezclado.

La capacidad calorífica molar de un componente puro a presión constante está definida como:

$$C_p = \left( \frac{\delta H}{\delta T} \right)_p \quad (2.2)$$

La cual a su vez puede escribirse en términos de la entropía como:

$$C_p = T \left( \frac{\delta S}{\delta T} \right)_p \quad (2.3)$$

<sup>6</sup> L.G. Wade, 2da edición 1993

<sup>7</sup> D. Voet, J. G. Voet, 1ra edición 1992

Por su parte, la capacidad calorífica molar de exceso a presión constante  $C_p^E$  se define como:

$$C_p^E = C_{p, \text{sol}} - X_A C_p^{\circ A} - X_B C_p^{\circ B} \quad (2.4)$$

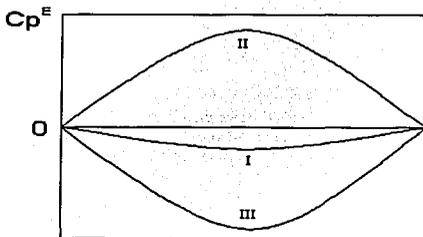
Donde  $C_p^{\circ A}$  y  $C_p^{\circ B}$  son las capacidades caloríficas molares a presión constante de los componentes puros,  $X_A$  y  $X_B$  sus fracciones mol y  $C_{p, \text{sol}}$  la capacidad calorífica de la solución. Como se puede deducir a partir de la ecuación (2.3), la  $C_p^E$  es muy sensible a los cambios de estructura que se llevan a cabo en el proceso de mezclado. El valor de  $C_p^E$  indica la desviación de la capacidad calorífica a presión constante con respecto a la solución ideal, en función de la concentración.

De acuerdo a la definición de la  $C_p$ , ecuación (2.3) la capacidad calorífica refleja la variación del desorden con la temperatura, por lo tanto, la formación o destrucción de estructuras en la mezcla (medido por la entropía) está relacionado con los valores de la  $C_p^E$ , valores positivos de  $C_p^E$  indican la formación de estructuras u organización en la mezcla ya que se incrementa la  $C_{p, \text{sol}}$  y la formación de orden produce una disminución en la entropía del sistema. Mientras que valores negativos señalan la destrucción de estructura durante el proceso de mezclado; el orden puede romperse por ejemplo al elevar la temperatura del sistema, lo cual provoca un incremento en la entropía. Este fenómeno incrementa la  $C_p$  lo que disminuye la  $C_p^E$  según la ecuación (2.4).

Se ha encontrado<sup>8</sup> que la creación y la destrucción del orden da lugar a contribuciones de signo opuesto en la  $C_p^E$ , que los signos de las contribuciones son independientes del tipo de interacción (puentes de hidrógeno, formación de complejos, etc.) y que las magnitudes de las contribuciones dependen del tipo de sistema. La figura 2.1 presenta las tres conductas habituales para la  $C_p^E$ :

---

<sup>8</sup> M.E. Saint-Victor D. Patterson (1990)



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 2.1

El caso más simple (I), lo presentan los sistemas que no muestran interacciones especiales, tal es el caso de alcanos de cadena corta, la  $Cp^E$  es negativa y pequeña ( $\approx 1$  J/mol K). Valores altos y positivos en la  $Cp^E$  (caso II) indican la formación de orden en solución, por ejemplo las mezclas de alcoholes y alcanos<sup>9</sup>, donde la organización está dada por la formación de diferentes especies asociadas en solución mediante los puentes de hidrógeno. Valores muy negativos de la  $Cp^E$  (caso III) se relacionan con la destrucción del orden existente en uno o ambos componentes puros al momento de su mezcla, como es el caso de mezclas de alcanos lineales de cadena larga con moléculas globulares como ciclohexano.

En 1984, Grolier y colaboradores, encontraron una amplia variedad de sistemas en los cuales la capacidad calorífica de exceso,  $Cp^E$ , muestra una dependencia atípica con la concentración<sup>10</sup>. Estos sistemas presentan curvas en forma de "W", es decir, dos mínimos separados por un máximo. Estos sistemas presentan una característica común en los componentes de la mezcla, presentan diferencias notables en su naturaleza química. Por ejemplo, un compuesto podía ser un éter cíclico, un éster, una cetona, un nitrilo o un dicloroalcano, mientras que el otro compuesto solía ser un alcano (lineal, ramificado o cíclico).

<sup>9</sup> M. Costas, D. Patterson (1985)

<sup>10</sup> J. P. Grolier, A. Inglese, E. Wilhelm (1984)

En sistemas tipo poliéter lineal + alcano lineal, los resultados de la  $C_p^E$  en función de la fracción mol del éter a 25°C mostraron que la forma "W" se incrementa considerablemente al aumentar el tamaño de ambos componentes, esto indica que dicha forma de la curva se acentúa debido a un incremento en el número de interacciones alcoxi-alquil. También se observó que la forma "W" se acentuó al aumentar el tamaño del n-alcano y el máximo de la misma se desplazó hacia la derecha. No obstante la gran variedad de sistemas que presentan esta peculiar dependencia de la  $C_p^E$  en función de la concentración, todos los sistemas presentan dos características comunes:

1. Los valores de las entalpías de exceso ( $h^E$ ) y de las energías de Gibbs de exceso ( $G^E$ ) son positivas y de gran magnitud, lo cual indica una gran antipatía entre los dos componentes de la mezcla<sup>11</sup>.
2. La forma "W" se ve acentuada a medida que la temperatura disminuye y se acerca a la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS) de la mezcla, donde el sistema se separa en dos fases<sup>12</sup>.

Hay sistemas donde la forma "W" existe aún a temperaturas alejadas de la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS).

Estos hechos apoyan la hipótesis formulada en 1987<sup>13</sup> donde la forma "W" se atribuye a desviaciones en la composición local respecto a la composición de "bulto", es decir, fluctuaciones de largo alcance en la concentración. La propuesta es que las curvas de  $C_p^E$  en forma de "W" son una consecuencia de dos contribuciones competitivas que se ilustran en la figura 2.2 junto con el resultado de la suma:

---

<sup>11</sup> L. Andreoli-Ball, M. Costas, D. Patterson (1989)

<sup>12</sup> L.M. Trejo, M. Costas (1991)

<sup>13</sup> M.E. Saint-Victor D. Patterson (1990)

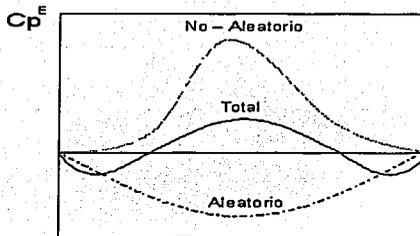


Figura 2.2

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Estas contribuciones son<sup>14</sup>:

1. Una aleatoria, de signo negativo y forma parabólica, que se presenta en sistemas carentes de interacciones especiales.
2. Una no aleatoria, positiva y aguda, que proviene de la atracción a largo alcance entre las moléculas de un mismo componente. Esta contribución es pequeña en los extremos del intervalo de concentración ya que en esta zona, cada uno de los componentes está muy diluido en el otro, entonces, debe estar disperso al azar.

Esta contribución no-aleatoria puede visualizarse como "islas" o zonas ricas en un solo componente provenientes de que la interacción de cada componente con su similar es más fuerte que la interacción con la otra molécula.

El volumen molar de exceso  $V^E$  es otra propiedad que ayuda a explicar el fenómeno de los cambios estructurales que se desarrollan en un proceso de mezclado. Sistemas de n-alcano + eter cíclico, presentan<sup>15</sup> valores positivos de  $V^E$ , el cual se incrementa con el largo de la cadena del n-alcano. En este tipo de sistemas, las curvas obtenidas son cercanamente simétricas alrededor de la

concentración equimolar. Excepto para el caso del hexano, cuyo máximo se presenta a concentraciones menores de 0.5. La forma general de estas curvas se presenta en la figura 2.3.

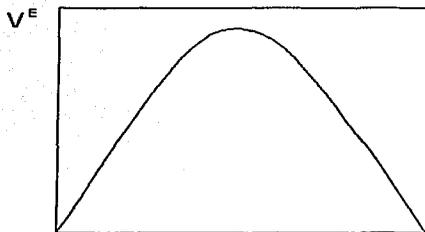


Figura 2.3

En términos moleculares, los valores positivos se deben a la ruptura de las interacciones específicas o dispersivas sobre las moléculas en los componentes puros durante el proceso de mezclado<sup>16</sup>.

Otro tipo de comportamiento del  $V^E$  es el que se presenta en la figura 2.4:

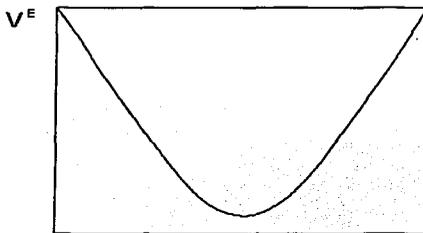


Figura 2.4

<sup>14</sup> A. Alfende López. Tesis de Licenciatura. (1991)

<sup>15</sup> M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo (1993)

<sup>16</sup> M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo (1993)

Esta forma es el resultado de un mejor empacamiento de las moléculas dentro de la mezcla en comparación con los líquidos puros.

Además de este tipo de curvas, puede presentarse una dependencia de la  $V^E$  en función de la concentración que dé origen a una forma diferente. Se trata de un máximo seguido de un mínimo (figura 2.5). Este comportamiento indica que durante el proceso de mezclado en dirección del componente más polar, el empacamiento de las moléculas en los componentes puros es mayor al empacamiento de la mezcla, posteriormente y debido en general a la formación de puentes de hidrógeno, el empacamiento de las moléculas en la mezcla es mayor.

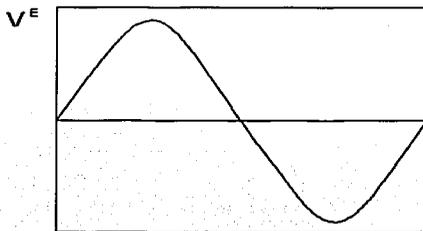


Figura 2.5

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### 3. MODELO ERAS SIMETRIZADO (*Symmetrical Extended Real Association Solution model*).

Cuando dos o más líquidos puros se mezclan para formar una disolución, los modelos termodinámicos tratan de predecir y/o describir las propiedades termodinámicas de exceso de mezclas, tales como entalpías, capacidades caloríficas o volúmenes de mezcla, en función de las fuerzas intermoleculares y de la estructura fundamental del líquido. Para minimizar la cantidad de información requerida para su descripción, es deseable expresar las propiedades de la mezcla en función de las propiedades de los componentes puros. En las últimas décadas se han desarrollado diferentes modelos para este fin, pero los conocimientos teóricos actuales no han alcanzado el desarrollo para lograr una teoría con carácter general. Los modelos que existen son aplicables a sistemas con características específicas. Por ejemplo, la teoría de mallas, inicialmente desarrollada para moléculas monoatómicas (no polares y esféricas), se puede extender a mezclas de estructura más compleja, utilizando suposiciones bien definidas<sup>17</sup>. Esta extensión es particularmente útil para disoluciones de moléculas que difieren apreciablemente en tamaño, tal es el caso de la teoría de Flory<sup>18</sup>, la cual fue desarrollada para considerar los efectos del volumen libre en líquidos y mezclas líquidas de moléculas no polares de tamaño y forma diferente, es decir, sólo considera fuerzas dispersivas o débilmente polares. Sin embargo, el concepto de una malla como estructura del líquido supone una gran simplificación y como resultado, la teoría de mallas resulta cada vez menos apropiada cuando se aplica a temperaturas lejanas al punto de fusión. Además para cada sistema binario, la teoría de mallas requiere como dato, un parámetro de energía de intercambio  $W$  (o su equivalente, el parámetro  $\chi$  de Flory), que es difícil de predecir y que depende de la temperatura. Las teorías de mezclas más simples, suponen un arreglo al azar de moléculas; para mezclas que se desvían mucho de la idealidad, esta suposición puede conducir a graves errores. Aunque no se dispone de una teoría rigurosa de mezclas no aleatorias, la teoría UNQUAC (*Universal Quasi Chemical model*) además de considerar los arreglos de moléculas no aleatorias, es aplicable a una gran variedad de mezclas líquidas de no electrolitos formadas por fluidos polares o no polares, tales

---

<sup>17</sup> J. Prausnitzs. R. Lichtenthaler. 3ra edición 1999

<sup>18</sup> P.J. Flory y col (1964a, b); P.J. Flory (1965)

como hidrocarburos, alcoholes, nitrilos, cetonas, aldehídos, ácidos orgánicos, etc., y agua, incluyendo mezclas parcialmente solubles. Otro ejemplo, son los modelos de contribución de grupos, en los cuales, se asume que una molécula se divide en grupos funcionales (de forma algo arbitraria). Las interacciones molécula-molécula se calculan como sumas ponderadas de las interacciones grupo-grupo. A partir de una correlación de datos experimentales de sistemas binarios, es posible calcular las interacciones molécula-molécula de otros pares moleculares, aunque no se disponga de datos experimentales.

