



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO**

**FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES  
CUAUTITLÁN**

**CAPACIDAD CALORÍFICA A PRESIÓN CONSTANTE  
Y DENSIDAD DE N-METILPIRROLIDONA Y DE  
N-METILPIRROLIDONA + AGUA EN EL INTERVALO  
DE 288.15 K A 333.15 K.**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
LICENCIADO EN QUÍMICA INDUSTRIAL**

**P R E S E N T A:**

**JOSÉ FRANCISCO TREJO REYES**

**ASESOR: DR. ARTURO TREJO RODRÍGUEZ**

**CO-ASESOR: Q. ELIA CATALINA LEÓN ARIAS**



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.



FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN  
 UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR  
 DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

U. N. A. M.  
 FACULTAD DE ESTUDIOS  
 SUPERIORES CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE  
 EXAMENES PROFESIONALES

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO  
 DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN  
 P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares  
 Jefe del Departamento de Exámenes  
 Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Capacidad calorífica a presión constante y densidad de N-metilpirrolidona  
y de N-metilpirrolidona + Agua en el intervalo de 288.15 K a 333.15 K"

que presenta el pasante: José Francisco Trejo Reyes  
 con número de cuenta: 9959091-6 para obtener el título de :  
Licenciado en Química Industrial.

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

**A T E N T A M E N T E**  
**"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"**

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 20 de Septiembre de 2005

PRESIDENTE	<u>Q. Elia Catalina León Arias</u>	
VOCAL	<u>I.Q. Graciela Delgadillo García</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Juan José Mendoza Flores</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>Dr. Juan Manuel Aceves Hernández</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>Q. Laura Gómez Anzaldo</u>	

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco eternamente a la **Universidad Nacional Autónoma de México (UNAM)** por haberme permitido ingresar, realizar mis estudios de Licenciatura y egresar de la misma, con mucho orgullo; agradezco los cursos, conocimientos y formación tanto académica como profesional que me brindó esta máxima casa de estudios a lo largo de mi carrera.

Quiero agradecer al **Instituto Mexicano del Petróleo (IMP)**, a sus autoridades y al personal que labora dentro de esta gran institución, por la oportunidad y el apoyo que me brindó para realizar esta Tesis de Investigación en sus instalaciones (laboratorios, equipos, materiales e información científica), lo cual para mí es un gran logro personal, espero con este trabajo beneficiar a esta gran Institución con la información presentada.

De manera especial agradezco a mi **Director de Tesis, Dr. Arturo Trejo Rodríguez** del Instituto Mexicano del Petróleo (IMP), por darme la oportunidad de realizar este trabajo bajo su dirección y por creer en mí, y también por impartirme sus sabios consejos, conocimientos, experiencias y sobre todo por la amistad brindada durante el desarrollo de esta Tesis de Investigación hasta la fecha.

Al **Sistema Nacional de Investigadores (SNI)** y al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por el apoyo económico brindado para la realización de esta Tesis de Investigación.

También agradezco a los compañeros y amigos del Laboratorio de Termodinámica del IMP: **Blanca Estela García Flores, María Esther Rebolledo Libreros, Apollinar Jiménez Moreno, Jacinto Águila Hernández, Ascención Romero Martínez, Joel Reza González, Fernando García Sánchez, Florentino Murrieta Guevara y Verónica Uribe Vargas**, por su gran apoyo brindado y amistad durante la realización de este trabajo hasta la fecha, y particularmente quiero agradecer a **Rafael Eustaquio Rincón** por su apoyo moral y científico, tiempo, paciencia y sugerencias durante el desarrollo del mismo.

Agradezco al **Jurado** elegido, quienes gracias a sus sugerencias permitieron enriquecer el contenido de esta Tesis.

Agradezco a **Dios** y a la **V.S.S.L** por estar siempre conmigo.

A mis amigos **Rosa Elva Ortega Urquiza, Raúl Román Aguilar, Marco Antonio Ávila Chávez**, y de manera muy especial, a mis amigos **Erick Igor Moreno Vázquez, Mauro Omar López Noriega, Laura Guadarrama Cerecero, Viviana Silva Romero y Lizbeth Zepeda Núñez**, por su maravillosa amistad, estar conmigo en todo momento, su gran apoyo moral, anímico y sobre todo sentimental, el cual no olvidaré jamás.

Y a todas las personas que de una u otra forma contribuyeron a la realización de esta Tesis.

## DEDICATORIA

A mi hermana **María Lilia**, por el amor, cariño y felicidad que nos une, por ser el motivo de mi superación personal diaria.

A mis padres **Francisco y Lilia**, de quien me siento muy orgulloso y feliz de ser su hijo, por creer en mí, darme la vida, su amor, su apoyo y valores morales.

A mi prima **Neybl** y a mi tía **Juanita** por esos momentos de felicidad que hemos compartido y los lazos fraternales que nos unen.

A la memoria de mis abuelos **Francisco y María de la Paz**.

A todos mis **familiares** que tanto quiero y **amigos**.

A la memoria de mi amigo **Raúl Bocanegra**.

*“Gracias por formar parte de este sueño”*

# ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE TABLAS.....	v
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xlii
PRÓLOGO.....	xxi
INTRODUCCIÓN.....	1
OBJETIVOS DE ESTE TRABAJO .....	5
HIPÓTESIS.....	6
Capítulo 1 TERMODINÁMICA DE MEZCLAS.....	7
1.1 <i>Propiedades fisicoquímicas de soluciones</i> .....	7
1.2 <i>Tipos de fuerzas intermoleculares</i> .....	9
1.2.1 <i>Enlace de hidrógeno y autoasociación</i> .....	12
1.3 <i>Interacciones moleculares y su relación con algunas propiedades termodinámicas</i> ... 18	18
1.3.1 <i>Capacidad calorífica y formación de estructuras</i> .....	18
1.3.2 <i>Densidad y agrupamiento molecular</i> .....	21
1.3.3 <i>Propiedades molares de exceso de mezclas líquidas</i> .....	23
1.3.4 <i>Propiedades molares aparentes de mezclas líquidas</i> .....	25
Capítulo 2 APARATOS DE MEDICIÓN EMPLEADOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES.....	29
2.1 <i>Aparatos empleados para determinar la densidad (<math>\rho</math>) de líquidos puros y de         mezclas</i> .....	29
2.1.1 <i>Ajustes iniciales a los densímetros digitales de flujo</i> .....	32
2.2 <i>Aparatos empleados para determinar la capacidad calorífica a presión constante         (<math>C_p</math>) de líquidos puros y de mezclas</i> .....	33
2.2.1 <i>Ajustes iniciales a módulos del microcalorímetro</i> .....	37

## ÍNDICE (continuación)

	Página
2.2.1.1 <i>Unidad de calor específico</i> .....	37
2.2.1.2 <i>Detector térmico</i> .....	38
2.2.1.3 <i>Unidad con controlador y programador de temperatura</i> .....	38
2.2.1.4 <i>Bomba recirculadora</i> .....	38
2.2.2 <i>Ajustes iniciales a dispositivos periféricos del microcalorímetro</i> .....	39
2.2.2.1 <i>Bomba de flujo continuo</i> .....	39
2.2.2.2 <i>Baño de enfriamiento circulante refrigerado</i> .....	42
2.2.2.3 <i>Graficador</i> .....	42
2.2.2.4 <i>Bomba de vacío</i> .....	43
2.2.2.5 <i>Contenedor térmico</i> .....	44
2.3 <i>Substancias empleadas en este trabajo</i> .....	45
2.4 <i>Métodos experimentales utilizados en este trabajo</i> .....	46
2.4.1 <i>Métodos experimentales utilizados en este trabajo para determinar la densidad (<math>\rho</math>) de líquidos puros y de mezclas</i> .....	48
2.4.2 <i>Métodos experimentales utilizados en este trabajo para determinar la capacidad calorífica a presión constante (<math>C_p</math>) de líquidos puros y de mezclas</i> .....	52
2.5 <i>Validación de los resultados de los aparatos de medición empleados</i> .....	57
Capítulo 3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	61
3.1 <i>Resultados experimentales de la validación de los aparatos de medición empleados obtenidos en este trabajo</i> .....	62
3.1.1 <i>Validación de los resultados de los densímetros de flujo y comparación con resultados reportados en literatura</i> .....	62
3.1.2 <i>Validación de los resultados del microcalorímetro y comparación con resultados reportados en literatura</i> .....	69

## ÍNDICE (continuación)

	Página
3.2 <i>Resultados experimentales de la densidad (<math>\rho</math>) de N-metilpirrolidona como componente puro obtenidos en este trabajo .....</i>	73
3.3 <i>Resultados experimentales de la densidad (<math>\rho</math>) del sistema binario (<math>x_1</math>) N-metilpirrolidona + (1-<math>x_1</math>) agua obtenidos en este trabajo.....</i>	79
3.4 <i>Resultados experimentales del volumen molar de exceso (<math>V^E_{,m}</math>) del sistema binario (<math>x_1</math>) N-metilpirrolidona + (1-<math>x_1</math>) agua obtenidos en este trabajo.....</i>	87
3.4.1 <i>Correlación de los resultados experimentales del volumen molar de exceso (<math>V^E_{,m}</math>) del sistema binario (<math>x_1</math>) N-metilpirrolidona + (1-<math>x_1</math>) agua empleando la ecuación de Redlich-Kister .....</i>	91
3.5 <i>Resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante (<math>C_p</math>) de N-metilpirrolidona como componente puro obtenidos en este trabajo.....</i>	99
3.5.1 <i>Cálculo de la capacidad calorífica molar a presión constante (<math>C_{p,m}</math>) de N-metilpirrolidona pura mediante métodos por contribución de grupos moleculares.....</i>	122
3.5.1.1 <i>Método de Chueh y Swanson.....</i>	122
3.5.1.2 <i>Método de Missenard.....</i>	123
3.6 <i>Resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante (<math>C_p</math>) del sistema binario (<math>x_1</math>) N-metilpirrolidona + (1-<math>x_1</math>) agua obtenidos en este trabajo.....</i>	128
3.7 <i>Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso (<math>C_p^E_{,m}</math>) del sistema binario (<math>x_1</math>) N-metilpirrolidona + (1-<math>x_1</math>) agua obtenidos en este trabajo.....</i>	136
3.7.1 <i>Correlación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso (<math>C_p^E_{,m}</math>) del sistema binario (<math>x_1</math>) N-metilpirrolidona + (1-<math>x_1</math>) agua empleando la ecuación de Redlich-Kister .....</i>	140
3.8 <i>Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente (<math>\Theta_{C_p,m}</math>) del sistema binario (<math>x_1</math>) N-metilpirrolidona + (1-<math>x_1</math>) agua obtenidos en este trabajo.....</i>	144
CONCLUSIONES.....	147
REFERENCIAS.....	151

## ÍNDICE (continuación)

	Página
Apéndice A. ANÁLISIS Y CÁLCULO DE PROPAGACIÓN DE ERRORES.....	155
Apéndice B. DESARROLLO Y CÁLCULO DE $\rho$ , $V^E$ , $C_{p,m}$ , $C_p^E$ , $\theta_{Cp,m}$ .....	167
Apéndice C. ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO.....	179
Apéndice D. PROPIEDADES MOLARES PARCIALES.....	185
Apéndice E. RELACIÓN DE PATENTES CON APLICACIONES INDUSTRIALES DE N-METILPIRROLIDONA.....	201
Apéndice F. UNIDADES, CANTIDADES Y SÍMBOLOS DEL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (SI).....	207
GLOSARIO.....	211

## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Título de la tabla	Página
1.	Energía de interacciones moleculares.....	12
2.	Datos reportados en literatura de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de los fluidos de referencia utilizados para este estudio.....	50
3.	Parámetros a considerar para la obtención de la capacidad calorífica.....	54
4.	Propiedades físicas de los líquidos de referencia y de la muestra de interés utilizados en este trabajo a 298.15 K.....	59
5.	Resultados experimentales de las constantes de calibración empleadas para la determinación de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de componentes puros y de mezclas empleando el densímetro de flujo Picker-Sodev en el intervalo de (298.15 a 328.15) K.....	63
6.	Resultados experimentales de las constantes de calibración empleadas para la determinación de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de componentes puros y de mezclas empleando el densímetro de flujo Anton Paar en el intervalo de (298.15 a 328.15) K.....	63
7.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de agua pura obtenidos en este estudio con el densímetro Picker-Sodev y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para agua pura a 298.15 K.....	64
7a.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para <i>N</i> -metilpirrolidona pura a 298.15 K.....	64
7b.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para <i>N</i> -metilpirrolidona pura en el intervalo de (298.15 a 328.15) K.....	65
8.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de agua pura obtenidos en este estudio con el densímetro Anton Paar y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para agua pura a 298.15 K.....	66
8a.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Anton Paar y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para <i>N</i> -metilpirrolidona pura a 298.15 K.....	66

## ÍNDICE DE TABLAS (continuación)

Tabla	Título de la tabla	Página
8b.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Anton Paar y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para <i>N</i> -metilpirrolidona pura en el intervalo de (298.15 a 328.15) K.....	67
9.	Valores obtenidos experimentalmente para la evaluación de <i>T<sub>b</sub></i> .....	69
10.	Resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de algunos hidrocarburos y comparación con datos reportados en literatura a 298.15 K.....	70
10a.	Propiedades físicas del líquido de referencia utilizado en la determinación de la capacidad calorífica a presión constante de hidrocarburos lineales, a 298.15 K.....	71
11.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev.....	74
12.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Anton Paar.....	75
13.	Comparación de los resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar.....	76
14.	Comparación de los resultados experimentales de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar.....	76
15.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.....	80
16.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.....	81
17.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.....	82
18.	Resultados experimentales de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.....	83

## ÍNDICE DE TABLAS (continuación)

Tabla	Título de la tabla	Página
19.	Resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro Picker-Sodev.....	87
20.	Resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro Anton Paar.....	88
21.	Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Picker-Sodev, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 a 298.15 K y 308.15 K.....	93
22.	Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Picker-Sodev, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.0150 a 298.15 K y 308.15 K.....	95
23.	Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Picker-Sodev, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	96
24.	Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Anton Paar, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.1993 a 0.8007 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	98
25.	Datos reportados en literatura de la capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>n</i> -dodecano.....	100
26.	Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ; $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura, de <i>n</i> -dodecano.....	103
27.	Resultados de la densidad ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) en función de la temperatura de <i>n</i> -dodecano, utilizando la ecuación polinomial propuesta por Orwoll y Flory.....	104
28.	Capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.....	105

## ÍNDICE DE TABLAS (continuación)

Tabla	Título de la tabla	Página
29.	Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ , $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>N</i> -metilpirrolidona pura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.....	107
30.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	108
31.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	108
32.	Capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ , $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.....	109
33.	Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ , $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>N</i> -metilpirrolidona pura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.....	111
34.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	111
35.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	112
36.	Datos reportados en literatura por BASF de la capacidad calorífica a presión constante, específica y molar ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ , $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>N</i> -metilpirrolidona pura.....	113
37.	Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante, molar y específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ , $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) en literatura por BASF en función de la temperatura de <i>N</i> -metilpirrolidona pura.....	116

## ÍNDICE DE TABLAS (continuación)

Tabla	Título de la tabla	Página
38.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	117
39.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	118
40.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	120
41.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	120
42.	Constantes utilizadas para la estimación de la capacidad calorífica molar a presión constante para <i>N</i> -metilpirrolidona pura, a 293.15 K, con el método por contribución de grupos moleculares de Chueh-Swanson.....	123
43.	Constantes utilizadas para la estimación de la capacidad calorífica molar a presión constante para <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura, a 248.15 K, 273.13 K, 298.15 K, 323.15 K, 348.15 K y 373.15 K, con el método por contribución de grupos moleculares de Missenard.....	124
44.	Constantes utilizadas para la estimación de la capacidad calorífica molar a presión constante para <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura, a 288.15 K, 293.13 K, 298.15 K, 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K, 323.15 K, 328.15 K, y 333.15 K, en el método por contribución de grupos moleculares de Missenard.....	127
45.	Resultados obtenidos de la estimación propuesta de la capacidad calorífica molar a presión constante para <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura, a 288.15 K, 293.13 K, 298.15 K, 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K, 323.15 K, 328.15 K, y 333.15 K, empleando el método por contribución de grupos moleculares de Missenard.....	127

## ÍNDICE DE TABLAS (continuación)

Tabla	Título de la tabla	Página
46.	Resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1}K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ en función de la concentración y la temperatura.....	129
47.	Resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ en función de la concentración y la temperatura.....	129
48.	Datos reportados en literatura de la capacidad calorífica a presión constante, específica y molar ( $J \cdot g^{-1}K^{-1}$ , $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$ ) en función de la temperatura y de la densidad ( $g \cdot cm^{-3}$ , $kg \cdot m^{-3}$ ) de agua pura.....	131
49.	Valores calculados de la masa molecular ( $g \cdot mol^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ , en función de la concentración en fracción molar de <i>N</i> -metilpirrolidona.....	131
50.	Datos reportados en literatura de la capacidad calorífica a presión constante ( $cal \cdot mol^{-1}K^{-1}$ , $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$ , $J \cdot g^{-1}K^{-1}$ ) en función de la concentración y la temperatura del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ .....	134
51.	Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso ( $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ en función de la concentración y la temperatura.....	137
52.	Parámetros de ajuste empleados para correlacionar la capacidad calorífica molar de exceso ( $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	142
53.	Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente ( $J \cdot mol^{-1}K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ en función de la concentración y la temperatura.....	144
A.1.	Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de <i>N</i> -metilpirrolidona del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ .....	163
A.2.	Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de <i>N</i> -metilpirrolidona del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ .....	163
A.2a.	Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de <i>N</i> -metilpirrolidona del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $H_2O$ .....	164

## ÍNDICE DE TABLAS (continuación)

Tabla	Título de la tabla	Página
A.3.	Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de <i>N</i> -metilpirrolidona del sistema binario $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O.....	165
A.4.	Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de <i>N</i> -metilpirrolidona del sistema binario $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O.....	165
B.1.	Datos reportados en literatura de los fluidos de referencia utilizados para este ejemplo.....	169
B.2.	Datos obtenidos para la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de <i>N</i> -metilpirrolidona de las mezclas binarias $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O.....	170
B.3.	Periodos obtenidos en la determinación de la densidad de la mezcla binaria $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O, concentración 0.0026 en fracción molar de NMP.....	171
B.4.	Periodos obtenidos en la determinación de la densidad de la mezcla binaria $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O, concentración 0.2000 en fracción molar de NMP.....	172
B.5.	Parámetros relacionados con la medición de la capacidad calorífica a presión constante para la mezcla binaria $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP.....	176
B.6.	Parámetros relacionados con la medición de la capacidad calorífica a presión constante para la mezcla binaria $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O de concentración 0.2000 en fracción molar de NMP.....	176
D.1.	Parámetros de ajuste empleados para representar la capacidad calorífica molar a presión constante experimental ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	192
D.2.	Parámetros de ajuste empleados para el cálculo y obtención de la variable $(dC_{p,m} / dx_1)$ del sistema binario $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	193
D.3.	Capacidad calorífica molar parcial a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de los componentes 1 y 2 del sistema binario $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	194
D.4.	Capacidad calorífica molar de exceso reducida ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario $(x_1)$ NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	195

## ÍNDICE DE TABLAS (continuación)

Tabla	Título de la tabla	Página
D.5.	Volumen molar ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	196
D.6.	Parámetros de ajuste empleados para representar el volumen molar ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	198
D.7.	Parámetros de ajuste empleados para el cálculo y obtención de la variable ( $dV_m/dx_1$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	198
D.8.	Volumen molar parcial ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) de los componentes 1 y 2 del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	199
E.1.	Resultados de la búsqueda de patentes que involucran aplicaciones de <i>N</i> -metilpirrolidona (NMP) otorgadas en los Estados Unidos Mexicanos.....	204
E.1a	Resultados de la búsqueda de solicitud de patentes que involucran aplicaciones de <i>N</i> -metilpirrolidona (NMP) otorgadas en los Estados Unidos Mexicanos.....	204
E.2.	Resultados de la búsqueda de patentes que involucran aplicaciones de <i>N</i> -metilpirrolidona (NMP) otorgadas en Estados Unidos de Norteamérica.....	205
F.1.	Unidades fundamentales del Sistema Internacional de Unidades.....	209
F.2.	Unidades derivadas del Sistema Internacional de Unidades.....	210
F.3.	Factores de conversión del Sistema Internacional de Unidades.....	210

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura</b>	<b>Título de la figura</b>	<b>Página</b>
1.	Criterios generales en la elección de un disolvente.....	2
2.	Diagrama del proceso de endulzamiento del gas natural.....	2
3.	Estructura molecular de NMP. Fórmula condensada $C_3H_9NO$ .....	3
4.	Estructura molecular de algunas amidas.....	4
5.	Orientaciones de atracción y repulsión de las moléculas polares de clorometano ( $CH_3Cl$ ).....	10
6.	Atracciones intermoleculares que se producen en tetracloruro de carbono ( $CCl_4$ ).....	11
7.	Interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas de agua.....	13
8.	Interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas de agua (a), entre moléculas de amoníaco (b) y entre moléculas de fluoruro de hidrógeno (c).....	14
9.	Temperatura de ebullición de algunos compuestos que contienen hidrógeno.....	14
10.	Estructuras del agua.....	15
11.	Densidad del agua.....	15
12.	Capacidad calorífica a presión constante del agua.....	16
13.	Equilibrios posibles en la autoasociación de alcoholes.....	17
14.	Representación del agrupamiento molecular.....	22
15.	Comportamientos variados de propiedades molares de exceso de seis sistemas binarios.....	24
16.	Comportamiento de la propiedad molar aparente en función de la concentración.....	26
17.	Dispositivo experimental con el cual se determina la densidad de líquidos puros y de mezclas, densímetro de flujo Picker-Sodev: 1) Densímetro de flujo, 2) Baño controlador de temperatura, 3) Termómetro digital con sensor de cristal de cuarzo, 4) Impresora y Medidor-Sensor de períodos, 5) Tanque de nitrógeno.....	32

## ÍNDICE DE FIGURAS (continuación)

Figura	Título de la figura	Página
18.	Dispositivo experimental con el cual se determina la densidad de líquidos puros y de mezclas, densímetro de flujo Anton Paar: 1) Densímetro de flujo, 2) Baño con controlador digital de temperatura, 3) Termómetro digital con sensor de platino, 4) Tanque de nitrógeno.....	33
19.	Esquema representativo de las partes internas del microcalorímetro.....	35
20.	Módulos principales de operación del microcalorímetro.....	36
21.	Estructura interna de la bomba recirculadora.....	39
22.	Estructura interna y partes que conforman la bomba circuladora de flujo continuo....	41
23.	Dispositivo experimental con el cual se determina la capacidad calorífica volumétrica de líquidos puros y de mezclas: 1) Microcalorímetro, 2) Detector térmico, 3) Unidad con controlador y programador de temperatura, 4) Bomba recirculadora, 5) Termómetro digital, 6) Multímetro digital, 7) Baño de enfriamiento, 8) Graficador, 9) Baño de ultrasonido, 10) Multímetro, 11) Bomba de vacío, 12) Bomba de flujo.....	45
24.	Tipos de flujo posibles en una medición; A es un flujo muy lento, B es un flujo óptimo, C es un flujo muy rápido.....	53
25.	Espectro obtenido durante una medición experimental, el cual se utiliza para determinar la capacidad calorífica a presión constante.....	55
26.	Diagrama de bloques del procedimiento experimental empleado en este trabajo.....	60
27.	Validación de los resultados obtenidos con el densímetro de flujo Picker-Sodev.....	68
28.	Validación de los resultados obtenidos con el densímetro de flujo Anton Paar.....	68
29.	Capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de algunos hidrocarburos lineales, a 298.15 K.....	71
30.	Capacidad calorífica molar a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de algunos hidrocarburos lineales, a 298.15 K.....	72
31.	Capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de algunos hidrocarburos lineales, a 298.15 K.....	73
32.	Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida con el densímetro marca Picker-Sodev.....	74

## ÍNDICE DE FIGURAS (continuación)

Figura	Título de la figura	Página
33.	Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida con el densímetro marca Anton Paar.....	75
34.	Comparación de los resultados de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar con datos reportados en literatura.....	77
35.	Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.....	80
36.	Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.....	81
37.	Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.....	83
38.	Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.....	84
39.	Comparación gráfica de los resultados de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar con datos reportados en literatura.....	85
40.	Volúmenes molares de exceso ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro el densímetro Picker-Sodev.....	88
41.	Volúmenes molares de exceso ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro el densímetro Anton Paar.....	89
42.	Comparación gráfica de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar con datos reportados en literatura.....	90
43.	Comparación de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ; derivado de la densidad obtenida con el densímetro marca Picker-Sodev) y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003, a 298.15 K y 308.15 K.....	94

## ÍNDICE DE FIGURAS (continuación)

Figura	Título de la figura	Página
44.	Comparación de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}$ ; derivados de la densidad obtenida con el densímetro marca Picker-Sodev) y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister ( $N=4$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	97
45.	Comparación de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3\text{-mol}^{-1}$ ; derivado de la densidad obtenida con el densímetro marca Anton Paar) y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister ( $N=4$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) $\text{H}_2\text{O}$ en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.1993 a 0.8007 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	99
46.	Comparación de los resultados reportados de la capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal}\text{-mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>n</i> -dodecano con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	102
47.	Comparación de los resultados reportados de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\text{-g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>n</i> -dodecano con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	102
48.	Comparación de los resultados reportados de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $\text{J}\text{-mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>n</i> -dodecano con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	103
49.	Capacidad calorífica molar a presión constante ( $\text{J}\text{-mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.....	106
50.	Capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\text{-g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.....	106
51.	Capacidad calorífica molar a presión constante ( $\text{J}\text{-mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.....	109
52.	Capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\text{-g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.....	110

## ÍNDICE DE FIGURAS (continuación)

Figura	Título de la figura	Página
53.	Comparación de los resultados reportados en literatura por BASF de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>N</i> -metilpirrolidona pura con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	115
54.	Comparación de los resultados reportados en literatura por BASF de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) en función de la temperatura de <i>N</i> -metilpirrolidona pura con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.....	115
55.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	117
56.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	118
57.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	119
58.	Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.....	121
59.	Comparación de la contribución individual propuesta por el método de Missenard y los resultados obtenidos mediante la ecuación de ajuste para el grupo $-CH_3$ , para determinar la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura.....	125
60.	Comparación de la contribución individual propuesta por el método de Missenard y los resultados obtenidos mediante la ecuación de ajuste para el grupo $-CH_2$ , para determinar la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de <i>N</i> -metilpirrolidona pura en función de la temperatura.....	125

## ÍNDICE DE FIGURAS (continuación)

Figura	Título de la figura	Página
61.	Capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura.....	132
62.	Capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura.....	132
63.	Capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura.....	133
64.	Capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura.....	133
65.	Comparación gráfica de los resultados obtenidos la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura con datos reportados en literatura.....	135
66.	Comparación gráfica de los resultados obtenidos la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura con datos reportados en literatura.....	135
67.	Capacidad calorífica molar de exceso ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura.....	138
68.	Capacidad calorífica molar de exceso reducida ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	140
69.	Capacidad calorífica molar de exceso reducida ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.0150 y en el intervalo de 298.15 K y 308.15 K.....	140
70.	Comparación de los resultados obtenidos de la capacidad calorífica molar de exceso ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ); y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.....	143
71.	Capacidad calorífica molar aparente ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + $(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O en función de la concentración y la temperatura.....	145
C.1.	Cromatograma obtenido de la inyección de <i>n</i> -dodecano puro sin malla molecular.....	181
C.2.	Cromatograma obtenido de la inyección de <i>n</i> -dodecano puro con malla molecular....	182

## ÍNDICE DE FIGURAS (continuación)

<b>Figura</b>	<b>Título de la figura</b>	<b>Página</b>
C.3.	Cromatograma obtenido de la inyección de NMP pura sin malla molecular.....	183
C.4.	Cromatograma obtenido de la inyección de NMP pura con malla molecular.....	184
D.1.	Diagrama representativo para obtener las propiedades molares parciales de un sistema binario correspondiente a $x_1 = 0.5$ .....	188
D.2.	Diagrama representativo para obtener las propiedades molares parciales de un sistema binario correspondiente al intervalo de concentración a dilución infinita.....	189
D.3.	Diagrama representativo de la propiedad de exceso reducida contra la fracción molar de $x_2$ , el cual muestra las regiones (i), (ii) y (iii).....	191

---

## PRÓLOGO

Actualmente el campo de la Termodinámica es tan amplio que entra en contacto con todas las ciencias, este trabajo se ha intentado escribir de manera que constituya una referencia y una utilidad de aplicación industrial y de información científica.

Como *antecedente* de este trabajo, se debe mencionar que en el Laboratorio de Termodinámica del Área de Investigación en Termofísica del Instituto Mexicano del Petróleo, se ha realizado investigación aplicada para obtener resultados originales que son de interés para procesos de separación de la industria del petróleo, desde el año de 1982 (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; Apam-Martínez y Trejo, 1988; Eustaquio-Rincón et al., 1994; Murrieta-Guevara et al., 2000; Águila-Hernández et al., 2001).

Dicho Laboratorio cuenta con una amplia variedad de dispositivos experimentales que tienen la característica de haber sido diseñados y construidos por los investigadores de este Laboratorio. En estos equipos es posible llevar a cabo diferentes tipos de estudios a las condiciones de presión y temperatura que prevalecen en los procesos industriales, obteniendo resultados de gran importancia, relacionados con propiedades físicas y químicas de diferentes fluidos puros y sus mezclas. Dentro de sus objetivos está la determinación experimental de propiedades termodinámicas de disolventes químicos y físicos, las propiedades de interés son: capacidad de absorción, selectividad, resistencia a la degradación, propiedades termofísicas, e.g. capacidad calorífica, densidad, presión de vapor, tensión superficial y viscosidad.

Otras propiedades termodinámicas importantes para las cuales se realizan estudios muy amplios en este Laboratorio son: espumación, solubilidad de gases en disolventes, equilibrio de fases, así como también separación y recuperación de hidrocarburos de diferentes tipos de matrices y tratamiento de hidrocarburos mezclados con nitrógeno, estudios de extracción de compuestos orgánicos en condiciones supercríticas y subcríticas. Una de las actividades principales de este Laboratorio está enfocada al estudio y optimización del proceso de endulzamiento del gas natural y de gases de refinería.

La *N*-metilpirrolidona (NMP) es de gran importancia en diversas aplicaciones a nivel industrial, en particular puede ser empleada en el proceso de purificación de gas natural, el cual está compuesto en mayor parte por metano. El proceso de purificación consiste en la eliminación de los gases ácidos o amargos que contaminan la corriente del gas natural, uno de ellos es el

ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) que ocasiona problemas de corrosión al equipo y otro es el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) que disminuye el poder calorífico del gas.

Al gas natural que se le han eliminado el ácido sulfhídrico ( $H_2S$ ) y el dióxido de carbono ( $CO_2$ ) se le llama gas dulce, el gas natural con contenido de  $H_2S$  y  $CO_2$  se denomina gas amargo. Actualmente para enfrentar este problema se utilizan industrialmente mezclas acuosas de alcanolaminas, clasificadas como disolventes químicos porque reaccionan con los gases ácidos. La purificación o endulzamiento del gas natural amargo con NMP es una alternativa para el desarrollo de una nueva tecnología, por lo que es necesario conocer varias propiedades termodinámicas de este disolvente.

En este trabajo se realizó un estudio experimental de dos propiedades termofísicas de la NMP y del sistema binario ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona (NMP) + ( $1-x_1$ ) agua ( $H_2O$ ), densidad y capacidad calorífica a presión constante, en un amplio intervalo de temperatura y en todo el intervalo de concentración en fracción molar. Estos resultados serán necesarios para integrar una base de datos que será fundamental para la elección de un buen disolvente para la remoción de  $H_2S$  y  $CO_2$  y por consiguiente en el desarrollo de una nueva tecnología en el proceso de endulzamiento del gas natural de gases de refinería. Los resultados experimentales de este trabajo se discuten en términos de las interacciones moleculares presentes en el sistema estudiado y de su funcionalidad con la concentración y la temperatura.

En los diferentes capítulos contenidos en esta *Tesis de Investigación*, la información mostrada se encuentra muy detallada, inicialmente se muestra una breve introducción al tema resaltando la importancia a nivel industrial y científico del estudio.

En el primer capítulo se comentan los diferentes tipos de interacciones y fuerzas que pueden existir entre moléculas, y su interpretación desde el punto de vista termodinámico. En el capítulo 2 se explica detalladamente el equipo y aparatos de medición empleados, también los métodos experimentales que se emplearon para desarrollar este estudio; los resultados de este trabajo y la discusión de los mismos aparecen en el capítulo 3.

En todo el contenido del trabajo se muestran figuras y tablas con información complementaria; hay que resaltar que todos los resultados experimentales tienen calculada su respectiva incertidumbre experimental, información de vital importancia, puesto que ella permite apreciar la gran confiabilidad y calidad de los resultados obtenidos aquí. Se emplean también diferentes ecuaciones que incluyen el significado de cada una de las variables contenidas en la expresión, y

así lograr una fácil interpretación de la información presentada, se pueden también observar términos y conceptos matemáticos así como estadísticos, ajustes, comparaciones y correlaciones. En todo el trabajo se emplean símbolos y unidades de medida que representan cantidades físicas y químicas, basadas en el Sistema Internacional de Unidades (SI).

En la sección final de esta Tesis se pueden apreciar las conclusiones generadas, las referencias bibliográficas de trabajos relevantes realizados con anterioridad por científicos y grupos de investigación e instituciones importantes tanto nacionales como internacionales, que sirvieron como base para sustentar los resultados de este trabajo, también al final aparecen los apéndices que complementan la información incluida en cada uno de los capítulos.

Con esta Tesis, se espera que el lector aumente el interés por la investigación y haga un esfuerzo al realizar trabajos futuros con el fin de mejorar la calidad y el nivel científico del país.

---

## INTRODUCCIÓN

El gas natural que se extrae de un yacimiento es una mezcla compleja en la cual el metano representa entre el 75% y el 95% (Maddox, 1985) del volumen total de la mezcla, el porcentaje restante lo constituyen otros hidrocarburos como el etano, propano, *n*-butano, iso-butano, *n*-pentano, iso-pentano, hexano y nitrógeno, así como también el H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub>. Un gas natural que no contiene ácido sulfhídrico (H<sub>2</sub>S) ni dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) se le llama gas dulce, el gas natural con contenido de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> se denomina gas amargo (Maddox, 1985).

El H<sub>2</sub>S genera problemas de corrosión en los equipos de proceso y es muy tóxico, además de disminuir la calidad del gas natural; el CO<sub>2</sub> disminuye el poder calorífico del gas natural y también genera problemas de corrosión a los equipos en presencia de agua. La eliminación de los gases ácidos se lleva a cabo mediante procesos industriales de endulzamiento de gas natural (Murrieta-Guevara et al., 2000). Algunos disolventes empleados en la eliminación de gases ácidos se clasifican de la siguiente manera:

*Disolventes químicos:* Absorben los gases ácidos mediante una reacción química. Se emplean para volúmenes elevados y presión parcial baja de los gases ácidos.

*Disolventes físicos:* Solubilizan los gases ácidos en función de su presión parcial sin existir reacción química. Se emplean para volúmenes pequeños y presión parcial alta de los gases ácidos.

La elección de un disolvente, sea físico o químico, depende del volumen y presión parcial de los gases ácidos presentes en la corriente de gas (Murrieta-Guevara et al., 2000), también la elección depende de otros parámetros que son de gran relevancia, los cuales se muestran en la figura 1. Para el endulzamiento del gas natural se utilizan industrialmente mezclas acuosas de disolventes químicos, comúnmente alcanolaminas, tales como monoetanolamina, dietanolamina, diglicolamina, metildietanolamina, entre otras. Estas soluciones son usadas y regeneradas para una gran remoción de H<sub>2</sub>S y CO<sub>2</sub> (Murrieta-Guevara et al., 1993). Otros procesos de endulzamiento utilizan disolventes físicos, éstos pueden ser regenerados con o sin calentamiento, frecuentemente se utilizan para la remoción de CO<sub>2</sub>. Entre los disolventes físicos más usados se encuentran carbonato de propileno, dimetilformamida, dietilenglicol, metiléter, *N*-metilpirrolidona (NMP), y sulfolano. También se utilizan mezclas acuosas de una amina con un

---

disolvente físico, que absorben el ácido sulfhídrico con buen rendimiento para concentraciones altas de gas ácido (Maddox, 1985).

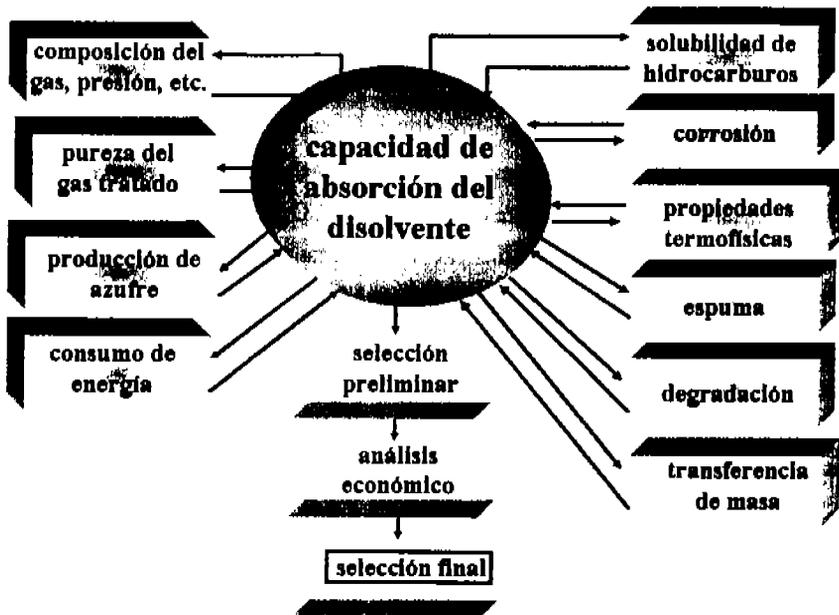


Figura 1. Criterios generales en la elección de un disolvente.

En la figura 2 se muestra el diagrama del proceso de endulzamiento del gas natural.

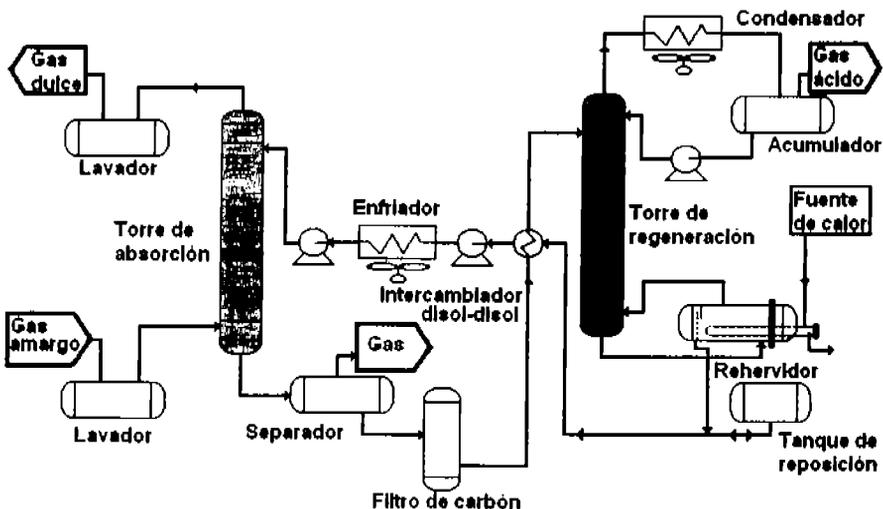


Figura 2. Diagrama del proceso de endulzamiento del gas natural.

El gas amargo se inyecta por la parte inferior de la torre absorbadora y el disolvente por la parte superior, inmediatamente comienza el proceso de purificación con el contacto a contracorriente del gas ácido con el disolvente el cual puede ser físico, químico o mezcla, logrando eliminar en su mayor parte los contaminantes presentes, más tarde se realiza la regeneración de la solución de disolvente en la torre regeneradora para después volver a reutilizarse.

La *N*-metilpirrolidona (NMP), que es una amida cíclica (lactama), es de gran importancia en aplicaciones en el ámbito industrial (ver apéndice E), el uso de este compuesto es una alternativa tecnológica en la remoción de  $H_2S$  y  $CO_2$  en el proceso de endulzamiento del gas natural amargo. La NMP (CAS No. 872-50-4,  $C_5H_9NO$ ) es un disolvente orgánico miscible en agua, higroscópico e incoloro con ligero olor a amina, usado en la industria petroquímica en la extracción de aromáticos y butadieno lo mismo que en la remoción y purificación de acetileno, en la industria de los polímeros como disolvente (BASF, 2001), también en la manufactura de varios compuestos incluyendo cosméticos, pigmentos, insecticidas, herbicidas y fungicidas, previniendo efectos ambientales. Se ha demostrado que se puede utilizar para sustituir los hidrocarburos clorados (Henni et al., 2004). Asimismo también, algunos investigadores han realizado estudios empleando NMP, y se ha logrado entender la actividad química de los polipéptidos (García et al., 1997). La figura 3 muestra la estructura molecular de NMP.

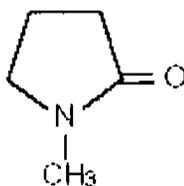


Figura 3. Estructura molecular de NMP; fórmula condensada  $C_5H_9NO$ .

Las amidas son compuestos muy interesantes que se caracterizan por poseer un enlace peptídico ( $-CO-NH-$ ) en su estructura molecular, lo que les da facilidad por su naturaleza a ser moléculas que puede fungir como donadoras yceptoras de electrones, son compuestos orgánicos polares que al mezclarse con agua presentan un alto agrupamiento molecular, al mezclarse llevan a cabo reacciones que generan fenómenos de formación y rompimiento de enlaces (estructuras) característicos de gran interés científico. Estos compuestos presentan buena reactividad a temperatura ambiente y son compuestos con una gran tendencia a autoasociarse, principalmente

las cíclicas (García et al., 1997). Actualmente se han realizado pocos estudios y publicaciones de propiedades físicas y químicas en un amplio intervalo de concentración y temperatura del sistema amida-agua.

La figura 4 muestra la estructura molecular de algunas amidas: formamida (FOR), *N*-metilformamida (NMF), *N,N*-dimetilformamida (DMF), pirrolidin-2-ona (PYR), y *N*-metilpirrolidona (NMP).

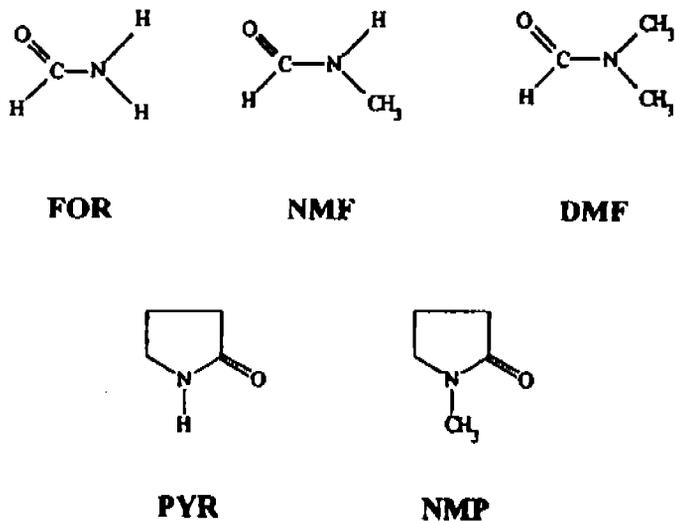


Figura 4. Estructura molecular de algunas amidas.

---

## OBJETIVOS GENERALES DE ESTE TRABAJO

Realizar una caracterización termodinámica, mediante la obtención experimental de propiedades termofísicas, de un disolvente físico en estado puro y del mismo disolvente físico mezclado con agua, a diferentes temperaturas y en un amplio intervalo de concentración.

Discutir los resultados experimentales de las propiedades termofísicas del disolvente estudiado, tanto en estado puro como mezclado, en términos de las interacciones moleculares y de su funcionalidad que presentan con la temperatura y la concentración.

## OBJETIVOS PARTICULARES DE ESTE TRABAJO

Determinar experimentalmente la densidad ( $\rho$ ) de *N*-metilpirrolidona (NMP) como componente puro, en un amplio intervalo de temperatura.

Obtener de manera experimental la  $\rho$  del sistema binario formado por ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona (NMP) + ( $1-x_1$ ) agua ( $H_2O$ ), en un amplio intervalo de concentración en fracción molar y temperatura.

Calcular el volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$ , a partir de los resultados experimentales de la  $\rho$ .

Obtener experimentalmente la capacidad calorífica molar a presión constante ( $C_{p,m}$ ) de NMP como componente puro, en un amplio intervalo de temperatura.

Efectuar la comparación de los resultados experimentales de la  $C_{p,m}$  de NMP pura, con valores obtenidos mediante métodos predictivos de la  $C_{p,m}$ , disponibles en literatura.

Determinar de manera experimental la  $C_{p,m}$  del sistema binario formado por ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$ , en un amplio intervalo de concentración en fracción molar y temperatura.

Calcular la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) del sistema binario de interés en éste trabajo, a partir de los resultados experimentales de la  $C_{p,m}$ .

Correlacionar los resultados obtenidos de la  $C_p^E$  mediante la aplicación de una ecuación empírica.

Obtener la capacidad calorífica molar aparente a presión constante ( $\phi_{C_{p,m}}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$ , en el intervalo de concentración en fracción molar a dilución infinita y en un amplio intervalo de temperatura.

---

## HIPÓTESIS

Resultados experimentales de alta precisión y exactitud de propiedades termofísicas de un disolvente orgánico polar en estado puro y de él mezclado con agua permitirá conocer su comportamiento termodinámico para así establecer el uso de ese disolvente en aplicaciones de interés industrial

---

# Capítulo 1

## TERMODINÁMICA DE MEZCLAS

### 1.1 *Propiedades fisicoquímicas de soluciones*

La materia que existe en la naturaleza puede separarse en dos grandes divisiones: sustancias puras y mezclas de sustancias.

Una sustancia pura presenta un conjunto de propiedades físicas y químicas que no dependen del método de preparación, a diferencia de las mezclas, las cuales, pueden variar mucho en su composición química, en consecuencia sus propiedades físicas y sus propiedades químicas varían según la composición y dependerán de la manera de preparación (Ander y Sonnessa, 1982; Whitten, 1996; Garritz y Chamizo, 1998). La cantidad de una sustancia que se disuelve en otra depende de la naturaleza del soluto y del disolvente (definidos a partir de la porción en que se encuentre cada uno), de la temperatura y de la presión (Saunders, 1978; Whitten, 1996; Laidler, 2005), en general, el efecto de la temperatura es muy pronunciado y depende del calor de solución; si una sustancia se disuelve hasta la saturación con desprendimiento de calor la solubilidad disminuirá con el aumento de la temperatura, por otra parte si una sustancia se disuelve con absorción de calor la solubilidad se incrementará con el aumento de la temperatura.

En general, los compuestos de carácter químico análogo o similar, son más solubles entre sí que los compuestos de carácter químico diferente ([www.unalmed.edu.co/inorganica.com](http://www.unalmed.edu.co/inorganica.com)). Cuando entre dos sustancias existe semejanza química, la solución de ambos guarda un agrupamiento no muy distinto de aquél de las sustancias puras, y ambas se toleran entre sí en solución, por ejemplo, sustancias similares químicamente, se mezclan, se disuelven entre sí en todas las proporciones (no hay límite de saturación), se dice que son miscibles completamente, como es el caso de agua y alcohol; por otra parte, cuando la naturaleza química de las dos sustancias es considerablemente diferente, hay poca tendencia a la disolución, los líquidos que no son similares químicamente y que no se disuelven entre sí tal como el agua y el mercurio son totalmente inmiscibles. Entre estos dos casos extremos, compuestos de carácter químico similar y carácter químico diferente, hay un número considerable de estados intermedios, lo cual explica el amplio intervalo de solubilidad de las diversas sustancias involucradas en el proceso de mezclado; por ejemplo, hay compuestos que se disuelven uno en otro en pequeña proporción como es el caso del éter y el agua, el éter puro disuelve cierta cantidad de agua para formar una

solución saturada de agua en éter, mientras que el agua disuelve una cantidad limitada de éter dando una solución saturada de éter en agua. En consecuencia, con proporciones elevadas de uno u otro de estos líquidos se puede obtener una solución totalmente miscible (www.unalmed.edu.co/inorganica.com., 1994). Sin embargo, cuando se toman proporciones fuera de estos límites de saturación, se forman dos capas, una constituida de una solución de éter en agua y otra de agua en éter. Los pares líquidos de esta clase son parcialmente miscibles.

Dentro de los fenómenos de miscibilidad podemos definir un proceso de solución de la siguiente manera:



En el cual se mezclan  $n_1$  moles de sustancia pura  $A_1$  con  $n_2$  de  $A_2$  también pura, para formar una solución binaria. Una solución se define como un sistema homogéneo de concentración variable (Ander y Sonnessa, 1982; Whitten, 1996).

Los líquidos de componentes múltiples experimentan cambios en su concentración como resultado de procesos de mezcla o de separación, por la transferencia de especies de una fase a la otra o por alguna reacción química, los cambios de propiedad en la mezcla son funciones de la temperatura, presión y concentración o de cualquier otra variable termodinámica.

La aplicación práctica de la termodinámica requiere de valores para las propiedades de las especies químicas y sus mezclas, las propiedades termodinámicas en este caso son, la energía libre ( $G$ ) y la entropía ( $S$ ), pero para requerimientos de calor ( $Q$ ) y trabajo ( $W$ ) se calcula la energía interna ( $U$ ) y la entalpía ( $H$ ), las cuales a menudo se evalúan a partir de datos volumétricos (Saunders, 1978; Atkins, 1998; Ball 2004). El estado de un fluido puro homogéneo queda determinado cada vez que se dan valores definidos a dos propiedades termodinámicas intensivas, en contraste cuando dos fases están en equilibrio, el estado del sistema es determinado, válido; sólo bajo ciertas condiciones, (ver ecuación 2), cuando se especifica una de dichas propiedades.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2)$$

A una temperatura  $T$ , la energía libre, entropía y entalpía de mezcla están relacionadas entre sí (Saunders, 1978, Atkins, 1998; Ball 2004).

Los líquidos de componentes múltiples están formados por moléculas que no sólo tienen energía de ellas, sino que también comparten energía debido a las fuerzas intermoleculares, esta energía potencial interna molecular está asociada con agregados de moléculas y es la forma de

energía que refleja la existencia de tales fuerzas. Es un hecho bien establecido que dos moléculas se atraen entre sí cuando están relativamente alejadas, y que se repelen cuando están próximas, las fuerzas de atracción generalmente varían inversamente con la distancia intermolecular para separaciones grandes (Ander y Sonnessa, 1982, Whitten, 1996). La fuerza de repulsión varía inversamente con una potencia más alta a la distancia intermolecular, las fuerzas intermoleculares de origen electromagnético representan interacciones entre las distribuciones de carga de moléculas vecinas. El concepto esencial es que una molécula tiene una distribución de cargas: una colección de núcleos cargados positivamente, rodeados por una nube de electrones cargados negativamente, por tanto las repulsiones intermoleculares en separaciones suficientemente pequeñas son resultado del traslapamiento de las nubes de electrones de las moléculas que interactúan entre sí, lo que da origen a una repulsión; para separaciones aún más pequeñas, los núcleos cargados positivamente están muy cercanos unos con otros, promoviendo de nuevo la repulsión (Ander y Sonnessa, 1982, Garritz y Chamizo, 1998).

Como se mencionó anteriormente la fuerza molecular está dominada en las pequeñas separaciones por las repulsiones y en las grandes separaciones por atracciones, estas interacciones llevan por nombre interacciones físicas, debido a que las especies que interactúan conservan sus identidades. Para algunos sistemas, operan principalmente en separaciones intermedias otra clase de fuerzas que se manifiestan como fuertes interacciones de atracción, en las cuales las especies que participan se combinan para formar nuevas entidades químicas, entre las más importantes se tiene el enlace de hidrógeno y la complejación por transferencia de carga.

### 1.2 Tipos de fuerzas intermoleculares

Las moléculas pueden atraerse entre sí mediante fuerzas relativamente débiles que se conocen con el nombre genérico de fuerzas de Van der Waals ([www.unalmed.edu.co/inorganica.com](http://www.unalmed.edu.co/inorganica.com)., 1994; Ander y Sonnessa, 1982, Whitten, 1996). A continuación se citan los tipos más importantes.

a) Interacciones moleculares entre moléculas polares: fuerzas de orientación.

Son atracciones entre los dipolos eléctricos de moléculas polares, la mayor parte de las moléculas tienen momentos dipolares permanentes como resultado de sus enlaces polares, cada momento dipolar molecular tiene un extremo positivo y otro negativo. La ordenación intermolecular más estable es la que sitúa a las moléculas de manera que el extremo positivo de una molécula esté cerca del extremo negativo de otra ([www.es.geocities.com/quimicaorganica](http://www.es.geocities.com/quimicaorganica).,

1988). En la figura 5 se indican las orientaciones de atracción y repulsión de las moléculas polares utilizando el clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) como ejemplo ([www.es.geocities.com/quimicaorganica](http://www.es.geocities.com/quimicaorganica), 1988):

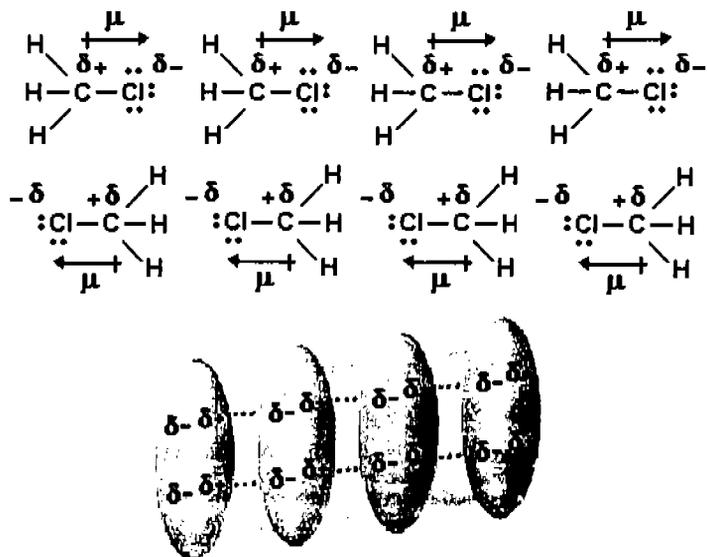


Figura 5. Orientaciones de atracción y repulsión de las moléculas polares de clorometano ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ).

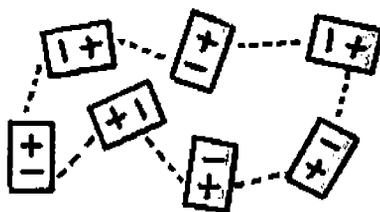
En el estado líquido el resultado de la orientación positivo-negativo es una fuerza de atracción neta que mantiene unidas a las moléculas. Para pasar del estado líquido al gaseoso debe superarse esta fuerza de atracción intermolecular, lo que explica el que los compuestos muy polares tengan mayores calores de evaporación y mayores puntos de ebullición que los compuestos menos polares.

b) Interacciones moleculares entre moléculas apolares: fuerzas de dispersión de London.

Son atracciones que se dan entre cualquier tipo de moléculas debido a los dipolos instantáneos que se forman producidos por las fluctuaciones en la densidad electrónica que rodea a los átomos. Las fuerzas de London dependen de la forma de la molécula, para las moléculas de forma semejante crecen con la masa molecular y con la polarizabilidad ya que esos dos factores facilitan la fluctuación de los electrones. En las moléculas no polares, como la del tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ), la principal fuerza de atracción es la fuerza de dispersión de London, que surge de la

interacción entre dipolos inducidos que se generan temporalmente en las moléculas ([www.es.geocities.com/quimicaorganica](http://www.es.geocities.com/quimicaorganica)., 1988).

El  $\text{CCl}_4$  no tiene momento dipolar permanente, sin embargo, cuando se provoca un desplazamiento transitorio de la densidad electrónica, por ejemplo por el acercamiento de las nubes electrónicas de dos moléculas, se induce un momento dipolar pequeño y temporal que provoca una atracción intermolecular. Estos dipolos temporales sólo duran una fracción de segundo y cambian continuamente de orientación. Sin embargo, se correlacionan de forma que su fuerza neta es de atracción. Esta fuerza de atracción depende del contacto superficial entre las moléculas y por tanto es proporcional al área molecular. En la figura 6 ([www.es.geocities.com/quimicaorganica](http://www.es.geocities.com/quimicaorganica)., 1988) se representan esquemáticamente las atracciones intermoleculares que se producen en el tetracloruro de carbono. El dipolo transitorio que se genera en la molécula de  $\text{CCl}_4$  se ha simbolizado con un rectángulo que contiene los signos + y -. En un momento determinado los dipolos inducidos se orientan de forma que los polos de signo opuesto se atraen dando como resultado una fuerza neta de atracción.



**Figura 6.** Atracciones intermoleculares que se producen en el tetracloruro de carbono ( $\text{CCl}_4$ ).

La tabla 1 ([www.unalmed.edu.co/inorganica.com](http://www.unalmed.edu.co/inorganica.com)., 1994) presenta los tipos de interacciones por su fortaleza, la energía de las interacciones dipolo-dipolo y de London, las cuáles disminuyen muy rápidamente con la distancia. En la tabla 1 se desglosa la contribución aproximada de cada tipo de fuerza a la energía total de interacción intermolecular para alguna sustancia, la contribución de las fuerzas de London puede ser mayor que la de las fuerzas dipolo-dipolo incluso en moléculas polares.

**Fuerzas ion-dipolo:** un catión atrae la carga parcial negativa de un dipolo eléctrico o un anión atrae la carga parcial positiva del dipolo. Esta fuerza es la responsable de la hidratación de los iones en agua. Un catión se hidrata más fuertemente cuanto menor sea su tamaño y mayor su carga.

Tabla 1. Energía de interacciones moleculares.

Tipo de Interacción	Principales factores responsables de interacción de la energía	Energía Típica en kJ/mol
Ion-ion	Carga de los iones	250
Enlace de hidrógeno	(tipo especial de interacción dipolo-dipolo)	20
Ion-dipolo	Carga del ion; momento dipolar	15
Dipolo-dipolo	Momentos dipolares	2 a 0.3
Dispersión o London	Polarizabilidades	2
Dipolo-dipolo inducido	Momento dipolar; polarizabilidad	0.05

A una distancia de 5,00 Å

Å es Angstrom; kJ es kilojulios; mol es moles.

### 1.2.1 Enlace de hidrógeno y autoasociación

Los líquidos pueden ser clasificados de acuerdo a la naturaleza de sus fuerzas intermoleculares, la energía de interacción molecular gobierna la distribución de los enlaces y agrupamiento entre moléculas (García et al., 1997), en particular los enlaces de hidrógeno, los cuales tienen la capacidad de modificar profundamente la reactividad química mediante una unión de tipo intermolecular, esta unión es generada por un átomo de hidrógeno que se halla entre dos átomos fuertemente electronegativos. La clave de la formación del enlace de hidrógeno es el carácter fuertemente polar del enlace covalente entre el hidrógeno (H) y otro átomo (Ander y Sonnessa, 1982; Whitten, 1996), por ejemplo átomos de flúor (F), oxígeno (O) y nitrógeno (N). La carga parcial positiva originada en el átomo de hidrógeno atrae a los electrones del átomo de oxígeno de una molécula vecina, (www.unalmed.edu.co/inorganica.com., 1994.) dicha atracción se ve favorecida cuando ese otro átomo es tan electronegativo que tiene una elevada carga parcial negativa. El hidrógeno es el único átomo capaz de formar este tipo de enlace porque al ser tan pequeño permite que los otros átomos más electronegativos de las moléculas vecinas puedan aproximarse lo suficiente a él como para que la fuerza de atracción sea bastante intensa, por ejemplo, el enlace de hidrógeno es el causante de la existencia de océanos de agua líquida en nuestro planeta. Si no existiera, el agua se encontraría en forma de vapor (Dougherty y Howard, 1998).

El enlace de hidrógeno por asociación se refleja con frecuencia en forma por demás dramática en las propiedades (punto de fusión y ebullición, entalpía de vaporización, viscosidad, densidad y capacidad calorífica) de las especies puras y de las mezclas (Dougherty y Howard, 1998). La asociación es la formación de agregados de dos o más moléculas diferentes con orientaciones

variadas y distancias moleculares definidas, es una interacción atractiva de grupos funcionales reactivos con densidades electrónicas considerables, una especie que se asocia debe tener ambos, un hidrógeno activo y un sitio receptor de hidrógeno altamente electronegativo, los ejemplos incluyen el agua (HOH) (el O es un sitio receptor), el peróxido de Hidrógeno (HOOH), el amoníaco ( $H_2NH$ ) (con N como sitio receptor), los alcoholes (ROH), las amidas ( $-CO-NH-$ ), las aminas primarias ( $RNH_2$ ) y las secundarias ( $R_2HN$ ), el fluoruro de hidrógeno (HF) (con F como sitio receptor), los ácidos carboxílicos (RCOOH) los ácidos halogenados HCl, HBr y HI, también son donadores de hidrógeno, como lo son algunas pocas especies que contienen el enlace C-H, también lo son aldehídos (ROCH), las cetonas (ROCR), los éteres (ROR), los ésteres (ROCOR) y las aminas terciarias ( $R_3N$ ), especies que no tienen hidrógenos activos (Smith et al., 1997; Whitten, 1996). El enlace de hidrógeno en las aminas que al menos poseen un enlace N-H es importante para mantener la cohesión intermolecular y los puntos de ebullición y fusión son mayores que en los alcanos, las aminas secundarias o, incluso las terciarias en las que el enlace de hidrógeno no es posible, tienen puntos de ebullición más altos debido a su mayor tamaño y al correspondiente aumento de las fuerzas de Van der Waals. Sin embargo, para masas moleculares y tamaños semejantes, los alcoholes tienen propiedades físicas más altas (punto de fusión, punto de ebullición, densidad e índice de refracción) por lo que los enlaces  $N-H\cdots N$  son más débiles que los enlaces  $O-H\cdots O$ . En la figura 7 se muestra la interacción por puente de hidrógeno en la molécula de agua.

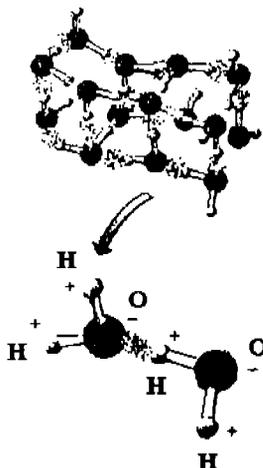


Figura 7. Interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas de agua.

En la figura 8 las interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas de agua (HOH), entre moléculas de amoníaco (H<sub>2</sub>NH) y entre moléculas de fluoruro de hidrógeno (HF) (www.es.geocities.com/quimicaorganica., 1988).

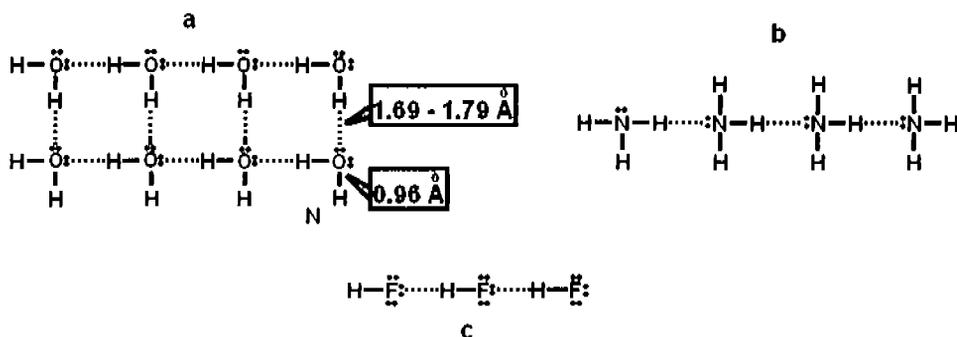


Figura 8. Interacciones por puente de hidrógeno entre moléculas de agua (a), entre moléculas de amoníaco (b) y entre moléculas de fluoruro de hidrógeno (c).

En la figura 9 se observa de manera gráfica el efecto del enlace de hidrógeno en la temperatura de ebullición de algunos compuestos, en particular agua, fluoruro de hidrógeno y amoníaco, las líneas conectan moléculas que contienen átomos del mismo periodo (Ander y Sonnessa, 1982; www.unalmed.edu.co/inorganica.com., 1994; Garritz y Chamizo, 1998).

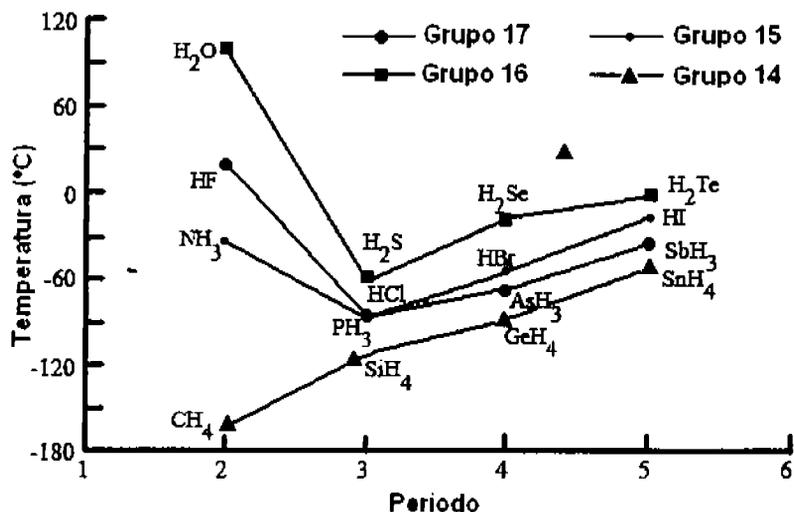


Figura 9. Temperatura de ebullición de algunos compuestos que contienen hidrógeno.

El enlace de hidrógeno que contiene el agua en su estructura manifiesta un comportamiento interesante en sus propiedades, la figura 10 (Dougherty y Howard, 1998) muestra los cambios y variaciones de geometría estructural que presenta la molécula del agua con respecto a la temperatura. Se puede observar que a temperaturas intermedias domina la estructura pentagonal y la plana-hexagonal.

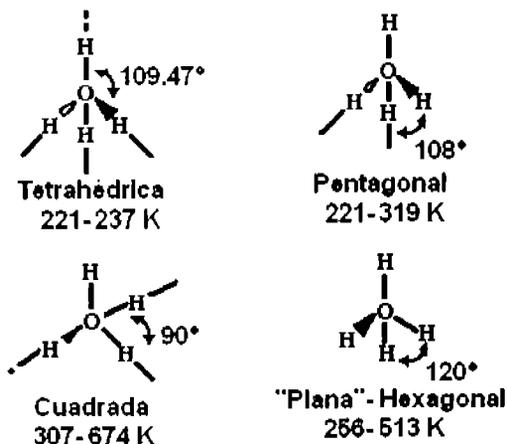


Figura 10. Estructuras del agua.

La figura 11 (Dougherty y Howard, 1998) muestra el comportamiento de la densidad del agua el cual difiere del comportamiento común de la densidad de otras sustancias.

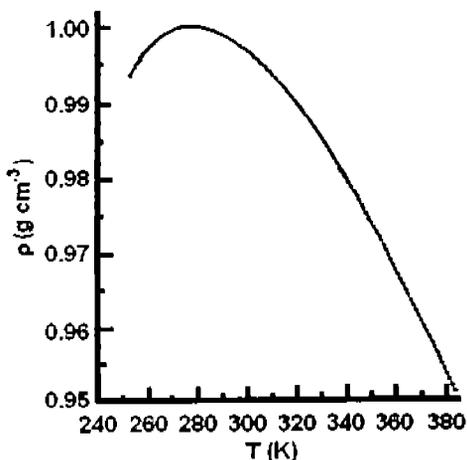


Figura 11. Densidad del agua.

También este fenómeno se presenta en la capacidad calorífica a presión constante, la cual se muestra en la figura 12 (Dougherty y Howard, 1998). La fuerza, el tamaño, distancia, estructura y la energía interna del enlace de hidrógeno en la molécula de agua dependen totalmente de la temperatura (Dougherty y Howard, 1998).

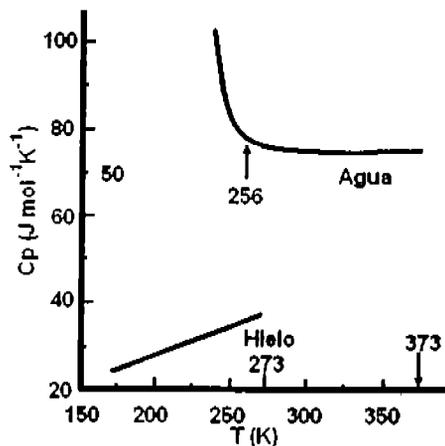


Figura 12. Capacidad calorífica a presión constante del agua.

Si las moléculas involucradas en un fenómeno de asociación resultan ser idénticas entonces el fenómeno es llamado autoasociación también conocida como contribución química (Salcedo y Costas, 1997), el cual es debido a la formación de puentes de hidrógeno. En un sistema autoasociado, en cualquier momento hay moléculas asociadas y moléculas libres que al interactuar unas con otras forman complejos intermedios que más tarde se rompen y se vuelven a formar de manera continua (Vinogradov y Linnel, 1971; Whitten, 1996; Garritz y Chamizo, 1998). Las características de una molécula que tiende a autoasociarse dependerán de la fuerza que mantiene intramolecularmente con respecto a sus enlaces de hidrógeno (Ander y Sonnessa, 1982; Garritz y Chamizo, 1998). Un ejemplo es el estudio de la autoasociación de los alcoholes (Costas y Patterson, 1985), en su estructura tienen un átomo de hidrógeno activo que por sus propiedades puede formar puentes de hidrógeno intermoleculares en situaciones en que sólo pueden interactuar entre sí (fase gaseosa o disolventes inertes), formando multímeros cíclicos o lineales que existen en equilibrio (Salcedo y Costas, 1997). La figura 13 muestra el fenómeno de autoasociación de alcoholes y la formación de multímeros (Salcedo y Costas, 1997) lineales y cíclicos.

Como algunas interacciones no son capaces de explicar cuantitativamente las propiedades de algunos sistemas, la conveniencia sugiere la división de interacciones de enlace de hidrógeno en dos clases: asociación y solvatación.

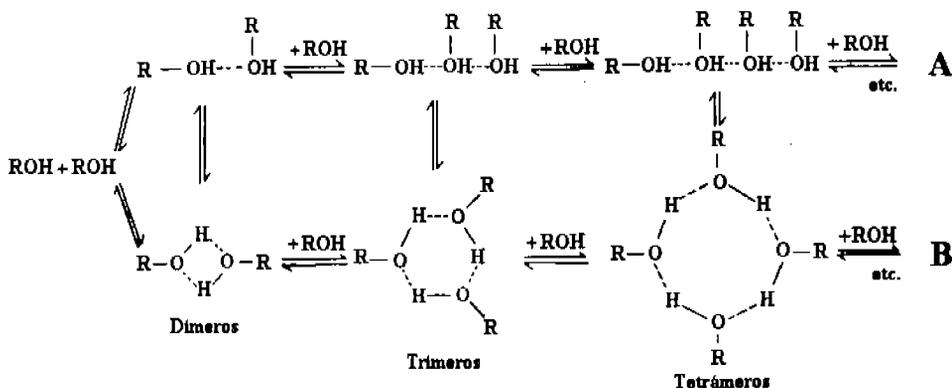


Figura 13. Equilibrios posibles en la autoasociación de alcoholes.

La solvatación o coordinación con base en excesos (defectos) de carga (electrones), es una interacción atractiva entre especies moleculares diferentes, con respecto al enlace de hidrógeno, en la solvatación pura ninguna de las especies se asocia y puede llegar a tener un efecto más fuerte que el de la polaridad, debido a que se establecen interacciones específicas de tipo enlace químico, en general los disolventes donadores promueven la solvatación de cationes por ionización de compuestos covalentes y de forma similar los disolventes aceptores solvatan aniones, (Ander y Sonnessa, 1982; Harris, 2001) sin embargo, la solvatación puede ocurrir entre dos asociadores (etanol-agua), entre un asociador y un donador de hidrógeno (etanol-cloroformo) y entre un asociador y un receptor de hidrógeno (etanol-acetona). Las mezclas que contienen dos diferentes especies asociativas ofrecen una variedad más rica de oportunidades para el enlace de hidrógeno, existe una evidencia experimental indudable para las interacciones cuasi químicas entre ciertos compuestos polares no donadores de hidrógeno como son, por ejemplo, la piridina, cetonas, los aldehídos y los hidrocarburos aromáticos como lo es el benceno.

En este caso, por ejemplo, los compuestos polares no tienen hidrógenos activos, la interacción no puede ser enlace de hidrógeno, a pesar de ello puede formarse un complejo, Mülliken dio el nombre de complejo donador receptor de electrón, comúnmente recibe el nombre de complejos de transferencia de carga (Mülliken, 1969).

### 1.3 *Interacciones moleculares y su relación con algunas propiedades termofísicas*

Ya en los párrafos anteriores se mencionaron algunos tipos de interacciones moleculares que existen en una solución. Para estudiar e identificar esos fenómenos moleculares se emplean diferentes propiedades termofísicas, por esto en las siguientes secciones se hablará de algunas propiedades como es la capacidad calorífica, densidad, propiedades molares de exceso y propiedades molares parciales.