Uno de los modelos con mayor éxito es el modelo ERAS (*Extended Real Association Solution model*) que al permitir considerar la asociación cruzada entre los dos componentes<sup>19</sup> de una mezcla permite su aplicación a una amplia variedad de sistemas, sin embargo su principal limitación estriba en el hecho de la que mezcla formada por los componentes A+B, presente el primero de ellos, A, una clara autoasociación y el segundo, B, sea activo en cuanto a la posibilidad de formar complejos moleculares con A pero sin autoasociarse. Debido a esto, los resultados que presentan dichos modelos no tienen un sentido físico tan claro ya que los valores de los parámetros ajustables que proporcionan dependen del orden de los compuestos al aplicar las ecuaciones del modelo. Esto condujo a una reformulación del modelo ERAS<sup>20</sup>, con el fin de hacer independientes los parámetros ajustables con respecto al orden en el cual se introducen los compuestos a la hora de aplicar las ecuaciones.

El presente trabajo es de índole experimental y no tiene como objetivo revisar los modelos ya existentes ni desarrollar otro modelo. Se trabaja con la nueva versión del modelo ERAS recientemente publicada<sup>21</sup>, la cual al ser una extensión del modelo original, es capaz de describir mezclas binarias donde ambos compuestos tienen un grado similar de autoasociación ( $K_A \approx K_B$ ) además de proporcionar valores más confiables de los parámetros ajustables, logrando así una mejor re-interpretación de los mismos. De aquí en adelante se hará referencia a esta versión con el nombre

---

<sup>19</sup> H. Funke y col. (1989)

<sup>20</sup> A. Piñero Guillén. Tesis de Doctorado. (2001)

<sup>21</sup> A. Piñero, A. Amigo, R. Bravo, P. Brocos. (2000)

de modelo SERAS (*Symmetrical Extended Real Association Solution*). Por tal motivo, únicamente se presentan las ecuaciones mínimas para poder definir los parámetros en términos de los cuales se interpretaran los resultados. El modelo ERAS en cualquiera de sus versiones, combina el modelo RAS (*Real Associated Solution*) con la teoría de Flory, con el fin de poder considerar todas las contribuciones de los distintos tipos de interacciones moleculares. A continuación se presenta un resumen de las ecuaciones básicas del modelo, las cuales más adelante ayudarán en la discusión de los resultados.

### 1.-Teoría de Flory simetrizada

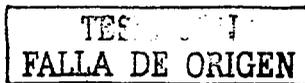
El modelo SERAS hace uso de la teoría de Flory con el parámetro ajustable  $\chi_{AB}$  simetrizado para obtener un significado físico más claro. Este parámetro permite estimar qué tan diferentes son los componentes A y B de la mezcla de acuerdo a las interacciones dispersivas.

Esta teoría asume que el líquido se encuentra formado por moléculas en forma de cadena y su límite de aplicabilidad está en moléculas fuertemente polares o que presentan puentes de hidrógeno (interacciones específicas). La ecuación de estado de Flory es aplicable tanto a líquidos puros como a mezclas y está dada por:

$$\frac{p}{T} = \frac{v^{1/3}}{v^{1/3} - 1} - \frac{1}{vT} \quad (3.1.1)$$

que a bajas presiones se simplifica:

$$T = \frac{v^{1/3} - 1}{v^{4/3}} \quad (3.1.2)$$



Donde las cantidades reducidas se definen como:

$$\bar{p} = \frac{P}{p^*} \quad \bar{v} = \frac{v}{v^*} \quad \bar{T} = \frac{T}{T^*} \quad (3.1.3)$$

$p^*$  representa la densidad de energía entre moléculas por unidad de volumen,  $v^*$  es el volumen hardcore de un mol de moléculas, definido como la diferencia entre el volumen total y el volumen libre,  $T^*$  es una medida de la distancia media entre moléculas,  $p$  es la presión,  $v$  el volumen molar y  $T$  la temperatura absoluta del sistema.

Para el caso de los líquidos puros, los valores de  $v^*$  y  $p^*$  se obtienen a partir del coeficiente de expansión térmico  $\alpha = [1/v (\delta v/\delta T)_p]$  y del coeficiente de compresibilidad adiabático  $\beta = [-1/v (\delta v/\delta p)_T]$ , (según estas ecuaciones,  $\alpha$  es el aumento relativo  $(\delta v/v)$  en volumen por unidad de aumento de la temperatura a presión constante y por su parte  $\beta$  es la disminución relativa  $(-\delta v/v)$  en volumen por unidad de aumento de la presión a temperatura constante<sup>22</sup>). Las expresiones que se obtienen de esta manera para  $v^*$  y  $p^*$  viene dadas por:

$$v^* = \frac{v}{\frac{\alpha T}{3(1 + \alpha T)} + 1} \quad (3.1.4)$$

y

$$p^* = \frac{\alpha T v^2}{\beta} \quad (3.1.5)$$

Una vez obtenidos estos valores,  $T^*$  se calcula a partir de la ecuación (3.1.1) o bien mediante la ecuación (3.1.2) si se trabaja a bajas presiones.

Para el caso de mezclas líquidas, Flory propuso el uso de la fracción de segmentos  $\Phi_a$  y de la

fracción de puntos de contacto por segmento  $\theta_a$  ( $a = A, B$ ), definidas como:

$$\Phi_A = 1 - \Phi_B = \frac{x_A v_A^*}{x_A v_A^* + x_B v_B^*} \quad (3.1.6)$$

$$\theta_A = 1 - \theta_B = \frac{s_A \Phi_A}{s_A \Phi_A + s_B \Phi_B} = \frac{s_A \Phi_A}{s} \quad (3.1.7)$$

Donde  $s_a$  representa la superficie del número de puntos de contacto intermoleculares por segmento  $a$ . Como solamente se necesita la razón  $s_A/s_B$ , Abe y Flory<sup>23</sup>, propusieron una segunda aproximación dada por:  $[s_A/s_B = (v_B^* / v_A^*)^{1/3}]$  que también será adoptada en este trabajo.

De este modo, utilizando las expresiones (3.1.6) y (3.1.7) Flory propuso las reglas de mezclas para la obtención de los valores de  $v^*$  y  $T^*$ .

$$v^* = x_A v_A^* + x_B v_B^* \quad (3.1.8)$$

$$T^* = \frac{\Phi_A P_A^*}{T_A^*} + \frac{\Phi_B P_B^*}{T_B^*} \quad (3.1.9)$$

La cual puede describirse:

$$\frac{P^*}{T^*} = \Phi_A \frac{P_A^*}{T_A^*} + \Phi_B \frac{P_B^*}{T_B^*} \quad (3.1.10)$$

$$P^* = \Phi_A P_A^* + \Phi_B P_B^* - \frac{1}{2}(\Phi_A \theta_B + \Phi_B \theta_A) \chi_{AB} \quad (3.1.11)$$

La ecuación (3.1.8) expresa que la suma de los volúmenes que ocupa un líquido puro a una concentración dada, es igual al volumen que debe ocupar la mezcla de ambos líquidos. De forma

<sup>22</sup> G.W. Castellan, 2da edición 1987

<sup>23</sup> A. Abe, P.J. Flory. (1965)

similar la ecuación (3.1.10) indica que la densidad energética en la mezcla por unidad de distancia, debe ser igual a la suma de las densidades energéticas por unidad de distancia en una fracción volumétrica dada en los líquidos puros.

La ecuación (3.1.11) es el resultado que se obtuvo de la simetrización<sup>24</sup> de la ecuación original planteada por Flory, como se puede notar en dicha ecuación, la relación entre  $p^*$  y  $\chi_{AB}$  es independiente del orden en el cual sean tratados los componentes A y B.

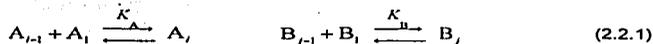
Finalmente, las expresiones que permiten calcular el volumen molar de exceso y la entalpía molar de exceso, son las siguientes:

$$v^E = (x_A v_A^* + x_B v_B^*) (\nabla - \Phi_A \nabla_A - \Phi_B \nabla_B) \quad (3.1.12)$$

$$h^E = (x_A v_A^* + x_B v_B^*) \left( \Phi_A \frac{p_A^*}{\nabla_A} + \Phi_B \frac{p_B^*}{\nabla_B} - \frac{p^*}{\nabla} \right) \quad (3.1.13)$$

## 2.- Modelo Simetrizado RAS (*Symmetrical Real Association Solution model*)

En este modelo se asume la asociación lineal consecutiva de moléculas descritas por el siguiente tipo de reacciones:



Donde las constantes  $K_A$  y  $K_B$  se suponen independientes del grado de oligomerización ( $i, j$ ) y que fueron definidas<sup>25</sup> como una razón de concentraciones molares divididas por el volumen molar de la unidad estructural de  $a_i$ ,

$$K_a = \frac{c_{a_i}}{c_{a_{i-1}} c_{a_1}} \frac{1}{v_{a_i}} = \frac{\phi_{a_i}}{\phi_{a_{i-1}} \phi_{a_1}} \frac{i-1}{i} \quad (2.2.2)$$

<sup>24</sup> A. Piñero Guillén. Tesis de Doctorado. (2001)



siendo  $\phi_{ai}$  la fracción volumétrica de el oligómero  $a_i$ . La constante de asociación  $K_{ai}$  está relacionada con la entalpía molar de asociación  $\Delta h_{ai}^*$  (la cual se asume no dependiente de la temperatura y típicamente corresponde a la energía necesaria para la formación de un puente de hidrógeno) por medio de la ecuación de Van't Hoff, que proporciona la dependencia entre la constante  $K_{ai}$  y la temperatura:

$$K_{ai}(T) = K_{ai}(T_0) \exp \left[ \frac{-\Delta h_{ai}^*}{R} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \quad (2.2.3)$$

Este modelo no considera los efectos del volumen libre<sup>25</sup>, por lo tanto, el volumen molar estequiométrico,  $v_{ai}$ , coincide con el volumen de un mol de monómeros  $v_{ai}$ , mientras que  $v_{ia} = iv_{ai}$ .

En este caso, donde la asociación entre moléculas de A y B es posible, es necesaria una nueva constante de asociación para la reacción:



$$K_{AB} = \frac{c_{A_i B_j}}{c_{A_i} c_{B_j}} \frac{K_{A_i} + K_{B_j}}{K_{A_i} v_{A_i} + K_{B_j} v_{B_j}} = K_{BA} \quad (2.2.5)$$

Este tipo de reacciones de asociación se ajusta a la hipótesis de un modelo sólo de dos bloques  $A_i B_j$  y no al caso general que podría ser  $A_i B_j A_k$ ,  $A_i B_j A_k B_l$ , etcétera.

Esta constante de equilibrio se simetrizó con respecto al orden en el cual se aplican las ecuaciones del modelo, para aportar un mejor significado físico. Del mismo modo que la expresión para la constante  $K_{AB}$ , es simétrica, el parámetro  $\chi_{AB}$  de la teoría de Flory, debe ser independiente del orden en el cual se manejen los datos en las ecuaciones además de guardar la simetría con respecto al orden en el cual se introduzcan los compuestos al aplicar las ecuaciones.

<sup>25</sup> P. J. Flory (1944)

<sup>26</sup> C.J. Krestschmer y R. Wiebe (1954); H. Renon y J.M. Prausnitz (1967); A. Nath y E. Bender (1981a, b)

Por otro lado, la fracción de los monómeros  $\phi_{A_i}$  puede ser calculada mediante las siguientes ecuaciones:

$$\Phi_A = \sum_{i=1}^{\infty} \phi_{A_i} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{A_i B_j} v_{A_i}}{v_{A_i B_j}} = \frac{\phi_{A_1}}{(1 - K_A \phi_{A_1})^2} \left( 1 + \frac{\phi_{B_1} v_{A_1}}{1 - K_B \phi_{B_1}} \frac{K_{AB}}{M} \right) \quad (2.2.6)$$

$$\Phi_B = \sum_{j=1}^{\infty} \phi_{B_j} + \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=1}^{\infty} \frac{\phi_{A_i B_j} v_{B_j}}{v_{A_i B_j}} = \frac{\phi_{B_1}}{(1 - K_B \phi_{B_1})^2} \left( 1 + \frac{\phi_{A_1} v_{B_1}}{1 - K_A \phi_{A_1}} \frac{K_{AB}}{M} \right) \quad (2.2.7)$$

Estas expresiones son ejemplo de un sistema de ecuaciones no lineales acoplado, el cual por definición no cuenta con una solución analítica. Se le llama ecuaciones no lineales por la presencia exponentes cuadráticos y el término acoplado se le da debido a que ambas ecuaciones comparten términos ajustables entre sí. Por esta razón, se requiere el uso de algoritmos iterativos para su resolución.

Debido a que el modelo SRAS no considera los efectos del volumen libre, no es factible obtener una expresión para el cálculo de  $v^E$ .

La ecuación para  $h^E$  está dada por:

$$h^E = \Delta h_A^* K_A x_A (\phi_{A_1} - \phi_{A_1}^0) + \Delta h_B^* K_B x_B (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^0) + \frac{\Delta h_{AB}^* (x_A v_A + x_B v_B) \phi_{A_1} \phi_{B_1}}{(1 - K_A \phi_{A_1})(1 - K_B \phi_{B_1})} \frac{K_{AB}}{M} \quad (2.2.8)$$

donde el superíndice 0 se refiere a las compuestos puros.

### 3.- Modelo simetrizado SERAS (*Symmetrical Extended Real Association Solution*)

El modelo ERAS (*Extended Real Association Solution*), al igual que la teoría de Flory, considera las interacciones dispersivas (usualmente llamadas contribuciones físicas), y las interacciones específicas (usualmente llamadas contribuciones químicas) como lo hace el modelo RAS. Existe otro tipo de interacciones originadas por momentos polares permanentes de diferente orden, las cuales no

pueden ser consideradas interacciones específicas debido a que la distribución asimétrica de la carga en las moléculas no está localizada en un par de átomos específicos, (como sucede en el grupo hidroxilo de una molécula de alcohol) o a que dichas interacciones son demasiado débiles para poder considerarse de la misma naturaleza que los puentes de hidrógeno.

Como se ha mencionado antes, el modelo RAS (*Real Associated Solution*) no considera los volúmenes de exceso. De este modo, el modelo ERAS (*Extended Real Association Solution*) incorpora una expresión para la contribución del volumen libre debida a la interacción específica de  $\alpha$  obtenida de forma análoga a  $h^E$  (ver ecuación 2.2.8)

$$v_{\alpha, \text{esp}}^E = \Delta v_{\alpha}^* K_{\alpha} x_{\alpha} (\phi_{\alpha} - \phi_{\alpha}^0) \quad (3.3.1)$$

Como se puede observar, se introdujo un nuevo parámetro  $\Delta v_{\alpha}^*$ , que representa el cambio de volumen molar debido a la formación de multímeros (representa típicamente el volumen de reacción por puente de hidrógeno entre moléculas).

Del coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ , puede derivarse el volumen reducido para cada compuesto puro  $\alpha$ :

$$v_{\alpha} = \frac{v_{\alpha}}{v_{\alpha}^{*0}} = \left[ \frac{1 + (4/3) (\alpha_{\alpha} - \alpha_{\alpha}^*) T}{1 + (\alpha_{\alpha} - \alpha_{\alpha}^*) T} \right]^3 \quad (3.3.2)$$

donde  $\alpha_{\alpha}^*$  surge a partir de una dependencia de la temperatura con el volumen hard-core a través de la relación con  $K_{\alpha}$ :

$$\alpha_{\alpha}^* = \frac{1}{v_{\alpha}^{*0}} \left( \partial v_{\alpha}^{*0} / \partial T \right)_p = \frac{1}{v_{\alpha}^{*0}} \frac{\Delta v_{\alpha}^* \Delta h_{\alpha}^*}{R T^2} \frac{\phi_{\alpha}^0 K_{\alpha}}{(4 K_{\alpha} + 1)^{1/2}} \quad (3.3.3)$$

De forma similar, mediante el coeficiente de compresibilidad adiabático  $\beta$  obtenemos  $p_{\alpha}^*$ :

$$p_a^* = \frac{\alpha_a - \alpha_a^*}{\beta_a} T \nabla_a^2 \quad (3.3.4)$$

$T_a^*$ , al igual que en el caso de la teoría de Flory, puede obtenerse mediante la ecuación de estado (1.1.1) o (1.1.2).

El volumen molar de exceso  $v^E$  se define como:

$$v^E = \nabla (x_A v_A^* + x_B v_B^*) - x_A \nabla_A v_A^{*0} - x_B \nabla_B v_B^{*0} \quad (3.3.5)$$

Este a su vez puede dividirse en contribuciones originadas por interacciones dispersivas y por interacciones específicas,  $v^E = v_{disp}^E + v_{esp}^E$

$$v_{disp}^E = \left( x_A v_A^{*0} + x_B v_B^{*0} \right) \left( \nabla - \Phi_A \nabla_A - \Phi_B \nabla_B \right) \quad (3.3.6)$$

$$v_{esp}^E = \nabla \left[ \begin{aligned} & \Delta v_A^* K_A x_A (\phi_{A_1} - \phi_{A_1}^0) + \Delta v_B^* K_B x_B (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^0) + \\ & + \Delta v_{AB}^* (x_A v_A^{*0} + x_B v_B^{*0}) \frac{\phi_{A_1} \phi_{B_1}}{(1 - K_A \phi_{A_1})(1 - K_B \phi_{B_1})} \frac{K_{AB}}{M} \end{aligned} \right] \quad (3.3.7)$$

La entalpía de exceso se obtiene mediante la suma de las entalpías proporcionadas por la teoría de Flory y en el modelo SRAS.

$$h^E = h_{disp}^E + h_{esp}^E + h_{acopl}^E \quad (3.3.8)$$

Aunque la teoría original de Flory toma en cuenta únicamente las interacciones dispersivas y el modelo SRAS considera sólo las interacciones específicas, cuando se calcula el total de  $h^E$  aparece como término de cruce un producto de ambas contribuciones, el cual suele nombrarse como  $h^E$  de acoplamiento. En mezclas binarias genéricas, donde ambos componentes, A y B pueden autoasociarse, la contribución de  $h^E$  debida a interacciones específicas, puede describirse como:

$$h^E_{\text{esp}} = \Delta h_A^* K_A x_A (\phi_{A_1} - \phi_{A_1}^0) + \Delta h_B^* K_B x_B (\phi_{B_1} - \phi_{B_1}^0) + \frac{\Delta h_{AB}^* (x_A v_A^{*0} + x_B v_B^{*0}) \phi_{A_1} \phi_{B_1}}{(1 - K_A \phi_{A_1})(1 - K_B \phi_{B_1})} \frac{K_{AB}}{M} \quad (3.3.9)$$

La contribución originada por las interacciones dispersivas es:

$$h^E_{\text{disp}} = \left( x_A v_A^{*0} + x_B v_B^{*0} \right) \left( \Phi_A \frac{p_A^*}{v_A} + \Phi_B \frac{p_B^*}{v_B} - \frac{p^*}{v} \right) \quad (3.3.10)$$

mientras que  $h^E$  de acoplamiento viene dada por:

$$h^E_{\text{acopl}} = - \frac{p^*}{v^2} v^E_{\text{quim}} \quad (3.3.11)$$

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

#### 4. PARTE EXPERIMENTAL

##### Reactivos

Las densidades, capacidades caloríficas y entalpías de las mezclas de tetrahidropirano con 1-alcoholes lineales fueron medidas a 25°C en todo el intervalo de concentraciones. El tetrahidropirano utilizado fue de la marca Aldrich con una pureza del 99%. Los 1-alcoholes lineales también fueron de la marca Aldrich y su pureza fue para el caso del 1-propanol de 99.5%, butanol 99.8%, (ambos con grado HPLC), para el pentanol, hexanol, heptanol, octanol y decanol, la pureza fue del 99% mientras que para el caso del nonanol, la pureza fue del 98%.

Las densidades y las capacidades caloríficas molares de los líquidos puros utilizados en este trabajo se presentan en la Tabla 5.1, junto con sus respectivos valores de los coeficientes de expansión térmico,  $\alpha$ , de compresibilidad adiabático,  $\beta$  así como  $\Delta H^*$  y  $K$ . Estos valores fueron tomados de la literatura<sup>20</sup>.

##### Generalidades de los reactivos

*1-Alcoholes lineales.* Los alcoholes son sustancias orgánicas que se encuentran ampliamente distribuidos en la naturaleza y tienen muchas aplicaciones industriales y farmacéuticas. Por ejemplo, el alcohol etílico (alcohol de grano, o de caña) se encuentra en bebidas, cosméticos y preparaciones farmacéuticas. El alcohol metílico (alcohol de madera) se emplea como combustible y solvente.

El grupo funcional característico de esta familia es el grupo hidroxilo  $-\text{OH}$  unido a un átomo de carbono alifático (carbono primario). El carbono que lleva el grupo funcional tiene hibridación  $sp^3$ . Los ángulos de enlace del carbono son aproximadamente tetraédricos, como es el ángulo  $\text{C-O-H}$ . Los enlaces  $\text{C-O}$  son enlaces covalentes polares, el carbono lleva una carga parcial positiva ( $\delta^+\text{C-O}^\ominus$ ) al igual que el hidrógeno del grupo hidroxilo ( $\delta^+\text{H-O}^\ominus$ ). El grupo hidroxilo  $-\text{OH}$  es muy polar y más

---

<sup>20</sup> Á. Piñeiro Guillén. Tesis de Doctorado. (2001)

importante, tiene la capacidad de establecer puentes de hidrógeno con sus moléculas vecinas, con otras moléculas neutras y con aniones<sup>27</sup>.



*Tetrahidropirano*. Líquido inflamable de olor pungente. Es miscible con alcohol, éter y otros compuestos orgánicos. Forma peróxidos al estar en contacto con el aire y su principal aplicación es como solvente<sup>28</sup>.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

#### Preparación de Disoluciones

Los reactivos fueron expuestos a vacío con agitación magnética con el fin de extraer el aire disuelto y de esta manera evitar la formación de burbujas durante el desarrollo del experimento. Las mezclas para medir las densidades y las capacidades caloríficas fueron preparadas por peso. Para disminuir las pérdidas por evaporación, se prepararon las mezclas empezando por el componente menos volátil. Una vez que se tenían ambos líquidos en el matraz volumétrico cerrado, se sellaron con parafilm y se sometieron unos segundos a agitación magnética con el fin de formar una mezcla homogénea. La velocidad de esta agitación fue moderada para evitar la entrada de aire a la mezcla. La balanza utilizada fue una Mettler AT 250 Fact, con una precisión de  $10^{-4}$ . El error estimado en la fracción mol fue menor a  $10^{-4}$ .

#### Densidades

Las densidades fueron medidas con un densímetro de celda vibratoria modelo 03D SODEV (Sherbrooke, P.Q., Canadá). El funcionamiento de este densímetro<sup>29</sup> está basado en las propiedades

<sup>27</sup> R.T. Morrison., R.N. Boyd. 5ta edición (1990)

<sup>28</sup> Aldrich Chemical Co. (1988)

<sup>29</sup> Picker, P.; Tremblay, E. and Jolicoeur. (1974)

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

$$\rho = A + B\tau^2 \quad (4.1)$$

donde A y B son constantes del instrumento y se calculan midiendo el período de resonancia  $\tau$  de dos fluidos de densidad conocida. La figura 4. presenta el registro de una corrida experimental para la obtención de la densidad de un sistema.

#### Capacidades caloríficas

Las capacidades caloríficas volumétricas de exceso a presión constante  $C_p^E$ , se midieron empleando un microcalorímetro de flujo Picker (SODEV, Sherbrooke, P.Q., Canadá) descrito en la literatura<sup>29</sup> y esquematizado en la figura 4.1. Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de la celda de trabajo y de referencia. Este flujo debe ser constante y ello se logró utilizando una bomba peristáltica de alta precisión (SODEV, Sherbrooke, P.Q., Canadá). Las dos celdas del microcalorímetro se mantienen a temperatura constante, utilizando el mismo control de temperatura empleado para las densidades. Para entender mejor la operación del microcalorímetro supongamos inicialmente que el líquido A fluye por ambas celdas; al girar la válvula se permite el paso del líquido B a la celda de trabajo mientras que A permanece en la celda de referencia. Al entrar a las celdas, ambos líquidos son calentados con la misma potencia  $W_0$  (disipada por los diodos  $Z_1$  y  $Z_2$ ) para obtener la temperatura elegida. Los termistores  $T_r$  y  $T_w$  miden el aumento diferencial de temperatura  $\Delta T$  que resulta de la diferencia entre las capacidades caloríficas volumétricas de los dos líquidos A y B. Esta diferencia de temperatura se anula mediante un control proporcional de temperatura (thermal

---

<sup>29</sup> Picker, P.; Tremblay, E. and Jolicoeur. (1974)

feedback) aplicando una cantidad de energía  $\Delta W$ . Esta energía está relacionada con las capacidades caloríficas de A y B mediante la expresión:

$$\frac{Cp_B}{Cp_A} = 1 \pm \frac{\Delta W'}{W_o} \quad (4.2)$$

La línea de retraso tiene por objeto permitir que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra. Con la finalidad de que no haya pérdidas de energía, las celdas operan a un vacío de  $10^{-3}$  mmHg. El aumento de temperatura  $\Delta T$  producido por la potencia  $W_o$  resultó ser, para este equipo en particular<sup>30</sup>, de 0.9 grados. Por lo tanto, para obtener las capacidades caloríficas a 25°C es necesario fijar la temperatura de los líquidos A y B en 24.1°C. Esto se logró mediante el mismo control de temperatura usado en las determinaciones de densidades. La señal de salida, es decir  $\Delta W'$ , fue registrada en una PC 486.