#### 1.3.1 *Capacidad calorífica y formación de estructuras*

Para entender más la capacidad calorífica se mencionarán los primeros estudios con respecto a esta propiedad, los cuales se desarrollaron durante los años 1840 a 1878. J.P Joule realizó una serie de experimentos cuidadosos sobre la naturaleza del trabajo y el calor (Smith et al., 1997). Dentro de la parte experimental, Joule colocó cantidades conocidas de agua en un contenedor aislado y agitó el agua, la cantidad de trabajo hecha sobre el agua por el agitador fue medida, anotándose con cuidado los cambios de temperatura que presentó el agua, Joule encontró que se necesitaba una cantidad fija de trabajo por unidad de masa de agua por cada grado de aumento en la temperatura provocado por el agitador, y que la temperatura original del agua podía restablecerse por la transferencia de calor a través de un simple contacto con un objeto más frío. Joule mostró la existencia de una relación cuantitativa entre el trabajo y el calor, por lo que en consecuencia el calor es una forma de energía. De este experimento se deduce que se añade energía al agua como trabajo, pero se extrae de esta como calor, esta energía se encuentra contenida en el agua como energía interna. La energía interna de una sustancia no incluye la energía que está tal vez ya tenga como resultado de su posición macroscópica o de su movimiento (Smith et al., 1997; Ball 2004). El término se refiere a la energía de las moléculas que forman a la sustancia, las cuales se encuentran en un movimiento continuo y tienen energía cinética de traslación, la adición de calor a la sustancia aumenta esta actividad molecular provocando un aumento en la energía interna.

La energía interna de una sustancia también incluye la energía potencial resultante de las fuerzas intermoleculares, a escala submolecular existe una energía asociada con los electrones y los núcleos de los átomos, así como una energía de enlace resultante de las fuerzas que mantienen a los átomos unidos como a las moléculas. El término energía interna refleja cambios a escalas moleculares o microscópicas, esto es en el estado interno o en el estado termodinámico del sistema (Smith et al., 1997; Atkins, 1998; Ball 2004). El estado termodinámico es el estado que

se encuentra reflejado por sus propiedades termodinámicas, entre las cuales se encuentran la temperatura, la presión y la densidad, se sabe que para una sustancia pura homogénea, la determinación de los valores de estas propiedades automáticamente fija el valor de todas las demás lo que determinará su estado termodinámico. La magnitud de estas propiedades dependerán de la cantidad de materia que hay en el sistema.

El calor se percibe por el efecto que tiene sobre el objeto o superficie a la cual se transfiere, esto está basado en la idea que un cuerpo tiene una capacidad para aceptar o ceder el calor, entre más pequeño sea el cambio de temperatura en un cuerpo provocado por la transferencia de una cantidad de calor dada, mayor es su capacidad calorífica (Smith et al., 1997; Atkins, 1998).

Por otra parte la capacidad calorífica ( $C$ ) en un cuerpo puede definirse como la relación que tiene el calor ( $Q$ ) con respecto a la temperatura ( $T$ ):

$$C = \frac{dQ}{dT} \quad (3)$$

La dificultad que presenta esta expresión es que hace que  $C$ , al igual que  $Q$ , sea una cantidad que dependa del proceso más que una función de estado, sin embargo, lo anterior sugiere la posibilidad de definir más de una capacidad calorífica útil. De hecho existen dos capacidades caloríficas de uso muy común para fluidos homogéneos; si bien sus nombres contradicen el hecho, las dos son funciones de estado, definidas sin ambigüedad en relación con otras funciones de estado (Riddick y Bunger, 1970):

Capacidad calorífica a volumen constante

$$C_v = \left[ \frac{\partial U}{\partial T} \right]_v \quad (4)$$

Capacidad calorífica a presión constante

$$C_p = \left[ \frac{\partial H}{\partial T} \right]_p \quad (5)$$

Estas dos definiciones se acomodan tanto a capacidades caloríficas molares como específicas (las que usualmente se conocen como calores específicos), lo que depende del hecho de que  $U$  y  $H$  sean propiedades molares o específicas. Aunque las definiciones de la  $C_v$  y  $C_p$  no hacen referencia a ningún proceso, cada una permite una descripción especialmente sencilla de un proceso en particular.

Es así como, si se tiene un proceso a volumen constante (Smith et al., 1997; Atkins, 1998), la ecuación anterior para  $C_v$  se puede escribir como:

$$dU = C_v dT \quad (V \text{ constante})$$

Al integrarse se tiene que

$$\Delta U = \int_{T_1}^{T_2} C_v dT \quad (V \text{ constante}) \quad (6)$$

Para un proceso a presión constante, la ecuación anterior para la  $C_p$  se puede escribir como (Smith et al., 1997; Atkins, 1998):

$$dH = C_p dT \quad (P \text{ constante})$$

De aquí que

$$\Delta H = \int_{T_1}^{T_2} C_p \Delta T \quad (P \text{ constante}) \quad (7)$$

Por lo que la capacidad calorífica molar se define como la cantidad de energía transferida en forma de calor, necesaria para aumentar la temperatura de un mol de material en un K (Riddick y Bunger, 1970).

A lo largo del tiempo y mediante investigaciones se ha llegado a definir esta propiedad como un indicador muy sensible a la estructura molecular de un compuesto (Costas y Patterson, 1985), puesto que refleja el rompimiento o la formación de estructura en el mismo mediante un cambio de temperatura. Este fenómeno molecular implica cambios en la entropía del sistema, la ecuación 8 muestra la relación que mantiene la entropía del sistema ( $S$ ) con respecto a la temperatura ( $T$ ) a una presión dada ( $P$ ), la capacidad calorífica del sistema refleja el rompimiento o la formación de estructura en el mismo mediante un cambio de temperatura, si la estructura se modifica por un aumento en la temperatura, mayor será la capacidad calorífica del sistema (Costas y Patterson, 1985; Dougherty y Howard, 1998). El valor de capacidad calorífica también evalúa la diferencia que tiene una mezcla en comparación de su estado puro.

$$C_p = T \left[ \frac{\partial S}{\partial T} \right]_P \quad (8)$$

Lo mencionado indica como la capacidad calorífica es una propiedad importante porque refleja el comportamiento molecular de un compuesto. Por ejemplo la relación que mantiene la capacidad calorífica a presión constante del agua (que es un caso especial) con respecto a su

estructura y a los cambios de temperatura (ver figuras 10 y 12). Ya que al cambiar su estructura cambia su  $C_p$ .

También la importancia de esta propiedad se puede observar para alcoholes en disolventes inertes no polares, los alcoholes muestran una gran tendencia a la formación de enlaces de hidrógeno y a la autoasociación, (Costas y Patterson, 1985), este fenómeno generará variaciones estructurales e.g. formación de dímeros, trímeros y tetrámeros (ver figura 13), acompañadas de cambios energéticos. Como la capacidad calorífica mantiene una relación estrecha con la temperatura y la entropía del sistema (ver ecuación 8), será simple entender y estudiar a partir de esta propiedad la formación de agregados en este tipo de sistemas, o mejor aún, de cualquier compuesto de interés desde su estado puro hasta los cambios generados al mezclarse con un disolvente.

### 1.3.2 Densidad y agrupamiento molecular

Desde tiempos remotos el concepto de densidad ha sido claro, Arquímedes primeramente utilizó el concepto de densidad para exponer un fraude, pero en la actualidad esta propiedad es mucho más importante. La densidad es una propiedad física de la materia que describe el grado de compactación de una sustancia, indica que tan unidos están los átomos de un elemento o las moléculas de un compuesto, mientras más unidas estén las partículas individuales de una sustancia más densa será, es una propiedad intensiva, está expresada por " $\rho$ " (ro) y se define como la relación de la masa de un objeto dividida por su volumen (Riddick y Bunger, 1970) (ver la ecuación 9). La masa ( $m$ ) es la cantidad de materia contenida en un objeto y comúnmente se la mide en kilogramos (kg), el volumen ( $V$ ) es la cantidad de espacio ocupado por la cantidad de la materia y es comúnmente expresado en metros cúbicos ( $m^3$ ), la densidad se expresa en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $kg \cdot m^{-3}$ ).

$$\rho / (kg \cdot m^{-3}) = \frac{m}{V} \quad (9)$$

La densidad de las sustancias suele ser afectada por los cambios térmicos debido a que depende de la temperatura, por lo que es una propiedad termofísica. Para algunos líquidos puros mantiene un comportamiento común en función de la temperatura, si aumenta la temperatura la densidad disminuye (caso especial es la densidad del agua) o mejor dicho el agrupamiento molecular se dispersa (ver figura 14), un ejemplo simple del efecto de la temperatura en la densidad se observa en algunos materiales, los cuales se expanden cuando son calentados y

ocupan un volumen mayor, por consiguiente su densidad disminuye, este hecho ocurre comúnmente también en algunos gases y líquidos. Cuando dos o más materiales de densidades diferentes entran en contacto, sus densidades determinan cómo se ordenan, este fenómeno donde los materiales se acomodan de acuerdo a sus densidades se llama superposición de fases (líquidas, sólidas o gaseosas), otro ejemplo común es, si un objeto es menos denso que el fluido donde está sumergido el objeto flotará en el fluido, pero si es más denso que el fluido se hundirá, todas estas características hacen esta propiedad importante en el ámbito científico e industrial. La densidad es una propiedad física importante de la materia y es usada comúnmente como una manera de categorizar e identificar diferentes materiales puesto que las diferentes sustancias tienen diferentes densidades (Riddick y Bunger, 1970).

La densidad del agua es un caso interesante (ver figura 11), el comportamiento de la densidad en función de la temperatura muestra un máximo entre 273.15 K y 277.15 K, en este intervalo de temperatura, el único contribuyente significativo para al equilibrio estructural del agua es la forma pentagonal y la forma plana-hexagonal, (ver figura 6), aquí, comienza a aumentar la concentración o acomodo molecular de la forma plana-hexagonal, y como es más estable (Dougherty y Howard, 1998), (debido a la posición que toman los enlaces moleculares de hidrógeno) se genera un empaquetamiento del líquido incrementando su densidad.

Una de las propiedades más interesantes del agua consiste en que el hielo flota en agua fría, este comportamiento notable puede comprenderse fácilmente en términos de los enlaces de hidrógeno; se sabe que la red tetrahédrica del hielo formada por los enlaces de hidrógeno no corresponde al apilamiento más compacto posible de las moléculas. Cuando el hielo se funde, parte de los enlaces de hidrógeno se rompen, lo cual permite que las moléculas de agua se acerquen un poco más que cuando todos los enlaces están presentes. De ahí que aumente la densidad (Dougherty y Howard, 1998).

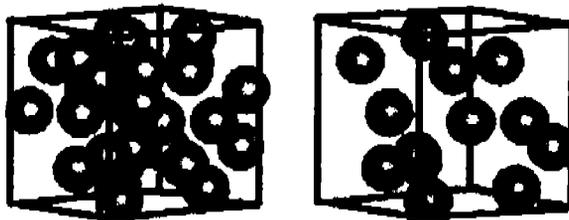


Figura 14. Representación del agrupamiento molecular.

### 1.3.3 Propiedades molares de exceso de mezclas líquidas

Existen otras propiedades que, como la capacidad calorífica a presión constante y la densidad, pueden reflejar o revelar más dramáticamente las peculiaridades del comportamiento de la mezcla líquida y lo que sucede a escala molecular, éstas se conocen como propiedades termodinámicas molares de exceso.

Las propiedades molares de exceso son muy sensitivas a los cambios de propiedades en una solución (Smith et al., 1997), este tipo de propiedad se define como la diferencia entre una propiedad real y el valor que tendría como solución ideal, ya que la desviación del comportamiento ideal tiene que ver con las interacciones moleculares de los componentes presentes en la mezcla, estas propiedades dependerán principalmente de la temperatura y la concentración, por lo que la comparación de datos para mezclas diferentes se hace mejor a temperatura y concentración fijas. Las propiedades molares de exceso son de gran interés para el desarrollo de modelos de soluciones, (Smith et al., 1997) las de interés primario son la energía de Gibbs molar de exceso ( $G^E$  ó  $G^E/RT$ );  $R$  es la constante universal de los gases y  $T$  la temperatura del sistema, junto con la entalpía molar de exceso ( $H^E$  ó  $H^E/RT$ ) y la entropía molar de exceso ( $S^E$  ó  $S^E/R$ ), las cuales están relacionadas con la derivada de  $G^E$  con respecto a la temperatura.

$$G^E = H^E - TS^E \quad (10)$$

Debido a que los sistemas exhiben una diversidad de comportamiento no sólo existen las propiedades de interés primario, también se pueden derivar algunas otras a partir de propiedades termofísicas, por ejemplo, de la capacidad calorífica molar ó específica a presión constante se puede obtener la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) y de la densidad se puede derivar el volumen molar de exceso ( $V^E$ ) (Trejo y Patterson, 1982; Costas y Patterson, 1985; Salcedo y Costas, 1997) con la obtención de estas propiedades se obtiene una mejor caracterización del efecto molecular de una sustancia en función de la concentración ( $x_1$ ) y a condiciones de temperatura ( $T$ ) y presión ( $P$ ) constantes.

Para una propiedad molar de exceso se deben notar las siguientes características comunes (Smith et al., 1997):

1. Todas las propiedades molares de exceso tienden en cero a medida que las especies se aproximan a la pureza.
2. Las propiedades molares de exceso presentan dependencia individual de la concentración independientemente de la forma o comportamiento que presenten.

3. Cuando una propiedad molar de exceso tiene un solo signo, el valor extremo de la propiedad (máximo o mínimo) se da con frecuencia cerca de la concentración equimolar. Las principales propiedades molares de exceso pueden exhibir una diversidad de combinaciones de signos.

Una propiedad molar de exceso  $M^E$  se define por:

$$M^E = M^{real} - M^{ideal} \quad (11)$$

y

$$\Delta M^E = \Delta M^{real} - \Delta M^{ideal} \quad (12)$$

donde  $M^E$  se conoce como el exceso de la propiedad en la solución y  $\Delta M^E$  es el cambio de la propiedad molar de exceso en la mezcla, estas dos cantidades son idénticas, puede demostrarse sustituyendo la ecuación para  $\Delta M$  y  $\Delta M^E$ , en la ecuación y por simplicidad se empleará el símbolo  $M^E$ .

En la figura 15 se ilustra la dependencia de la concentración (en fracción molar) de  $G^E$ ,  $H^E$  y  $TS^E$  para seis sistemas líquidos binarios a 323.15 K y a una presión aproximada a la atmosférica exhibiendo una diversidad de comportamientos (Smith et al., 1997): a) cloroformo (1) / *n*-heptano (2); b) acetona (1) / metanol (2); c) acetona (1) / cloroformo (2); d) etanol (1) / *n*-heptano (2); e) etanol (1)/ cloroformo (2); f) etanol (1) / agua (2).

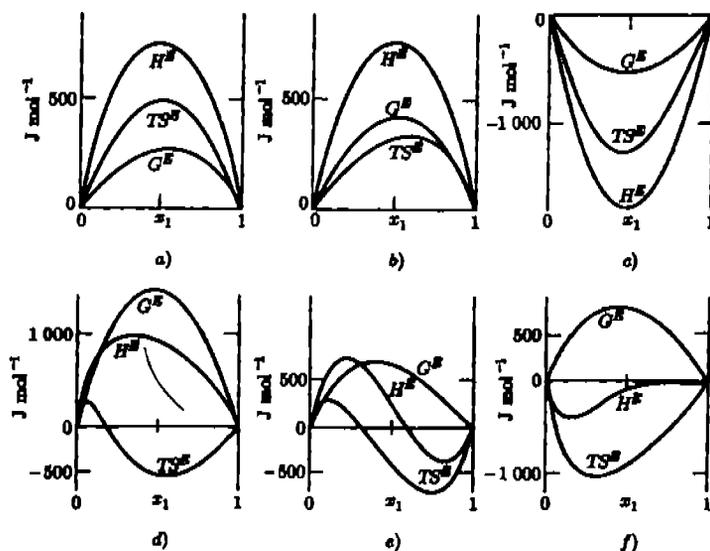


Figura 15. Comportamientos variados de propiedades molares de exceso de seis sistemas binarios.

De acuerdo con la ecuación 10,  $G^E$  puede ser positiva o negativa si  $H^E$  y  $S^E$  tienen el mismo signo. Si  $H^E$  y  $S^E$  son positivas y si  $G^E$  es positiva, entonces  $H^E > TS^E$  y por consiguiente "domina la entalpía", si  $H^E$  y  $S^E$  son positivas y  $G^E$  es negativa, entonces  $TS^E > H^E$ , y domina la entropía.

Los signos y las magnitudes relativas de estas cantidades son útiles para dilucidar los fenómenos moleculares, identificación de patrones, tendencias y normas de comportamiento con respecto a la mezcla (Smith et al., 1997), que son la base del comportamiento observado de la solución.

Existen otras propiedades que al igual que las de exceso brindan información acerca de lo que sucede a nivel molecular en una solución, éstas se conocen con el nombre de propiedades molares aparentes.

### 1.3.4 Propiedades molares aparentes de mezclas líquidas

En los últimos años ha aumentado el interés por conocer más e interpretar, de alguna manera, las interacciones moleculares en una solución, las propiedades molares aparentes cumplen con este interés, mediante estas propiedades, se estudia al soluto en solución y se atribuyen a él los cambios enteros en las propiedades del sistema, estos cambios ocurren cuando un mol del soluto se agrega como una cantidad específica de concentración infinita de solución a un disolvente

La ecuación general que interpreta a las propiedades molares aparentes ( $\phi_M$ ), (Costas y Patterson, 1985) está dada por:

$$\phi_M = \frac{(M - x_2 M_2^o)}{x_1} \quad (13)$$

donde  $\phi_M$  se conoce como la propiedad molar aparente del soluto;  $x_1$ ,  $x_2$  ó  $(1-x_1)$  son la fracción molar de los componentes 1 y 2;  $M$  es el valor de la propiedad de la solución;  $M_2^o$  es el valor de la propiedad molar del disolvente en estado puro.

La propiedad del disolvente es considerado en el cálculo para obtener la cantidad molar aparente del soluto debido a que está presente en una mayor cantidad en la solución.

Una propiedad molar aparente representa y caracteriza la contribución del componente 1 (soluto) a la propiedad de la solución, (Costas y Patterson, 1985) es por esto que el soluto debe encontrarse en condiciones mínimas de dilución para que no haya interacciones moleculares con el disolvente e.g (fenómenos de solvatación) que afecten la propiedad aparente ó si existen que sean casi nulas; la contribución se ve representada mediante un cambio en la tendencia de la

propiedad en función de la concentración puesto que la propiedad molar aparente debe ser linealmente dependiente de la concentración y de las interacciones moleculares únicas del soluto y no de los fenómenos antes mencionados. En la figura 16 se representa el fenómeno de contribución en la propiedad principal debido a la propiedad aparente.

Así se pueden caracterizar propiedades que dan información del sistema tales como el volumen o el contenido de calor. Si la contribución de la propiedad del soluto es física no existirá ningún cambio en este intervalo de concentración en el comportamiento o tendencia de la propiedad, lo que significa que únicamente existen interacciones intermoleculares en la solución (entre dos moléculas distintas), si la contribución es química existirá un aumento en el comportamiento de la propiedad debido a fuertes interacciones intramoleculares (entre dos moléculas iguales; Salcedo y Costas, 1997).

Los resultados que se obtienen mediante la determinación de las propiedades molares aparentes se discuten en términos de las interacciones soluto-soluto y soluto-disolvente así como los efectos estructurales de los disolventes en solución.

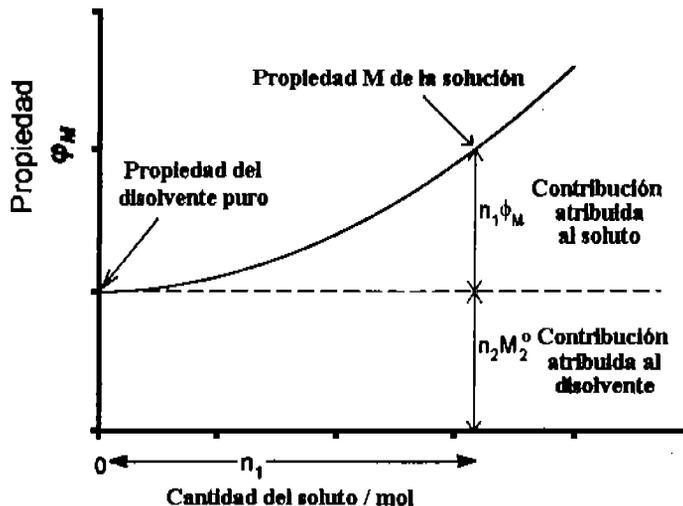


Figura 16. Comportamiento de la propiedad molar aparente en función de la concentración.

En este capítulo se mostraron las diferentes maneras de estudiar las interacciones y los efectos moleculares de una solución mediante la caracterización de diferentes fenómenos con cambios y comportamientos particulares de diferentes propiedades termodinámicas, en función de la concentración ( $x_1$ ) y a condiciones establecidas de temperatura ( $T$ ) y presión ( $P$ ), adentrando poco

a poco a los temas de interés en este trabajo. La determinación de estas propiedades también ha permitido conseguir la información de lo que ocurre al unirse dos especies, así también, la influencia que puede tener el efecto del tamaño y los grupos funcionales contenidos en la unión de estas moléculas. En el capítulo siguiente se mostrarán los aparatos de medición empleados y los métodos experimentales desarrollados para determinar las propiedades de interés en la caracterización de los compuestos y de las soluciones de importancia en este trabajo.

---

## Capítulo 2

# APARATOS DE MEDICIÓN EMPLEADOS Y MÉTODOS EXPERIMENTALES

### 2.1 *Aparatos empleados para determinar la densidad ( $\rho$ ) de líquidos puros y de mezclas*

Para llevar a cabo el estudio sobre la densidad ( $\rho$ ) de líquidos puros y de mezclas se utilizaron como equipos de medición dos densímetros de flujo: un densímetro marca Picker-Sodev, modelo 03-D (Picker et al., 1971, 1974; Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; Costas y Patterson, 1985) y el otro es un densímetro marca Anton Paar, modelo DMA 602H ([www.anton-paar.com/ap/](http://www.anton-paar.com/ap/), 1995; Gómez-Quintana, 2000; Eustaquio-Rincón et al., 2002). Los densímetros constan de un módulo el cual incluye una parte mecánica y una electrónica, el principio de medición de los densímetros de flujo está basado en las propiedades de un oscilador mecánico, que es un tubo que al vibrar genera una oscilación armónica, esta oscilación se conoce como período de vibración, el período de vibración es una frecuencia de resonancia que está relacionada con la densidad de cualquier líquido que el equipo contenga en su celda densimétrica.

La celda densimétrica que alberga al tubo vibrante y las partes internas que forman a los densímetros son inertes a soluciones acuosas y no acuosas, también a mezclas, líquidos orgánicos e inorgánicos, soluciones electrolíticas, ácidos diluidos y bases, así como a soluciones de macromoléculas biológicas, en el densímetro marca Picker-Sodev esta celda densimétrica se encuentra encaquetada y está fabricada de acero, en el densímetro marca Anton Paar la celda densimétrica también está encaquetada y es de vidrio.

Los líquidos a estudiar se alimentan a los densímetros mediante tubos capilares de poli tetrafluoroetano (PTFE) de 1/16 de pulgada de diámetro, los líquidos se hacen fluir al interior por efecto gravimétrico o por un dispositivo de bombeo libre de pulsos, tales como el generado por bombas analíticas bajo caudales de flujo constante de 0.1 a 2 cm<sup>3</sup> min<sup>-1</sup>. Todas las soluciones circuladas a los densímetros deberán estar filtradas bajo una presión de saturación ligera, o mediante un equipo de ultrasonido para evitar la formación de burbujas durante la medición, las cuales pueden alterar el período de vibración de la muestra estudiada. Los instrumentos son capaces de operar en modo estático y por el régimen del flujo o manera continua (modo dinámico). Los densímetros presentan en las mediciones ciertas ventajas con respecto a otros, por

---

ejemplo, se realizan en algunos minutos, para el densímetro marca Picker-Sodev se usa tan poco volumen como  $1 \text{ cm}^3$  del líquido bajo estudio; el densímetro marca Anton Paar utiliza un volumen de muestra de  $2.5 \text{ cm}^3$ . Las muestras que fluyen al interior de los densímetros generan una señal de salida (frecuencia), esta, es generada por la resonancia del tubo vibrante y estos datos pasan al frecuenciómetro del densímetro, aquí la señal se normaliza a niveles lógicos mediante un circuito eléctrico, la señal normalizada emitida es ejecutada y analizada por el contador de tiempo que contiene un medidor de periodos de vibración y su función es hacer un promedio de periodos (aproximadamente en 30 segundos para el densímetro Picker-Sodev, mientras que para el densímetro Anton Paar es de 100 segundos aproximadamente), entonces la señal de salida se exhibe en la pantalla del medidor de periodos de vibración registrando el período obtenido, con el densímetro Anton Paar es necesario anotarlos manualmente a falta de un sistema de impresión, a diferencia del densímetro Picker-Sodev, en el cual los resultados se van imprimiendo automáticamente (sistema de impresión de datos).

Los equipos empleados en este trabajo para realizar las mediciones de la densidad, están conformados por módulos de operación principales y dispositivos periféricos, primero explicaremos las partes que forman al densímetro, marca Picker-Sodev, modelo 03-D, más adelante se mencionarán las partes que forman al densímetro marca Anton Paar, modelo DMA 602H.

El densímetro Picker-Sodev solo consta de un módulo principal de operación y cuatro dispositivos periféricos, que son necesarios para complementar la función del equipo. A continuación se describirá el módulo de operación del densímetro y su función principal:

- Densímetro de flujo, marca Picker-Sodev, modelo 03-D: En el interior de este módulo se encuentran las partes importantes donde se realiza la determinación de la densidad, las muestras estudiadas se hacen fluir dentro de este y contiene los accesorios necesarios como es el tubo vibrante, el frecuenciómetro y las líneas de flujo.

Los dispositivos periféricos empleados se mencionan a continuación:

- Medidor-Sensor de periodos de vibración, marca Picker-Sodev, modelo 03-D: Normaliza y analiza la señal emitida por el frecuenciómetro interno del densímetro, mide y registra los periodos de vibración y genera un promedio que se exhibe en la pantalla, tiene una resolución del período de vibración hasta la cuarta cifra decimal.

- Impresora, marca Rockweell, modelo AIM 65: Imprime los promedios generados por el medidor de periodos de vibración.
- Termómetro digital de cuarzo, marca Hewlett Packard, modelo 2804A: Registra la temperatura de trabajo del densímetro mediante un sensor de cristal de cuarzo, contiene tres posibilidades de resolución, alta (hasta diezmilésimas de °C), media (hasta milésimas de °C) y baja resolución (hasta centésimas de °C).
- Baño controlador de temperatura, marca Haake, modelo FK: Proporciona un fluido térmico controlando la temperatura de medición deseada en el densímetro, tiene un intervalo de control de temperatura de 253.15 a 423.15 K (-20 a 150 °C), la estabilidad del control térmico del equipo en cada medición presenta una variación de  $\pm 0.005$  K.

El densímetro de flujo Anton Paar consta de dos módulos principales de operación y dos dispositivos periféricos, a continuación se describirán los módulos de operación del densímetro y su función principal:

- Densímetro de flujo, marca Anton Paar, modelo DMA 602H: En este módulo se encuentra la celda del densímetro donde se alberga el tubo vibrante, aquí se realiza la determinación de la propiedad de interés, en este caso la densidad, la celda se encuentra cubierta por un sistema enchaquetado hecho de vidrio, el cual, mediante la recirculación del flujo térmico controla la temperatura deseada en el densímetro al momento de la detección.
- Medidor-Sensor de periodos, marca Anton Paar, modelo DMA 60: Este módulo normaliza, analiza y transforma la frecuencia generada por el tubo vibrante y registra los periodos de vibración de la medición, generando un promedio que se exhibe en la pantalla, presenta una resolución del periodo de vibración hasta la sexta cifra decimal.

Los dispositivos periféricos empleados para completar la medición de la densidad en este equipo son:

- Baño con controlador digital de temperatura, marca Polyscience, modelo 9601: Proporciona un fluido térmico que mantiene a una temperatura dada la celda del densímetro, tiene un intervalo de control de temperatura de 253.15 a 423.15 K (-20 a 150 °C), el control térmico del equipo en cada medición presenta una variación de  $\pm 0.01$  K.
- Termómetro digital, marca Systemtechnik, modelo S1220: Registra la temperatura a la que se encuentra la celda del densímetro mediante un sensor de platino de 1/8 de pulgada de diámetro, contiene posibilidades de resolución baja (hasta centésimas de °C).

### 2.1.1 Ajustes iniciales a los densímetros digitales de flujo

El densímetro digital de flujo marca Picker-Sodev no presentó ninguna disfunción notable, previa a cualquier medición, tampoco el densímetro digital de flujo marca Anton Paar, únicamente con el fin de lograr que los equipos operaran de manera satisfactoria debido a la sensibilidad que presentan en cualquier medición, se realizó lo siguiente:

Se consideró una ubicación adecuada de los módulos principales de operación de los densímetros y de los dispositivos periféricos en una parte del Laboratorio de Termodinámica donde no se presentaran cambios considerables de temperatura, como pueden ser cercano a puertas o ventanas, se realizó un acomodo adecuado con respecto a interconexiones entre los módulos de los densímetros y sus demás dispositivos periféricos (líneas de flujo que favorecen el control de temperatura y conexiones electrónicas) conforme el manual del equipo lo indica, también se colocó un soporte universal para tener un posicionamiento y altura adecuada de los depósitos donde se colocan las muestras a estudiar y lograr una fluidez continua entre una y otra muestra evitando el mezclado y la formación de burbujas de gas (aire). Estos pequeños ajustes iniciales favorecieron el desarrollo de la parte experimental de una manera cómoda y sin mucha pérdida de tiempo. En la figura 17 se muestra el densímetro de flujo marca Picker-Sodev, modelo 03-D, el cual se utiliza para la determinación de la densidad de líquidos puros y de mezclas en un amplio intervalo de temperatura. Los aparatos están formados por la sección de inyección y alimentación, sección de control-equilibrio y la sección de registro e impresión de datos.

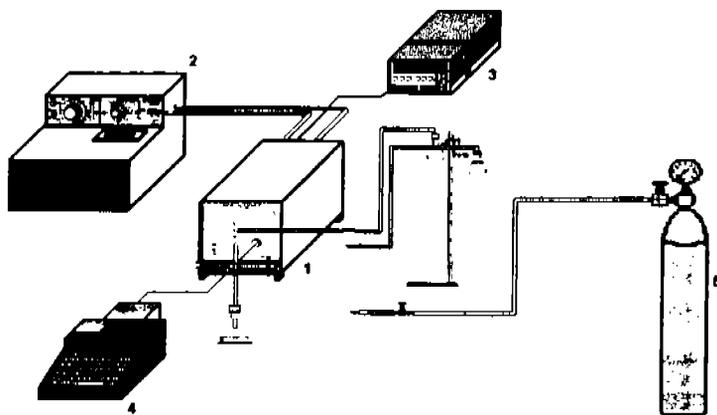


Figura 17. Dispositivo experimental con el cual se determina la densidad de líquidos puros y de mezclas, densímetro de flujo Picker-Sodev: 1) Densímetro de flujo, 2) Baño controlador de temperatura, 3) Termómetro digital con sensor de cristal de cuarzo, 4) Impresora y Medidor-Sensor de periodos, 5) Tanque de nitrógeno.

En la figura 18 se muestra el densímetro de flujo marca Anton Paar modelo 602H y el arreglo experimental que presenta cada uno.

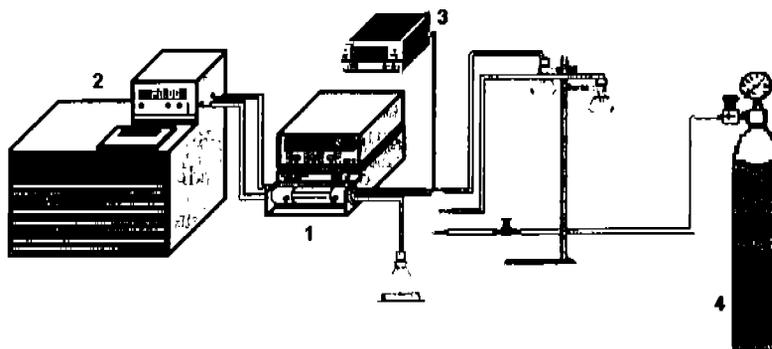


Figura 18. Dispositivo experimental con el cual se determina la densidad de líquidos puros y de mezclas, densímetro de flujo Anton Paar: 1) Densímetro de flujo, 2) Baño con controlador digital de temperatura, 3) Termómetro digital con sensor de platino, 4) Tanque de nitrógeno.

## 2.2 Aparatos empleados para determinar la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) de líquidos puros y de mezclas

Para llevar a cabo este estudio sobre la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) se utilizó un microcalorímetro de flujo, marca Picker-Sodev, modelo CP-C (Picker et al., 1971; 1974; Trejo y Patterson, 1982; Costas y Patterson, 1985; Apam-Martínez y Trejo, 1988; Eustaquio-Rincón et al., 1994; Salcedo y Costas, 1997). El microcalorímetro emplea un método diferencial para la obtención de la  $C_p$ , mide directamente el cociente de la capacidad calorífica volumétrica de los fluidos que circulan por dos celdas calorimétricas idénticas, celda de referencia y celda de trabajo. A partir de ese resultado, se derivan valores de la capacidad calorífica molar o específica a presión constante, el fluido debe mantener una velocidad constante y el transporte debe ser continuo y lineal. La técnica de flujo aplicada en el equipo ofrece ciertas ventajas con respecto a otros métodos convencionales, por ejemplo no existe fase vapor durante las mediciones, los tiempos de respuesta son generalmente cortos, utiliza pequeños volúmenes de muestra, el equipo detecta la propiedad de las muestras generando resultados que son equivalentes a las mediciones que realizan otros calorímetros los cuales emplean el modo de estado estático (ausencia de flujo), debe operar a presión constante con la cual se evitarán pérdidas de energía durante las mediciones.

El principio de operación para obtener la propiedad antes mencionada es el siguiente: Se hacen fluir al interior de la unidad de calor específico, donde se encuentra el microcalorímetro, los líquidos 1 ó referencia (muestra de capacidad calorífica conocida) y 2 (muestra problema a determinar la capacidad calorífica) mediante tubería capilar de PTFE de 1/16 de pulgada de diámetro.

Antes de entrar los líquidos a las celdas calorimétricas, que son celdas idénticas, las muestras son calentadas y mantenidas a una temperatura constante ( $T_b$ ) mediante un termostato y también mediante una fuente de energía ( $W_o$ ), esta energía se disipa mediante dos diodos Zener ( $Z_1$  y  $Z_2$ ), que actúan como elementos de calentamiento. Los elementos sensores de temperatura (termistores  $Th_1$  y  $Th_2$ ) se encargan de medir el incremento diferencial de temperatura ( $\Delta T$ ) en las celdas, esta diferencia de temperatura se relaciona directamente con la diferencia de capacidad calorífica volumétrica de los líquidos 1 y 2 que es determinada a partir de la corriente que fluye a través de cada diodo zener y su diferencia de potencial. La  $\Delta T$  es anulada por el control de realimentación de corriente que circula a través de los diodos zener de las celdas de trabajo haciendo al sistema dependiente de la velocidad actual de flujo de los líquidos, manteniendo la misma temperatura en ambas celdas.

La cantidad de energía suministrada ( $\Delta W$ ) en realimentación para restablecer el equilibrio térmico relacionado con la energía de calentamiento  $W_o$ , esta directamente relacionada con la diferencia relativa en la capacidad calorífica volumétrica de los líquidos 1 y 2, esta energía se registra en un graficador como una desviación con respecto a una línea base que corresponde a la  $C_p$  de la muestra problema que fluye en la celda de referencia.

El flujo y la velocidad se mantiene uniforme mediante una serie de conexiones y líneas de retardo entre ambas celdas calorimétricas, esta línea de retardo permite un tiempo razonable de condición estable con el líquido 1 en una celda y el líquido 2 en la otra, esto proporciona un tiempo de espera o retraso ajustable para el remplazo del líquido 1 por el líquido 2 cuando se gira la válvula de entrada.

La figura 19 muestra de manera esquemática las partes y accesorios internos del microcalorímetro ubicados en la unidad de calor específico.

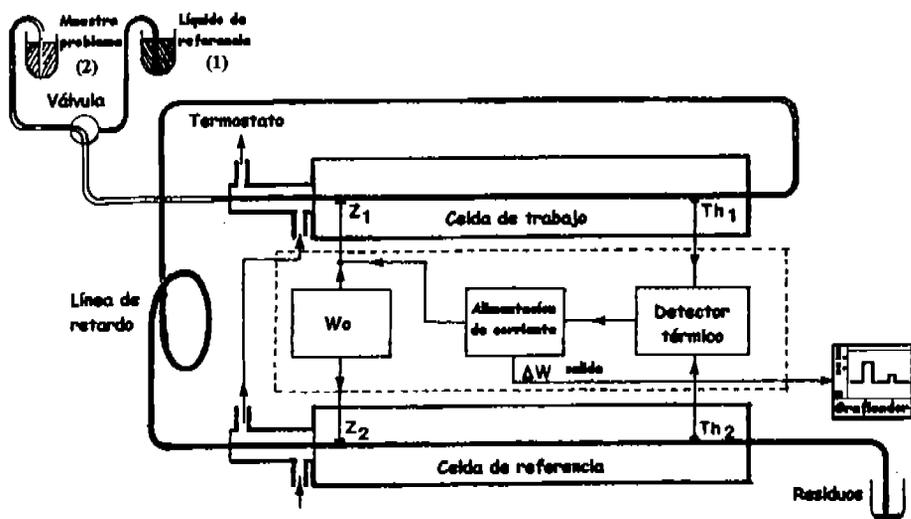


Figura 19. Esquema representativo de las partes internas del microcalorímetro.

El equipo empleado en este trabajo para realizar mediciones de la  $C_p$  está conformado por cuatro módulos principales de operación y ocho dispositivos periféricos (que se explicarán más adelante) a continuación se describirán los módulos de operación del microcalorímetro y su función principal:

- Unidad de calor específico, marca Picker-Sodev, modelo CP-C: Contiene en su interior el microcalorímetro de flujo con las partes y los accesorios donde se lleva a cabo la detección de la propiedad termodinámica de interés en condiciones de equilibrio.
- Detector térmico, marca Picker-Sodev, modelo DT-C: Contiene circuitos electrónicos que operan las condiciones de equilibrio y ajustan la señal de salida que resulta al fluir los líquidos bajo estudio en el microcalorímetro.
- Unidad con controlador y programador de temperatura, marca Picker-Sodev, modelo CT-E: Contiene circuitos electrónicos que controlan la temperatura de trabajo en el microcalorímetro, la estabilidad del control térmico del equipo en cada medición presenta una variación de  $\pm 0.005$  K.
- Bomba recirculadora, marca Picker-Sodev, modelo PC-E: Circula el fluido térmico en la chaqueta de las celdas del microcalorímetro.

La figura 20 muestra los módulos principales de operación del microcalorímetro, de izquierda a derecha primero es la unidad con controlador y programador de temperatura, segundo es el detector térmico y tercero es la unidad de calor específico.

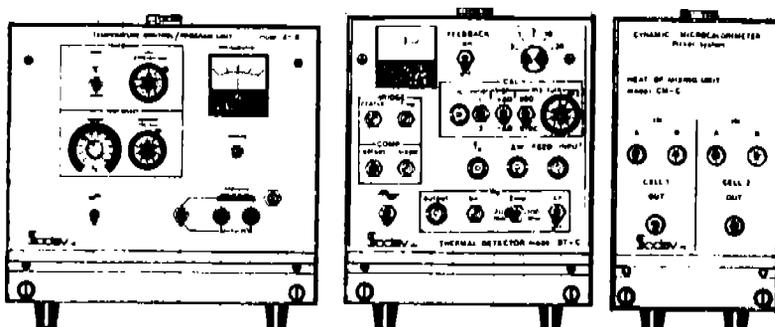


Figura 20. Módulos principales de operación del microcalorímetro.

Los dispositivos periféricos son accesorios que complementan el funcionamiento del equipo y determinan la capacidad calorífica a presión constante, registran e interpretan la señal proporcionada por los módulos principales de operación. Los dispositivos periféricos empleados en las mediciones de la  $C_p$  en este estudio se describen a continuación:

- Baño de ultrasonido, marca SmithKline, modelo B-220: Genera vibraciones con las cuales los líquidos bajo estudio se desgasan, se utiliza como método previo de purificación.
- Bomba de flujo peristáltico, marca Picker-Sodev, modelo PC-A: Recircula las sustancias bajo estudio que salen del microcalorímetro.
- Bomba de flujo continuo, marca Picker-Sodev, modelo PD-B: Inyecta y se hace fluir mediante un trabajo mecánico las soluciones a estudiar al interior del microcalorímetro, sin necesidad de depender de la gravedad.
- Multímetro digital, marca Hewlett Packard, modelo 2804: Se emplea para medir la corriente de calibración y el voltaje, con una alta resolución y precisión, que resulta de los líquidos estudiados al pasar por las partes y los accesorios en el interior del microcalorímetro. Contiene unidades controlables como voltios, amperios, milivoltios, miliamperios y ohmios.
- Termómetro digital de cuarzo, marca Hewlett Packard, modelo 2804A: Registra la temperatura de trabajo del microcalorímetro mediante un sensor de cristal de cuarzo, contiene

tres posibilidades de resolución alta (hasta diezmilésimas de °C), media (hasta milésimas de °C) y baja resolución (hasta centésimas de °C).

- **Baño de Enfriamiento Circulante Refrigerado, marca Neslab, modelo RTE-1:** Proporciona un fluido de enfriamiento de temperatura constante al microcalorímetro. Tiene un intervalo de control de temperatura de 243.15 A 373.15 K (-30 °C hasta 100 °C).
- **Graficador, marca Sefram, modelo Servotrace:** Imprime la señal eléctrica producida por las sustancias estudiadas que fluyen dentro del microcalorímetro mediante el registro de las diferencias de voltaje. Este graficador controla la escala de voltaje y el tiempo de barrido.
- **Multímetro, marca TES, modelo 2322:** Se emplea para medir y monitorear las diferencias de voltaje obtenidas en el microcalorímetro, tiene una baja resolución con unidades controlables en voltios, amperios, milivoltios, miliamperios y ohmios.
- **Bomba de vacío:** Genera la presión baja en la cámara del calorímetro que evita las pérdidas de energía durante el proceso de detección en las mediciones de los valores de la  $C_p$ .

### 2.2.1 Ajustes iniciales a módulos del microcalorímetro

Previo a realizar cualquier medición y obtener un buen funcionamiento del equipo se realizó el servicio técnico y mecánico a los módulos principales de operación, se verificó el funcionamiento y estado general de cada uno de los componentes. A continuación se mencionan las actividades realizadas para el buen funcionamiento de los módulos principales de operación dentro de este trabajo, más adelante se mencionarán las del equipo periférico del microcalorímetro.

#### 2.2.1.1 Unidad de calor específico

Se revisó el estado interno y externo de la unidad de calor específico, se observó que la tubería capilar interna de PTFE interna de 1/6 de pulgada de diámetro que interconecta la línea de entrada y salida del módulo con el microcalorímetro no presentó taponamientos o malformaciones, mientras que en la parte externa del módulo en la línea de entrada y de salida que conecta al módulo con los matraces contenedores de sustancias bajo estudio, la tubería presentó longitudes inadecuadas, daños en su estructura y secciones estranguladas, este tipo de problemas evita el flujo adecuado de las sustancias por lo que se cambió por tubería nueva, para eliminar cualquier sustancia o residuo que puede formar taponamientos y deterioro de las partes internas en particular las partes metálicas (celdas calorimétricas) se fluyó disolvente continuamente.

### 2.2.1.2 *Detector térmico*

El módulo que controla los cambios térmicos del microcalorímetro no presentó anomalías considerables, únicamente se cambió el botón de encendido/apagado, esto debido a que en varias pruebas no respondió. También se limpió con aerosol limpiador exclusivo para artículos electrónicos, con este líquido se eliminó cualquier tipo de contaminación por residuo o partículas de polvo que pueden obstruir el contacto directo de los circuitos electrónicos.

### 2.2.1.3 *Unidad con controlador y programador de temperatura*

Al igual que al detector térmico únicamente se realizó un servicio mediante líquidos de limpieza, con el fin de eliminar el polvo acumulado en los circuitos electrónicos.

### 2.2.1.4 *Bomba recirculadora*

Este módulo presentó problemas mecánicos, un motor eléctrico hace girar la flecha (eje) de la bomba de recirculación, este eje se atoró lo que hacía imposible recircular el fluido térmico para lograr el control adecuado de temperatura, se procedió a destapar y determinar el origen de la falla. El eje que mueve la bomba lleva un retén interno de diámetro interno 9/16 pulgadas, diámetro externo 1 1/8 pulgadas y de espesor ¼ de pulgada, este retén evita cualquier tipo de fuga del líquido recirculante de la parte interna de la bomba al exterior, cualquier tipo de fuga puede afectar al motor o al módulo en general ocasionando un derrame del líquido y por consiguiente un corto circuito, el retén también alinea la posición del eje horizontalmente con respecto al eje del motor para mantener un movimiento uniforme y no se dañe por fricción alguna otra parte metálica (ver figura 21).

El retén que provocó el problema, presentó óxido y desgaste lo cual evitó el movimiento de la bomba, esta falla pudo dañar al motor eléctrico quemando los carbones internos agravando aún más el problema. Se realizó el cambio de retén, lo que mejoró el funcionamiento de este módulo, la mayoría de las piezas internas son de bronce y de acero inoxidable, las piezas dañadas se rectificaron. Como la mayor parte de la bomba es metálica se le pudo dar una ligera limpieza al depósito del líquido recirculante, y al interior de cada uno de los bujes metálicos rectificadas mediante un asentamiento ligero con una lija del número 600 (fina), eliminando sales y óxidos acumulados, después de este ajuste y servicio este módulo mantuvo un desempeño óptimo durante las pruebas subsecuentes.

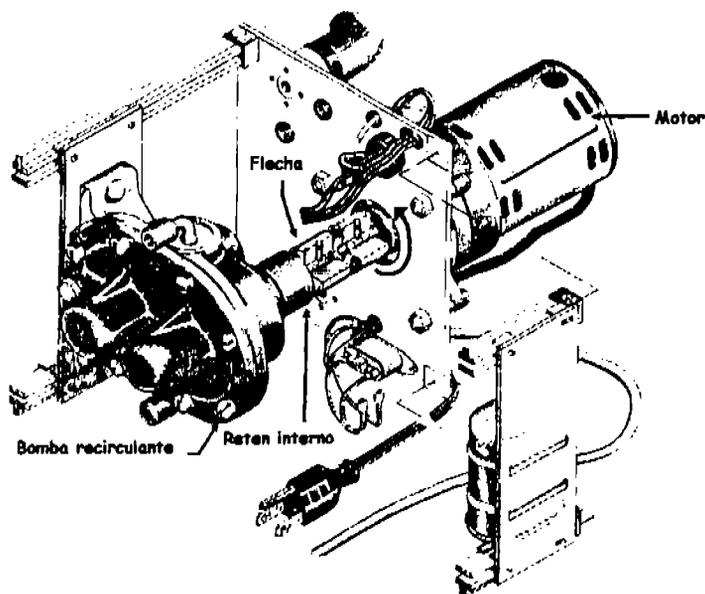


Figura 21. Estructura interna de la bomba recirculadora.

### 2.2.2 Ajustes iniciales a dispositivos periféricos del microcalorímetro

A continuación se menciona cada uno de los dispositivos periféricos explicando los cambios y ajustes realizados para mejorar su funcionamiento, para algunos no fue necesario ningún tipo de servicio como es el caso de baño de ultrasonido, bomba de flujo peristáltico, multímetro digital, termómetro digital y multímetro, debido a que respondieron a cada una de sus funciones de manera estable.

#### 2.2.2.1 Bomba de flujo continuo

Con este dispositivo trabajando adecuadamente se puede alimentar al módulo de capacidad calorífica cualquier líquido puro o cualquier mezcla sin importar las propiedades físicas y químicas que estos presenten. Por lo que antes de mencionar los problemas que se presentaron con este dispositivo periférico es muy importante conocer la importancia del funcionamiento de la bomba de flujo continuo. La bomba usa el principio del pistón corredizo, el cual consiste en varios tubos capilares en forma de "U", de PTFE de 1/16 de pulgada de diámetro los cuales están adaptados y sellados con aros de vitón dentro de un cilindro para evitar cualquier derrame o fuga. La bomba consta de dos cilindros paralelos y vecinos, también de PTFE, cada cilindro está

diseñado para que los tubos al girar se comuniquen con la ranura de entrada de un plato de la válvula, mientras el otro cilindro se comunica con la ranura de la descarga o salida del plato de la válvula. Esto está compuesto por una serie de ocho celdas similares formadas por los tubos y montadas dentro de una estructura en forma de barril lo que ocasiona un flujo sin pulsos (ver figura 22). Una característica importante del diseño de la bomba es que la proporción del flujo puede ser variada cambiando el ángulo del eje de inclinación, lo que ocasiona una relación lineal del ángulo con respecto al flujo para una velocidad dada de rotación en el motor de la bomba, por lo que mientras en un lado del cilindro el ángulo del eje de inclinación está al máximo la posición del otro lado es cero. Inicialmente, el funcionamiento de este dispositivo periférico no fue apropiado debido a la falta de flujo del fluido. Debido a esto se introdujo manualmente el líquido a la bomba mediante la tubería de alimentación, se observó la formación de fugas por desgaste en las paredes de los platos de la válvula debido al uso, se realizó un asentamiento en las paredes internas de PTFE de cada cilindro, mejorando la superficie de contacto y logrando una simetría entre las dos partes de unión, este tratamiento se realizó con lija fina para no dañar el diseño y las pistas marcadas por donde circula el líquido. Al armar y probar se siguió presentando el mismo problema, sin desarmar la bomba se dejó funcionar durante 50 minutos fluyendo únicamente agua con el fin de generar un asentamiento constante entre estas partes, esta fricción genera la formación de virutas de PTFE, se retiraron éstas para evitar que se taparan los conductos internos de la bomba, esta prueba se realizó en distintas ocasiones en las que se observó un óptimo funcionamiento disminuyendo el tamaño de las burbujas de aire. Por esto se consideró rehacer todas las piezas de PTFE de la bomba que presentaban desgaste en las pistas y caras internas, a pesar que las piezas presentan secciones y pistas grabadas por donde fluye el líquido muy finas y delicadas, se logró reproducir y mejorar las dañadas, se cambiaron los segmentos de tubería de PTFE en forma de "U", algunos se encontraban de tamaños asimétricos, siendo que deben ser simétricos, presentaban malformaciones y doblamientos que impiden un flujo constante y ocasionan fugas del líquido dentro del cilindro. Con respecto a los aros de vitón que complementan la sección interna y que funcionan como sello se observó un agrietamiento, algunos presentaron mayor desgaste a comparación de otros, esto también generó ciertas fugas y burbujas de aire, para solucionar este problema se decidió cambiarlos en su totalidad por nuevos, el cambiarlos involucró pruebas de solubilidad con distintos materiales y tipos de aros, con el fin de encontrar los más compatibles con nuestras necesidades y muestras bajo estudio a determinar

su capacidad calorífica y que no atacaran y dañaran empeorando el problema antes mencionado. Las pruebas determinaron que debíamos usar sellos de silicón y no de vitón, al comenzar el armado de esta sección se determinó que los resortes que controlan el movimiento y la posición angular del cilindro se encontraban fatigados, por lo que se cambiaron en longitud para tener mayor propiedad de elongación y generar una relación adecuada con la compresión de las caras y paredes del cilindro, estos resortes van sujetos a unos pernos de acero inoxidable. Debido al desgaste de los pernos los resortes frecuentemente salían expulsados, para evitar que salieran expulsados por movimiento de la bomba se construyeron nuevos pernos con que se evita este problema, con estos cambios y adaptaciones se logró generar un funcionamiento de la bomba sin problema alguno. De vez en cuando dependiendo de la temperatura de trabajo en las mediciones no fue necesario utilizar la bomba retomando el principio fundamental del microcalorímetro, por lo que se utilizó la fuerza de gravedad para fomentar la caída del líquido a una velocidad graduable mediante la diferencia de altura entre cada uno de los matraces contenedores de las muestras de interés graduando las alturas y encontrando así el flujo apropiado para poder interpretar los resultados graficados de una manera satisfactoria.

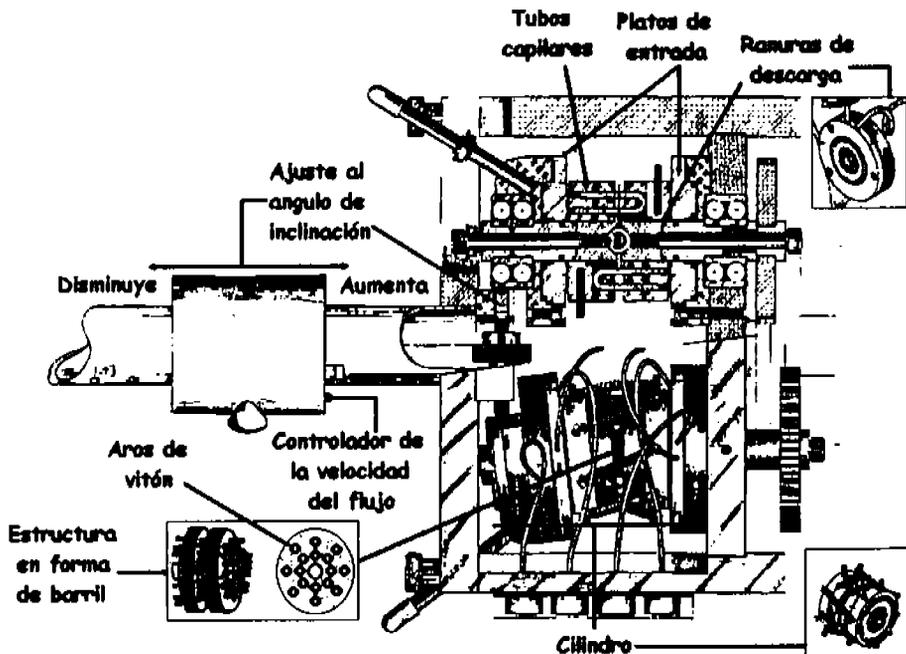


Figura 22. Estructura interna y partes que conforman la bomba circuladora de flujo continuo.

### 2.2.2.2 *Baño de enfriamiento circulante refrigerado*

Se realizó servicio interno al baño de enfriamiento circulante refrigerado, marca NESLAB, modelo RTE-1. Inicialmente se desconocía la temperatura a la que se encontraba el agua de enfriamiento por lo que se colocó un termómetro de mercurio con escala de 0 a 120 °C para medir y conocer la temperatura interna del agua de enfriamiento. Se cambiaron las mangueras de entrada y salida de flujo porque se encontraban deterioradas, además a estas mangueras se les colocaron dispositivos de seguridad como cinturones de plástico y abrazaderas metálicas para evitar cualquier desprendimiento, al probar el baño se logró controlar adecuadamente la temperatura sin variación alguna.

### 2.2.2.3 *Graficador*

El sistema de registro imprime la señal eléctrica producida en el módulo de detección térmica por las sustancias estudiadas que fluyen dentro del microcalorímetro, se utilizó el graficador marca Rikadenki para mediciones de prueba. Este presentó problemas (movimientos y vibraciones inadecuadas) durante el proceso de impresión, formando una distorsión en la señal emitida por el microcalorímetro, se consideró que este comportamiento se debía por las partículas acumuladas de polvo en sus circuitos internos, ocasionando la obstrucción de la señal de los controles externos. Se realizó un servicio de limpieza aplicando aire a presión, no se desarmó el graficador debido a su estructura compleja. En mediciones posteriores no mejoró la funcionalidad de este dispositivo, siguió presentando problemas similares, basándose en este resultado, se trató de mejorar el sistema de adquisición de datos optando por utilizar un dispositivo computarizado para sustituir al graficador electromecánico, el software utilizado se conoce con el nombre de SENSOR.

Este software está instalado en la computadora del equipo de solubilidad de gases en soluciones acuosas de alcanolaminas. Consta de una tarjeta electrónica la cual recibe e interpreta la información suministrada por el equipo. Este dispositivo se conectó directo a la salida  $\Delta W$  ubicado en el detector térmico del microcalorímetro, esta información es transmitida mediante un sistema de cableado, (los mismos que utiliza el graficador Rikadenki), por lo que no fue complicada su instalación y no hubo necesidad de realizar alguna adaptación. Mediante este programa se reproduce la señal emitida a partir de los líquidos que fluyen a través de las celdas calorimétricas del microcalorímetro interpretándola en una gráfica con una gran resolución y respuesta, la ventaja que se obtuvo con este dispositivo es que los resultados son fácilmente

transferibles a una hoja de cálculo de Excel. Este método de impresión de datos resulta innovador para la medición de capacidad calorífica, apoyados con este graficador computarizado se analizaron mediciones de las pruebas y se interpretaron variaciones de temperatura con respecto al tiempo de cada corrida, basándose en estos resultados se modificó la estructura del mueble donde se ubica el equipo con el fin de obtener un buen control de temperatura en las mediciones, algunos resultados se vieron alterados por la variación de temperatura que se presentó en cada prueba.

Para una mayor comodidad y no interrumpir el trabajo experimental del equipo de solubilidad de gases en soluciones acuosas de alcanolaminas se tuvo la necesidad de buscar otro graficador que cumpliera con los requisitos y características básicas necesarias para cubrir la señal emitida por el microcalorímetro, primordialmente el voltaje de salida (comúnmente hasta un límite de 14 voltios) y una buena calidad de impresión. Se adaptó un graficador modelo Servotrace marca Sefram, la desventaja es que no cumple con los requerimientos necesarios en su escala de voltaje para recibir la señal emitida por el microcalorímetro, por lo que se construyó un sistema electrónico el cual dio la posibilidad de aumentar y graduar la escala límite estándar de voltaje del graficador. Este dispositivo adjunto al graficador dio muy buenos resultados porque se ajustó la escala de voltaje emitida a nuestra preferencia logrando mediciones más claras y estables que con el graficador Rikadenki. En las mediciones se sigue utilizando este graficador el cual presenta un funcionamiento óptimo y facilidad de operación.

Como servicio previo al graficador Servotrace, se le cambiaron los cables del botón de encendido y apagado que se encontraban dañados impidiendo el funcionamiento general, se unieron utilizando un caudín y soldadura de estaño, se colocaron algunos aditamentos faltantes para mejorar el funcionamiento del graficador, como fue el cable de conexión a corriente directa (que pertenecía al graficador Rikadenki), debido a la falta de uno propio, se colocó un repuesto de pluma convencional para la impresión y registro de la señal, más tarde se sustituyeron por plumillas de colores base agua, se cambió el rodillo metálico con revestimiento de goma, con el que el papel avanza, se colocaron tornillos faltantes en el gabinete metálico así como también los fusibles.

#### **2.2.2.4 Bomba de vacío**

Con el fin de evitar cualquier tipo de fuga se revisó el sistema de vacío el cual carecía de un ajuste en los dispositivos de conexión que se encuentran entre la línea de salida de la bomba

generadora y la línea de entrada al microcalorímetro, además estas conexiones se ajustaron por la inclusión de una válvula controladora de flujo, que ayudó a evacuar y funcionó como línea de extracción de los residuos internos que se generan en una medición. También se cambió la manguera la cual dirige la presión de saturación al microcalorímetro para evitar la pérdida de energía dentro de las celdas calorimétricas, para un mejor ajuste de estas mangueras se colocó una abrazadera metálica.

#### 2.2.2.5 *Contenedor térmico*

Durante las mediciones se presentó un problema con el control de la temperatura de trabajo. Un mal control térmico genera inestabilidad y altera los resultados, por lo que se implantó un arreglo mediante una hoja de acrílico para aislar los módulos del microcalorímetro y evitar este problema. El arreglo consta de un diseño específico de ventanas las cuales se abren para tener acceso a cada uno de los módulos y sus respectivos controles y también para manipular la sección de inyección-alimentación, el acrílico está sujetado con tornillos de acero inoxidable a un soporte metálico. En mediciones posteriores a esta modificación se disminuyó la variación de la temperatura, más adelante se decidió mejorar el arreglo ubicando únicamente en una caja de acrílico al módulo del microcalorímetro y la bomba recirculadora, esta aplicación disminuyó la variación de temperatura logrando una estabilización óptima y mejoró la respuesta a los cambios de temperatura deseados en este trabajo.

Después de realizar servicio a cada uno de los módulos y dispositivos periféricos que forman al microcalorímetro y con el fin de lograr que el equipo opere de manera satisfactoria se realizó lo siguiente:

Se mantuvo una disposición óptima de conexiones capilares de PTFE, conexiones mecánicas, de flujo, de la línea de vacío (presión de saturación) y eléctricas entre cada uno de los módulos que forman al microcalorímetro y sus dispositivos periféricos, logrando condiciones de flujo óptimo sin fugas, también se verificó que los cables que transmiten información electrónica estuvieran conectados conforme el manual lo indica, así se evita la presencia de interrupciones en la señal electrónica emitida durante el desarrollo experimental, lo cual puede provocar retrasos y una mala resolución de los resultados. Se colocó anticongelante comercial en la unidad con controlador y programador de temperatura y en el baño de enfriamiento, este líquido evitará variaciones en la temperatura de operación del microcalorímetro durante el desarrollo experimental y disminuirá la formación de óxidos metálicos (oxidación).

En la figura 23 se muestra el arreglo experimental del dispositivo que se utiliza para la determinación de la capacidad calorífica volumétrica de líquidos puros y de mezclas en un amplio intervalo de temperatura. El aparato está formado por la sección de desgasado, sección de inyección y alimentación, sección de control-equilibrio y la sección de registro e impresión de datos.

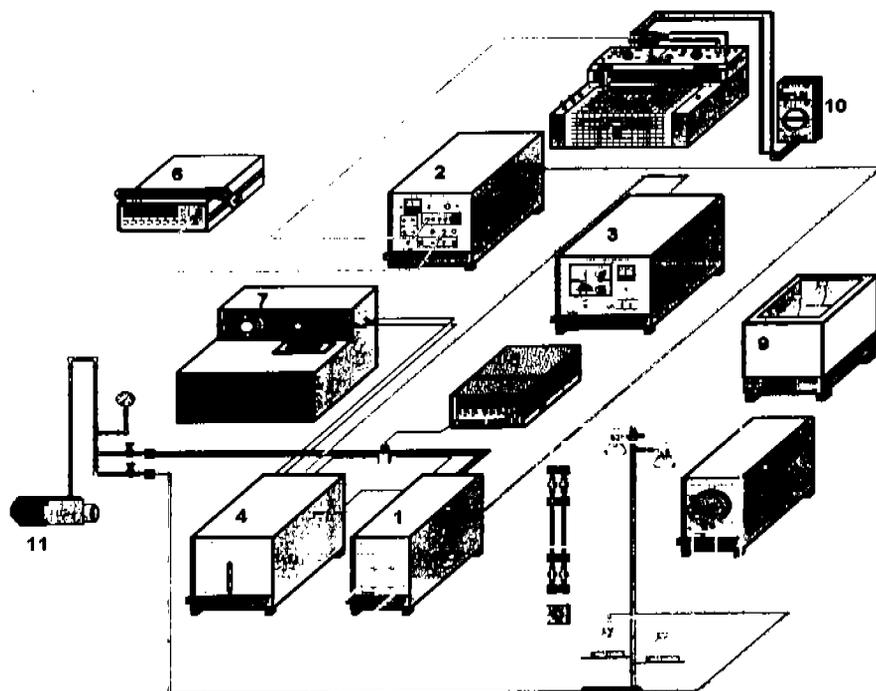


Figura 23. Dispositivo experimental con el cual se determina la capacidad calorífica volumétrica de líquidos puros y de mezclas: 1) Microcalorímetro, 2) Detector térmico, 3) Unidad con controlador y programador de temperatura, 4) Bomba recirculadora, 5) Termómetro digital, 6) Multímetro digital, 7) Baño de enfriamiento, 8) Graficador, 9) Baño de ultrasonido, 10) Multímetro, 11) Bomba de vacío, 12) Bomba de flujo.

### 2.3 *Substancias empleadas en este trabajo*

Para el estudio de la capacidad calorífica se empleó *n*-heptano marca Sigma-Aldrich grado HPLC, pureza 99+%; *n*-decano marca Aldrich, pureza 99+%; *n*-dodecano anhidro con una pureza del 99+% marca Aldrich; y *N*-metilpirrolidona (NMP) anhidra con una pureza del 99.5% marca Sigma-Aldrich y agua bidestilada. Para el estudio de densidad se utilizó como referencia nitrógeno seco con pureza de 99.999+% marca Praxair, también etilenglicol con pureza 99%

marca Reproquifin; *N*-metilpirrolidona (NMP) anhidro con una pureza del 99.5% marca Sigma-Aldrich y agua bidestilada. Los reactivos se analizaron mediante un cromatógrafo de gases marca Tre-Metrics modelo 501 para verificar si la pureza etiquetada es la correcta, los resultados fueron satisfactorios, por lo que únicamente se realizó la desgasificación en el baño de ultrasonido y la filtración mediante un filtro de vidrio poroso para líquidos. (Parte de este análisis cromatográfico se observa en el apéndice C, con los cromatogramas obtenidos para NMP pura y *n*-dodecano).

#### 2.4 Métodos experimentales utilizados en este trabajo

Para realizar el estudio de las propiedades termodinámicas mencionadas anteriormente (densidad y capacidad calorífica a presión constante) de componentes puros y de mezclas se desarrolló la siguiente técnica experimental al inicio y durante cada medición (Picker et al., 1971, 1974; Murrieta-Guevara y Trejo A., 1984; Apam-Martínez y Trejo, 1988; Eustaquio-Rincón et al., 1993, 1994; Gomez-Quintana, 2000).

Inicialmente se realiza la selección, purificación y depósito de las muestras bajo estudio, (sección de inyección y alimentación del microcalorímetro y de los densímetros), al comienzo de cada medición se debe evitar la contaminación del reactivo seleccionado manteniendo el frasco cerrado con su tapón el mayor tiempo posible, la cantidad de la muestra considerada a estudiar se debe trasvasar del frasco del reactivo seleccionado a un matraz de vidrio de depósito de menor volumen, el frasco que contiene el reactivo seleccionado únicamente se debe abrir cuando la muestra contenida en algún matraz de vidrio de depósito se haya agotado y sea necesario volverlo a llenar, el frasco del reactivo seleccionado y los matraces de depósito deben estar la mayor parte del tiempo cerrados debido a que la mayoría de las sustancias absorben humedad del ambiente o suelen ser fotosensibles, lo que ocasiona una ligera pérdida de pureza (Riddick y Bunger, 1970). Para ubicar las muestras a estudiar (componentes puros y mezclas) se utilizaron matraces de vidrio marca Pyrex (comercial) y marca IMP (Instituto Mexicano del Petróleo) de fondo plano de 50 y 100 cm<sup>3</sup> previamente lavados y secos.

Para el estudio de las propiedades de componentes puros de interés en este trabajo, primero se vertió la cantidad aproximada del reactivo a utilizar en un vaso de precipitados (se utilizaron vasos de precipitados lavados y secos de 50 a 250 cm<sup>3</sup> de volumen también marcas Pyrex e IMP), para después verter inmediatamente el reactivo (a partir del vaso) al matraz de fondo plano cómodamente sin riesgos de derrames, el matraz de fondo plano con la muestra dentro se cubrió con un tapón de vidrio esmerilado, a falta de algunos tapones de vidrio esmerilado se utilizaron

tapones de goma que se forraron con cinta de PTFE para evitar cualquier contacto con las sustancias bajo estudio, todos los matraces se cerraron y se les colocó en la boquilla un poco de cinta de PTFE para evitar algún tipo de contaminación.

Ya con las muestras en su respectivo matraz de depósito, se llevó acabo la purificación, primero sometiéndolas a "pellets" de malla molecular de tamaño 3.2 mm (que previamente se secó a 150 °C en un horno sin abrir durante 24 horas) durante aproximadamente 8 horas, después que se completo este tiempo, se realizó una filtración a vacío de las sustancias bajo estudio mediante un filtro de vidrio poroso para líquidos eliminando con este la malla molecular y alguna partícula sólida que interfiera con la pureza (con la malla molecular se absorbe la humedad contenida en las muestras), ya filtradas se colocaron en nuevos matraces de vidrio (marca Pyrex e IMP) de fondo plano de 50 y 100 cm<sup>3</sup> para realizar el último paso de la purificación, que es el desgasado de las sustancias. Este proceso se llevó acabo dentro del baño de ultrasonido, con el desgasado se evita la formación de burbujas de aire en el fluido que durante la medición ocasionan alteraciones en la señal de salida del microcalorímetro y del densímetro, el proceso de purificación por desgasado se realizó en un tiempo de 15 a 20 minutos por muestra antes de someterse a la medición de la propiedad.

Para el estudio de las propiedades de interés en este trabajo de la mezcla binaria de concentración conocida formada por  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, se prepararon muestras por pesada utilizando una balanza electrónica marca AND modelo ER-182A, esta balanza tiene una resolución de  $1 \times 10^{-4}$  gramos (g) y de  $1 \times 10^{-5}$  gramos y presenta una incertidumbre de  $\pm 2 \times 10^{-4}$  g para la primera resolución mencionada y de  $\pm 2 \times 10^{-5}$  g para la segunda, lo que posibilita la preparación de muestras con pequeñas cantidades de reactivos, también con esta balanza se pueden preparar soluciones en un intervalo de concentración bajo en fracción molar de cualquier líquido bajo estudio. Las muestras se prepararon en un lugar seco, las soluciones contenidas en los matraces de depósito de componentes puros se agregaron con una pipeta de vidrio Pyrex de 10 cm<sup>3</sup> y 50 cm<sup>3</sup> y una pipeta Pasteur (previamente lavadas con agua bidestilada y secas) en orden con respecto al componente menos volátil (NMP), a continuación se agregó el componente más volátil (H<sub>2</sub>O) procurando dejar el menor espacio de vapor disponible, ya en su respectivo matraz de depósito se mantuvieron tapadas con el tapón de vidrio esmerilado y cinta de PTFE. Para lograr un mezclado homogéneo, a cada una de las mezclas se le colocó un agitador magnético recubierto con cinta de PTFE para después colocar las muestras en una parrilla de

agitación durante 20 minutos aproximadamente, asegurando un buen mezclado y con el fin de extraer el aire disuelto, también aquí se cuidó la pureza manteniendo los líquidos libres de partículas sólidas y sometiéndolas también al proceso de desgasado. La cinética de la agitación por ultrasonido ocasiona un ligero calentamiento lo cual debemos de cuidar en caso de que nuestras sustancias bajo estudio sean muy volátiles y por efecto de esto la concentración de las mezclas sufran cambios, para evitar este fenómeno los matraces se mantuvieron cubiertos con su respectivo tapón de vidrio esmerilado y sellados con cinta de PTFE, sólo una vez durante el proceso se destapó para que el gas saliera libremente. Los volúmenes de las muestras preparadas fueron de 50 cm<sup>3</sup> y 100 cm<sup>3</sup> y es parte del intervalo de concentración a dilución infinita (Costas y Patterson, 1985) que comprende el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.0150, y otras fuera del intervalo antes mencionado que abarcan de 0.2000 a 0.8000, también en fracción molar de NMP.

Para preparar las soluciones bajo estudio, se realizó el cálculo de la concentración de la mezcla binaria formada por ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O (ver anexo B), con la siguiente ecuación:

$$x_1 = \frac{n_1}{n_1 + n_2} \quad (14)$$

donde  $x_1$  es la fracción molar de la mezcla;  $n_1$  es la cantidad de sustancia en moles de la especie NMP;  $n_2$  es la cantidad de sustancia en moles de la especie H<sub>2</sub>O.

Las mediciones experimentales deben realizarse el mismo día que el matraz de fondo plano, que funge como depósito, es llenado con la muestra bajo estudio de concentración conocida, ya ahí, esta se somete al proceso de purificación. Cuando la muestra bajo estudio no se agotó por completo durante el proceso de medición, el matraz se selló con su respectivo tapón de vidrio esmerilado y se le colocó nueva cinta de PTFE a manera de sello, manteniéndola así en óptimas condiciones durante unos cuantos días más. Se tuvo mucho cuidado en evitar cualquier tipo de contaminación que afecte la pureza de la muestra, lo que puede generar una interpretación equivocada en los datos de salida que se obtienen, también un retraso del tiempo experimental considerado y lo más importante, disminuye la calidad de los resultados obtenidos.

#### **2.4.1 Métodos experimentales utilizados en este trabajo para determinar la densidad ( $\rho$ ) de líquidos puros y de mezclas**

El procedimiento realizado para la determinación de la densidad ( $\rho$ ) de componentes puros y de mezclas en este trabajo se llevó a cabo de la siguiente manera:

Inicialmente se estabilizó el control de temperatura en cada prueba sin variaciones considerables con una estabilidad máxima en la temperatura de  $\pm 0.01$  K, se empleó el termómetro digital con sensor de cristal cuarzo marca Hewlett Packard modelo 2804A para medir la temperatura en el densímetro marca Picker-Sodev modelo 03-D y para las mediciones de temperatura con el densímetro marca Anton Paar modelo DMA 602H se utilizó el termómetro digital marca Systemtechnik modelo S1220 con sensor de platino, ambos termómetros fueron previamente comparados con un termómetro de referencia marca Automatic Systems Laboratories modelo F250 con sensor de temperatura de resistencia de platino, este equipo fue calibrado por el fabricante mediante el procedimiento de información contenido en la nota técnica 1265 del NIST ("Guidelines for Realizing the International Temperature Scale of 1990; Techniques for Approximating the International Temperature Scale of 1990, ITS-90") la cual emplea para la calibración un puente de corriente alterna a una frecuencia de 90 Hz (Hertzios) y una corriente de 1.0 mA (miliamperio), este termómetro de referencia presenta una exactitud de  $\pm 0.005$  K.