Para calcular la  $Cp^E$  a partir de  $\Delta W'$ , se requiere de una calibración, que se puede llevar a cabo en cualquier momento en el que un mismo líquido o solución ocupe ambas celdas. La calibración consiste en simular una diferencia de capacidades caloríficas aplicando una cantidad de energía  $\Delta W_{cal}$  conocida, que provoca una desviación  $h_{cal}$  en el monitor con respecto a la línea base. Esta se ilustra en la primer meseta de la figura 4.2, la cual muestra el resultado de un registro obtenido en una corrida experimental para la obtención de la capacidad calorífica en todo el intervalo de concentraciones de un sistema. Al comparar los líquidos A y B en el microcalorímetro, se produce en el monitor una desviación de la altura de la meseta ( $h_x$ ), como se puede observar en la figura 4.2, la primera meseta es el resultado de la calibración, mientras que las siguientes corresponden a la mezcla en todo el intervalo de concentraciones. El  $\Delta W'$  correspondiente será  $\Delta W' = \Delta W_{cal} h_x / h_{cal}$ . Con ello la ecuación (4.2) se transforma en:

$$\frac{Cp_B}{Cp_A} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_o h_{cal}} \quad (4.3)$$

<sup>30</sup> S. Pérez Casas. Tesis de Maestría. (1989)

Las ecuaciones (4.2) o (4.3) indican que la determinación de la capacidad calorífica del líquido B se hace con referencia al líquido A cuya capacidad calorífica debe conocerse. El procedimiento de comparación como ya se ha dicho, se sigue entre soluciones, generando diferentes  $h_x$  para cada confrontación tipo líquido en la celda / líquido en celda de referencia, tal y como se observa en la figura 4.2 hasta terminar con el líquido puro B en ambas celdas.

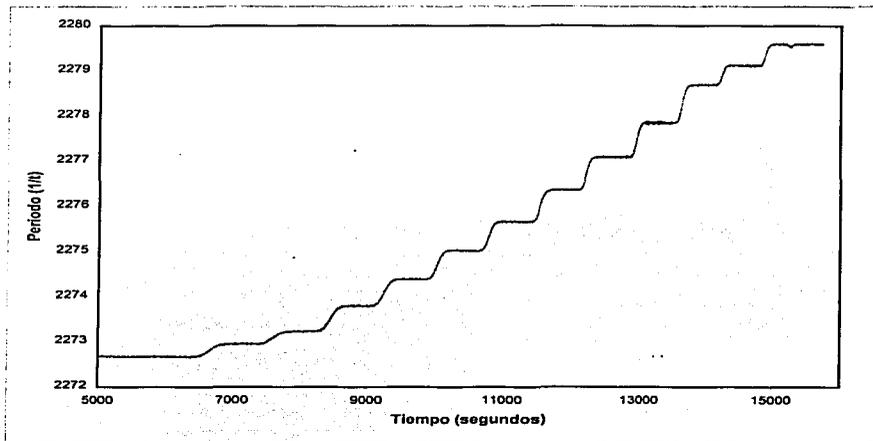
La precisión en la determinación de las capacidades caloríficas volumétricas que proporciona este equipo es de  $\pm 0.0001 \text{ J / K cm}^3$  siendo el volumen mínimo de líquido necesario de  $9 \text{ cm}^3$ . Las capacidades caloríficas volumétricas se transformaron en capacidades caloríficas molares utilizando los datos de densidad y concentración de cada solución. En este trabajo, las capacidades caloríficas fueron determinadas utilizando las mismas soluciones preparadas para la medición de densidad.

La figura 4.3 muestra las partes de las que consta el equipo.

### Entalpías

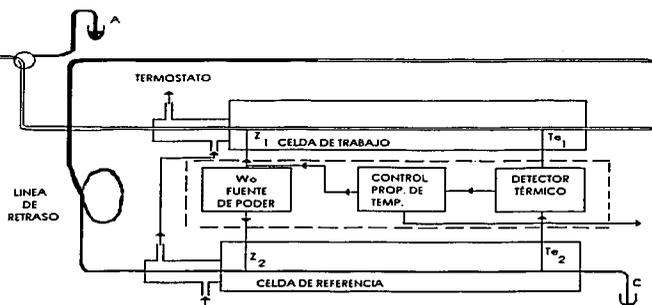
Las entalpías fueron medidas por medio de un microcalorímetro isotérmico (CSC Modelo 4400) , el esquema de este aparato se presenta en la figura 4.4. La unidad de medición del calorímetro es un pozo de aluminio lleno de agua que tiene incorporada una celda de medición. El principio de la determinación es relativamente simple: el calor producido o absorbido por cualquier proceso que ocurra en la celda de medición, es completamente intercambiado con el calor del pozo el cual se mantiene a temperatura constante. Este cambio de calor producido en la muestra, provocará una diferencia de temperatura entre la muestra y el pozo. Los sensores termoelectrónicos localizados entre la muestra y el bloque de aluminio generarán un voltaje que será proporcional al gradiente de temperatura que atraviesa los sensores y el gradiente de temperatura será directamente dependiente del flujo de calor. La celda de referencia es usada para disminuir significativamente el impacto de fluctuaciones menores de temperatura en el nivel de ruido del calorímetro. La señal diferencial que ocurre en las celdas (muestra y referencia) corresponde al calor producido de la muestra.

Figura 4. Registro de una corrida para la obtención de la densidad.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 4.1. Representación del calorímetro diferencial de flujo Picker

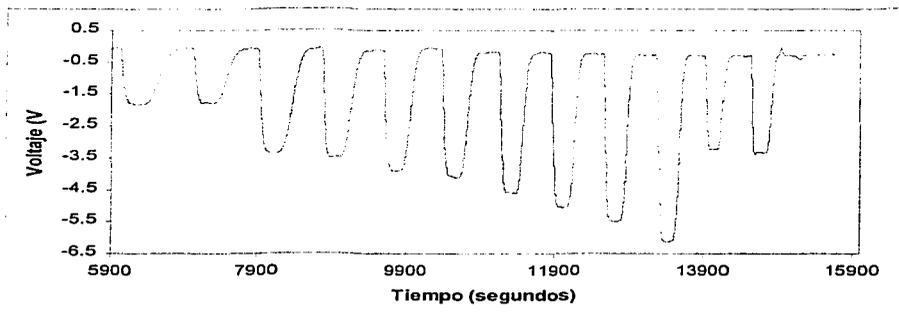


A: LÍQUIDO DE REFERENCIA  
 B: LÍQUIDO A MEDIR  
 C: DESECHOS

$Z_{1,2}$  : DIODOS  
 $T_{\theta 1,2}$  : TERMISTORES  
 V: VÁLVULA

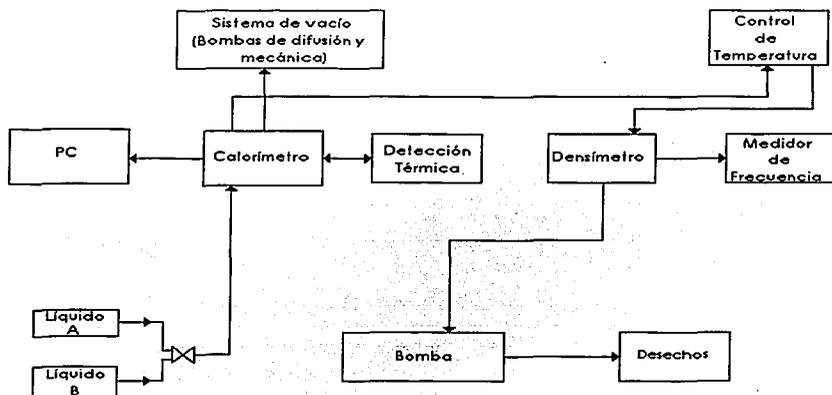
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Figura 4.2. Registro de una corrida experimental para la obtención de la capacidad calorífica.



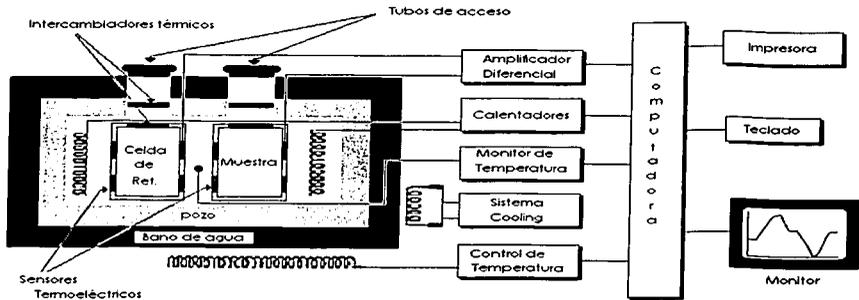
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura 4.3. Representación esquemática del equipo utilizado en la medición de densidades y capacidades caloríficas, reportadas en este trabajo.



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

FIGURA 4.4 Esquema general del Microcalorímetro Isotérmico CSC ( Calorimetry Sciences Corporation, UT ) Modelo 4400



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 5. RESULTADOS

En la tabla 5.1, se muestra el volumen molar, la capacidad calorífica isobárica, el coeficiente de dilatación térmico, el coeficiente de compresibilidad adiabático, la entalpía de formación de complejos y la constante de asociación a 298.15K de los líquidos involucrados en las mezclas que se han estudiado. Estos valores fueron tomados de la literatura<sup>20</sup> y fueron utilizados como referencia en las medidas realizadas en este trabajo y en el modelo aplicado. En la tabla 5.2 se presentan los volúmenes molares de exceso y las capacidades caloríficas molares de exceso obtenidas experimentalmente a 298.15K de las mezclas de THP (tetrahidropirano) con 7 alcoholes lineales (de 1-Propanol hasta 1-Decanol). Las entalpías de exceso de los sistemas 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Nonanol y 1-Decanol + THP, se muestran en la tabla 5.3. Los datos experimentales en función de la concentración de los alcoholes fueron ajustados por medio de la ecuación polinomial Redlich-Kister:

$$X = x_1 x_2 \sum_{n=1}^N A_n (x_1 x_2)^{n-1} \quad (5.1)$$

donde X puede representar:  $V^E$ ,  $C_p^E$  o  $h^E$  y  $x_1$  corresponde a la fracción mol del alcohol implicado en la mezcla. Los coeficientes  $A_n$  correspondientes al  $V^E$  de las mezclas en estudio, se muestran en la tabla 5.4, las correspondientes a  $C_p^E$  se presentan en la tabla 5.5, mientras que las de  $h^E$  se muestran en la tabla 5.6. Las figuras 5.1, 5.2 y 5.3, ilustran los resultados de las propiedades de exceso estudiadas. En todas ellas, se observan los datos experimentales así como el ajuste mediante el polinomio de Redlich-Kister. En el caso de  $h^E$ , los datos experimentales de los sistemas 1-Propanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol + THP, fueron tomados de la literatura<sup>31</sup>.

En trabajos anteriores<sup>32</sup> se calculó la constante de asociación del THP por medio de mezclas de n-alcano y se encontró el valor de  $K = 0.12$ . Comparando este valor con los valores de las constantes de los alcoholes utilizados, podemos notar que la constante de asociación del THP es muy pequeño

<sup>20</sup> A. Piñeiro Guillén, Tesis de Doctorado, (2001)

<sup>31</sup> T.M. Letcher, U.P. Govender (1999), V. Alonso, E. Calvo, R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo. (1994)

<sup>32</sup> A. Piñeiro., A. Amigo., R. Bravo., P. Brocos. (2000)

frente a los demás valores, sin embargo, al momento de hacer los ajustes del modelo, se obtuvieron mejores resultados tomando en cuenta dicha constante, por lo que su valor es significativo.

En la tabla 5.7 se muestran los parámetros de las mezclas obtenidas a través del modelo empleado, ajustando simultáneamente con  $h^E$  y  $V^E$ . Mientras que en la tabla 5.8 se presentan los resultados de los parámetros obtenidos ajustando únicamente con los datos de  $V^E$ .

La estimación de parámetros fue realizada a partir de la siguiente función objetivo:

$$\eta = \frac{\sum_{n=1}^N |v_{exp}^E - v_{calc}^E|_n}{\sum_{n=1}^N |v_{exp}^E|_n} + \frac{\sum_{n=1}^N |h_{exp}^E - h_{calc}^E|_n}{\sum_{n=1}^N |h_{exp}^E|_n} \quad (5.2)$$

En la ecuación (5.2) se otorga el mismo peso a las dos propiedades de exceso  $V^E$  y  $h^E$ . Los dos sumandos de la ecuación (5.2) los denominaremos  $\eta_v$  y  $\eta_h$  respectivamente.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**Tabla 5.1.** Volumen molar,  $V$ , Capacidad calorífica molar a presión constante,  $C_p$ , Coeficiente de Expansión Térmica,  $\alpha$ , Coeficiente de compresibilidad adiabático,  $\beta$ , Entalpía de formación del complejo  $\Delta H^*$ , y constante de autoasociación,  $K$ , de los compuestos puros a 298.15K.