La comparación entre los dos termómetros de trabajo y el de referencia se llevó a cabo midiendo la temperatura del hielo contenido en un recipiente Dewar de vidrio, tomando mediciones cada minuto durante 1 hora, después se colocaron los sensores en un baño digital controlador de temperatura, marca Polyscience, modelo 9601 en el cual se controló la temperatura en el intervalo de 278.15 K a 323.15 K (de 5 a 50 °C) cada 5 K y así observar y anotar la variación de la temperatura de los dos termómetros con respecto al de referencia cada 5 minutos durante 50 minutos. El termómetro digital con sensor de cristal cuarzo marca Hewlett Packard modelo 2804A presentó una incertidumbre de  $\pm 0.005$  K y el termómetro digital marca Systemtechnik modelo S1220 con sensor de platino presentó una incertidumbre de  $\pm 0.01$  K con respecto al termómetro de referencia calibrado, todo esto se hizo con la finalidad de obtener resultados confiables y evitar variaciones térmicas notables en las mediciones las cuales se ven reflejadas en los resultados (periodos).

Después de estabilizar la temperatura de medición, se alimentaron los densímetros con los fluidos de interés en este trabajo, inicialmente los fluidos de referencia: primero el de menor densidad (referencia 1), después el de mayor densidad (referencia 2) y después la muestra o muestras a determinar su densidad que pueden ser componentes puros o mezclas, (para el caso de una serie de mezclas de concentración conocida se debe iniciar con la muestra de menor

concentración en fracción molar y continuando en orden ascendente), al finalizar con todas las muestras bajo estudio se volvieron a medir los fluidos de referencia 1 y 2 comenzando ahora con el de mayor densidad y terminando después con el de menor (manera inversa de la calibración inicial). El método anterior tiene como finalidad evitar cambios bruscos de densidad de los fluidos que se inyectan al densímetro y por lo tanto que no haya variaciones en el período de vibración

Basada en el principio de medición de los densímetros de flujo (tubo vibrante), la ecuación utilizada para la obtención y cálculo de la densidad en este trabajo, es la siguiente (Picker et al., 1971, 1974; [www.anton-paar.com/ap/](http://www.anton-paar.com/ap/), 1995):

$$\rho = A_{ref1} + B_{ref2} \tau_{muestra}^2 \quad (15)$$

donde  $\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  es el valor de la densidad de la muestra o sustancia bajo estudio;  $A_{ref1} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y  $B_{ref2} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2}$  son constantes del sistema que son determinadas por la calibración directa usando fluidos de densidad conocida, comúnmente agua y nitrógeno (fluidos de referencia);  $\tau_{muestra} / \text{s}$  es el período promedio generado por la muestra a la que deseamos determinar la propiedad.

Los fluidos de referencia que se utilizaron durante las mediciones fueron nitrógeno seco ( $\text{N}_2$ ) como el fluido de menor densidad ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004) y etilenglicol ( $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ ) como el líquido de mayor densidad (George y Sastry, 2004), y se seleccionaron de tal manera que el intervalo de densidad de las muestras problema se debe encontrar entre los valores de densidad de los fluidos de referencia. Los datos de la densidad de los fluidos de referencia utilizados en este estudio se muestran en la tabla 2.

**Tabla 2.** Datos reportados en literatura de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de los fluidos de referencia utilizados para este estudio.

T / K	$\rho_{\text{N}_2} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
298.15	0.0011302 <sup>a</sup>	1.109955 <sup>b</sup>
308.15	0.0010935 <sup>a</sup>	1.103084 <sup>b</sup>
318.15	0.0010590 <sup>a</sup>	1.096301 <sup>b</sup>
328.15	0.0010267 <sup>a</sup>	1.088314 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> [[www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004]; <sup>b</sup> (George y Sastry, 2004).

La incertidumbre reportada para los datos de densidad de  $\text{N}_2$  es de  $\pm 0.01\%$ , mientras que para los datos de  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$  la incertidumbre es de  $\pm 0.001\%$ .

Cada fluido presentó un período de vibración distinto, estos periodos se registraron (de 15 a 25 periodos) obteniendo un promedio de los periodos registrados ( $\tau_{muestra}$ ), este "período promedio"

constituye una variable fundamental en la determinación de la densidad de la muestra (ver ecuación 15), así como las constantes  $A_{ref 1}$  y  $B_{ref 2}$ . Estas constantes son muy importantes en el proceso de calibración para la determinación de la densidad de muestras y son diferentes para cada temperatura de trabajo empleada, las constantes están relacionadas con las propiedades físicas y químicas de los fluidos de referencia, para encontrar el valor de cada una de las constantes debemos asignar una ecuación a cada fluido de referencia con respecto a la ecuación general que se utiliza para determinar la densidad de una muestra.

Para el fluido de referencia 1:

$$\rho_{ref 1} = A_{ref 1} + B_{ref 2} \tau_{ref 1}^2 \quad (16)$$

Para el fluido de referencia 2:

$$\rho_{ref 2} = A_{ref 1} + B_{ref 2} \tau_{ref 2}^2 \quad (17)$$

donde  $\rho_{ref 1} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  es la densidad del fluido de referencia 1;  $\rho_{ref 2} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  es la densidad del fluido de referencia 2;  $\tau_{ref 1} / \text{s}$  es el promedio de los periodos obtenidos del fluido de referencia 1;  $\tau_{ref 2} / \text{s}$  es el promedio de los periodos obtenidos del fluido de referencia 2.

Ya con las dos ecuaciones definidas para cada líquido de referencia, se despeja  $A_{ref 1}$  de la ecuación 16:

$$A_{ref 1} = \rho_{ref 1} - B_{ref 2} \tau_{ref 1}^2 \quad (18)$$

Ahora se sustituye  $A_{ref 1}$  en la ecuación 17 y se despeja la segunda constante del sistema,  $B_{ref 2}$ :

$$B_{ref 2} = \frac{\rho_{ref 2} - \rho_{ref 1}}{\tau_{ref 2}^2 - \tau_{ref 1}^2} \quad (19)$$

De esta manera se define cada una de las variables de la ecuación 15 y se determina el valor de la densidad de la muestra estudiada (los resultados experimentales obtenidos de las dos constantes de calibración las cuales se emplearon en la determinación de la densidad de muestras con el densímetro de flujo Picker-Sodev y el densímetro de flujo marca Anton Paar se muestran en las tablas 6 y 7 del capítulo 3 sección 3.1.1; también se muestra información complementaria al respecto en el apéndice B). La densidad obtenida experimentalmente en este trabajo de los componentes puros y de la mezcla binaria es muy importante, porque no sólo ayudará a caracterizar las muestras estudiadas, también estos datos, serán necesarios porque funcionan como un parámetro que complementa el cálculo en la obtención de la capacidad calorífica molar

o específica a presión constante, otra propiedad de interés en este trabajo, que más adelante se explicará con más detalle.

Dentro del interés por ampliar el estudio de la densidad de las mezclas estudiadas, se derivó otra propiedad termodinámica importante a partir de los datos obtenidos experimentales de densidad, la propiedad se conoce como volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E$ ) (Macdonald et al., 1971; Eustaquio-Rincón, 1994; Henni et al., 2004).

El  $V_{,m}^E$  se calcula a partir de la siguiente ecuación:

$$V_{,m}^E = x_1 MM_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + (1 - x_1) MM_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (20)$$

donde  $V_{,m}^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar de exceso de la muestra bajo estudio;  $x_1, x_2$  ó  $(1-x_1)$  son la fracción molar del componente 1 y 2;  $MM_1, MM_2 / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  es la masa molecular de cada uno de los componentes de la mezcla;  $\rho_1, \rho_2 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  son la densidad de los componentes puros y  $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  es la densidad de la mezcla de concentración  $x_1$ .

#### 2.4.2 Métodos experimentales utilizados en este trabajo para determinar la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) de líquidos puros y de mezclas

Para la determinación de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) de componentes puros y de mezclas en este trabajo se llevó a cabo el siguiente procedimiento experimental:

Primero se estabilizó el control de temperatura sin variaciones en cada prueba con una resolución de  $\pm 0.005$  K, para medir la temperatura en el microcalorímetro se utilizó el termómetro digital con sensor de cristal cuarzo marca Hewlett Packard modelo 2804A (termómetro previamente comparado con el termómetro de referencia marca Automatic Systems Laboratories modelo F250 con sensor de temperatura de resistencia de platino calibrado con exactitud de  $\pm 0.005$  K).

Para obtener resultados óptimos se llevó a cabo la calibración del microcalorímetro, esta lleva un orden con respecto al sistema de funcionamiento y control interno, para la calibración se debe hacer fluir un líquido de referencia (que puede ser cualquier líquido puro libre de impurezas) y mientras fluye en el interior del microcalorímetro se deben considerar los siguientes parámetros: ajuste del flujo para un amortiguamiento óptimo, ajuste de protección al zener final, ajuste a la escala de sensibilidad, aproximación de la capacidad calorífica, ajustes del nivel de compensación, ajuste de simetría de energía de calentamiento y calibración a la cantidad de energía de salida ( $\Delta W$ ), así como el cálculo de la temperatura de medición ( $T_m$ ) el cual dará el

valor de la temperatura real ( $T_b$ ) a la cual se mide la  $C_p$ . Como la capacidad calorífica varía con la temperatura se tuvo que considerar el gradiente de temperatura  $\Delta T_c$ , que es producido por la energía de calentamiento  $W_o$ . Esta energía de calentamiento es usada para determinar el valor de la temperatura  $T_b$  a la cual se fija o se coloca la unidad con controlador y programador de temperatura ubicada en la sección de control y equilibrio, con el fin de obtener las mediciones de capacidad calorífica a la temperatura de trabajo seleccionada  $T_m$ .

La ecuación empleada para la evaluación de  $T_b$ :

$$T_b = T_m - \Delta T_c / 2 \quad (21)$$

donde  $T_b / ^\circ\text{C}$  es la temperatura fija a la que son calentados con el termostato los líquidos A y B;  $T_m / ^\circ\text{C}$  es la temperatura promedio o principal para las mediciones de la  $C_p$ ;  $\Delta T_c / ^\circ\text{C}$  es el gradiente de temperatura a considerar ( $T_oB - T_oA$ ).

Mediante una parte del proceso de calibración se logró obtener y estabilizar la señal eléctrica emitida por el calorímetro (sin ruido, representada mediante una línea base) generada por el líquido de referencia, por lo que se limitaron los parámetros del orden de calibración hasta llegar a la aproximación de la capacidad calorífica, lo que dio principio a continuar con las mediciones experimentales de las muestras de interés en este trabajo. La figura 24 muestra los resultados que se obtienen en la línea base durante una medición por diferentes tipos de flujos, de los cuales interesa un flujo óptimo.

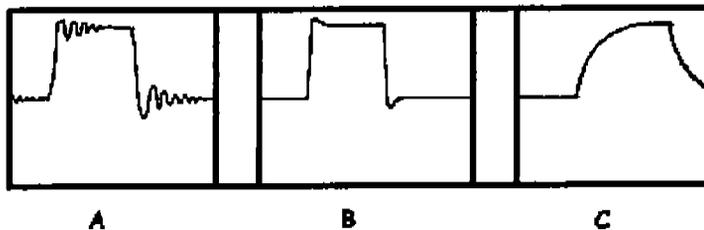


Figura 24. Tipos de flujo posibles en una medición; A es un flujo muy lento, B es un flujo óptimo, C es un flujo muy rápido.

Después de realizar la calibración previa el paso siguiente fue la alimentación al equipo con los fluidos de importancia en este trabajo iniciando con el de referencia y después la muestra o muestras a determinar la capacidad calorífica, se obtuvo una línea base estable del líquido de referencia en la sección de registro e impresión de datos, se realizó una calibración mediante un calentamiento por efecto Joule, y se formó una diferencia de altura con respecto a la línea base,

posterior a esta calibración se dejó estabilizar la línea base y con ayuda de una válvula se agregó la muestra bajo estudio, al agregar la muestra a determinar su  $C_p$  se genera otra diferencia de altura notable con respecto a la línea base. Los líquidos fluyen en forma continua y no existe problema alguno de mezclado debido a la formación de un flujo tapón. Las variaciones y diferencias de altura causadas por la señal eléctrica entre el líquido de referencia y la muestra problema, así como las condiciones a las que se somete el proceso, brindarán los parámetros para completar los datos necesarios en la obtención de la capacidad calorífica. Algunos otros parámetros experimentales que deben considerarse para la obtención de la  $C_p$  de una muestra, mientras se realiza una medición se encuentran en el módulo de detección térmica, el cual contiene los circuitos electrónicos para operar el microcalorímetro, estos parámetros se muestran en la tabla 3.

Tabla 3. Parámetros a considerar para la obtención de la capacidad calorífica.

Parámetro	Ubicación
<i>Sens</i>	Unidad con controlador y programador de temperatura
<i>W<sub>0</sub></i>	Unidad con controlador y programador de temperatura
<i>V<sub>d</sub></i>	Multímetro digital
<i>I<sub>c</sub></i>	Multímetro digital
<i>T<sub>b</sub></i>	Termómetro de cuarzo.

*Sens* es sensibilidad; *W<sub>0</sub>* es energía de calentamiento; *V<sub>d</sub>* es Voltaje de alimentación; *I<sub>c</sub>* es corriente eléctrica de la calibración por efecto Joule; *T<sub>b</sub>* es temperatura fija a la que son calentados los líquidos A y B.

En la figura 25 se muestra el espectro común obtenido experimentalmente el cual se utiliza para determinar la capacidad calorífica a presión constante de una muestra problema. Como característica principal para obtener un buen resultado, el fluido que entra al microcalorímetro debe estar libre de impurezas, si éstas existen, sean partículas sólidas o burbujas de gas, ocasionan problemas en la interpretación de los resultados provocando una distorsión en la línea base.

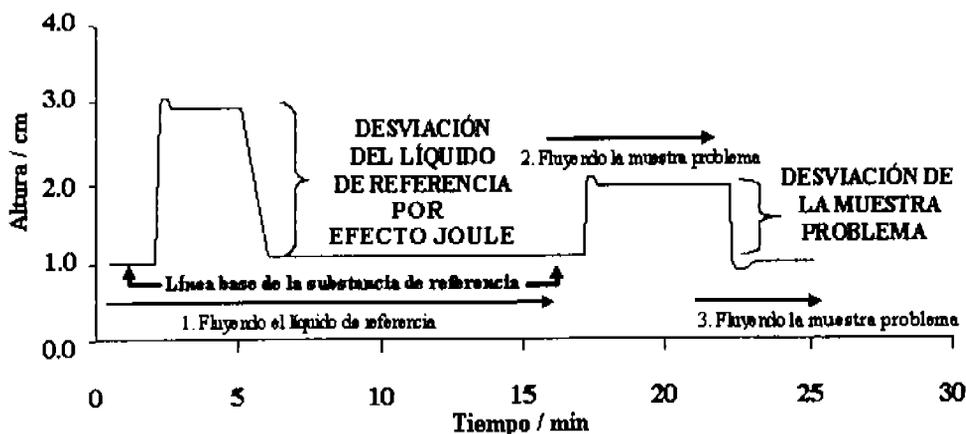


Figura 25. Espectro obtenido durante una medición experimental, el cual se utiliza para determinar la capacidad calorífica a presión constante.

Ya con el espectro obtenido en la medición, y con la identificación de los parámetros y su ubicación, se realiza lo siguiente para la obtención de la  $C_p$  de cualquier muestra, las ecuaciones utilizadas para el cálculo de la capacidad calorífica molar a presión constante en este trabajo son las siguientes (Picker et al., 1971; 1974).

Se debe evaluar la constante de calibración  $k$ :

$$k = \frac{V_z, I_c}{Desv_{referencia}} \tag{22}$$

donde  $k / \text{mW}\cdot\text{mm}^{-1}$  es la constante de calibración (miliwatts por milímetro);  $I_c / \text{mA}$  es la corriente eléctrica de la calibración por efecto Joule (miliamperios);  $V_z / \text{Voltios}$  es el Voltaje de alimentación a calentadores;  $Desv_{referencia} / \text{mm}$  es la diferencia de altura entre línea base y altura obtenida con efecto Joule (ver figura 25) sobre la sustancia de referencia.

Cálculo del valor de calibración a la salida  $\Delta W$ :

$$\Delta W_{muestra} = k Desv_{muestra} \tag{23}$$

donde  $\Delta W_{muestra} / \text{mW}$  es la calibración a la salida  $\Delta W$  para la muestra a la cual se desea determinar la capacidad calorífica a presión constante;  $k / \text{mW}\cdot\text{mm}^{-1}$  es la constante de calibración;  $Desv_{muestra} / \text{mm}$  es la diferencia de altura entre línea base y altura que la muestra estudiada presenta (ver figura 25).

Mediante la siguiente ecuación se calculó la capacidad calorífica molar a presión constante a partir de la capacidad calorífica volumétrica.

$$C_{p,m} = C_{p,c \text{ referencia}} \left( \frac{\rho_{\text{referencia}}}{\rho} \right) \left( 1 + \frac{\Delta W_{\text{muestra}}}{W_0} \right) (MM_{\text{muestra}}) \quad (24)$$

donde  $C_{p,m} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante de la muestra bajo estudio;  $C_{p,c \text{ referencia}} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica específica a presión constante de líquido de referencia a la temperatura de trabajo;  $\rho_{\text{referencia}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  es la densidad del líquido de referencia a la temperatura de trabajo;  $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  es la densidad de la muestra bajo estudio a la temperatura de trabajo;  $\Delta W / \text{mW}$  es la salida de calibración ( $kDesv_{\text{muestra}}$ );  $W_0 / \text{mW}$  es la energía de calentamiento a la cual se trabaja en la medición;  $MM_{\text{muestra}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  es la masa molecular de la muestra bajo estudio.

Mediante el uso de la ecuación 24 se obtiene la capacidad calorífica molar a presión constante en  $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  (Julios por mol Kelvin) de la muestra estudiada, asimismo a partir de esta ecuación se puede obtener la capacidad calorífica específica a presión constante en  $\text{J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$ , eliminando la masa molecular de la muestra estudiada ( $MM_{\text{muestra}} / \text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), quedando la ecuación 24 de la siguiente manera:

$$C_{p,c} = C_{p,c \text{ referencia}} \left( \frac{\rho_{\text{referencia}}}{\rho} \right) \left( 1 + \frac{\Delta W_{\text{muestra}}}{W_0} \right) \quad (25)$$

donde  $C_{p,c} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica específica a presión constante de la muestra bajo estudio;  $C_{p,c \text{ referencia}} / \text{J} \cdot \text{g}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica específica a presión constante del líquido de referencia a la temperatura de trabajo;  $\rho_{\text{referencia}} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  es la densidad del líquido de referencia a la temperatura de trabajo;  $\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$  es la densidad de la muestra bajo estudio a la temperatura de trabajo;  $\Delta W / \text{mW}$  es la salida de calibración ( $kDesv_{\text{muestra}}$ );  $W_0 / \text{mW}$  es la energía de calentamiento a la cual se trabaja en la medición.

Dentro del interés para ampliar el estudio de la capacidad calorífica de componentes puros y de las mezclas estudiadas, se calculó a partir de la capacidad calorífica molar a presión constante, la propiedad termodinámica conocida como capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ), y la capacidad calorífica molar aparente ( $\phi_{Cp,m}$ ).

La siguiente ecuación se utiliza para obtener la capacidad calorífica molar de exceso (Trejo y Patterson, 1982; Costas y Patterson, 1985; Trejo et al., 1991; Salcedo y Costas, 1997):

$$C_{p,m}^E = C_{p,m} - x_1 C_{p1} - (1-x_1) C_{p2} \quad (26)$$

donde  $C_{p,m}^E / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar de exceso de la mezcla bajo estudio;  $C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante de la mezcla bajo estudio;  $x_1, x_2$  ó  $(1-x_1)$  son la fracción molar del componente 1 y 2;  $C_{p1}$  y  $C_{p2} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante ( $C_{p,m}$ ) de los componentes puros.

La siguiente ecuación se utiliza para obtener la capacidad calorífica molar aparente (Costas y Patterson, 1985; Salcedo y Costas, 1997):

$$\phi_{C_{p,m}} = \frac{C_{p,m} - (1-x_1)C_{p2}^o}{x_1} \quad (27)$$

donde  $\phi_{C_{p,m}} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar aparente de la mezcla bajo estudio;  $x_1, x_2$  ó  $(1-x_1)$  son la fracción molar del componente 1 y 2;  $C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante de la mezcla binaria y  $C_{p2}^o / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante ( $C_{p,m}$ ) del disolvente puro que se encuentra en mayor proporción ( $\text{H}_2\text{O}$ ).

### 2.5 Validación de los resultados de los aparatos de medición empleados

Para validar los resultados experimentales de la densidad obtenidos durante este trabajo y comprobar el funcionamiento de los dos densímetros comparando los resultados experimentales con los reportados en literatura (Macdonald et al., 1971; Kell, 1975, Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; García et al., 1997; Henni et al., 2004), se determinó la densidad de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a 298.15 K, la variación de la temperatura con la que se realizaron las mediciones con el densímetro marca Picker-Sodev fue de  $\pm 0.005$  K, mientras que con el densímetro Anton Paar fue de  $\pm 0.01$  K. También como parte de la validación de los resultados se determinó la densidad de *N*-metilpirrolidona (NMP) como componente puro en el intervalo de temperatura de 298.15 a 328.15 K cada 10 K, no existió una variación de temperatura considerable, y el control térmico con el que se realizaron las mediciones con el densímetro marca Picker-Sodev fue de  $\pm 0.005$  K y con el densímetro Anton Paar fue de  $\pm 0.01$  K (los resultados experimentales con respecto a la validación antes mencionada con los dos densímetros se muestran en el capítulo 3 sección 3.1.1).

Después de comprobar el funcionamiento adecuado de los equipos se prosiguió a determinar la densidad de NMP como componente puro y del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en un amplio intervalo de concentración y temperatura. Con el densímetro Picker-Sodev se estudió el intervalo de concentración del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.0150 a dos temperaturas, 298.15 K y 308.15 K, el intervalo de concentración de 0.2000 a 0.8003 en fracción molar de NMP, se estudió en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, en incrementos de 10 K, las mediciones se realizaron con una variación de temperatura de  $\pm 0.005$  K en promedio. Con el densímetro Anton Paar, únicamente se estudió el sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.1999 a 0.8007, de 298.15 K a 328.15 K cada 10 K, con este equipo las mediciones se realizaron con una variación de temperatura de  $\pm 0.01$  K en promedio (los resultados experimentales de la determinación de la densidad de NMP como componente puro y del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en un amplio intervalo de concentración y temperatura con los dos densímetros se muestran en el capítulo 3 sección 3.3).

Los datos y resultados que se muestran en cada tabla del capítulo 3 de este trabajo con respecto a la densidad de líquidos puros y mezclas, aparecen junto a su incertidumbre calculada, este valor, se encuentra ubicado al lado derecho de cada dato (se identifica mediante el signo “ $\pm$ ” y después el valor designado de la incertidumbre en cada caso). Esto se observará tanto para valores reportados en literatura como los obtenidos experimentalmente en este trabajo. La incertidumbre en cada uno de los resultados en esta parte del trabajo, se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores en la densidad (ver apéndice A sección i).

También para validar los resultados experimentales obtenidos durante este trabajo con el microcalorímetro marca Picker-Sodev, se llevó a cabo la calibración del equipo (ver sección 2.4.2 de este capítulo) y se estableció la temperatura  $T_b$  a la cual se realizan las mediciones de capacidad calorífica con una estabilidad térmica de  $\pm 0.003$  K, se determinó la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) de hidrocarburos lineales utilizando como líquido de referencia *n*-heptano (*n*-C<sub>7</sub>) y como muestras a estudiar *n*-decano (*n*-C<sub>10</sub>) y *n*-dodecano (*n*-C<sub>12</sub>), estas mediciones se llevaron a cabo con una estabilidad térmica promedio  $\pm 0.005$  K, (los resultados experimentales con respecto a la validación antes mencionada con el microcalorímetro se muestran en el capítulo 3 sección 3.1.2) con el fin de comparar los resultados experimentales con los reportados en literatura (Riddick y Bunger, 1970; Andreoli-Ball et al., 1988).

Una vez comprobado el funcionamiento del calorímetro se realizó el estudio de capacidad calorífica molar y específica a presión constante de NMP como componente puro y del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, se seleccionó el líquido de referencia con respecto a ciertas propiedades físicas y químicas debido al principio y sensibilidad del equipo, e.g (viscosidad y densidad), las cuales deben ser similares a las propiedades de la muestra problema. El líquido de referencia en el caso de la determinación de la capacidad calorífica molar y específica de NMP pura fue *n*-dodecano (*n*-C<sub>12</sub>) (Menachem y Sidney, 1977) y para el sistema binario fue agua (H<sub>2</sub>O) ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry)). La tabla 4 muestra algunas propiedades físicas de los líquidos de referencia utilizados en este trabajo, *n*-C<sub>12</sub> y H<sub>2</sub>O, y de la muestra de interés en este estudio calorimétrico, las mediciones se realizaron con una variación de temperatura de  $\pm 0.005$  K en promedio (los resultados experimentales del estudio de capacidad calorífica molar y específica a presión constante de NMP como componente puro y del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en un amplio intervalo de concentración y temperatura con el microcalorímetro marca Picker-Sodev se muestran en el capítulo 3 sección 3.5 y 3.6).

Tanto datos reportados y resultados experimentales que se muestran en las tablas con respecto a la determinación de la capacidad calorífica en el siguiente capítulo de este trabajo, presentan su incertidumbre calculada, este valor se ubica al lado derecho de cada dato (se identifica mediante el signo “ $\pm$ ” y el valor designado de la incertidumbre para cada caso). La incertidumbre para cada uno de resultados experimentales reportados, se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores en la capacidad calorífica a presión constante (ver apéndice A sección iii).

Tabla 4. Propiedades físicas de los líquidos de referencia y de la muestra de interés utilizados en este trabajo a 298.15 K.

Muestra	MM / g·mol <sup>-1</sup>	$\eta$ / Pa·s	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	170.33 <sup>a</sup>	0.0014 <sup>b</sup>	0.7453 <sup>a</sup>
H <sub>2</sub> O	18.02 <sup>c</sup>	0.0009 <sup>b</sup>	0.9970449 <sup>c</sup>
NMP	99.13 <sup>c</sup>	0.0017 <sup>b</sup>	1.0259 <sup>d</sup>

*n*-C<sub>12</sub> es *n*-dodecano; NMP es *N*-metilpirrolidona; MM es la masa molecular;  $\eta$  es viscosidad;  $\rho$  es densidad; <sup>a</sup> (Orwoll y Flory, 1967); <sup>b</sup> (Riddick y Bunger, 1970); <sup>c</sup> (Kell, 1975); <sup>d</sup> (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984); <sup>e</sup> ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004).

La figura 26, muestra un diagrama de bloques en el que se representa el procedimiento seguido para la obtención de las propiedades de interés en este trabajo.

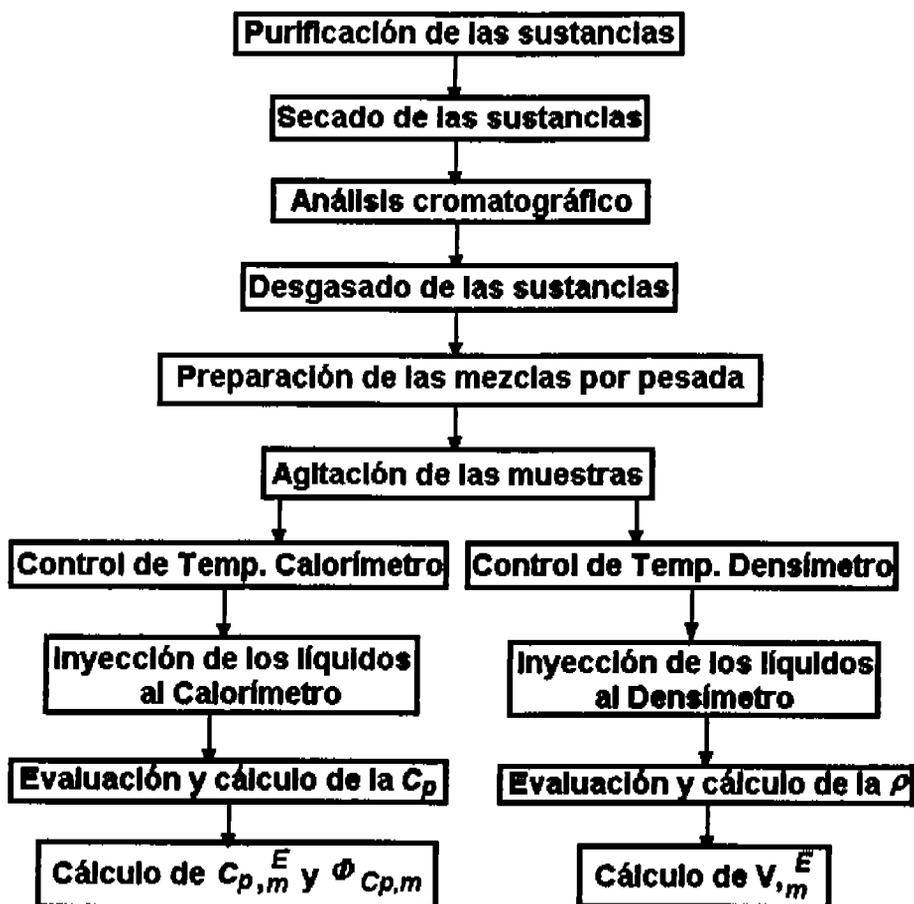


Figura 26. Diagrama de bloques del procedimiento experimental empleado en este trabajo.

---

## Capítulo 3

# RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En esta parte del trabajo se mostrarán los resultados experimentales obtenidos de la validación de los aparatos de medición empleados, también de la densidad de *N*-metilpirrolidona (NMP) como componente puro en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K cada 10 K y del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, en todo el intervalo de concentración y en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, en incrementos de 10 K. Se determinó la densidad del componente puro, así como la del sistema binario mediante dos densímetros de flujo, uno es marca Picker-Sodev modelo 03-D (Picker et al., 1971; 1974; Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; Costas y Patterson, 1985) y el otro es, un densímetro marca Anton Paar modelo DMA 602H ([www.anton-paar.com/ap/](http://www.anton-paar.com/ap/), 1995; Gómez-Quintana, 2000; Eustaquio-Rincón et al., 2002). Se mostrará una comparación de los resultados obtenidos con cada equipo, así como también una comparación con algunos datos reportados por otros autores en literatura. Con los valores experimentales de la densidad de la mezcla binaria se obtuvieron valores del volumen molar de exceso, los cuales se correlacionaron empleando la ecuación propuesta por Redlich-Kister (1948).

También en este capítulo se mostrarán los resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante de *N*-metilpirrolidona (NMP) pura en el intervalo de temperatura de 288.15 K a 333.15 K en incrementos de 5 K, que se obtuvieron con un microcalorímetro de flujo marca Picker-Sodev, modelo CP-C (Picker et al., 1971). Para correlacionar estos resultados experimentales se utilizó el método de contribución por grupos moleculares propuesto por Missenard (Missenard, 1965), también se mostrarán los resultados del estudio de la capacidad calorífica a presión constante del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K cada 10 K en todo el intervalo de concentración, y de la capacidad calorífica molar de exceso y su correlación mediante la ecuación de Redlich-Kister (Redlich y Kister, 1948), para poder comprender e interpretar el comportamiento presentado en la capacidad calorífica molar de exceso de la mezcla, fue necesario calcular valores de la capacidad calorífica molar parcial. También se mostrarán resultados de la determinación de la capacidad calorífica molar aparente en el intervalo de concentración a dilución infinita a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K.

Es importante mencionar que los valores experimentales de la densidad que se determinaron en este trabajo funcionaron como variable de importancia en el cálculo para la obtención de la capacidad calorífica a presión constante (ver capítulo 2 sección 2.4.2 y ecuación 24 ó 25).

### **3.1 *Resultados experimentales de la validación de los aparatos de medición empleados obtenidos en este trabajo***

Se validaron los resultados experimentales de la densidad ( $\rho$ ) y de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) obtenidos en este trabajo, con el fin de comprobar el funcionamiento de los equipos empleados mediante la comparación con datos reportados en la literatura, tanto de los densímetros como del microcalorímetro.

#### **3.1.1 *Validación de los resultados de los densímetros de flujo y comparación con resultados reportados en literatura***

Siguiendo el principio de medición para determinar la densidad de líquidos puros y de mezclas, se calculó el valor de las constantes de calibración  $A_{ref1}$  y  $B_{ref2}$  (ver ecuación 15, 18 y 19; también como información complementaria ver apéndice B) para cada temperatura de trabajo, estas dos constantes son importantes en el proceso de calibración y medición para cada densímetro empleado (ver capítulo 2 sección 2.4.1), estos resultados en conjunto con el período de la muestra problema ( $\tau_{muestra}$ ) constituyen una variable fundamental en la determinación de la densidad de la muestra (ver ecuación 15). La tabla 5 muestra los resultados experimentales de las dos constantes de calibración, las cuales se emplearon en la determinación de la densidad de las muestras de interés en este trabajo (sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O) con el densímetro Picker-Sodev, también se aprecia la incertidumbre experimental, los valores se obtuvieron utilizando como fluidos de referencia nitrógeno (N<sub>2</sub>) y etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>) en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K en incrementos de 10 K; en la tabla 6 se muestran los mismos resultados de las constantes pero las calculadas con el densímetro Anton Paar. La incertidumbre que se muestra en las tablas del lado derecho de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores en la determinación de la densidad de componentes puros y de mezclas (ver apéndice A sección i).

**Tabla 5.** Resultados experimentales de las constantes de calibración empleadas para la determinación de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de componentes puros y de mezclas empleando el densímetro de flujo Picker-Sodev en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K.

T / K	$A_{ref1} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$B_{ref2} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2}$
298.15	$-13.2569 \pm 0.0001$	$0.00000161966 \pm 0.00000000002$
308.15	$-13.2531 \pm 0.0001$	$0.00000161588 \pm 0.00000000002$
318.15	$-13.2489 \pm 0.0001$	$0.00000161204 \pm 0.00000000002$
328.15	$-13.2260 \pm 0.0001$	$0.00000160592 \pm 0.00000000002$

**Tabla 6.** Resultados experimentales de las constantes de calibración empleadas para la determinación de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de componentes puros y de mezclas empleando el densímetro de flujo Anton Paar en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K.

T / K	$A_{ref1} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$B_{ref2} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2}$
298.15	$-1.17744 \pm 0.00001$	$0.0394637 \pm 0.0000004$
308.15	$-1.17722 \pm 0.00001$	$0.0395122 \pm 0.0000004$
318.15	$-1.17728 \pm 0.00001$	$0.0395681 \pm 0.0000004$
328.15	$-1.17626 \pm 0.00001$	$0.0395864 \pm 0.0000004$

Se observa una variación con respecto a la temperatura en los valores obtenidos de las constantes de calibración para cada equipo, la constante de calibración  $A_{ref1}$  del densímetro marca Picker-Sodev presenta una tendencia en aumento conforme la temperatura aumenta, mientras que para la constante de calibración  $B_{ref2}$  se observa lo contrario, los valores disminuyen conforme la temperatura aumenta.

Para los resultados de la constante de calibración  $A_{ref1}$  obtenidos con el densímetro marca Anton Paar se observa una tendencia similar a la obtenida con el densímetro marca Picker-Sodev. Con respecto a los resultados obtenidos de la constante de calibración  $B_{ref2}$  con el densímetro marca Anton Paar se observa un aumento del valor conforme aumenta la temperatura, en los resultados mostrados en las tablas anteriores (5 y 6) se observan diferencias en el orden de magnitud entre los valores de las constantes de calibración obtenidas de un equipo con respecto al otro, esta variación se debe a las características propias que presenta cada equipo y a la resolución de los datos que arrojan experimentalmente (ver capítulo 2 sección 2.1). Mas adelante en la sección 3.2 y 3.3 de este capítulo se explican con más detalle las posibles causas de esta diferencia en los resultados con cada uno de los densímetros.

Después de la obtención experimental de las constantes de calibración  $A_{ref1}$  y  $B_{ref2}$  para cada densímetro empleado y para cada temperatura de medición de interés en este trabajo, se realizó la validación de los resultados experimentales de los densímetros de flujo y la comparación con resultados reportados en literatura, la tabla 7 muestra los resultados experimentales obtenidos de

la densidad de agua (H<sub>2</sub>O) mediante el uso del densímetro marca Picker-Sodev, asimismo se muestran los datos reportados en literatura de la densidad de agua (H<sub>2</sub>O) a 298.15 K por varios autores (Macdonald et al., 1971; Kell, 1975; Henni et al., 2004; George y Sastry, 2004), en la misma tabla se muestra también el porcentaje de error relativo absoluto y la incertidumbre experimental de cada valor reportado (ver apéndice A sección i). La tabla 7a, muestra la comparación de los resultados experimentales de la densidad de *N*-metilpirrolidona (NMP) a 298.15 K y los reportados por otros autores (Macdonald et al., 1971; Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; García et al., 1997; Henni et al., 2004) también la incertidumbre de cada valor reportado por los autores y el porcentaje de error relativo absoluto.

Tabla 7. Resultados experimentales de la densidad (g·cm<sup>-3</sup>) de agua pura obtenidos en este estudio con el densímetro Picker-Sodev y datos reportados (g·cm<sup>-3</sup>) en literatura para agua pura a 298.15 K.

T / K	$\rho$ H <sub>2</sub> O Reportada / g·cm <sup>-3</sup>	$\rho$ H <sub>2</sub> O Experimental / g·cm <sup>-3</sup>	E.R.  / %
298.15	0.997075 <sup>a</sup> ± 0.000001	0.9979 ± 0.0002	0.08
	0.9970449 <sup>b</sup> ± 0.0000001		0.09
	0.99704 <sup>c</sup> ± 0.00005		0.09
	0.997045 <sup>d</sup> ± 0.000003		0.09

[E.R.] es el error relativo absoluto; <sup>a</sup> (Macdonald et al., 1971); <sup>b</sup> (Kell, 1975); <sup>c</sup> (Henni et al., 2004); <sup>d</sup> (George y Sastry, 2004).

El porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) del resultado experimental de la densidad de agua con respecto al reportado en literatura por otros autores es de 0.09 %.

Tabla 7a. Resultados experimentales de la densidad (g·cm<sup>-3</sup>) de *N*-metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y datos reportados (g·cm<sup>-3</sup>) en literatura para *N*-metilpirrolidona pura a 298.15 K.

T / K	$\rho$ NMP Reportada / g·cm <sup>-3</sup>	$\rho$ NMP Experimental / g·cm <sup>-3</sup>	E.R.  / %
298.15	1.0283 <sup>a</sup> ± 0.0001	1.0290 ± 0.0002	0.07
	1.0259 <sup>b</sup> ± 0.0003		0.30
	1.02832 <sup>c</sup> ± 0.00003		0.03
	1.02872 <sup>d</sup> ± 0.00002		0.03

[E.R.] es el error relativo absoluto; <sup>a</sup> (Macdonald et al., 1971); <sup>b</sup> (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984); <sup>c</sup> (García et al., 1997); <sup>d</sup> (Henni et al., 2004); <sup>e</sup> (Este trabajo).

El porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|), cuya intención es demostrar mediante un porcentaje la exactitud que presenta un valor con respecto a otro (si son cercanos el porcentaje tiende a cero, si son alejados el porcentaje aumenta), se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\% E.R. = \left( \frac{x_{ref} - x_{exp}}{x_{ref}} \right) \times 100 \quad (28)$$

donde  $|E.R.| / \%$  es la diferencia del valor obtenido experimentalmente con respecto al valor reportado en literatura;  $x_{ref}$  es el valor de la propiedad del líquido reportado en literatura;  $x_{exp}$  es el valor experimental de la propiedad obtenida en este trabajo.

La comparación de la densidad obtenida experimentalmente de NMP, a 298.15 K, presenta un porcentaje de error relativo absoluto ( $\% |E.R.|$ ) en promedio, con respecto al reportado en literatura por otros autores, de 0.11 %. La tabla 7b muestra los resultados experimentales de la densidad de *N*-metilpirrolidona (NMP) comparados con los reportados por Murrieta-Guevara y Trejo (1984) como función de la temperatura en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K y también la incertidumbre experimental de cada dato. La incertidumbre que se reporta en la tabla del lado derecho de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores en la determinación de la densidad de componentes puros y de mezclas (ver apéndice A sección i).

**Tabla 7b.** Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para *N*-metilpirrolidona pura en el intervalo de (298.15 a 328.15) K.

T / K	$\rho$ NMP Reportada / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho$ NMP Experimental / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
298.15	$1.0259^a \pm 0.0003$	$1.0290 \pm 0.0002$
308.15	$1.0159^a \pm 0.0003$	$1.0206 \pm 0.0003$
318.15	$1.0080^a \pm 0.0003$	$1.0119 \pm 0.0002$
328.15	$0.9979^a \pm 0.0003$	$1.0023 \pm 0.0002$

<sup>a</sup> (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984).

La desviación estándar de los resultados experimentales de la densidad de *N*-metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y datos reportados en literatura (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984) en el intervalo de (298.15 a 328.15) K es de  $\pm 0.004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , el porcentaje de error relativo absoluto ( $\% |E.R.|$ ) de los resultados experimentales en promedio con respecto a los reportados es 0.39 %.

El cálculo de la desviación estándar se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$s = \frac{\sum (\rho_{rep} - \rho_{exp})^2}{(n - 2)} \quad (29)$$

donde  $s / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  es la desviación estándar;  $\rho_{rep} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  es la densidad reportada en literatura;  $\rho_{exp} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  es la densidad de la muestra bajo estudio obtenida experimentalmente;  $n$  es el número de datos experimentales.

La tabla 8 muestra los resultados experimentales obtenidos de la densidad de agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a 298.15 K usando el densímetro Anton Paar. También en esta tabla se muestra la comparación con los datos reportados para agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) por varios autores (Macdonald et al., 1971; Kell, 1975; Henni et al., 2004; George y Sastry, 2004) y la incertidumbre experimental de cada valor de la misma propiedad a 298.15 K.

**Tabla 8.** Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de agua pura obtenidos en este estudio con el densímetro Anton Paar y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para agua pura a 298.15 K.

T / K	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Reportada} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}} \text{ Experimental} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	E.R. / %
298.15	$0.997075^a \pm 0.000001$	$0.99442 \pm 0.00003$	0.27
	$0.9970449^b \pm 0.0000001$		0.26
	$0.99704^c \pm 0.00005$		0.26
	$0.997045^d \pm 0.000003$		0.26

|E.R.| es el error relativo absoluto; <sup>a</sup> (Macdonald et al., 1971); <sup>b</sup> (Kell, 1975); <sup>c</sup> (Henni et al., 2004); <sup>d</sup> (George y Sastry, 2004).

El porcentaje de error relativo absoluto promedio del resultado experimental de la densidad de agua con respecto al reportado en literatura es de 0.26 %.

La tabla 8a muestra los resultados experimentales de la densidad de *N*-metilpirrolidona (NMP) que se obtuvieron experimentalmente a 298.15 K con el mismo equipo (Anton Paar), también en la misma tabla se aprecia el porcentaje de error relativo absoluto con respecto los datos reportados por otros autores y la incertidumbre experimental de cada dato (Macdonald et al., 1971; Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; García et al., 1997; Henni et al., 2004).

**Tabla 8a.** Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Anton Paar y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para *N*-metilpirrolidona pura a 298.15 K.

T / K	$\rho_{\text{NMP}} \text{ Reportada} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho_{\text{NMP}} \text{ Experimental} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	E.R. / %
298.15	$1.0283^a \pm 0.0001$	$1.02836 \pm 0.00003$	0.01
	$1.0259^b \pm 0.0003$		0.24
	$1.02832^c \pm 0.00003$		0.00
	$1.02872^d \pm 0.00002$		0.03

|E.R.| es el error relativo absoluto; <sup>a</sup> (Macdonald et al., 1971); <sup>b</sup> (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984); <sup>c</sup> (García et al., 1997); <sup>d</sup> (Henni et al., 2004).

El promedio del error relativo absoluto obtenido de esta comparación del resultado experimental con respecto al reportado en literatura es de 0.11 %. Se observa en la segunda columna de la tabla 8b, de izquierda a derecha, los datos reportados por Murrieta-Guevara y Trejo (1984), en la tercer columna los resultados experimentales obtenidos de la densidad de *N*-metilpirrolidona (NMP) como función de la temperatura en este trabajo, así como la

incertidumbre de cada valor, el estudio se realizó en incrementos de 10 K. La incertidumbre que se reporta en las tablas 8a y 8b de los resultados experimentales obtenidos en este trabajo, se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores para la densidad (ver apéndice A sección i).

**Tabla 8b.** Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura obtenidos con el densímetro Anton Paar y datos reportados ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en literatura para *N*-metilpirrolidona pura en el intervalo de (298.15 a 328.15) K.

T / K	$\rho$ NMP Reportada / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho$ NMP Experimental / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
298.15	<b>1.0259<sup>a</sup></b> $\pm$ 0.0003	<b>1.02836</b> $\pm$ 0.00003
308.15	<b>1.0159<sup>a</sup></b> $\pm$ 0.0003	<b>1.02002</b> $\pm$ 0.00003
318.15	<b>1.0080<sup>a</sup></b> $\pm$ 0.0003	<b>1.01095</b> $\pm$ 0.00003
328.15	<b>0.9979<sup>a</sup></b> $\pm$ 0.0003	<b>1.00127</b> $\pm$ 0.00003

<sup>a</sup>(Murrieta-Guevara y Trejo, 1984).

El porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) promedio de los resultados experimentales obtenidos con el densímetro Anton Paar para la densidad de *N*-metilpirrolidona (NMP) como componente puro es de 0.32 % con respecto a los reportados en literatura, asimismo la desviación estándar de los resultados experimentales de la densidad de *N*-metilpirrolidona pura obtenidos con este equipo y datos reportados en literatura (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984) en el intervalo de (298.15 a 328.15) K es de  $\pm 0.003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

La figura 27 muestra la validación de los resultados obtenidos con el densímetro de flujo Picker-Sodev, la figura 28 muestra la validación de los resultados obtenidos con el densímetro flujo Anton Paar, los resultados obtenidos con ambos equipos se comparan con los reportados en literatura para agua (Kell, 1975) y para NMP como componente puro (Macdonald et al., 1971; Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; García et al., 1997; Henni et al., 2004), a la temperatura de 298.15 K, utilizando como fluidos de referencia  $\text{N}_2$  y  $\text{C}_2\text{H}_6\text{O}_2$ . La incertidumbre de los resultados experimentales obtenidos, se representa en cada punto de la figura mediante barras de error.

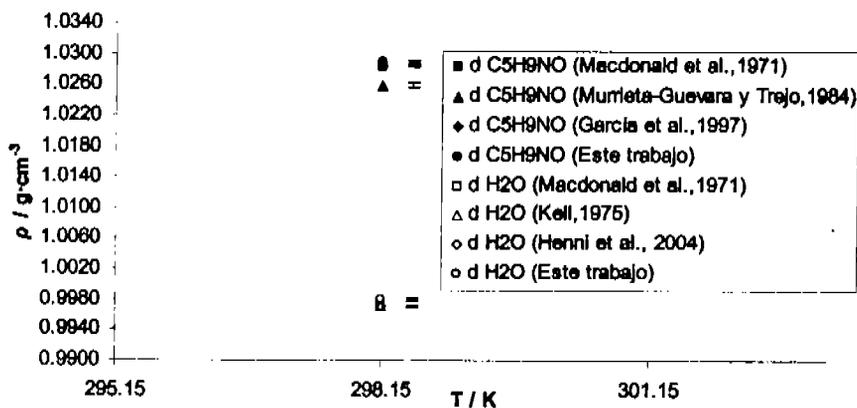


Figura 27. Validación de los resultados obtenidos con el densímetro de flujo Picker-Sodev.

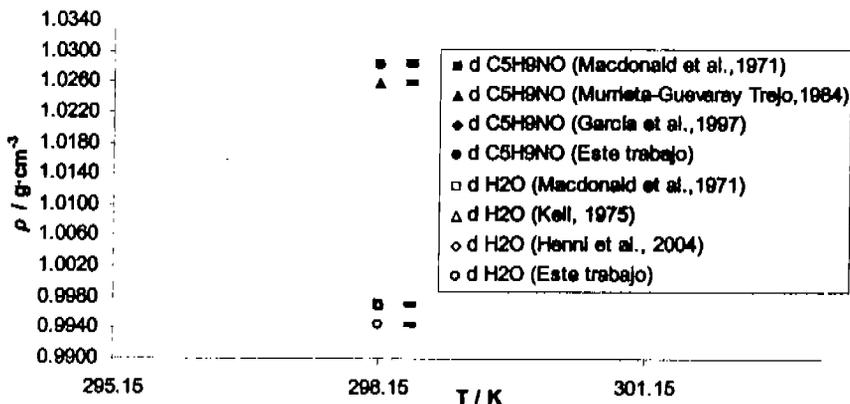


Figura 28. Validación de los resultados obtenidos con el densímetro de flujo Anton Paar.

Es importante mencionar que los resultados anteriores obtenidos para la validación de los densímetros son suficientes para comprobar el buen funcionamiento de los equipos. Anton Paar reporta en el manual del densímetro una resolución (que puede variar dependiendo el tipo de muestra y las condiciones de control térmico) en los resultados de  $\pm 2 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  a  $\pm 3 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  de las cuales se alcanzó en nuestros resultados la segunda resolución (hasta  $10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), mientras que el densímetro Picker-Sodev tiene una sensibilidad hasta  $\pm 1 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , esta resolución no se alcanzó en nuestras mediciones de validación, porque los resultados obtenidos con este equipo se obtuvieron con una resolución hasta la cuarta cifra decimal, los resultados se

considerarán óptimos con respecto al funcionamiento del densímetro, debido a que en trabajos anteriores (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984) se trabajó con el mismo equipo y también se reportan valores hasta la cuarta cifra decimal. El porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) promedio (el cual podemos considerar como un valor de exactitud de los resultados puesto que compara la cercanía con los resultados reportados por otros autores) de las determinaciones de la densidad para agua y NMP con los dos densímetros es bajo, puesto que no excede el 0.30 % así como también la desviación estándar de los resultados experimentales de la densidad de NMP y agua obtenidos con los dos equipos y datos reportados en literatura por otros autores es de  $\pm 0.0035 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Con estos resultados e información fue suficiente para conocer las condiciones de medición y resolución de los equipos y poder llevar a cabo la determinación de la densidad de las muestras de interés sin ningún problema.

### 3.1.2 Validación de los resultados del microcalorímetro y comparación con resultados reportados en literatura

Siguiendo con los métodos experimentales utilizados en este trabajo para determinar la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) de líquidos puros y de mezclas, y validar los resultados experimentales obtenidos mediante la comparación con datos reportados en literatura, se determinó el valor de la temperatura  $T_b$ , la cual es importante para el proceso de medición con el microcalorímetro, porque es la temperatura a la que se fija la unidad con controlador y programador de temperatura con el fin de obtener las mediciones de capacidad calorífica a la temperatura de trabajo seleccionada  $T_m$ . (ver capítulo 2 sección 2.4.2; ver también ecuación 21).

La tabla 9 muestra los valores obtenidos experimentalmente en la evaluación de  $T_b$ , así como la estabilidad térmica con la cual se obtuvieron estos resultados.

Tabla 9. Valores obtenidos experimentalmente para la evaluación de  $T_b$ .

$T_m / ^\circ\text{C}$	$T_b / ^\circ\text{C}$
15	$14.832 \pm 0.003$
20	$19.551 \pm 0.003$
25	$24.726 \pm 0.003$
30	$29.778 \pm 0.003$
35	$34.831 \pm 0.003$
40	$39.730 \pm 0.003$
45	$44.827 \pm 0.003$
50	$49.823 \pm 0.003$
55	$54.841 \pm 0.003$
60	$59.763 \pm 0.003$

Los resultados obtenidos en la evaluación de  $T_b$  (ver capítulo 2 sección 2.4.2) son favorables debido a que se calcularon con una variación de temperatura de  $\pm 0.003$  °C, esta variación no excede el valor promedio en el control de temperatura para cada prueba en el microcalorímetro la cual es de  $\pm 0.005$  K, estos valores obtuvieron con el termómetro digital con sensor de cristal cuarzo marca Hewlett Packard modelo 2804.

La tabla 10 muestra los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y los datos reportados en literatura (Riddick y Bunger, 1970; Andreoli-Ball et al., 1988) de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) a 298.15 K, de *n*-decano (*n*-C<sub>10</sub>) y *n*-dodecano (*n*-C<sub>12</sub>), utilizando como líquido de referencia *n*-heptano (*n*-C<sub>7</sub>) (ver capítulo 2 sección 2.5), los resultados se muestran en unidades de calorías por mol Kelvin (cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), Julios por mol Kelvin (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) y Julios por gramo Kelvin (J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

Cada valor en la tabla se observa acompañado de la incertidumbre experimental reportada por cada autor, a excepción de Riddick y Bunger (1970), quienes no reportan valores de la incertidumbre en datos de la capacidad calorífica de hidrocarburos lineales, mientras que Andreoli-Ball y colaboradores (1988) reportan una desviación estándar en sus resultados de  $\pm 0.9999$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> ( $\approx 1.00$  J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>).

Tabla 10. Resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica a presión constante (cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>; J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) de algunos hidrocarburos y comparación con datos reportados en literatura, a 298.15 K.

Hidrocarburo	MM / g·mol <sup>-1</sup>	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	Riddick y Bunger, 1970		
			$C_p$ / cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ / J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{p,g}$ / J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<i>n</i> -C <sub>10</sub>	142.28 <sup>a</sup>	0.7263 <sup>b</sup> ± 0.0002	75.16	314.62	2.211
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	170.33 <sup>a</sup>	0.7453 <sup>b</sup> ± 0.0002	89.86	376.15	2.208
Hidrocarburo	MM / g·mol <sup>-1</sup>	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	Andreoli-Ball et al., 1988		
			$C_p$ / cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ / J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{p,g}$ / J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<i>n</i> -C <sub>10</sub>	142.28 <sup>a</sup>	0.7263 <sup>b</sup> ± 0.0002	75.40 ± 0.24	315.46 ± 1.00	2.217 ± 0.007
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	170.33 <sup>a</sup>	0.7453 <sup>b</sup> ± 0.0002	89.98 ± 0.24	376.46 ± 1.00	2.210 ± 0.006
Hidrocarburo	MM / g·mol <sup>-1</sup>	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	Este trabajo		
			$C_p$ / cal·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ / J·mol <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>	$C_{p,g}$ / J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
<i>n</i> -C <sub>10</sub>	142.28 <sup>a</sup>	0.7263 <sup>b</sup> ± 0.0002	76.00 ± 0.17	314.10 ± 0.70	2.208 ± 0.005
<i>n</i> -C <sub>12</sub>	170.33 <sup>a</sup>	0.7453 <sup>b</sup> ± 0.0002	89.45 ± 0.18	374.26 ± 0.77	2.197 ± 0.005

*n*-C<sub>10</sub> es *n*-decano; *n*-C<sub>12</sub> es *n*-dodecano; MM es la masa molecular;  $\rho$  es densidad;  $C_p$  es capacidad calorífica a presión constante; <sup>a</sup>(www.webbook.nist.gov/chemistry, 2004); <sup>b</sup>(Orwoll y Flory, 1967).

En la tabla 10a se muestran las propiedades físicas del líquido de referencia utilizado en esta parte del trabajo a 298.15 K, para determinar la capacidad calorífica a presión constante de los hidrocarburos antes mencionados (ver ecuación 24 y 25).

Tabla 10a. Propiedades físicas del líquido de referencia utilizado en la determinación de la capacidad calorífica a presión constante de hidrocarburos lineales, a 298.15 K.

Muestra	MM / g·mol <sup>-1</sup>	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	$C_{p,r}$ / J·g <sup>-1</sup> ·K <sup>-1</sup>
n-C <sub>7</sub>	100.20 <sup>a</sup>	0.67960 <sup>b</sup> ± 0.0002	2.240 <sup>a</sup> ± 0.004

n-C<sub>7</sub>, es n-heptano; MM es la masa molecular;  $\rho$  es densidad;  $C_p$  es capacidad calorífica a presión constante; <sup>a</sup>(www.webbook.nist.gov/chemistry, 2004); <sup>b</sup>(Orwoll y Flory,1967).

La figura 29 muestra los resultados obtenidos en la determinación de la  $C_p$  de los hidrocarburos lineales, por conversión de unidades, en calorías por mol Kelvin (cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), de n-decano y n-dodecano, así como la comparación con los reportados en literatura (Riddick y Bunger, 1970; Andreoli-Ball et al., 1988).

La incertidumbre calculada de los resultados experimentales, se representa en cada punto de las figuras mediante barras de error y se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores de la capacidad calorífica a presión constante (ver apéndice A sección iii).

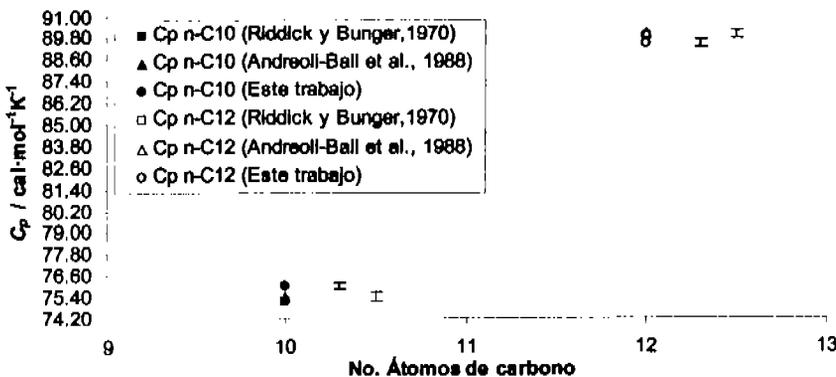


Figura 29. Capacidad calorífica a presión constante (cal·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) de algunos hidrocarburos lineales, a 298.15 K.

Los resultados presentados en la figura anterior se obtuvieron con un porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) para n-decano de 1.12 % y para n-dodecano de 0.46 %, con respecto a los reportados por Riddick y Bunger (1970), asimismo, comparados con los reportados por Andreoli-Ball y colaboradores (1988) se obtuvo un porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) para n-decano de 0.80 % y para n-dodecano de 0.59 %.

La figura 30 muestra los resultados obtenidos en la determinación experimental de la  $C_{p,m}$  de hidrocarburos lineales en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ), de *n*-decano y *n*-dodecano, la comparación con respecto a los datos reportados por Riddick y Bunger genera 0.17 % de error relativo absoluto para *n*-C<sub>10</sub> y para *n*-C<sub>12</sub> y de 0.50 %, usando los valores reportados por Andreoli-Ball y colaboradores (1988), el error relativo absoluto es de 0.58 % para *n*-dodecano y de 0.43 % para *n*-decano. La figura 31 muestra los resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica específica ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) a presión constante de los hidrocarburos lineales con los que se trabajó (*n*-decano y *n*-dodecano) y los reportados para la misma propiedad. El porcentaje de error relativo absoluto con respecto los resultados propuestos por Andreoli-Ball y colaboradores es de 0.41 %, para el primer hidrocarburo (*n*-C<sub>10</sub>) y de 0.59 % para *n*-C<sub>12</sub>; comparando con Riddick y Bunger, los resultados experimentales presentan el error de 0.50 % para *n*-C<sub>12</sub> y de 0.14 % para *n*-C<sub>10</sub>. Es importante mencionar que los resultados anteriores obtenidos mediante la validación del calorímetro son suficientes para comprobar el funcionamiento del equipo. El fabricante del microcalorímetro de flujo, marca Picker-Sodev (Picker et al., 1971; 1974) reporta una precisión en los resultados de 0.5 % arriba del límite de sensibilidad y una reproducibilidad en los resultados de 0.2 % bajo las mejores condiciones, el promedio del error relativo absoluto de los resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica a presión constante de hidrocarburos lineales es de 0.52 %, el cual se encuentra dentro de los porcentajes de precisión propuestos por el fabricante.

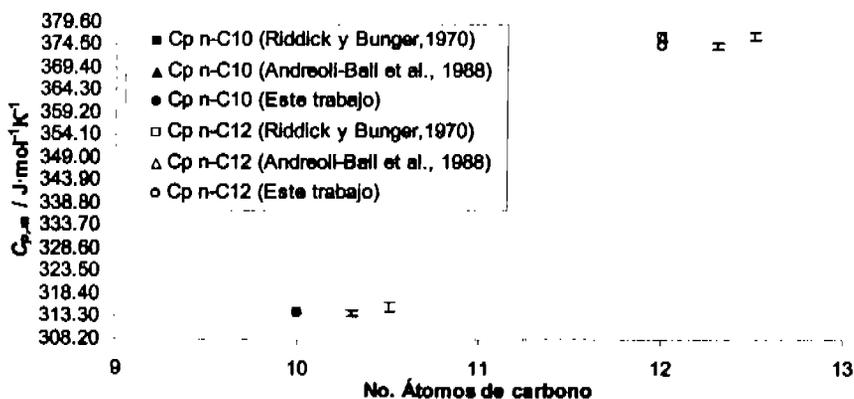


Figura 30. Capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de algunos hidrocarburos lineales, a 298.15 K.

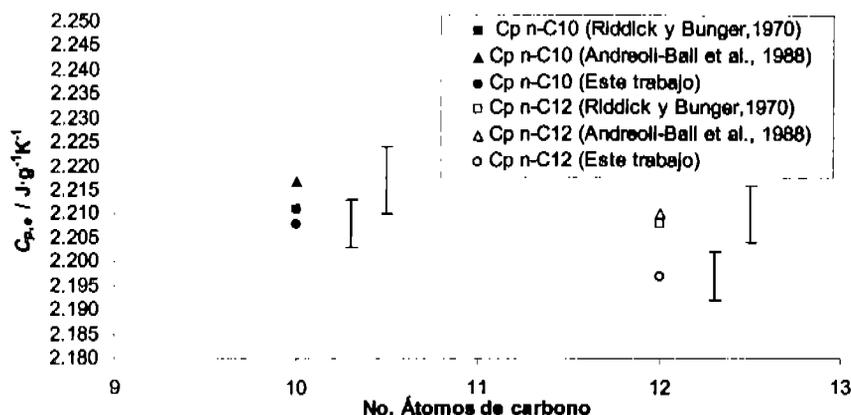


Figura 31. Capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de algunos hidrocarburos lineales, a 298.15 K.

### 3.2 Resultados experimentales de la densidad ( $\rho$ ) de N-metilpirrolidona como componente puro obtenidos en este trabajo

En la figura 32 se muestran los resultados experimentales obtenidos de la densidad de NMP como componente puro en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $kg \cdot m^{-3}$ ) (ver ecuación 15), los resultados fueron obtenidos con el densímetro marca Picker-Sodev, en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K utilizando como fluidos de referencia nitrógeno y etilenglicol.

La incertidumbre calculada de los resultados experimentales y mostrada en cada una de las tablas (ubicada al lado derecho de los resultados experimentales obtenidos), se representa en cada punto de la figuras mediante barras de error (ver cálculo de propagación de errores de la densidad; apéndice A sección i).

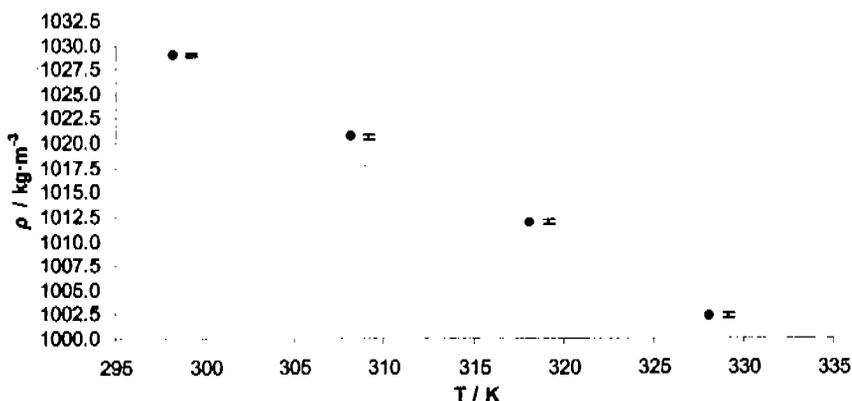


Figura 32. Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida con el densímetro marca Picker-Sodev.

La tabla 11 muestra los resultados de la densidad en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de NMP como componente puro así como también la incertidumbre experimental de cada valor, obtenidos con el densímetro marca Picker-Sodev en el intervalo de temperatura antes mencionado.

Tabla 11. Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev.

T / K	$\rho$ NMP Experimental / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho$ NMP Experimental / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
298.15	$1.0290 \pm 0.0002$	$1029.0 \pm 0.2$
308.15	$1.0206 \pm 0.0003$	$1020.6 \pm 0.3$
318.15	$1.0119 \pm 0.0002$	$1011.9 \pm 0.2$
328.15	$1.0023 \pm 0.0002$	$1002.3 \pm 0.2$

La incertidumbre presentada del lado derecho de los resultados obtenidos de NMP con el densímetro Picker-Sodev se calculó mediante el análisis de error para la densidad (ver apéndice A sección i). El promedio de estas incertidumbres en los resultados fue de  $\pm 0.0002$  en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y de  $\pm 0.2$  en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ).

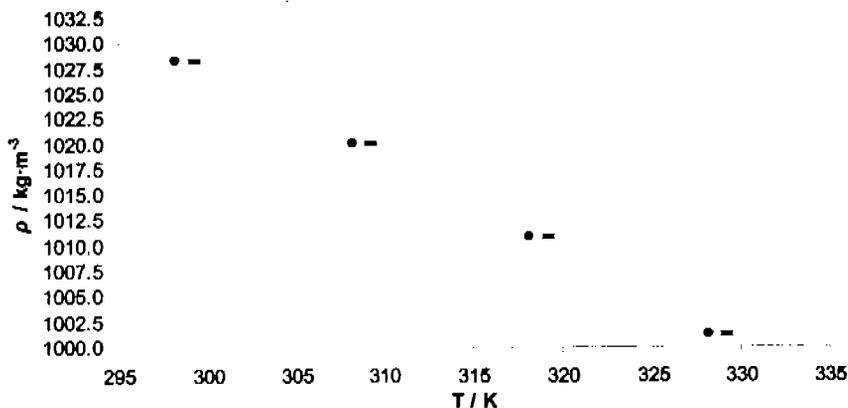
En la tabla 12 se muestran los resultados experimentales de la densidad de NMP pura, con su respectiva incertidumbre experimental, que se generaron con el densímetro Anton Paar en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), en la figura 33 se muestran los resultados experimentales en unidades de kilogramo por

metro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). La incertidumbre que se muestra en las tablas del lado derecho de los resultados experimentales obtenidos, se representa en cada punto de la figura mediante barras de error y se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores de la densidad (ver apéndice A sección i). Al igual que con el densímetro Picker-Sodev se utilizaron como fluidos de referencia nitrógeno y etilenglicol, el intervalo de temperatura a la que se determinó la propiedad fue de 298.15 K a 328.15 K, con incrementos de 10 K.

**Tabla 12.** Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Anton Paar.

T / K	$\rho$ NMP Experimental / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	** $\rho$ NMP Experimental / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
298.15	$1.02836 \pm 0.00003$	$1028.36 \pm 0.02$
308.15	$1.02002 \pm 0.00003$	$1020.02 \pm 0.03$
318.15	$1.01095 \pm 0.00003$	$1010.95 \pm 0.03$
328.15	$1.00127 \pm 0.00003$	$1001.27 \pm 0.03$

La incertidumbre promedio de los resultados obtenidos de NMP con el densímetro de Anton Paar, la cual es de  $\pm 0.00003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y de  $\pm 0.03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , se calculó mediante el análisis de error para la densidad (ver anexo A) y se representa por las barras de cada punto en la figura 33.



**Figura 33.** Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida con el densímetro marca Anton Paar.

El comportamiento de los resultados experimentales de la densidad de NMP en los dos casos (empleando un densímetro y otro) presenta una tendencia común con respecto a la dependencia de la propiedad con la temperatura, esta tendencia se presenta en la mayoría de los compuestos puros (Riddick y Bunger, 1970) a excepción del agua, en los resultados experimentales se puede

definir que conforme aumenta la temperatura, la densidad de la muestra disminuye (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984). Con resultados experimentales de la densidad de NMP pura, se realizó una comparación de los resultados de ambos equipos, esto únicamente como información adicional.

En la tabla 13 se muestra esta comparación en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y en la tabla 14 se muestra en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ). En la tabla se observa una diferencia promedio  $0.0008 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , mientras que la diferencia promedio es 0.80 para unidades de densidad en kilogramo por metro cúbico.

Tabla 13. Comparación de los resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar.

T / K	$\rho$ NMP Picker-Sodev / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho$ NMP Anton Paar / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
298.15	$1.0290 \pm 0.0002$	$1.02836 \pm 0.00003$	0.0006
308.15	$1.0206 \pm 0.0003$	$1.02002 \pm 0.00003$	0.0006
318.15	$1.0119 \pm 0.0002$	$1.01095 \pm 0.00003$	0.0010
328.15	$1.0023 \pm 0.0002$	$1.00127 \pm 0.00003$	0.0010

Tabla 14. Comparación de los resultados experimentales de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar.

T / K	$\rho$ NMP Picker-Sodev / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho$ NMP Anton Paar / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\Delta\rho$ / $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
298.15	$1029.0 \pm 0.2$	$1028.36 \pm 0.02$	0.6
308.15	$1020.6 \pm 0.3$	$1020.02 \pm 0.03$	0.6
318.15	$1011.9 \pm 0.2$	$1010.95 \pm 0.03$	1.0
328.15	$1002.3 \pm 0.2$	$1001.27 \pm 0.03$	1.0

Para poder tener una mejor apreciación de las diferencias presentadas anteriormente de la propiedad con un densímetro y otro, fue necesario comparar los resultados experimentales de NMP como componente puro con datos reportados en literatura (en unidades de  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). La figura 34 muestra los resultados obtenidos con el densímetro de flujo Picker-Sodev y los resultados obtenidos con el densímetro de flujo Anton Paar, también en la misma figura se observan los datos reportados en literatura (Murrieta-Guevara y Trejo, 1984; datos significativos en la validación de los densímetros, ver capítulo 2 sección 2.5; Henni et al., 2004). La incertidumbre que se mostró en las tablas anteriores, se representa en cada punto de la siguiente figura mediante barras de error.

Los datos reportados para la densidad de NMP pura por Murrieta-Guevara y Trejo presentan un porcentaje de incertidumbre de  $\pm 0.003 \%$  en valores de la densidad ( $\pm 0.0003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),

mientras que Henni y colaboradores reportan una incertidumbre en sus resultados de  $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

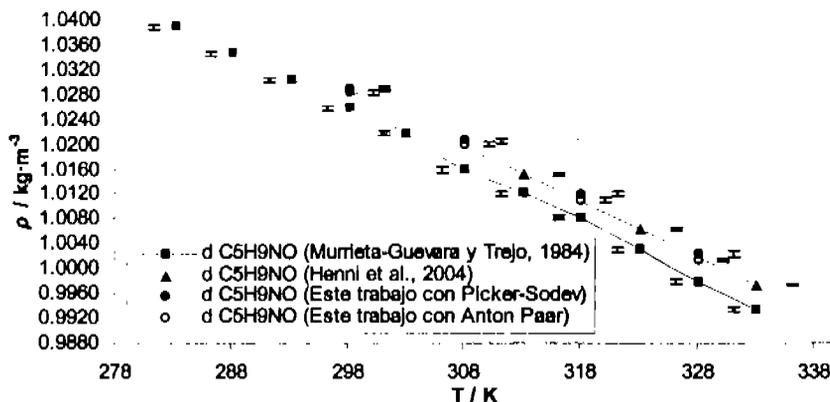


Figura 34. Comparación de los resultados de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar con datos reportados en literatura.

Los resultados obtenidos con el densímetro marca Picker-Sodev con respecto a los reportados por Murrieta-Guevara y Trejo presentan una diferencia promedio de  $0.0040 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.0057 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , el porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) en promedio calculado en esta comparación es de 0.39 %. Con respecto a los datos reportados por Henni y colaboradores la diferencia promedio es de  $0.0007 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  con una desviación estándar de  $\pm 0.0011 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y un error relativo absoluto (% |E.R.|) en promedio de 0.07 %.

Asimismo los resultados experimentales generados mediante el uso del densímetro marca Anton Paar muestran una diferencia promedio de  $0.0032 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y una desviación estándar de  $\pm 0.0046 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  con respecto a los reportados por Murrieta-Guevara y Trejo, el porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) promedio es de 0.31 %. Comparando con los resultados publicados por Henni y sus colaboradores se tiene una diferencia promedio de  $0.00033 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  con un porcentaje de error relativo absoluto en promedio 0.03 % y una desviación estándar de  $\pm 0.00051 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , el porcentaje de error relativo absoluto para cada uno de los resultados se calculó mediante la ecuación 28.