Compuesto	$V$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$10^4 \alpha$ $\text{K}^{-1}$	$10^4 \beta$ $\text{Mpa}^{-1}$	$\Delta H^*$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$K$
THP	98.01	149.20	11.44	9.46	-14.8	0.12
1-Propanol	75.12	143.85	10.200	10.060	-25.1	197
1-Butanol	92.01	178.48	9.24	9.404	-25.1	175
1-Pentanol	108.72	208.27	9.05	8.84	-25.1	158
1-Hexanol	125.34	240.40	8.746	8.36	-25.0	125.6
1-Heptanol	141.93	272.53	8.537	8.00	-25.0	98.1
1-Octanol	158.51	305.25	8.398	7.77	-23.0	86.4
1-Nonanol	175.02	337.98	8.286	7.52	-23.0	79.5
1-Decanol	191.53	371.18	8.228	7.33	-21.0	65.5

El volumen de la formación del complejo,  $\Delta v^*$ , fue considerado para todos los alcoholes con un valor de  $-5.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

Tabla 5.2. Volúmenes de exceso experimentales,  $V^E$ , y Capacidades caloríficas molares de exceso,  $C_p^E$ , a 298.15 K.

$x$	$V^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p^E$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$	$x$	$V^E$ $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$C_p^E$ $\text{J K}^{-1} \text{mol}^{-1}$
<b>x 1-Propanol + (1 - x) THP</b>					
0.9004	-0.025	8.49	0.3989	0.003	12.73
0.8006	-0.032	10.25	0.2993	0.014	12.67
0.7127	-0.033	11.24	0.2019	0.020	12.09
0.6007	-0.023	12.14	0.0993	0.022	10.59
0.5019	-0.013	12.50			
<b>x 1-Butanol + (1 - x) THP</b>					
0.9489	-0.008	4.16	0.4020	0.025	10.17
0.9024	-0.014	5.23	0.3006	0.035	10.10
0.8004	-0.013	7.04	0.2002	0.042	9.39
0.6990	-0.006	8.08	0.1002	0.027	7.33
0.6013	0.002	9.69	0.0499	0.021	6.44
0.5010	0.018	10.02			
<b>x Pentanol + (1 - x) THP</b>					
0.9514	0.009	-0.13	0.4007	0.055	5.28
0.9032	0.011	0.90	0.3028	0.054	5.18
0.7998	0.015	2.58	0.2000	0.051	4.60
0.7013	0.027	3.59	0.1017	0.039	2.80
0.6034	0.037	4.36	0.0505	0.022	1.31
0.5006	0.046	5.00			
<b>x Hexanol + (1 - x) THP</b>					
0.9477	0.010	-0.15	0.3987	0.074	0.49
0.8967	0.021	-0.18	0.2985	0.077	0.42
0.7971	0.035	-0.01	0.2010	0.069	0.20
0.6979	0.046	-0.025	0.1006	0.047	-0.06
0.5967	0.059	0.39	0.0518	0.025	-0.11
0.4993	0.074	0.46			
<b>x 1-Heptanol + (1 - x) THP</b>					
0.9486	0.021	-0.21	0.3995	0.118	-0.27
0.8953	0.039	-0.42	0.3015	0.117	-0.28
0.8012	0.061	-0.62	0.1998	0.104	-0.37
0.7013	0.086	-0.61	0.1011	0.067	-0.42
0.5982	0.103	-0.46	0.0513	0.040	-0.32
0.5024	0.119	-0.33			

x 1-Octanol + (1 - x) THP					
0.9467	0.032	-0.59	0.4010	0.176	-1.30
0.9039	0.062	-0.89	0.2995	0.165	-1.19
0.8020	0.105	-1.30	0.2001	0.138	-1.09
0.7033	0.134	-1.39	0.1011	0.088	-0.84
0.5986	0.158	-1.27	0.0496	0.049	-0.53
0.5000	0.177	-1.13			
x 1-Nonanol + (1 - x) THP					
0.9035	0.061	-1.28	0.4031	0.189	-2.18
0.8002	0.101	-2.01	0.3017	0.174	-2.10
0.7011	0.153	-2.28	0.2000	0.148	-1.80
0.6178	0.177	-2.35	0.0998	0.089	-1.20
0.5030	0.195	-2.28			
x 1-Decanol + (1 - x) THP					
0.8983	0.096	-1.71	0.4016	0.255	-3.00
0.7994	0.160	-2.64	0.3021	0.233	-2.95
0.7029	0.205	-3.09	0.1999	0.193	-2.41
0.6005	0.244	-3.27	0.0991	0.119	-1.63
0.5057	0.260	-3.20			

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.3. Entalpías molares de exceso  $h^E$  a 298.15K

$x$	$h^E$ J mol <sup>-1</sup>	$x$	$h^E$ J mol <sup>-1</sup>
<b>x 1-Butanol + (1 - x) THP</b>			
0.053	255.9	0.617	785.0
0.219	722.3	0.715	641.7
0.315	858.9	0.811	453.2
0.417	904.2	0.953	114.8
0.518	864.4		
<b>x 1-Pentanol + (1 - x) THP</b>			
0.045	215.7	0.577	885.2
0.185	650.4	0.679	767.7
0.280	819.3	0.784	581.3
0.377	911.7	0.945	167.5
0.476	925.8		
<b>x 1-Nonanol + (1 - x) THP</b>			
0.028	184.7	0.458	1109.9
0.123	608.2	0.568	1052.9
0.195	831.2	0.693	877.0
0.273	995.1	0.914	300.5
0.361	1082.6		
<b>x 1-Decanol + (1 - x) THP</b>			
0.026	186.2	0.436	1164.1
0.114	590.5	0.546	1113.1
0.181	818.7	0.674	935.3
0.256	999.5	0.907	323.3
0.340	1084.7		

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

**Tabla 5.4.** Coeficientes  $A_i$  y Desviaciones Estándar  $s$  de los datos experimentales  $V^E$  obtenidos a partir de la ecuación Redlich - Kister ( $X = x_1 x_2 \sum_{n=1}^3 A_n (x_1 x_2)^{n-1}$ ).

Mezcla		$A_1$	$A_2$	$A_3$	$s$
<b>THP +</b>					
1-Propanol	■	-0.043	-0.285		0.0025
1-Butanol	◇	0.070	-0.27		0.0032
1-Pentanol	●	0.182	-0.18	0.12	0.0026
1-Hexanol	△	0.279	-0.18	0.12	0.0020
1-Heptanol	◆	0.461	-0.20	0.17	0.0025
1-Octanol	▲	0.692	-0.18	0.19	0.0025
1-Nonanol	□	0.780	-0.180		0.0058
1-Decanol	○	1.028	-0.163	0.212	0.0033

Nota: Los signos que aparecen al lado derecho de los componentes de las mezclas, muestran los símbolos con los que se representan los sistemas en las gráficas 5.1, 5.2, 5.3 y 5.6.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.5. Coeficientes  $A_i$  y Desviaciones Estándar  $s$  de los datos experimentales  $Cp^E$  obtenidos mediante la ecuación Redlich - Kister (  $X = x_1 x_2 \sum_{n=1}^5 A_n (x_1 x_2)^{n-1}$  ).

Mezcla	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$s$
THP +						
1-Propanol	12.53	-1.66	-2.70	0.48	-3	0.009
1-Butanol	10.1	-1.9	-5.7			0.046
1-Pentanol	4.96	-2.30	-2.86	1.83	-3.06	0.009
1-Hexanol	1.9	-1.2	-1.5	0.57	-5	0.019
1-Heptanol	-1.3	-2.7	-5	4.37		0.020
1-Octanol	-4.9	-0.9	-7.7			0.057
1-Nonanol	-9.11	-1.65	-8.12	2.10		0.023
1-Decanol	-12.79	-1.08	-8.76			0.066

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.6. Coeficientes  $A_i$  y Desviaciones Estándar  $s$  de los datos experimentales  $h^E$  obtenidos a partir de la ecuación Redlich - Kister (  $X = x_1 x_2 \sum_{n=1} A_n (x_1 x_2)^{n-1}$  ).

Mezcla	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
THP +					
1-Butanol	3526	991	425	458	3.7
1-Pentanol	3693	550	437	441	2.7
1-Nonanol	4396	883	684	478	5.6
1-Decanol	4540	1092	658		3

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.7. Parámetros de las mezclas binarias obtenidos a través del modelo SERAS.

Sistema	$\chi_{AB}$ J·cm <sup>-3</sup>	$K_{AB}$	$\Delta V^*_{AB}$ cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^*_{AB}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\eta_V$	$\eta_W$
THP +						
1-Propanol	-11.3	4.6	-6.5	-7.1	0.140	0.108
1-Butanol	-14.1	4.4	-6.4	-6.4	0.119	0.093
1-Pentanol	-9.3	2.5	-7.5	-3.7	0.038	0.132
1-Hexanol	-9.2	1.8	-7.5	0	0.050	0.128
1-Heptanol	-5.6	1.3	-8.2	0	0.042	0.126
1-Octanol	-7.9	1.7	-9.5	0	0.075	0.124
1-Nonanol	5.1	0.5	-14.8	0	0.018	0.110
1-Decanol	-13.3	0.4	-19.6	-7.7	0.060	0.088

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.8. Parámetros ajustando únicamente con volúmenes molares.

Sistema	$\chi_{AB}$ J·cm <sup>-3</sup>	$K_{AB}$	$\Delta V^*_{AB}$ cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\eta_r$
THP +				
1-Propanol	-12.3	4.1	-6.5	0.139
1-Butanol	-14.3	4.4	-6.4	0.119
1-Pentanol	-9.3	2.5	-7.6	0.038
1-Hexanol	-11.3	1.3	-7.5	0.039
1-Heptanol	-9.3	0.8	-8.0	0.028
1-Octanol	-20.3	0.5	-9.1	0.022
1-Nonanol	0.17	0.3	-17.0	0.004
1-Decanol	-21.4	0.3	-19.3	0.005

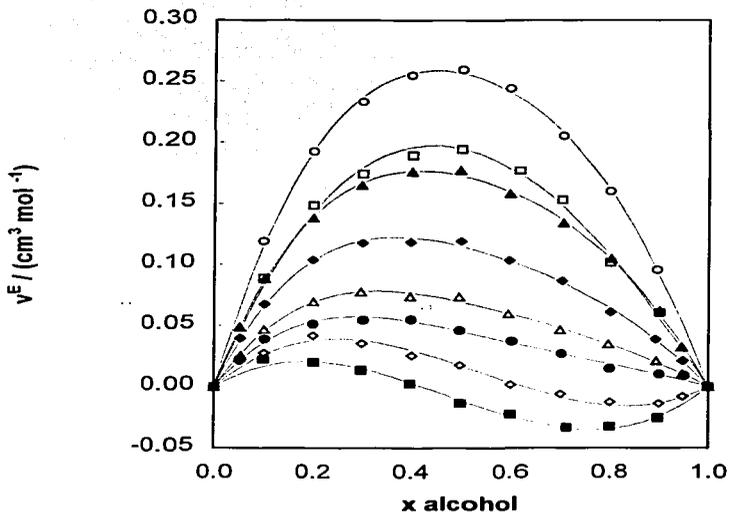
TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Tabla 5.9. Parámetros ajustando únicamente con entalpías.

Sistema	$\chi_{AB}$ J·cm <sup>3</sup>	$K_{AB}$	$\Delta V^*_{AB}$ cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	$\Delta H^*_{AB}$ kJ·mol <sup>-1</sup>	$\eta_{ii}$
<b>THP +</b>					
1-Propanol	79.49	3.3	-170	-100	0.006
1-Butanol	49.57	1.7	-178	-100	0.005
1-Pentanol	39.82	0.7	-149	-100	0.005
1-Hexanol	41.21	1.2	-18	-39.6	0.004
1-Heptanol	38.28	0.7	0	-35.9	0.006
1-Octanol	40.57	0.3	-117	-100	0.004
1-Nonanol	31.64	0.09	-0.15	-100	0.010
1-Decanol	34.73	0.1	-92	-100	0.009

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

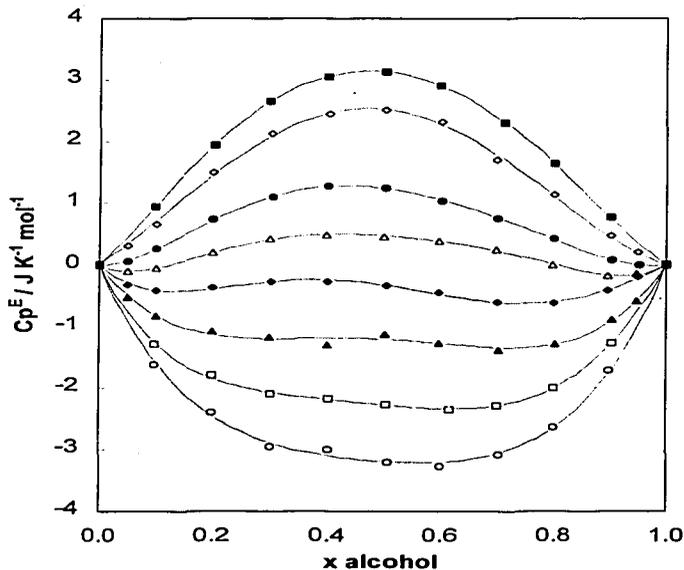
Figura 5.1



Valores experimentales de  $V^E$  a 298.15K de las mezclas de 1-alcoholes + THP: ■, Propanol; ◇, butanol; ●, Pentanol; △, Hexanol; ●, Heptanol; ▲, Octanol; ○, Nonanol; ○, Decanol. Para el ajuste (—) se utilizó la ecuación Redlich - Kister ( $X = x_1 x_2 \sum_{n=1} \Lambda_n (x_1 x_2)^{n-1}$ ).

Figura 5.2

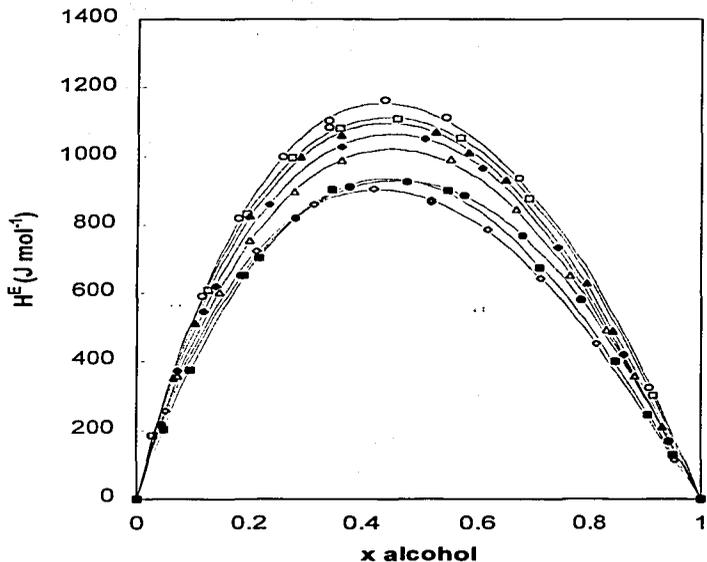
TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



Valores experimentales de  $Cp^E$  a 298.15K de las mezclas de 1-alcoholes + THP: ■, Propanol; ◇, butanol; ●, Pentanol; △, Hexanol; ●, Heptanol; ▲, Octanol; ◻, Nonanol; ○, Decanol. Para el ajuste (-) se utilizó la ecuación Redlich - Kister ( $X = x_1 x_2 \sum_{n=1} A_n (x_1 x_2)^{n-1}$ ).

Figura 5.3

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

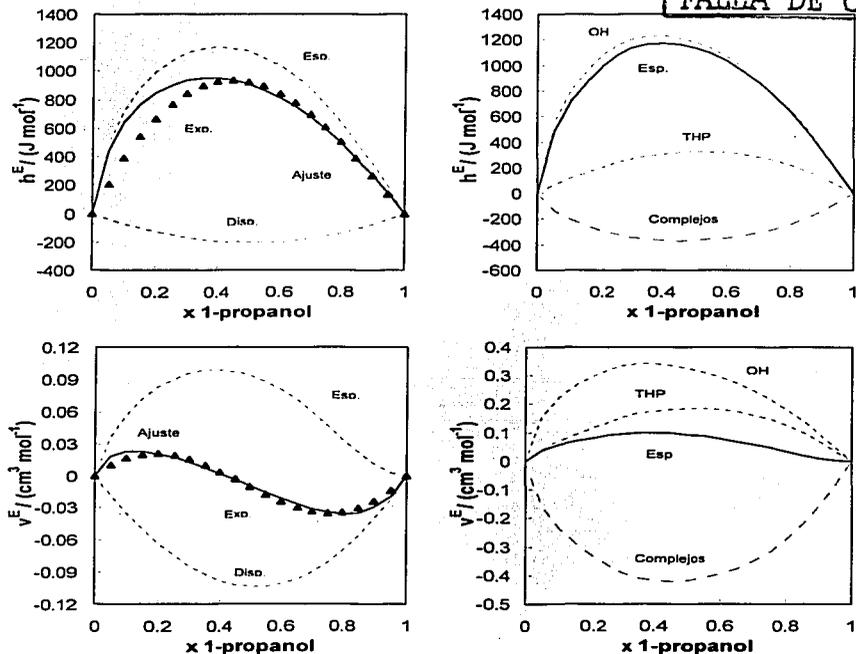


Valores experimentales de  $H_f$  a 298.15K de las mezclas de 1-alcoholes + THP: ■, Propanol; ◇, butanol; ●, Pentanol; △, Hexanol; ◆, Heptanol; ▲, Octanol; □, Nonanol; ○, Decanol. Para el ajuste (-) se utilizó la ecuación Redlich - Kister ( $X = x_1 x_2 \sum_{n=1} A_n (x_1 x_2)^{n-1}$ ).

Figura 5.5.1

1-Propanol + THP

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



La ecuación (3.3.9) se utilizó para el cálculo de  $h^E_{exp}$ , la ecuación (3.3.10) para  $h^E_{diso}$ . El primero sumando de la ecuación (3.3.9), corresponde al aporte de las rupturas OH-OH, el segundo sumando a las rupturas THP-THP, mientras que el tercer sumando, proporciona el aporte a la  $h^E_{exp}$  debida a la formación de complejos. De igual forma, la ecuación (3.3.6) da como resultado el  $V^E_{diso}$ , la (3.3.7) el  $V^E_{exp}$ , y el primer sumando de esta última ecuación corresponde a la ruptura de OH-OH, el segundo a las rupturas de THP-THP y el tercero es la contribución debida a formación de los complejos del tipo OH-THP. Esta notación es la misma para las gráficas 5.5.2 hasta 5.5.8.

Figura 5.5.2

1-Butanol + THP

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

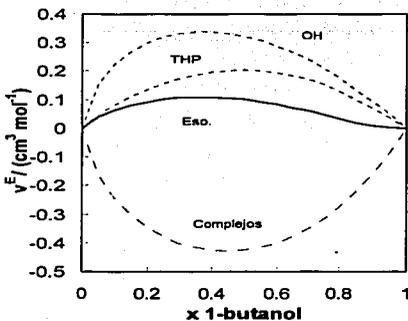
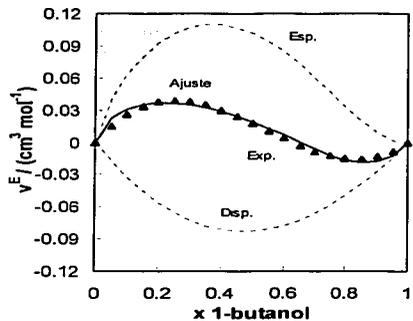
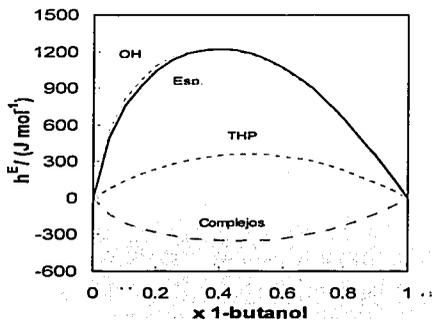
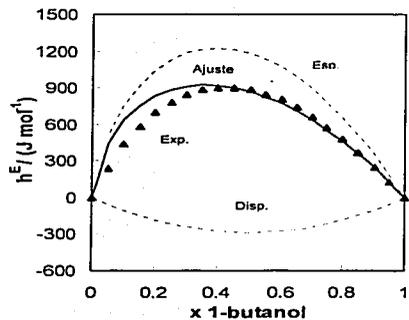


Figura 5.5.3

1-Pentanol + THP

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

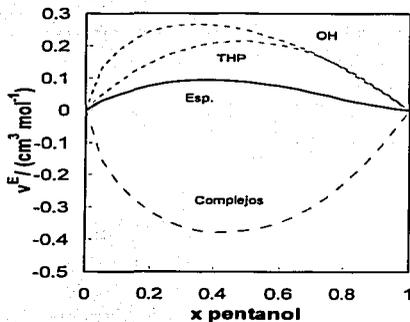
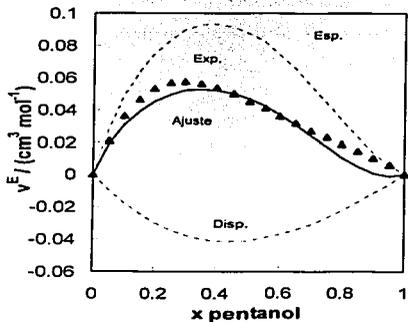
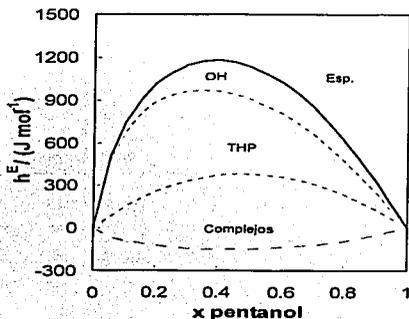
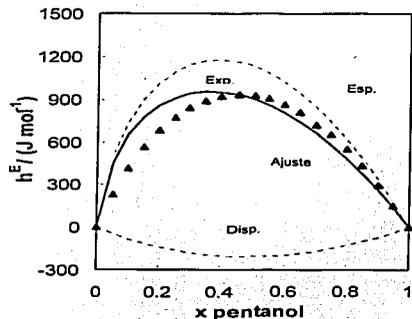


Figura 5.5.4

1-Hexanol + THP

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

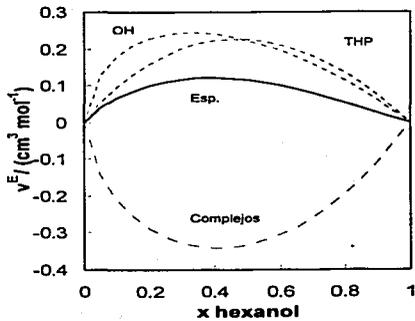
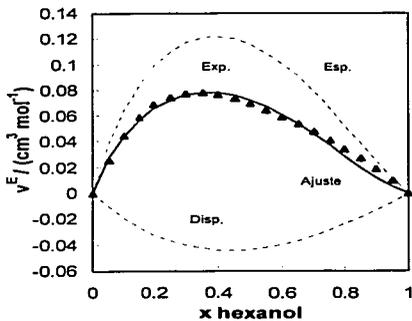
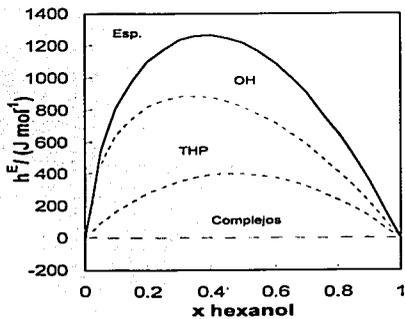
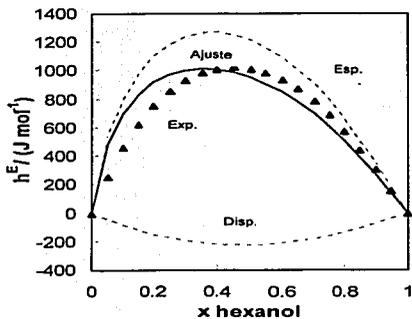


Figura 5.5.5

1-Heptanol + THP

FALLA DE ORIGEN

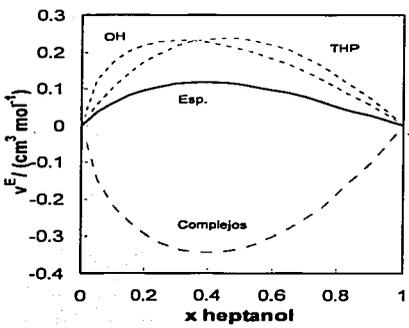
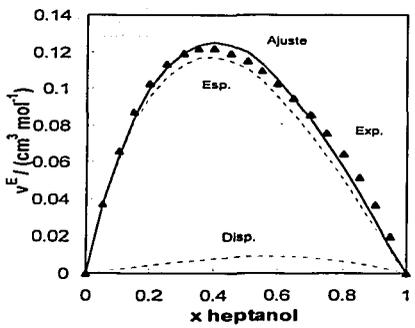
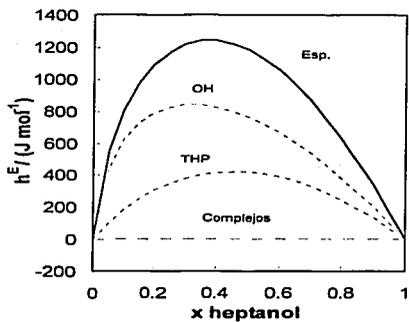
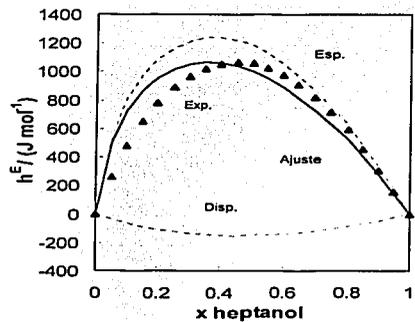