La diferencia con respecto al número de cifras significativas que presenta cada densímetro en los resultados experimentales es considerable, puesto que con el densímetro Picker-Sodev se obtuvieron valores hasta cuatro cifras decimales y con el densímetro Anton Paar hasta cinco, esta

diferencia de orden de magnitud entre los resultados de un densímetro y otro se debe a la sensibilidad y también a la resolución que tiene cada equipo, la cual es distinta en cada caso, el período de vibración puede ser un factor fundamental que disminuye el orden de magnitud de los resultados de la densidad, esto se debe porque en el densímetro Picker-Sodev la cifra del período de vibración que se obtuvo en este trabajo es de  $10^{-4}$  dígitos y en el densímetro Anton Paar fue de  $10^{-6}$  dígitos (con el densímetro Picker-Sodev no se alcanzó según lo especificado en el manual; ver sección 3.1.1 de este capítulo).

Otro factor que influye en las variaciones de los resultados es la fuente de los datos de los líquidos de referencia empleados, estos deben de estar reportados con buena resolución, ya que con estos, se pueden ver afectados los valores calculados de las constantes de calibración  $A_{ref 1}$  y  $B_{ref 2}$  de cada densímetro empleados en las mediciones de la densidad (ver tablas 5 y 6), experimentalmente se pudo comprobar en este trabajo al utilizar datos reportados en la literatura (Internacional Critical Tables, 1928) de la densidad de etilenglicol ( $C_2H_6O_2$ ), los cuales se encuentran reportados hasta  $10^{-3}$  dígitos, lo que generaba después del análisis de propagación de error una resolución de los resultados experimentales de la densidad también de  $10^{-3}$  dígitos, esto no significa que los datos reportados en el documento antes mencionados sean erróneos, únicamente se decidió no considerarlos por el interés de obtener resultados con una mejor calidad en este trabajo.

Para cada caso (Picker-Sodev y Anton Paar) los resultados se ajustaron a una ecuación que representará a la propiedad obtenida, basada con el comportamiento experimental, se utilizará para calcular valores de la densidad de NMP pura en función de la temperatura (en este caso en particular la temperatura deberá ser en grados centígrados y en unidades de gramos por centímetro cúbico) o también funcionará para realizar interpolaciones cuando se desee determinar la densidad para algún valor de temperatura en particular que no se encuentre reportado en nuestro trabajo.

Con el densímetro marca Picker-Sodev la ecuación de ajuste de los resultados es:

$$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = -0.00089(T / ^\circ\text{C}) + 1.0515$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.0004 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , debemos resaltar que el valor obtenido de la desviación estándar mediante el ajuste es muy cercano a la incertidumbre experimental (ver tabla 11), lo que brinda buena resolución a los resultados que se obtengan al ser empleada. La diferencia promedio de los resultados experimentales y los obtenidos con la

ecuación es de  $0.0003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  con un porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) en promedio de 0.03 %.

Para los resultados experimentales obtenidos con el densímetro marca Anton Paar la ecuación de ajuste es:

$$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = -0.000903(T / ^\circ\text{C}) + 1.0513$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.00048 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , el valor obtenido de la desviación estándar del ajuste en este caso es mayor pero el valor se encuentra cercano a la incertidumbre experimental (ver tabla 12), por lo que la ecuación brinda una buena resolución a los resultados que se obtengan de densidad al ser empleada., la diferencia promedio de los valores experimentales y ajustados de  $0.003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , el porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) promedio calculado de los resultados experimentales con respecto a los obtenidos con la ecuación de ajuste es de 0.03 %.

Henni y colaboradores (2004) no reportan una ecuación de ajuste para sus resultados de densidad de NMP como componente puro, es por esta razón que nos dimos a la tarea de generar una con sus resultados. La ecuación de ajuste propuesta en este trabajo para estos resultados reportados es:

$$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = -0.000895(T / ^\circ\text{C}) + 1.05104$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.00007 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , y la diferencia promedio de los resultados experimentales y los obtenidos con la ecuación de ajuste es de  $0.00005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , el porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) promedio es de 0.005 %.

Murrieta-Guevara y Trejo reportan una ecuación polinomial para la densidad de NMP pura, la ecuación es:

$$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = a + b(T / ^\circ\text{C}) + c(T / ^\circ\text{C})^2$$

Con esta ecuación de ajuste se obtiene una desviación de 0.027 % en los resultados, a es -1.04753; b es  $-8.437(10^{-4})$ ; c es  $-10.000(10^{-7})$ .

### 3.3 Resultados experimentales de la densidad ( $\rho$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) N-metilpirrolidona + ( $1-x_1$ ) agua obtenidos en este trabajo

Se incluyen en la tabla 15 y en la figura 35, los resultados experimentales de la densidad obtenidos en este trabajo con el densímetro marca Picker-Sodev (ver ecuación 15), en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$ , en el intervalo de concentración de 0.0005 a 0.8003 en fracción molar de NMP en el intervalo de

temperatura de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K. La incertidumbre que se muestra en las tablas, se representa en cada punto de las figura mediante barras de error, se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores de la densidad (ver apéndice A sección i; para la incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP de cada muestra bajo estudio ver tablas A.3 y A.4 del apéndice A en la sección vi.).

Tabla 15. Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
0.0000	$0.9970449 \pm 0.000001$	$0.9940319^a \pm 0.000001$	$0.9902132^a \pm 0.000001$	$0.9856952^a \pm 0.000001$
0.0005	$0.9981 \pm 0.0002$	$0.9951 \pm 0.0002$	-	-
0.0026	$0.9984 \pm 0.0002$	$0.9956 \pm 0.0002$	-	-
0.0050	$0.9990 \pm 0.0002$	$0.9962 \pm 0.0002$	-	-
0.0101	$1.0005 \pm 0.0002$	$0.9975 \pm 0.0002$	-	-
0.0150	$1.0016 \pm 0.0002$	$0.9984 \pm 0.0002$	-	-
0.2000	$1.0433 \pm 0.0002$	$1.0349 \pm 0.0003$	$1.0263 \pm 0.0002$	$1.0165 \pm 0.0002$
0.3998	$1.0470 \pm 0.0002$	$1.0379 \pm 0.0003$	$1.0285 \pm 0.0002$	$1.0182 \pm 0.0002$
0.6001	$1.0404 \pm 0.0002$	$1.0314 \pm 0.0003$	$1.0223 \pm 0.0002$	$1.0122 \pm 0.0002$
0.8003	$1.0340 \pm 0.0002$	$1.0253 \pm 0.0003$	$1.0164 \pm 0.0002$	$1.0067 \pm 0.0002$
1.0000	$1.0290 \pm 0.0002$	$1.0206 \pm 0.0003$	$1.0119 \pm 0.0002$	$1.0023 \pm 0.0002$

<sup>a</sup> (Keil, 1975); -No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura.

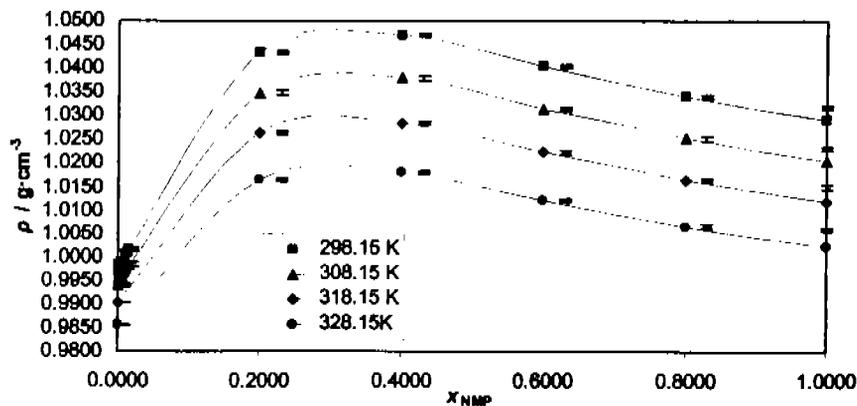


Figura 35. Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.

En la tabla 16 y en la figura 36, se muestran los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de la densidad, en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$ , en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K y en el intervalo de concentración de 0.0005 a 0.8003 en fracción molar de NMP. La incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP ( $x_1$ ) para cada muestra bajo estudio no se muestra en la tabla 16 pero se muestra en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A en la sección vi.

Tabla 16. Resultados experimentales de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
0.0000	$997.0449^a \pm 0.0001$	$994.0319^a \pm 0.0001$	$990.2132^a \pm 0.0001$	$985.6952^a \pm 0.0001$
0.0005	$998.1 \pm 0.2$	$995.1 \pm 0.2$	-	-
0.0026	$998.4 \pm 0.2$	$995.6 \pm 0.2$	-	-
0.0050	$999.0 \pm 0.2$	$996.2 \pm 0.2$	-	-
0.0101	$1000.5 \pm 0.2$	$997.5 \pm 0.2$	-	-
0.0150	$1001.6 \pm 0.2$	$998.4 \pm 0.2$	-	-
0.2000	$1043.3 \pm 0.2$	$1034.9 \pm 0.3$	$1026.3 \pm 0.2$	$1016.5 \pm 0.2$
0.3998	$1047.0 \pm 0.2$	$1037.9 \pm 0.3$	$1028.5 \pm 0.2$	$1018.2 \pm 0.2$
0.6001	$1040.4 \pm 0.2$	$1031.4 \pm 0.3$	$1022.3 \pm 0.2$	$1012.2 \pm 0.2$
0.8003	$1034.0 \pm 0.2$	$1025.3 \pm 0.3$	$1016.4 \pm 0.2$	$1006.7 \pm 0.2$
1.0000	$1029.0 \pm 0.2$	$1020.6 \pm 0.3$	$1011.9 \pm 0.2$	$1002.3 \pm 0.2$

<sup>a</sup> (Keil, 1975); -No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura.

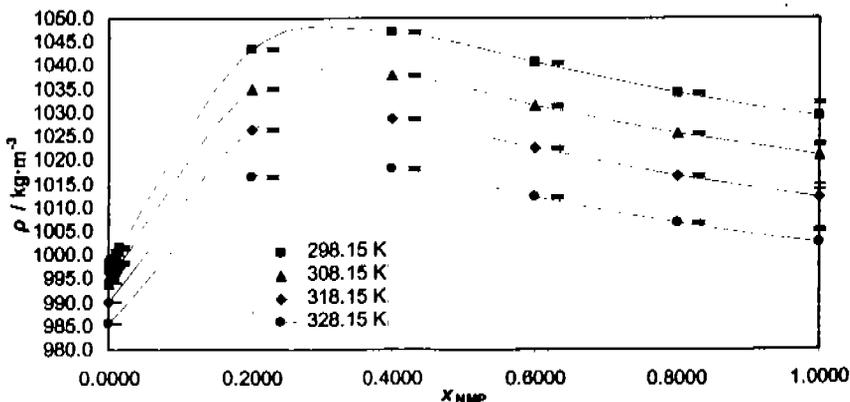


Figura 36. Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Picker-Sodev.

La incertidumbre de los resultados experimentales mostrados en la tabla anterior (y en la figura mediante barras de error), se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores en la determinación de la densidad de componentes puros y de mezclas (ver apéndice A sección i). Los resultados experimentales de la densidad obtenidos en este trabajo con el densímetro marca Anton Paar del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en función de la concentración (la incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP para cada muestra bajo estudio se muestra en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A sección vi) y de la temperatura se muestran, en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), en la tabla 17 y en la figura 37, y en la tabla 18 y en la figura 38 se muestran en unidades de kilogramo por metro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ), cada valor mostrado tanto en la tabla como en la figura presentan su incertidumbre experimental calculada (ver apéndice A sección i). Con este equipo se determinó la propiedad en el mismo intervalo de temperatura que con el densímetro marca Picker-Sodev, pero ahora únicamente se estudió el intervalo de concentración de 0.1999 a 0.8007 en fracción molar de NMP.

**Tabla 17.** Resultados experimentales de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0.0000	$0.9970449^a \pm 0.000001$	$0.9940319^a \pm 0.000001$	$0.9902132^a \pm 0.000001$	$0.9856952^a \pm 0.000001$
0.1999	$1.04333 \pm 0.00003$	$1.03484 \pm 0.00003$	$1.02602 \pm 0.00003$	$1.01573 \pm 0.0002$
0.3999	$1.04696 \pm 0.00003$	$1.03745 \pm 0.00003$	$1.02815 \pm 0.00003$	$1.01828 \pm 0.0002$
0.6000	$1.04036 \pm 0.00003$	$1.03116 \pm 0.00003$	$1.02203 \pm 0.00003$	$1.01188 \pm 0.0002$
0.8007	$1.03386 \pm 0.00003$	$1.02445 \pm 0.00003$	$1.01565 \pm 0.00003$	$1.00582 \pm 0.0002$
1.0000	$1.02836 \pm 0.00003$	$1.02002 \pm 0.00003$	$1.01095 \pm 0.00003$	$1.00127 \pm 0.0002$

<sup>a</sup> (Kell, 1975); -No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura.

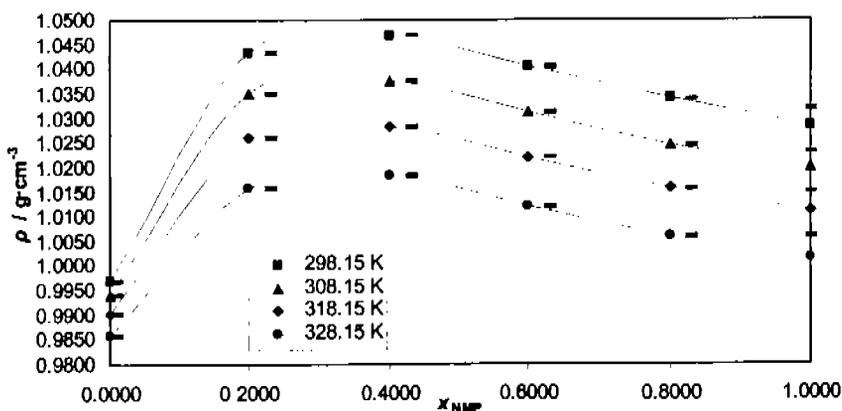


Figura 37. Densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.

Tabla 18. Resultados experimentales de la densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$	$\rho / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
0.0000	997.0449 <sup>a</sup> ± 0.0001	994.0319 <sup>a</sup> ± 0.0001	990.2132 <sup>a</sup> ± 0.0001	985.6952 <sup>a</sup> ± 0.0001
0.1999	1043.33 ± 0.03	1034.84 ± 0.03	1026.02 ± 0.03	1015.73 ± 0.03
0.3999	1046.96 ± 0.03	1037.45 ± 0.03	1028.15 ± 0.03	1018.28 ± 0.03
0.6000	1040.36 ± 0.03	1031.16 ± 0.03	1022.03 ± 0.03	1011.88 ± 0.03
0.8007	1033.86 ± 0.03	1024.45 ± 0.03	1015.65 ± 0.03	1005.82 ± 0.03
1.0000	1028.36 ± 0.03	1020.02 ± 0.03	1010.95 ± 0.03	1001.27 ± 0.02

<sup>a</sup> (Kell, 1975); -No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura.

Debido a que la concentración en fracción molar de NMP para los dos casos estudiados anteriormente en este trabajo de la densidad del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  no son las mismas (obtenidas con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar), no se realizó una comparación entre los resultados de un equipo y otro basada en diferencias como se hizo anteriormente para los resultados de la densidad de NMP como componente puro. El único valor que se utilizará para obtener algún dato comparable para este caso es la incertidumbre individual de los puntos experimentales, sabemos que existirá diferencias en los resultados y las incertidumbres que se obtuvieron con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar debido a que cada densímetro tiene una resolución y sensibilidad diferente (ver sección 3.1.1 de este capítulo), esta diferencia de orden de magnitud puede ser ocasionada por los valores de los periodos de vibración que se generan en

cada medición (densímetro Picker-Sodev la cifra del período de vibración que se obtiene es de  $10^{-4}$  dígitos y en el densímetro Anton Paar se obtiene de  $10^{-6}$  dígitos) y también por los valores empleados en el cálculo de las constantes de calibración  $A_{ref1}$  y  $B_{ref2}$  para cada densímetro (ver tablas 5 y 6).

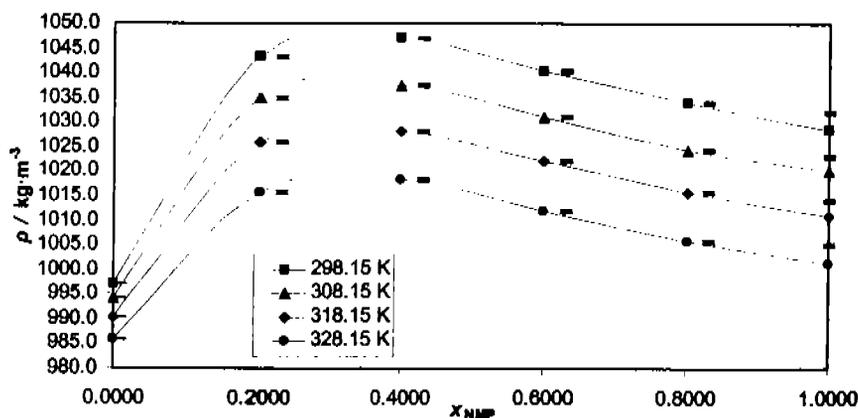


Figura 38. Densidad ( $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando el densímetro Anton Paar.

Para comprobar la calidad de los resultados obtenidos experimentalmente, se realizó una comparación de la densidad del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  mediante la representación gráfica de datos reportados en literatura con su respectiva incertidumbre (Macdonald et al., 1971; Henni et al., 2004) con los datos experimentales e incertidumbres calculadas obtenidos en este trabajo, esta comparación se muestra en la figura 39 en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ). Con los datos de Macdonald y colaboradores únicamente se podrán comparar con los nuestros a 298.15 K, pero aunque sólo trabajo a una sola temperatura, propone una incertidumbre en sus resultados de la densidad del sistema binario de  $\pm 0.0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , Henni y sus colaboradores de  $\pm 0.00005 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , este autor trabajó con la mezcla binaria en un amplio intervalo de concentración y a las temperaturas de 298.15, 313.15 K, 323.15 K, 333.15 K de las cuales sólo podemos comparar a una sola, 298.15 K, mientras que en nuestro trabajo la incertidumbre promedio experimental de los resultados de la densidad del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de temperatura y concentración estudiados con el densímetro Picker-Sodev es de  $\pm 0.0002$  en  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y de  $\pm 0.2$  en  $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ , y para los resultados con el densímetro Anton Paar es de  $\pm 0.03$  en kilogramo por metro cúbico y de  $\pm 0.00003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

Con respecto a la comparación gráfica mostrada en la figura 39 se aprecia que nuestros resultados mantienen un comportamiento paralelo (por haber trabajado a temperaturas intermedias con respecto a las de Henni y colaboradores) y una baja diferencia de las incertidumbres reportadas con las experimentales.

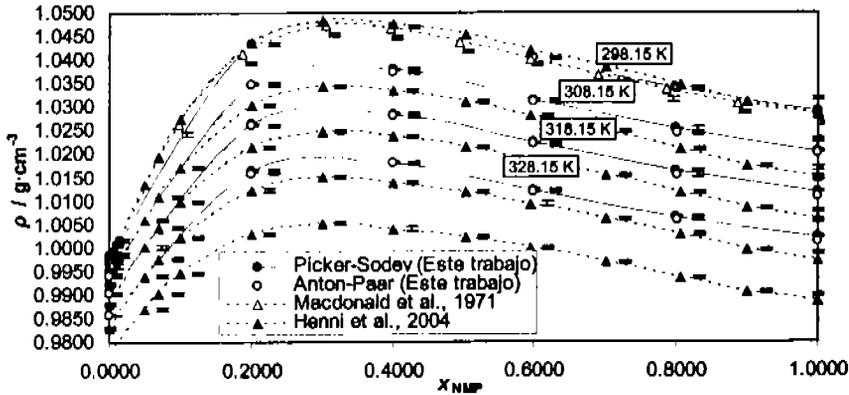


Figura 39. Comparación gráfica de los resultados de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar con datos reportados en literatura.

Los valores de las incertidumbres calculadas (ver apéndice A sección i) de cada dato de la densidad obtenidos experimentalmente con el densímetro Anton Paar presentan una diferencia con respecto a la incertidumbre reportada por Henni y colaboradores de  $\pm 0.00002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  y con los obtenidos con el densímetro Picker-Sodev la diferencia es un poco mayor puesto que es de  $\pm 0.00015 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , con los resultados a una temperatura de estudio que reporta Macdonald y colaboradores, también se nota cercanía pero en este caso con los resultados obtenidos con el densímetro Picker-Sodev puesto que se maneja el mismo orden de magnitud tanto en incertidumbres experimentales como en reportadas y la diferencia con respecto a la calculada en este trabajo es muy cercana pues es de  $\pm 0.0001 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , aunque al comparar estos datos reportados con los resultados obtenidos con el densímetro Anton Paar se observa una mayor diferencia, puesto que la incertidumbre con este densímetro presenta una mayor resolución.

Mediante esto se puede mencionar que la calidad de los resultados experimentales es buena puesto que mantienen cercanía con respecto a la calidad de los datos que reportan otros autores, por lo que se consideran confiables.

De la figura 39 se observa que a las diferentes isotermas estudiadas al aumentar la concentración de NMP en agua se genera un incremento en los valores de la densidad del sistema binario, iniciando con el valor de la densidad de agua hasta llegar a un valor máximo, aproximadamente en 0.3 en fracción molar de NMP, a partir de este valor la densidad disminuye hasta llegar al valor de la densidad de NMP pura, correspondiente a cada valor de temperatura. Por otra parte, conforme aumenta la temperatura los valores de la densidad del sistema binario disminuyen en todo el intervalo de concentración estudiado.

Acercas del máximo generado en el sistema estudiado se puede proponer que en esta región de concentración en fracción molar existe una reducción del volumen ó contracción molecular importante debida a la alta interacción electrostática entre las moléculas de la NMP con las moléculas de agua para formar puentes de hidrógeno entre pares de electrones solos o libres que se encuentran en el átomo de oxígeno del grupo carbonilo de la NMP con el hidrógeno de agua, formando estructuras que son llamadas poliméricas. Se ha propuesto que la formación de estas estructuras está integrada por dos moléculas de agua y una de NMP  $(NMP \cdot 2H_2O)_n$  (Macdonald et al., 1971).

Estudios de espectroscopía de IR (infrarrojo) (García et al., 1997) proponen que este tipo de enlaces (puente de hidrógeno) adquiere una configuración lineal del grupo carbonilo con respecto al hidrógeno del agua  $C=O \cdots H-O$ , lo que hace que las moléculas presenten un eficiente estado de empaquetamiento molecular (estructura tipo hielo) manteniendo fuertes propiedades de hidratación.

El comportamiento observado en los valores experimentales de densidad del sistema binario  $(x_1) NMP + (1-x_1) H_2O$  en función de la concentración y de la temperatura, tanto para valores con el densímetro Picker-Sodev como con el densímetro Anton Paar, debe resaltarse ya que es el que tradicionalmente presentan los sistemas del tipo disolvente orgánico-polar + agua (Henni et al., 2004; Assarson y Eirich, 1968). Asimismo, Hawrylak et al. (1998) también observaron el comportamiento mostrado en la figura 39, para las propiedades volumétricas de sistemas de isómeros de butanodiol en agua, función de la concentración y la temperatura. También Gómez-Quintana (2000) reportó una funcionalidad similar para la densidad en el estudio de soluciones acuosas de metildietanolamina (MDEA).

**3.4 Resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) *N-metilpirrolidona* + ( $1-x_1$ ) *agua* obtenidos en este trabajo**

En la tabla 19 se reportan los valores derivados experimentalmente, a partir de la densidad (ver ecuación 20), del volumen molar de exceso del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O en unidades de centímetro cúbico por mol (cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>), en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K cada 10 K, estos valores se estudiaron en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003. El cálculo del volumen molar de exceso se realizó con los resultados de densidad generados con el densímetro marca Picker-Sodev. Las incertidumbres que se muestran en las tablas (lado derecho de los resultados experimentales obtenidos en esta sección), se representan en cada punto de las figuras mediante barras de error (obtenidas mediante el cálculo de propagación de errores del volumen molar de exceso; ver apéndice A sección ii), la incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP para cada muestra bajo estudio, que no se muestra en las tablas, se puede apreciar en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A sección vi.

**Tabla 19.** Resultados experimentales del volumen molar de exceso (cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro Picker-Sodev.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
0.0000	0	0	0	0
0.0005	-0.018 ± 0.004	-0.018 ± 0.004	-	-
0.0026	-0.017 ± 0.004	-0.022 ± 0.004	-	-
0.0050	-0.021 ± 0.004	-0.027 ± 0.004	-	-
0.0101	-0.034 ± 0.004	-0.040 ± 0.004	-	-
0.0150	-0.041 ± 0.004	-0.046 ± 0.004	-	-
0.2000	-0.905 ± 0.014	-0.841 ± 0.014	-0.787 ± 0.014	-0.720 ± 0.014
0.3998	-1.180 ± 0.014	-1.107 ± 0.014	-1.039 ± 0.014	-0.968 ± 0.014
0.6001	-0.935 ± 0.014	-0.873 ± 0.014	-0.826 ± 0.014	-0.772 ± 0.014
0.8003	-0.502 ± 0.014	-0.467 ± 0.014	-0.441 ± 0.014	-0.422 ± 0.014
1.0000	0	0	0	0

-No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura..

La figura 40 muestra los resultados del volumen molar de exceso del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O en los intervalos de temperatura y de concentración antes mencionados.

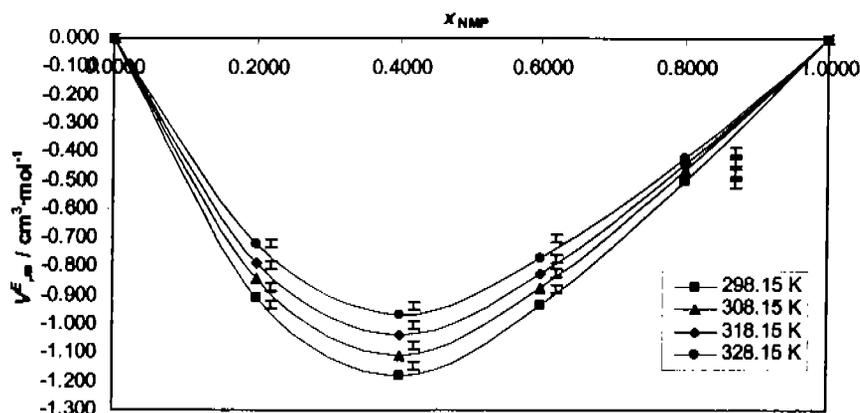


Figura 40. Volúmenes molares de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro el densímetro Picker-Sodev.

También en unidades de centímetro cúbico por mol ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) se reportan en la tabla 20, los valores experimentales, a partir de las densidades obtenidas con el densímetro marca Anton Paar, del volumen molar de exceso (ver ecuación 20) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K en incrementos de diez Kelvin y en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.1999 a 0.8007.

Tabla 20. Resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro Anton Paar.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
0.0000	0	0	0	0
0.1993	$-0.918 \pm 0.002$	$-0.850 \pm 0.002$	$-0.796 \pm 0.002$	$-0.714 \pm 0.002$
0.3999	$-1.202 \pm 0.002$	$-1.108 \pm 0.002$	$-1.059 \pm 0.002$	$-1.012 \pm 0.002$
0.6000	$-0.968 \pm 0.002$	$-0.891 \pm 0.002$	$-0.864 \pm 0.002$	$-0.812 \pm 0.002$
0.8007	$-0.539 \pm 0.002$	$-0.444 \pm 0.002$	$-0.454 \pm 0.002$	$-0.432 \pm 0.002$
1.0000	0	0	0	0

La figura 41 muestra los resultados del volumen molar de exceso del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de temperatura y de concentración antes mencionados.

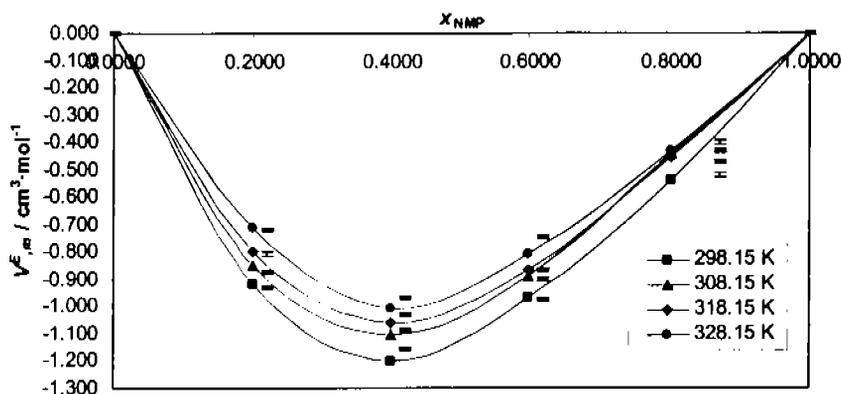


Figura 41. Volúmenes molares de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro el densímetro Anton Paar.

Al igual que en las densidades del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura, para los resultados experimentales del volumen molar de exceso, no se pudo realizar una comparación numérica, debido a los diferentes valores de concentración y temperatura estudiados tanto en este trabajo como en los reportados en la literatura, (Macdonald et al., 1971 y Henni et al., 2004). Se realizó únicamente una comparación gráfica con los diferentes valores del volumen molar de exceso a 298.15 K, que depende de las incertidumbres experimentales que presenta cada juego de datos. En la figura 42 se muestra el comportamiento de nuestros resultados con respecto a los reportados en literatura. La incertidumbre promedio del volumen molar de exceso en el intervalo de temperatura estudiado (298.15 K y 328.15 K) derivados de las densidades del densímetro Picker-Sodev es de  $\pm 0.004 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.0150, para el intervalo de 0.1999 a 0.8007 es  $\pm 0.014 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , mientras que para el volumen molar de exceso derivado de la densidad obtenida empleando el densímetro marca Anton Paar es de  $\pm 0.002 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ . Los resultados obtenidos en este trabajo mantienen una cercanía con respecto a los reportados por Henni y colaboradores (2004) quienes reportan una desviación estándar de sus resultados con respecto a una ecuación de ajuste de  $\pm 0.006 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , mientras que con los datos de Macdonald y colaboradores (1971) únicamente se compara gráficamente puesto que no reportan incertidumbres del volumen molar de exceso reportado, únicamente reportan una desviación de  $\pm 0.0001 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  en sus valores de densidad.

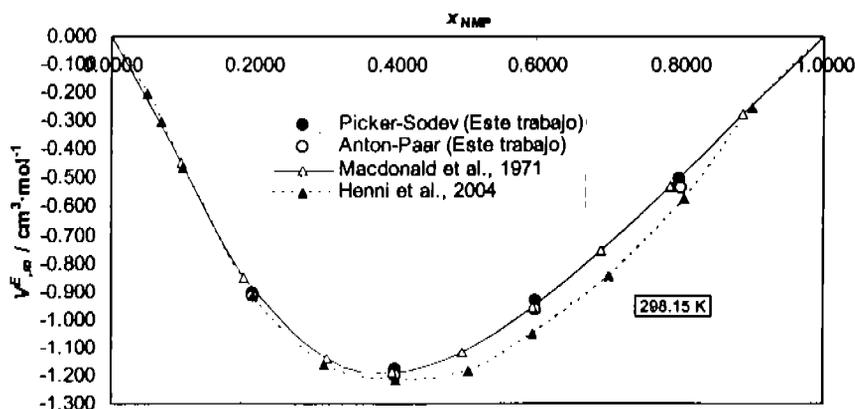


Figura 42. Comparación gráfica de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura empleando los datos de la densidad obtenidos con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar con datos reportados en literatura.

En las figuras 40 y 41 se observaron los resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $V_m^E$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura que se obtuvieron con el densímetro Picker-Sodev y Anton Paar. Mediante el volumen molar de exceso se pueden detectar los cambios volumétricos que se generan en una mezcla ya que esta propiedad es muy sensible a las interacciones moleculares de los componentes involucrados.

Los resultados de  $V_m^E$  son negativos y su magnitud disminuye conforme aumenta la temperatura. Los valores negativos que presenta el volumen molar de exceso en este trabajo ( $V_m^E < 0$ ) significan que durante el proceso de mezclado de NMP con agua existe una contracción volumétrica ocasionada por la naturaleza de los dos compuestos (polar orgánico + polar). Los valores de  $V_m^E$  en cada una de las temperaturas estudiadas en este trabajo presentan un valor mínimo, el cual se observa en la zona rica en agua. Esto es resultado de las interacciones moleculares discutidas en la sección 3.3 de este capítulo, por lo que existe un acomodo ó empaquetamiento molecular por los momentos dipolares y puentes de hidrógeno formados (enlaces carbonilo-hidrógeno  $\text{C}=\text{O} \cdots \text{H}-\text{O}$  por pares de electrones libres en el oxígeno que ocasiona asociación molecular y enlaces  $\text{H}-\text{N}$  mediante el par de electrones impedidos estéricamente ó escondidos pertenecientes al nitrógeno sustituido). El cambio en el tamaño molecular (compactación) asume la formación de estructuras poliméricas en la zona rica en agua,

donde predominan fuerzas de atracción por la cantidad mayoritaria de moléculas de agua que al interactuar con NMP pueden formar enlaces hasta cumplir con la relación  $(\text{NMP} \cdot 2\text{H}_2\text{O})_n$  (Macdonald et al., 1971). La mezcla de NMP y agua muestra una reducción volumétrica, porque la estructura de amidas terciarias mezcladas en agua son más compactas que en el estado puro, por la habilidad que presenta el enlace de hidrógeno. Todo esto indica que las mezclas del sistema binario  $(x_1) \text{NMP} + (1-x_1) \text{H}_2\text{O}$  presentan un comportamiento altamente no ideal.

#### 3.4.1 Correlación de los resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E$ ) del sistema binario $(x_1)$ *N-metilpirrolidona* + $(1-x_1)$ agua empleando la ecuación de Redlich-Kister

Los resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E$ ) del sistema binario  $(x_1)$  *NMP* +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura, que se derivaron a partir de la densidad obtenida con los densímetros Picker-Sodev y Anton Paar, se correlacionaron empleando la ecuación propuesta por Redlich y Kister (1948), la cual representa el comportamiento experimental observado de la propiedad de exceso de la mezcla y permitirá realizar interpolaciones altamente confiables.

La ecuación polinomial de Redlich-Kister (R-K) tiene la siguiente forma:

$$V_{,m}^E \text{ calculado} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = x_1 x_2 \sum_{i=1}^N a_i (x_1 - x_2)^i \quad (30)$$

donde  $V_{,m}^E \text{ calculado} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar de exceso calculado mediante la ecuación de correlación;  $x_1, x_2$  ó  $(1-x_1)$  son la fracción molar del componente 1 y 2, respectivamente;  $a_i$  es el parámetro de ajuste que representa la funcionalidad del volumen molar de exceso en función de la concentración, a temperatura constante.

Para efectuar la correlación de los resultados experimentales del volumen molar de exceso, es necesario determinar el número de parámetros ajustables ( $a_i$ ) que se emplearán y el valor que se le asignará a cada uno (ver ecuación 30), puesto que de estos parámetros dependerá la calidad de la correlación. La calidad de los resultados del ajuste (correlación) y el número de parámetros ( $a_i$ ) empleados se estableció mediante el valor de la desviación estándar la cual se obtiene al involucrar resultados calculados del volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E \text{ calculado}$ ), empleando la ecuación de Redlich-Kister, y los datos experimentales del volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E$ ) (ver

sección 3.4 de este capítulo). La desviación estándar se evaluó de acuerdo a la siguiente expresión:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (V_{,m}^E - V_{,m}^E \text{ calculado})^2}{(n - N)} \quad (31)$$

donde  $s / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es la desviación estándar;  $V_{,m}^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar de exceso, derivado experimentalmente de los valores de densidad obtenidos con cada densímetro;  $V_{,m}^E \text{ calculado} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar de exceso calculado mediante la ecuación de correlación de Redlich-Kister;  $n$  es el número de datos experimentales;  $N$  es el número de parámetros de ajuste empleados en la ecuación de correlación de Redlich-Kister.