Figura 5.5.6

1-Octanol + THP

1993  
FALLA DE ORIGEN

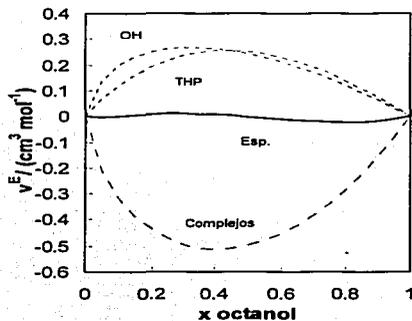
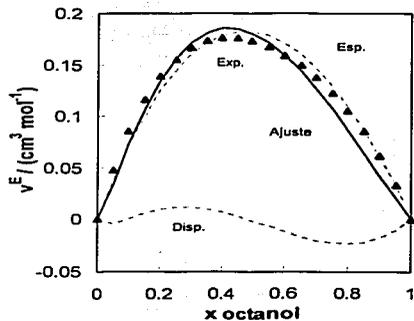
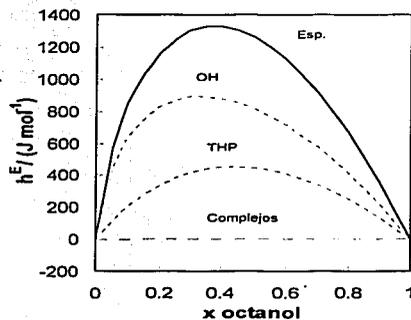
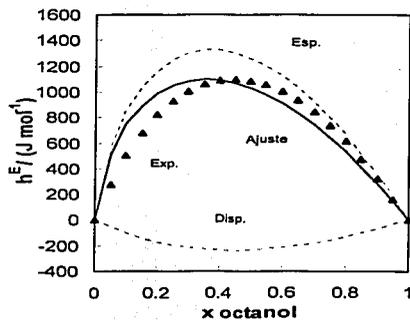


Figura 5.5.7

1-Nonanol + THP

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

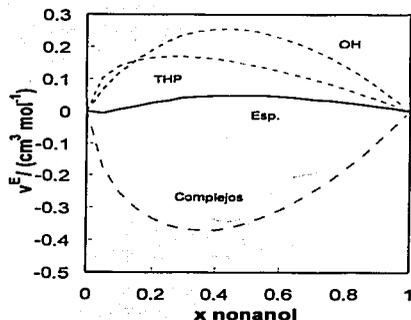
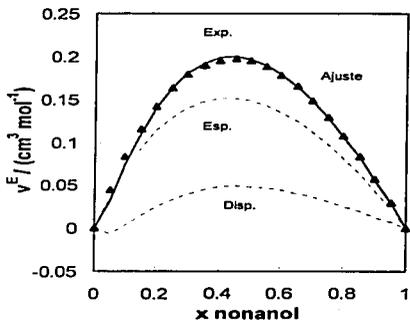
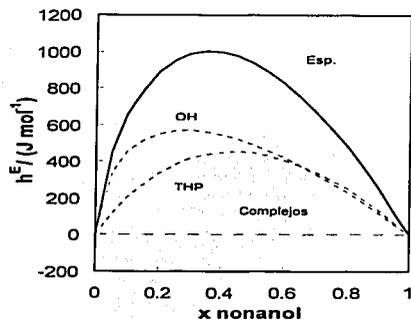
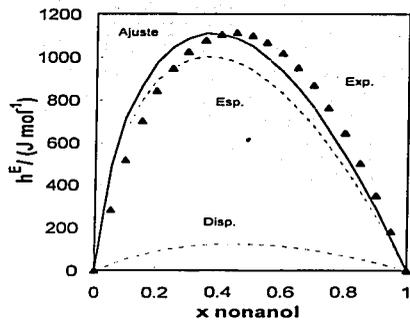


Figura 5.5.8

1-Decanol + THP

TEMAS CON  
FALLA DE ORIGEN

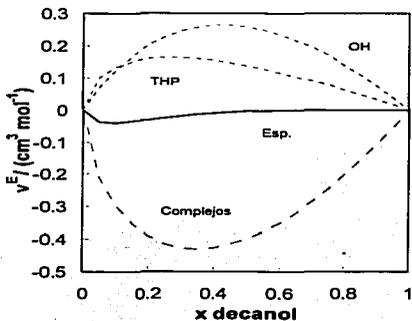
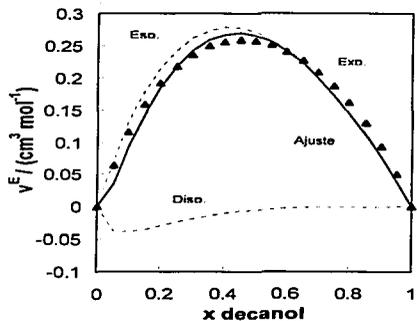
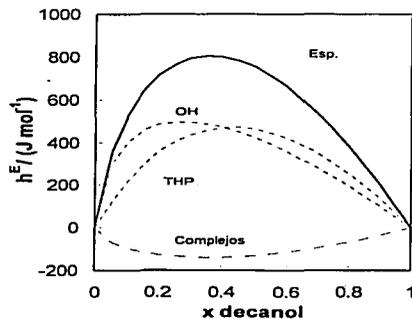
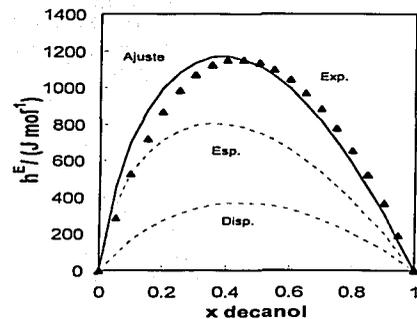
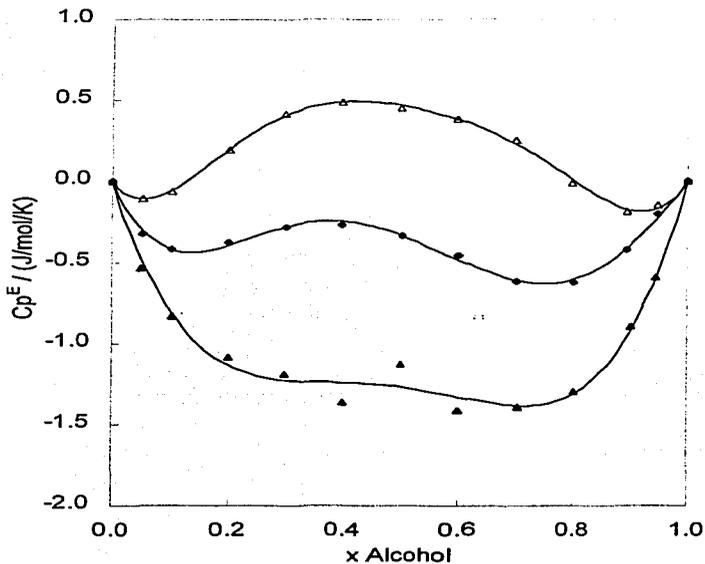


Figura 5.6

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Valores experimentales de  $Cp^E$  a 298.15K de los sistemas:  $\Delta$ , 1-Hexanol + THP;  $\blacklozenge$ , 1-Heptanol + THP y  $\blacktriangle$ , 1-Octanol + THP. Para los ajustes (-) se utilizó la ecuación Redlich - Kister ( $X = x_1 x_2 \sum_{n=1}^N A_n (x_1 x_2)^{n-1}$ ).

## 6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En la figura 5.1 se presentan los valores experimentales de los volúmenes molares de exceso obtenidos. Como puede observarse, para el caso de los sistemas 1-Propanol + THP y 1-Butanol + THP, la forma que adquiere la curva es sigmoideal, mientras que en los demás sistemas, las curvas muestran una forma parabólica. Esta tendencia se ve incrementada conforme aumenta el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol, los valores más altos de  $V^E$  se obtuvieron en la mezcla de 1-Decanol + THP. El máximo en este sistema al igual que en el de 1-Nonanol + THP se presenta alrededor de la concentración equimolar. Mientras que en los sistemas de 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol + THP, el máximo se desplazó hacia la izquierda (a una menor concentración del alcohol). Los resultados del  $V^E$  pueden ser explicados en términos de un fenómeno molecular. Valores positivos son el resultado de la ruptura de interacciones específicas y dispersivas entre moléculas, en los componentes puros durante el proceso de mezclado, es decir, existe un mayor empacamiento de las moléculas en los líquidos puros en comparación con el que se forma en la mezcla.

En los sistemas 1-Propanol y 1-Butanol + THP, el punto de inflexión se ubica alrededor de la concentración equimolar. Este comportamiento sigmoideal puede explicarse de la siguiente manera: Las interacciones dispersivas usualmente producen valores positivos de  $V^E$  mientras que las interacciones específicas y polares originan valores negativos, el comportamiento sigmoideal indica que durante el proceso de mezclado, cuando se incrementa la concentración del componente más polar, el empacamiento que tienen las moléculas en los componentes puros es mayor al empacamiento de la mezcla pero después, debido en general a la formación de puentes de hidrógeno el empacamiento de las moléculas en la mezcla es mayor.

En las figuras 5.5.1 – 5.5.8 se presentan desdobladas las contribuciones específicas (químicas) y dispersivas (físicas) al volumen de exceso de los sistemas, obtenidas a partir del modelo SERAS. Además, en las gráficas del lado derecho de cada una de estas figuras, podemos observar a su vez

los diferentes aportes que hacen a los volúmenes de exceso las rupturas de las interacciones OH-OH por parte de los alcoholes y de las rupturas de las interacciones THP-THP, así como la contribución al volumen de exceso debido a la formación de complejos por puentes de hidrógeno entre ambos líquidos, y la contribución específica de la mezcla. Como se puede observar en cada par de gráficas, las contribuciones específicas siempre son mayores que las contribuciones dispersivas, esto debido a la formación de puentes de hidrógeno entre los líquidos. La contribución específica es a su vez el resultado de la suma de las contribuciones a los volúmenes de exceso por una parte debida a la ruptura de las interacciones OH-OH y a la ruptura de THP- THP y por otra parte la contribución al volumen de exceso debido a la formación de complejos., Esta última contribución al volumen, siempre tendrá valores negativos ya que se libera energía cuando se forma un complejo. Si comparamos las contribuciones del volumen de exceso debidas a las rupturas de las interacciones OH-OH y de las rupturas de las interacciones THP-THP, podemos notar que la contribución al volumen de exceso debida a la ruptura de las interacciones OH-OH generalmente es mayor comparado con las contribuciones debidas a las rupturas de las interacciones THP-THP, salvo en el caso de los sistemas 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol + THP, esto es el resultado de que el THP no presenta asociación fuerte en el líquido puro.

En la figura 5.2, se presentan las gráficas de la capacidad calorífica de exceso a presión constante. Para el caso de los sistemas 1-Propanol, 1-Butanol y 1-Pentanol + THP, las curvas exhiben una forma parabólica positiva. Esta indica la formación de un orden neto en la mezcla debido a la asociación de las diferentes especies involucradas por medio de puentes de hidrógeno. El máximo en estos sistemas se encuentra alrededor de la concentración equimolar. En los sistemas 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol + THP, las gráficas presentan una forma "W", la cual puede apreciarse en detalle en la figura 5.6. Este comportamiento es el resultado de dos contribuciones, una de signo negativo y forma parabólica que se origina como consecuencia de una distribución aleatoria en la mezcla, y otra positiva que proviene de la atracción a largo alcance entre las moléculas de un mismo componente, cuando la mezcla presenta una composición no-aleatoria.

Mientras que en los sistemas 1-Nonanol y 1-Decanol + THP, la forma de las gráficas vuelve a ser parabólica pero negativa. Los valores negativos en la  $C_p^E$  se relacionan a la destrucción del orden en uno o ambos componentes puros al momento de mezclarlos: el orden es mayor en los líquidos puros en comparación al orden generado en la mezcla. Esto se entiende mediante la definición de  $C_p$  en función de la entropía así como la definición de  $C_p^E$ :

$$C_p = T \left( \frac{\delta S}{\delta T} \right)_p \quad (6.1)$$

$$C_p^E = C_{p\text{sol}} - X_A C_{pA}^o - X_B C_{pB}^o \quad (6.2)$$

Para que el valor de  $C_p$  sea positivo, es preciso según la ecuación (6.1), que tanto el denominador como el numerador presenten variaciones en el mismo sentido; los dos aumenten o disminuyan. Debido a que se trabajó a temperatura constante (25°C), según la ecuación (6.1) el valor de  $C_p$  de los líquidos puros dependerá del orden inicial, ahora bien, si se observa la ecuación (6.2), la  $C_p^E$  viene dada por la diferencia entre la  $C_p$  de la solución y la  $C_p$  de los líquidos puros, esto quiere decir que si la  $C_p$  de los líquidos puros es mayor en promedio a la  $C_p$  de la solución, los valores de la  $C_p^E$  serán negativos, y viceversa, si la  $C_p$  de los líquidos puros es menor a la de la solución, los valores de la capacidad calorífica de exceso a presión constante, será positiva. En estos sistemas, el mínimo se observa a una concentración del alcohol correspondiente a  $X = 0.6$ .

En la figura 5.3, muestra los resultados de  $h^E$  para los sistemas 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Nonanol y 1-Decanol + THP, los resultados de los sistemas restantes fueron tomados de artículos publicados anteriormente<sup>15</sup>. En ellos, se observa una forma parabólica positiva que se acentúa conforme aumenta el tamaño del alcohol, esto indica que el rompimiento de las interacciones OH-OH predominan sobre la formación de complejos del tipo OH-THP. El máximo en todos los sistemas se encuentra alrededor de la concentración equimolar. En las figuras 5.5.1 – 5.5.8 se puede observar el

<sup>15</sup> M. Pintos, A. Amigo, R. Bravo (1993)

desdoblamiento de las distintas contribuciones a  $h^E$ . Es importante señalar que además de las contribuciones dispersivas y específicas, existe una contribución más que no puede considerarse como puramente específica o dispersiva y que se denomina de acoplamiento, sin embargo, debido a que los valores de este término son despreciables respecto a las curvas totales de  $h^E$ , en todos los casos, se omite su representación. En todos los sistemas, la contribución específica es mayor que la contribución dispersiva. Al igual que en el caso del volumen de exceso, la contribución específica de  $h^E$  se desdobra en tres contribuciones: las entalpías de exceso debida a la ruptura de las interacciones OH-OH del alcohol, y de la ruptura de las interacciones THP-THP del éter, y la contribución debida a la formación de complejos entre ambos.

En el caso de los sistemas 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol + THP, la entalpía de exceso debida a las interacciones OH-OH es mayor que las interacciones THP-THP (diferencia que se hace más marcada cuanto menor es el tamaño del alcohol), mientras que en los sistemas restantes los valores no difieren tanto entre sí. Si comparamos los valores de las constantes de autoasociación del THP y de cada alcohol (tabla 1), el valor de la constante del THP es muy pequeño en comparación con el valor de las constantes de los alcoholes, las cuales a su vez disminuyen entre sí cuanto mayor es el tamaño del alcohol.

En los sistemas 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol y 1-Nonanol + THP, la entalpía de exceso proporcionada por la formación de complejos es prácticamente cero. Los valores de las entalpías de exceso  $h^E$ , dependen del balance entre dos contribuciones opuestas: los efectos positivos son originados por la ruptura de puentes de hidrógeno entre los alcoholes (OH-OH) y las interacciones dipolo por parte del éter (THP-THP), mientras que el efecto negativo en este caso, es el resultado de las interacciones dispersivas, así como de la formación de puentes de hidrógeno que originan complejos del tipo THP-OH.

Los parámetros ajustables del modelo:  $\chi_{AB}$ ,  $K_{AB}$ ,  $\Delta v^*_{AB}$  y  $\Delta h^*_{AB}$  obtenidos en este trabajo, se muestran en la Tabla 5.7 junto con las contribuciones  $\eta_v$  y  $\eta_h$  de la función objetivo (ecuación 5.2). Los valores de  $\eta_v$  indican un buen ajuste de los datos para esta propiedad, mientras que los de  $\eta_h$  no resultaron satisfactorios. Debido a esto se efectuó nuevamente el ajuste únicamente con los volúmenes (ver Tabla 5.8), los valores de  $\eta_v$  mejoraron y los resultados obtenidos de los demás parámetros ajustables resultaron similares a los ya obtenidos. Se realizó una vez más el ajuste, esta vez solamente con las entalpías, los resultados obtenidos difirieron considerablemente con los anteriores, ya que al realizar los ajustes para la obtención de los cuatro parámetros, el modelo SERAS utiliza dos propiedades,  $h^E$  y  $V^E$ , para cada propiedad corresponden en promedio dos parámetros, cuando el ajuste se lleva a cabo únicamente con la propiedad  $V^E$ , se obtienen solamente tres parámetros, pero cuando se ajusta sólo con  $h^E$ , el modelo SERAS calcula los cuatro parámetros con esa sola propiedad, los cuales resultan ser demasiados para alcanzar un mínimo en la función objetivo con valores estadísticamente significativos.

Los valores del parámetro  $\chi_{AB}$  son pequeños y negativos. Valores<sup>20</sup> muy negativos en este parámetro, se asocian con compuestos donde las interacciones polares no específicas están presentes. Como se puede observar en los resultados, conforme decrece el valor de  $K_{AB}$ , podemos decir en términos generales que el valor de  $\chi_{AB}$  aumenta (se hace menos negativo), esto se debe a que cuanto menor es la longitud de la cadena hidrocarbonada del alcohol, se incrementa la intensidad de las interacciones polares no específicas.

La probabilidad de la formación de complejos entre el THP y los alcoholes debe disminuir al incrementarse el tamaño de la cadena hidrocarbonada de los alcoholes puesto que la constante de equilibrio de autoasociación disminuye con el número de átomos de carbono de los alcoholes. Esto es originado por la influencia que tiene el tamaño de la cadena hidrocarbonada en la distribución de la

---

<sup>20</sup> A. Piñeiro Guillén. Tesis de Doctorado. (2001)

carga, lo cual produce este efecto negativo con respecto a la formación de puentes de hidrógeno. No obstante, cuando los complejos alcohol+THP se forman, el éter es capaz de polarizar al alcohol disminuyendo el volumen del complejo. De aquí que  $\Delta V^*$  sea mayor en valor absoluto conforme aumenta el tamaño del alcohol. Esta polarización es más fácil cuanto más grande sea el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol.

La variación del parámetro  $\Delta H^*$  es más difícil de explicar pero el modelo predice que la energía liberada en la formación de los complejos, es mayor para aquellas mezclas donde el tamaño del alcohol es más pequeño.

El ajuste para la mezcla 1-Decanol + THP no muestra la tendencia general del resto de los sistemas en relación a los valores de  $\chi_{AB}$  y  $\Delta H^*$ . Esto puede deberse a que el algoritmo de ajuste para este caso en particular, alcanza un mínimo "no físico" de la función objetivo.

## 7. CONCLUSIONES

1. El  $v^E$  en los sistemas 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol, 1-Nonanol y 1-Decanol + THP, presenta forma parabólica positiva, la cual se acentúa al incrementarse el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol. Los sistemas 1-Propanol y 1-Butanol + THP, presentan una forma sigmoideal cuyo punto de inflexión, se encuentra alrededor de la concentración equimolar.
2. Las contribuciones específicas del  $v^E$ , siempre son mayores que las contribuciones dispersivas, debido a la formación de puentes de hidrógeno.
3. El comportamiento de la  $Cp^E$  de los sistemas 1-Propanol, 1-Butanol y 1-Pentanol + THP, presenta forma parabólica positiva, cuyos máximos se encuentran alrededor de la concentración equimolar. Los sistemas 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol + THP, el comportamiento presenta la forma "W". Los sistemas 1-Nonanol y 1-Decanol + THP, exhiben una forma parabólica negativa.
4. Las  $h^E$  de los sistemas es positiva, presentan un comportamiento parabólico el cual, en general se incrementa al aumentar el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol. Los valores máximos se encuentran alrededor de la concentración equimolar.
5. La  $h^E_{\text{acopl}}$  resultó despreciable en todos los sistemas.
6. Las contribuciones específicas de  $h^E$  son mayores comparadas con las contribuciones dispersivas.
7. La  $h^E$  debida a las interacciones OH-OH en los sistemas 1-Propanol, 1-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Heptanol y 1-Octanol + THP, es mayor que la debida a las interacciones THP-THP. En los sistemas 1-Nonanol y 1-Decanol + THP, la diferencia entre ambos valores no es tan marcada.
8. En los sistemas 1-Hexanol, 1-Heptanol, 1-Octanol y 1-Nonanol + THP, la entalpía de exceso proporcionada por la formación de complejos es prácticamente cero.
9. Los parámetros  $\chi_{AB}$  y  $\Delta V^*_{AB}$  disminuyeron conforme se incrementó el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol.
10. Los parámetros  $K_{AB}$  y  $\Delta H^*_{AB}$  aumentaron conforme aumentaba el tamaño de la cadena hidrocarbonada del alcohol.
11. El sistema 1-Decanol + THP, no se ajustó al modelo SERAS. El algoritmo alcanzó un mínimo "no físico" de la función objetivo.

## 8. BIBLIOGRAFÍA

1. Prausnitzs, J.M., Lichtentharler, R.N. *Molecular Thermodynamics of fluid-phase Equilibria*. 3ra edición, Prentice Hall, USA, pág. 80, 316. 1999.
2. Chang. R. *Química*. 4ta edición, Mc Graw Hill, México, pág. 443. 1992.
3. Prausnitzs, J.M., Lichtentharler, R. N. *Molecular Thermodynamics of fluid-phase Equilibria*. 3ra edición, Prentice Hall, USA, pág. 57 – 58. 1999.
4. Chang. R. *Química*. 4ta edición, Mc Graw Hill, México, pág. 444. 1992.
5. Wade. L.G. *Química Orgánica*. 2da edición, Prentice Hall, México, pág. 63. 1993.
6. Wade. L.G. *Química Orgánica*. 2da edición, Prentice Hall, México, pág. 64. 1993.
7. Voet. D., Voet. J.G. *Bioquímica*. Omega, España, Barcelona, pág. 31. 1992.
8. Saint-Victor, M-E. & Patterson. D. *Thermochim, Acta* 159, pág. 177. 1990.
9. Costas, M, & Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans. I*. 81, pág. 635-654. 1985.
10. Grolier, J.P.E.; Inglese, A. & Wilhelm, E. *J. Chem. Thermodyn.* 16, pág. 67-71. 1984.
11. Andreolli-Ball, L., Costas, M., Patterson, D. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 93, pág. 883, 884. 1989.
12. Trejo. L.M., Costas. M. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 87(18), pág. 3001-3007. 1991.
13. Saint-Victor, M-E. & Patterson. D. *Thermochim, Acta* 159, pág. 177. 1990.
14. Allende López Alberto. *Propiedades de exceso en sistemas poliéter lineal más alcano lineal en las cercanías del punto crítico*. Tesis de Licenciatura. UNAM. México, pág. 5 –7. 1991.
15. Pintos. M., Amigo. A., Bravo. R. *J. Chem. Thermodyn.* 25, pág. 339-341. 1993
16. Pintos. M., Amigo. A., Bravo. R. *J. Chem. Eng. Data.* 38, pág. 141-142. 1993
17. Prausnitzs, J.M., Lichtentharler, R.N. *Molecular Thermodynamics of fluid-phase Equilibria*. 3ra edición, Prentice Hall, USA, pág. 115. 1999.
18. Flory. P.J., Orwoll. A., Vrij. A. *J. Am. Chem. Soc.* 86, pág. 3507 – 3514(a), pág. 3515 – 3520 (b). 1964. Flory. P.J., Orwoll. A., Vrij. A. *J. Am. Chem. Soc.* 87, pág. 1833-1838. 1965.
19. Funke. H., Wetzel, M., Heintz, A. *Pure Appl. Chem.* 61, pág. 1429 – 1439. 1989.

20. Piñeiro Guillén Ángel. Modelos termofísicos en mezclas líquidas: Re-formulación y simetrización de los modelos de Flory, RAS y ERAS. Extensión de la isoterma de Langmuir y estudio de aneótrofos. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Compostela. España. 2001.
21. Piñeiro. Á., Amigo. A., Bravo. R., Brocos. P. Fluid Phase Equilibria. 173, pág. 211-239. 2000.
22. Castellan. W. G. Fisicoquímica. 2da edición, Addison-Wesley Iberoamericana, pág. 217. 1987.
23. A. Abe, P. J. Flory, J. Am. Chem. Soc. 87, 1838 – 1846. 1965.
24. Piñeiro Guillén Ángel. Modelos termofísicos en mezclas líquidas: Re-formulación y simetrización de los modelos de Flory, RAS y ERAS. Extensión de la isoterma de Langmuir y estudio de aneótrofos. Tesis de Doctorado. Universidad de Santiago de Compostela. España. 2001.
25. P. J. Flory, J. Chem. Phys. 12, 425 – 438. 1944.
26. C. J. Kretschmer, R. Wiebe, J. Chem. Phys. 22, 1697 – 1701. 1954. H. Renón, J. M. Prausnitz, Chem. Eng. Sci. 22, 299 – 307. 1967. A. Nath, E. Bender, Fluid Phase Equilib. 7 289 – 307 (a). 1981. A. Nath, E. Bender, Fluid Phase Equilib. 7, 275-287 (b). 1981.
27. Morrison. T. R., Boyd. N. R. Química Orgánica. 5ta edición. Addison-Wesley Iberoamericana. USA. Pág. 28 – 29. 1990.
28. Aldrich. Catalog Handbook of fine Chemicals Chemists helping Chemists in researchs & industry Aldrich Chemical. Co. 1988
29. Picker. P., Tremblay. E. & Jolicoeur. C. J. Solution Chem. 3, pág. 377 – 384. 1974.
30. Pérez. C. S. Tesis de Maestría. Autoasociación de fenoles en disolventes inertes. UNAM. México. pág. 111 – 112. 1989.
31. T. M. Letcher, P. U. Govender, U. Domanska, J. Chem. Eng. Data 44, 274 – 285. 1999. Alonso. V., Calvo. E., Bravo. R., Pintos. M., Amigo. A. J. Chem. Eng. Data. 39, pág. 926 – 928. 1994.
32. Piñeiro. Á., Amigo. A., Bravo. R., Brocos. P. Fluid Phase Equilibria. 173, pág. 211-239. 2000.