Se determinó el número ( $N$ ) de parámetros de ajuste ( $a_i$ ) en la ecuación de correlación (R-K) y la desviación estándar empleando herramientas matemáticas asociadas a programas computacionales. Primero se mostrarán los resultados de la correlación del volumen molar de exceso obtenido experimentalmente del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003 con un número total de datos igual a once ( $n = 11$ ), a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K; más adelante se muestran los resultados de la correlación del volumen molar de exceso en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.0150 (dilución infinita) con un número total de datos igual a siete ( $n = 7$ ), a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K, y para concluir con los resultados obtenidos con el densímetro Picker-Sodev, también se mostrarán los resultados de la correlación para el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003, con un número total de datos igual a seis ( $n = 6$ ), en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

En la tabla 21 se muestran los resultados de los parámetros de ajuste ( $a_i$ ) que se emplearon en la ecuación de Redlich-Kister y la desviación estándar de cada correlación del volumen de exceso experimental ( $V_{,m}^E$ ) (datos derivados a partir de las densidades obtenidas con el densímetro marca Picker-Sodev), en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003, a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K (ver tablas 15 y 16). El número ( $N$ ) de parámetros ajustables ( $a_i$ ) que se empleó en la ecuación de correlación (R-K) dependió del número de datos experimentales ( $n$ ) (ver ecuación 31) que se hayan obtenido, esto se debe considerar porque si se utiliza el mismo número de parámetros de ajuste que el número de datos experimentales, la

ecuación 31 queda indefinida (cuando el denominador es cero). Con respecto a la selección del número óptimo de parámetros ajustables en la ecuación 30 (ecuación de R-K), se decidió emplear cinco parámetros de ajuste ( $a_i$ ). Esto nos brinda un valor de la desviación estándar de  $\pm 0.009 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  para ambas temperaturas (ver tabla 21;  $N = 5$ ), ya que este dato es muy cercano al valor de la incertidumbre experimental promedio calculada para el volumen molar de exceso del sistema binario en este intervalo de concentración, la cual es de  $\pm 0.008 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (ver tabla 19). Existe la posibilidad de seleccionar también en función de la desviación estándar el ajuste con seis parámetros, puesto que tiene un valor de  $\pm 0.007 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ , pero debe ser claro que es mejor utilizar el menor número ( $N$ ) posible de parámetros de ajuste ( $a_i$ ). En la figura 43 se muestran los resultados de la correlación del volumen molar de exceso, a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K, utilizando la ecuación de R-K con cinco parámetros de ajuste.

**Tabla 21.** Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Picker-Sodev, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 a 298.15 K y 308.15 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste							
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$s / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
$N$	298.15 K						
6	-1.8786	5.1245	-70.0374	-71.4664	174.8526	174.7304	0.007
5	-4.3424	2.6072	-1.7828	-1.4258	4.5142	-	0.009
4	-4.4223	2.8738	0.1562	-2.4067	-	-	0.016
3	-4.4346	2.1400	0.2655	-	-	-	0.025
2	-4.3973	2.1369	-	-	-	-	0.024
1	-4.4021	-	-	-	-	-	0.106
$N$	308.15 K						
6	-0.2905	6.3839	-106.2503	-109.6659	265.4469	269.7410	0.007
5	-4.0940	2.4978	-0.8819	-1.5400	2.4863	-	0.009
4	-4.1380	2.6446	0.1861	-2.0802	-	-	0.012
3	-4.1487	2.0103	0.2806	-	-	-	0.020
2	-4.1093	2.0070	-	-	-	-	0.020
1	-4.1138	-	-	-	-	-	0.099

$N$  es el número de parámetros de ajuste empleados;  $s$  es la desviación estándar de la correlación; - No se calculó parámetro de ajuste.

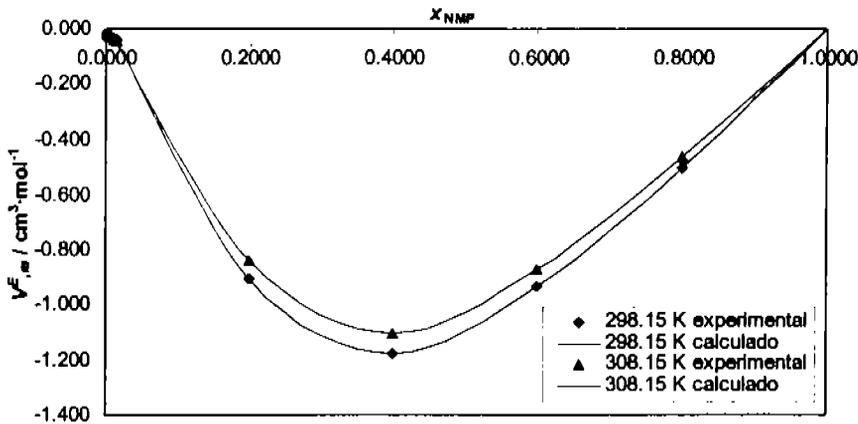


Figura 43. Comparación de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; derivado de la densidad obtenida con el densímetro marca Picker-Sodev) y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003, a 298.15 K y 308.15 K.

En los resultados experimentales del volumen molar de exceso que se correlacionaron se incluyeron aquellos datos del intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.0150 (dilución infinita) junto con los del intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0002 a 0.8003. Para todo este conjunto de datos se asignó una incertidumbre promedio de  $\pm 0.010 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; ver tabla 19, no obstante que los resultados experimentales del volumen molar de exceso en el intervalo de concentración a dilución infinita (concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.0150) tienen una incertidumbre promedio de  $\pm 0.004 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (ver tabla 19). Por esta razón se realizó el cálculo para correlacionar los resultados del volumen molar de exceso experimental del sistema binario únicamente en el intervalo de concentración a dilución infinita de NMP, a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K, y así definir el número de parámetros de ajuste ( $a_i$ ) que generaran una desviación estándar congruente con la incertidumbre experimental.

Se realizaron cálculos con siete datos experimentales ( $n = 7$ ) y en la tabla 22 se muestran los resultados de los parámetros de ajuste ( $a_i$ ) junto con la desviación estándar de cada correlación para el sistema antes mencionado.

**Tabla 22.** Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Picker-Sodev, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.0150 a 298.15 K y 308.15 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste							
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$a_6$	$s / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
<b>N</b>	<b>298.15 K</b>						
6	0.3755	3.8207	-69.7128	-70.9567	173.3138	176.9657	0.016
5	18.5404	-8.0886	-2.8178	10.8797	-18.6326	-	0.007
4	27.4988	-7.0596	-11.0755	29.1625	-	-	0.009
3	45.8030	2.5570	-48.9029	-	-	-	0.008
2	91.8824	97.5005	-	-	-	-	0.007
1	-3.1523	-	-	-	-	-	0.008
<b>N</b>	<b>308.15 K</b>						
6	-0.2917	6.3842	-106.2504	-109.6671	265.4468	269.7389	0.016
5	26.1772	-11.6473	-2.2525	14.7396	-28.1274	-	0.011
4	39.6011	-10.7108	-15.6900	41.8827	-	-	0.009
3	66.0646	3.3703	-69.9254	-	-	-	0.008
2	131.8625	139.0357	-	-	-	-	0.007
1	-3.6571	-	-	-	-	-	0.010

*N* es el número de parámetros de ajuste empleados; *s* es la desviación estándar de la correlación; - No se calculó parámetro de ajuste.

Se observa que ningún valor de la desviación estándar es igual o menor a la incertidumbre experimental de los datos del volumen molar de exceso correspondientes al intervalo de concentración a dilución infinita de NMP. Por esto se puede concluir que la ecuación de correlación con un número de parámetros de ajuste ( $a_i$ ) igual a cinco ( $N=5$ ), que incluyó once datos experimentales en todo el intervalo de concentración del sistema binario, es la más adecuada para reproducir el comportamiento experimental obtenido en este trabajo.

Al igual que para el intervalo de concentración en fracción molar de NMP a dilución infinita, se realizó lo mismo para el sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$ , pero ahora para el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K. En la tabla 23 se muestran los resultados de los parámetros de ajuste que se emplearon en la ecuación de Redlich-Kister y la desviación estándar de cada ajuste. A diferencia de los resultados mostrados en las tablas 21 y 22, en la tabla 23 se muestran a partir de cinco ( $N=5$ ) parámetros de ajuste ( $a_i$ ), esto se debe a que sólo utilizamos seis datos experimentales ( $n=6$ ).

**Tabla 23.** Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Picker-Sodev, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste						
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$s / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>298.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-4.3423	2.6062	-1.7838	-1.4212	4.5134	0.000
4	-4.4075	2.6064	0.0238	-1.4194	-	0.000
3	-4.4075	2.1861	0.0226	-	-	0.016
2	-4.4043	2.1861	-	-	-	0.014
1	-4.4047	-	-	-	-	0.149
<b>308.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-4.0939	2.4964	-0.8830	-1.5339	2.4848	0.000
4	-4.1298	2.4966	0.1121	-1.5330	-	0.000
3	-4.1297	2.0425	0.1109	-	-	0.017
2	-4.1144	2.0426	-	-	-	0.015
1	-4.1147	-	-	-	-	0.139
<b>318.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-3.8555	2.2688	-0.8538	-1.3064	2.4937	0.000
4	-3.8915	2.2689	0.1449	-1.3054	-	0.000
3	-3.8915	1.8823	0.1438	-	-	0.015
2	-3.8715	1.8824	-	-	-	0.013
1	-3.8719	-	-	-	-	0.128
<b>328.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-3.5960	2.1010	-0.8292	-1.5339	2.4987	0.000
4	-3.6322	2.1012	0.1715	-1.5330	-	0.000
3	-3.6321	1.6471	0.1702	-	-	0.017
2	-3.6085	1.6472	-	-	-	0.016
1	-3.6088	-	-	-	-	0.113

*N* es el número de parámetros de ajuste empleados; *s* es la desviación estándar de la correlación; - No se calculó parámetro de ajuste.

De acuerdo a los resultados mostrados en la tabla anterior se eligió el número de parámetros (*a<sub>i</sub>*) igual a cuatro (*N* = 4) para correlacionar el volumen molar de exceso experimental para el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K. La correlación seleccionada brinda un valor de la desviación estándar de  $\pm 0.000 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  (el valor real calculado es de  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para todo el intervalo de temperatura estudiado (ver tabla 23; *N* = 4). Además este valor no excede el correspondiente a la incertidumbre experimental promedio calculada para el intervalo de concentración antes mencionado, la cual es de  $\pm 0.014 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  (ver tabla 19).

En la figura 44 se muestran los resultados de la correlación del volumen molar de exceso en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003, en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K, utilizando la ecuación de R-K con cuatro parámetros de ajuste.

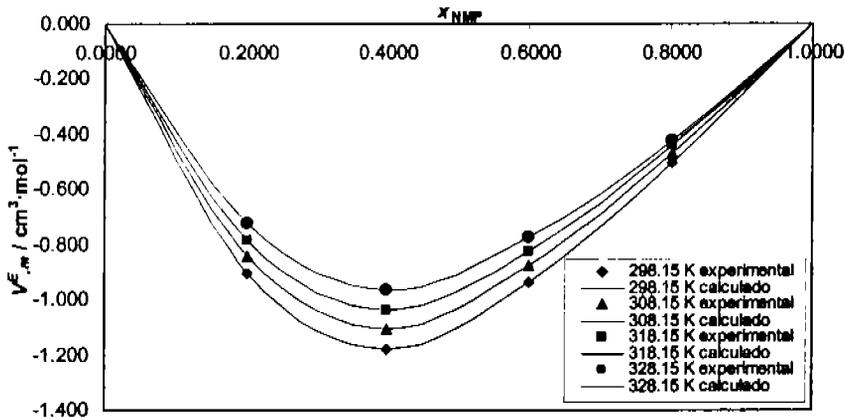


Figura 44. Comparación de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; derivados de la densidad obtenida con el densímetro marca Picker-Sodev) y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister ( $N=4$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Se realizaron los mismos cálculos con los resultados experimentales obtenidos del volumen molar de exceso que se derivaron a partir de la densidad obtenida con el densímetro Anton Paar (ver tabla 17 y 18), del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.1993 a 0.8007 y en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K. Los resultados de la correlación se muestran en la tabla 24.

**Tabla 24.** Parámetros de ajuste empleados para correlacionar el volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ), que se derivó a partir de la densidad obtenida con el densímetro Anton Paar, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración de NMP de 0.1993 a 0.8007 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste						
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$s / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
<b>298.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-4.4508	2.4946	-1.9278	-1.4378	4.4559	0.000
4	-4.5153	2.4949	-0.1378	-1.4387	-	0.000
3	-4.5153	2.0672	-0.1378	-	-	0.016
2	-4.5344	2.0672	-	-	-	0.015
1	-4.5345	-	-	-	-	0.141
<b>308.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-4.1412	2.2782	-0.6868	-0.4506	2.5621	0.000
4	-4.1783	2.2784	0.3425	-0.4511	-	0.000
3	-4.1783	2.1443	0.3425	-	-	0.005
2	-4.1308	2.1443	-	-	-	0.011
1	-4.1309	-	-	-	-	0.146
<b>318.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-3.9806	2.0621	-0.7413 <sup>a</sup>	-0.7749 <sup>a</sup>	2.5396 <sup>a</sup>	0.000
4	-4.0174	2.0623	0.2789 <sup>a</sup>	-0.7754 <sup>a</sup>	-	0.000
3	-4.0174	1.8317	0.2788 <sup>a</sup>	-	-	0.009
2	-3.9787	1.8317	-	-	-	0.013
1	-3.9789	-	-	-	-	0.125
<b>328.15 K</b>						
<i>N</i>						
5	-3.7875	2.1596	-0.4195	-1.9088	2.6642	0.000
4	-3.8260	2.1598	0.6507	-1.9093	-	0.000
3	-3.8261	1.5922	0.6507	-	-	0.022
2	-3.7358	1.5922	-	-	-	0.027
1	-3.7359	-	-	-	-	0.111

*N* es el número de parámetros de ajuste empleados; *s* es la desviación estándar de la correlación; - No se calculó parámetro de ajuste.

En la tabla anterior se observa que las mejores correlaciones son aquellas con cuatro y cinco parámetros ( $N = 4$  y  $N = 5$ ), ya que la desviación estándar es de  $\pm 0.000 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  (el valor real calculado es de  $9 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) para todo el intervalo de temperatura estudiado, se consideró este dato puesto que no excede el valor de la incertidumbre experimental promedio calculada del volumen molar de exceso del sistema binario (fracción molar de NMP de 0.1993 a 0.8007), la cual es de  $\pm 0.002 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$  (ver tabla 20).

En la figura 45 se muestran los resultados de la correlación del volumen molar de exceso en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.1993 a 0.8007, en el intervalo de

temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K, utilizando la ecuación de R-K con cuatro parámetros de ajuste.

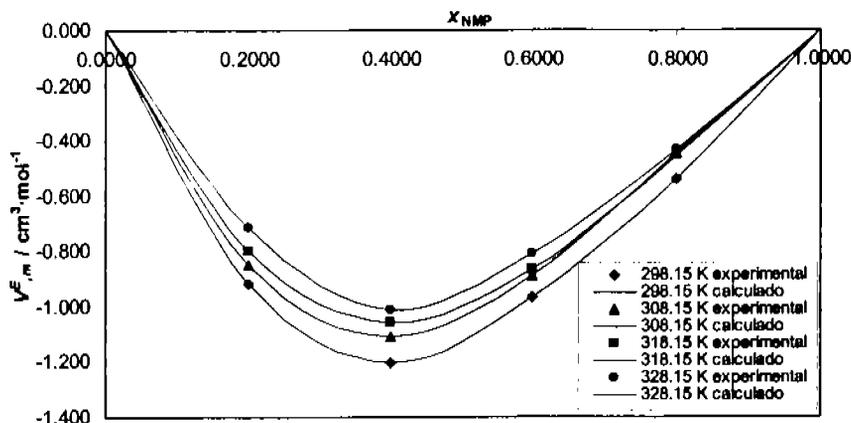


Figura 45. Comparación de los resultados obtenidos del volumen molar de exceso ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ; derivado de la densidad obtenida con el densímetro marca Anton Paar) y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister ( $N=4$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.1993 a 0.8007 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

La ecuación de correlación de Redlich-Kister reproduce de manera muy adecuada el comportamiento experimental obtenido de los valores del volumen molar de exceso de este trabajo. Fue importante la amplitud del análisis realizado empleando herramientas matemáticas asociadas a programas computacionales, puesto que mediante éstas se generó la elección de los mejores parámetros ajustables ( $a_i$ ). La desviación estándar fue cercana y en algunos casos es menor a la incertidumbre experimental promedio calculada para cada mezcla estudiada del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$ .

### 3.5 Resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) de *N*-metilpirrolidona como componente puro obtenidos en este trabajo

Se incluyen en la figura 46 los resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica de NMP en el intervalo de temperatura de (288.15 a 333.15) K, se obtuvieron valores de la capacidad calorífica a presión constante en incrementos de 5 K en el intervalo antes mencionado. Previo a cualquier medición, se deben definir las variables o parámetros fundamentales para el cálculo en la obtención de la capacidad calorífica a presión constante de una muestra, los más importantes (ver ecuación 24) son la densidad de la muestra a la cual se determinará la  $C_p$ , la

capacidad calorífica específica del líquido de referencia, y la densidad del líquido de referencia empleado, las demás variables se obtienen de amplias fuentes de información o de los resultados que genera el equipo. En nuestro caso se seleccionó  $n\text{-C}_{12}$  ( $n$ -dodecano; ver capítulo 2 sección 2.5) como líquido de referencia; para la densidad de la muestra NMP se utilizaron los resultados obtenidos con el densímetro marca Picker-Sodev y con el densímetro marca Anton Paar, así también se emplearon las ecuaciones de ajuste para interpolar valores a temperaturas intermedias, pues el estudio de la capacidad calorífica a presión constante para NMP como componente puro se realizó cada 5 K y las densidades experimentales de NMP como componente pura cada 10 K. Para obtener la densidad del líquido seleccionado, se utilizó la ecuación polinomial reportada por Orwoll y Flory (1967), la ecuación abarca un intervalo de temperatura en grados centígrados ( $^{\circ}\text{C}$ ) para  $n$ -dodecano de 0 a  $210^{\circ}\text{C}$ . Para los valores de la capacidad calorífica a presión constante de  $n\text{-C}_{12}$  se utilizaron los valores reportados por Menachem y Sydney (1970). En la tabla 25 se encuentran los valores que los autores reportan de la capacidad calorífica a presión constante como función de la temperatura de  $n\text{-C}_{12}$ , el intervalo de temperatura abarca de (270 a 320) K cada 10 K. Los datos se encuentran reportados en unidades de calorías por mol Kelvin ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), los resultados reportados en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) se obtuvieron únicamente por conversión de unidades. La incertidumbre reportada en sus datos en promedio es alrededor de  $\pm 0.72 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

**Tabla 25.** Datos reportados en literatura de la capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ;  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de  $n$ -dodecano.

T / K	$C_{p,n\text{-C}_{12}} / \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,n\text{-C}_{12}} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,n\text{-C}_{12}} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\rho_{n\text{-C}_{12}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
270	$87.43^a \pm 0.72$	$2.148^b$	$365.81^b$	$0.7658^c \pm 0.0002$
280	$88.49^a \pm 0.72$	$2.174^b$	$370.24^b$	$0.7585^c \pm 0.0002$
290	$89.55^a \pm 0.72$	$2.200^b$	$374.68^b$	$0.7512^c \pm 0.0002$
300	$90.63^a \pm 0.72$	$2.226^b$	$379.20^b$	$0.7440^c \pm 0.0002$
310	$91.76^a \pm 0.72$	$2.254^b$	$383.92^b$	$0.7367^c \pm 0.0002$
320	$92.93^a \pm 0.72$	$2.283^b$	$388.82^b$	$0.7293^c \pm 0.0002$

<sup>a</sup> (Menachem y Sydney, 1977); <sup>b</sup> (Este trabajo conversión de unidades); <sup>c</sup> (Orwoll y Flory, 1967).

Los datos reportados de la capacidad calorífica de  $n$ -dodecano fueron suficientes para realizar el estudio de la capacidad calorífica molar de NMP pura. La capacidad calorífica de  $n\text{-C}_{12}$  presentó un comportamiento regular y lineal en función de la temperatura, el único problema que se presentó al respecto fue que los datos reportados están en incrementos de 10 K mientras que para nuestro estudio serán necesarios cada 5 K, por esta razón nos dimos a la tarea de generar una

ecuación de ajuste con sus resultados. La ecuación propuesta para la capacidad calorífica de *n*-dodecano en este trabajo es:

$$C_{p\ n-C_{12}} / \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.1097(T / \text{K}) + 57.77$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.05 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , y la diferencia promedio de los resultados experimentales y los obtenidos con la ecuación de ajuste es de  $0.03 \text{ cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , el porcentaje de error relativo absoluto promedio es de 0.04 %.

El cálculo de la desviación estándar se realizó mediante la siguiente ecuación:

$$s = \frac{\sum (C_{p\ n-C_{12}\text{ reportada}} - C_{p\ n-C_{12}\text{ ajustada}})^2}{(n - 2)} \quad (32)$$

donde  $s / \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ó  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  ó  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la desviación estándar;  $C_{p\ n-C_{12}\text{ reportada}} / \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ó  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  ó  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica reportada de *n*-dodecano;  $C_{p\ n-C_{12}\text{ ajustada}} / \text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ó  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  ó  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica a presión constante obtenida mediante la ecuación de ajuste; *n* es el número de datos experimentales.

Para ampliar la información obtenida de la capacidad calorífica de *n*-dodecano ( $C_{p\ n-C_{12}\text{ ajustada}}$ ) empleando la ecuación de ajuste (la  $C_p$  de *n*-dodecano se obtiene en unidades de  $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), se realizó la conversión de unidades de los resultados, de calorías por mol Kelvin ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a unidades de capacidad calorífica de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y sucesivamente a partir de los resultados anteriores de capacidad calorífica de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) se realizó la conversión a unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) (ver tabla 25; Menachem y Sydney, 1970).

Haciendo una comparación de los resultados reportados en literatura con los datos calculados por la ecuación de ajuste, para la primera conversión mencionada en el párrafo anterior se obtuvo una diferencia entre los resultados calculados y ajustados de  $0.001 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  en promedio, la desviación estándar de esta comparación es de  $\pm 0.001 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  (ver ecuación 32) y el porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) fue de 0.04 %, y con respecto a las unidades de capacidad calorífica en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) se obtuvo un valor de diferencia de  $0.14 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , el porcentaje de error relativo absoluto para esta comparación es de 0.04 % y el valor de la desviación estándar para estas unidades es de  $\pm 0.20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

En las figuras 46, 47, y 48 se muestran los resultados de la comparación mencionada anteriormente de los datos reportados de la capacidad calorífica a presión constante de *n*-dodecano en literatura (Menachem y Sidney, 1977) así como el comportamiento de los resultados

calculados con la ecuación de ajuste para cada caso en particular de unidades de la capacidad calorífica.

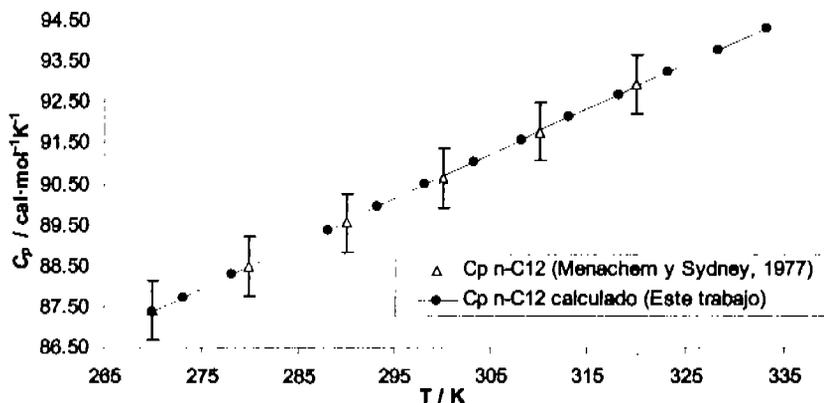


Figura 46. Comparación de los resultados reportados de la capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de  $n$ -dodecano con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

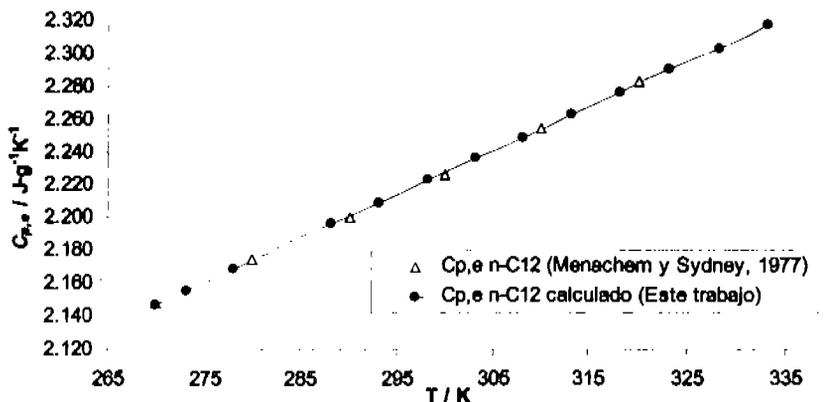


Figura 47. Comparación de los resultados reportados de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de  $n$ -dodecano con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

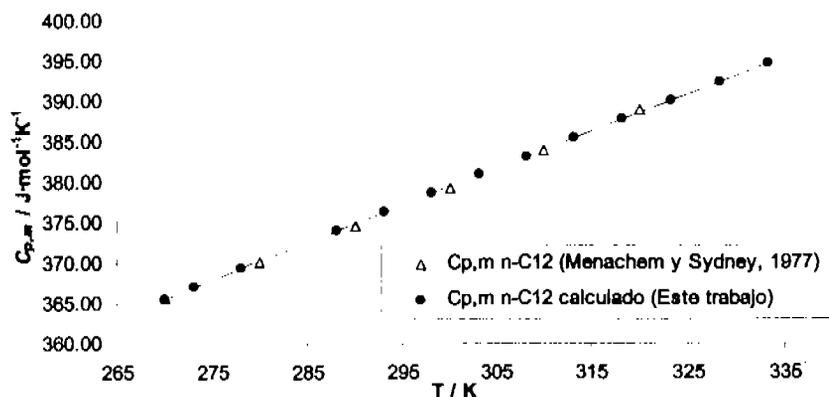


Figura 48. Comparación de los resultados reportados de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) en función de la temperatura de *n*-dodecano con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

En la tabla 26 se muestran los resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante en función de la temperatura, de *n*-dodecano (*n*-C<sub>12</sub>) que se utilizaron como variable en la ecuación 24 (ver capítulo 2 sección 2.4.2), como datos de la capacidad calorífica del líquido de referencia ( $C_{p,e\ referencia}$ ) para determinar la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura.

Tabla 26. Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante ( $cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ;  $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) en función de la temperatura, de *n*-dodecano.

T / K	$C_{p,n-C12} / cal \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,e n-C12} / J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,m n-C12} / J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
270.00	87.39 <sup>a</sup>	2.147 <sup>a</sup>	365.64 <sup>a</sup>
273.15	87.70 <sup>a</sup>	2.155 <sup>a</sup>	367.06 <sup>a</sup>
278.15	88.28 <sup>a</sup>	2.169 <sup>a</sup>	369.36 <sup>a</sup>
288.15	89.38 <sup>a</sup>	2.196 <sup>a</sup>	373.97 <sup>a</sup>
293.15	89.93 <sup>a</sup>	2.209 <sup>a</sup>	376.27 <sup>a</sup>
298.15	90.48 <sup>a</sup>	2.223 <sup>a</sup>	378.57 <sup>a</sup>
303.15	91.03 <sup>a</sup>	2.236 <sup>a</sup>	380.87 <sup>a</sup>
308.15	91.57 <sup>a</sup>	2.249 <sup>a</sup>	383.13 <sup>a</sup>
313.15	92.12 <sup>a</sup>	2.263 <sup>a</sup>	385.43 <sup>a</sup>
318.15	92.67 <sup>a</sup>	2.276 <sup>a</sup>	387.73 <sup>a</sup>
323.15	93.22 <sup>a</sup>	2.290 <sup>a</sup>	390.03 <sup>a</sup>
328.15	93.77 <sup>a</sup>	2.303 <sup>a</sup>	392.33 <sup>a</sup>
333.15	94.32 <sup>a</sup>	2.317 <sup>a</sup>	394.63 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> (Este trabajo ecuación de ajuste).

En cuanto a los datos de la densidad del líquido de referencia (*n*-dodecano) se utilizó la ecuación polinomial que calcula valores de densidad en unidades de gramo por centímetro cúbico ( $g \cdot cm^{-3}$ ) en función de la temperatura propuesta por Orwoll y Flory (1967), abarca el intervalo de

temperatura de 0 a 210 °C. Los autores reportan una incertidumbre en los datos de densidad de  $\pm 0.0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ .

La ecuación para determinar la densidad de *n*-dodecano (*n*-C<sub>12</sub>) es:

$$\rho_{n\text{-C}_{12}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3} = 0.7635 - 0.07257 \times 10^{-2} (T / ^\circ\text{C}) - 0.00089 \times 10^{-4} (T / ^\circ\text{C})^2 + 0.00052 \times 10^{-6} (T / ^\circ\text{C})^3 - 0.000683 \times 10^{-8} (T / ^\circ\text{C})^4$$

La tabla 27 muestra los resultados obtenidos de la densidad de *n*-dodecano utilizando la ecuación propuesta por Orwoll y Flory, en el intervalo de temperatura de 0 a 60 °C (273.15 K a 333.15 K) en incrementos de 5 °C (5 K).

**Tabla 27.** Resultados de la densidad ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) en función de la temperatura de *n*-dodecano, utilizando la ecuación polinomial propuesta por Orwoll y Flory.

T / °C	T / K	$\rho_{n\text{-C}_{12}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
0	273.15	<b>0.7635<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
15	288.15	<b>0.7526<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
20	293.15	<b>0.7490<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
25	298.15	<b>0.7453<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
30	303.15	<b>0.7417<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
35	308.15	<b>0.7380<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
40	313.15	<b>0.7343<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
55	328.15	<b>0.7233<sup>a</sup> ± 0.0002</b>
60	333.15	<b>0.7197<sup>a</sup> ± 0.0002</b>

<sup>a</sup>(Orwoll y Flory, 1967).

Ya con los resultados anteriores se llevó a cabo el estudio de la capacidad calorífica a presión constante de NMP como componente puro. Para los valores de la densidad de la muestra (según ecuación 24; ver capítulo 2 sección 2.4.2) se utilizaron los datos obtenidos experimentalmente en este trabajo de la densidad de NMP pura, la cual fue determinada mediante el uso de los dos densímetros de flujo (Picker-Sodev y Anton Paar) (ver capítulo 3 sección 3.2). La tabla 28 muestra los resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante de *N*-metilpirrolidona en el intervalo de temperatura de (288.15 a 333.15) K en incrementos de 5 K, con valores de la densidad de NMP pura obtenidos con el densímetro Picker-Sodev. Las unidades de los resultados de la capacidad calorífica molar a presión constante se presentan a la izquierda en Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; ver figura 49) y los de la derecha ( $C_p$  específica) son en Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; ver figura 50), cada valor con su incertidumbre experimental individual obtenida mediante el cálculo de propagación de errores en la determinación de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) y representada por las barras de error en cada uno de los puntos en las figuras (ver apéndice A sección iii).

**Tabla 28.** Capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ,  $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.

T / K	$C_p /$	
	$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	$J \cdot g^{-1} K^{-1}$
288.15	<b>171.53</b> ± 0.27	<b>1.730</b> ± 0.003
293.15	<b>173.90</b> ± 0.26	<b>1.754</b> ± 0.003
298.15	<b>175.52</b> ± 0.21	<b>1.771</b> ± 0.002
303.15	<b>177.83</b> ± 0.22	<b>1.794</b> ± 0.002
308.15	<b>179.22</b> ± 0.31	<b>1.808</b> ± 0.003
313.15	<b>181.36</b> ± 0.26	<b>1.830</b> ± 0.003
318.15	<b>183.03</b> ± 0.26	<b>1.846</b> ± 0.003
323.15	<b>184.29</b> ± 0.32	<b>1.859</b> ± 0.003
328.15	<b>185.94</b> ± 0.27	<b>1.876</b> ± 0.003
333.15	<b>187.48</b> ± 0.27	<b>1.891</b> ± 0.003

La incertidumbre promedio calculada para la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) es de ± 0.27 y en Julios por gramo Kelvin ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) es de ± 0.003, también en promedio. Los resultados obtenidos experimentalmente se ajustaron a la ecuación:

$$C_{p,s} / J \cdot g^{-1} K^{-1} = 0.00354(T / K) + 0.716$$

La desviación estándar del ajuste es de ± 0.004  $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ , comparada con el valor obtenido de la incertidumbre promedio experimental de la capacidad calorífica de NMP pura observamos que es mayor en 0.001  $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ , puesto que el valor de la incertidumbre experimental es de ± 0.003  $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ , los resultados que se obtengan mediante el uso de esta ecuación son confiables.

Una ecuación más también para la capacidad calorífica a presión constante de NMP pero ahora en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) es:

$$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} K^{-1} = 0.351(T / K) + 71.03$$

La desviación estándar del ajuste es de ± 0.39  $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ , valor cercano a la incertidumbre promedio experimental de la capacidad calorífica a presión constante de NMP, la incertidumbre es de ± 0.27  $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$  y la diferencia de los dos datos es de 0.12  $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ .

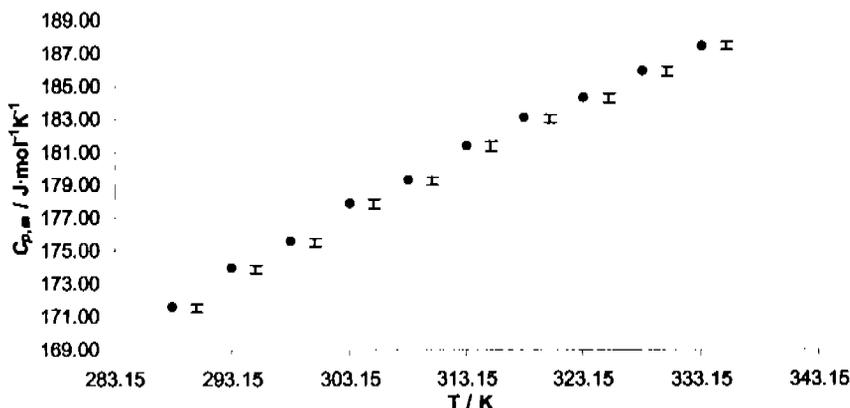


Figura 49. Capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.

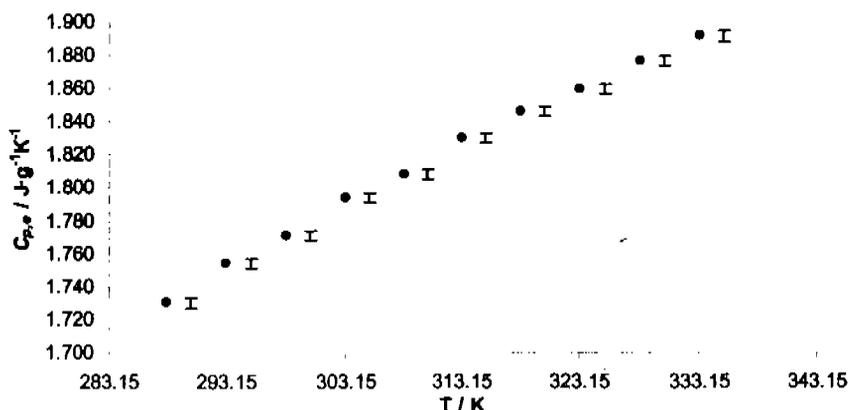


Figura 50. Capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.

La incertidumbre promedio calculada para la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) es de  $\pm 0.27$  y en Julios por gramo Kelvin ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) es de  $\pm 0.003$ , también en promedio.

Los resultados obtenidos experimentalmente se ajustaron a la ecuación:

$$C_{p,e} / J \cdot g^{-1} K^{-1} = 0.00354(T / K) + 0.716$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.004 J \cdot g^{-1} K^{-1}$ , comparada con el valor obtenido de la incertidumbre promedio experimental de la capacidad calorífica de NMP pura observamos que es

mayor en  $0.001 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ , puesto que el valor de la incertidumbre experimental es de  $\pm 0.003 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ , los resultados que se obtengan mediante el uso de esta ecuación son confiables.

Una ecuación más también para la capacidad calorífica a presión constante de NMP pero ahora en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es:

$$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.351(T / \text{K}) + 71.03$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.39 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , valor cercano a la incertidumbre promedio experimental de la capacidad calorífica a presión constante de NMP, la incertidumbre es de  $\pm 0.27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  y la diferencia de los dos datos es de  $0.12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

La tabla 29 muestra los resultados calculados mediante la ecuación de ajuste, para cada caso en particular, de la capacidad calorífica de NMP pura en el intervalo de temperatura de (288.15 a 333.15) K a presión constante en incrementos de 5 K.

**Tabla 29.** Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de *N*-metilpirrolidona pura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.

T / K	$C_p /$	
	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$
288.15	172.17	1.736
293.15	173.93	1.754
298.15	175.68	1.771
303.15	177.44	1.789
308.15	179.19	1.807
313.15	180.95	1.825
318.15	182.70	1.842
323.15	184.46	1.860
328.15	186.21	1.878
333.15	187.97	1.895

En la tabla 30 se muestran los resultados calculados mediante la ecuación de ajuste, para unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), de la capacidad calorífica molar de NMP pura obtenidas con datos de la densidad (densímetro Picker-Sodev) en el intervalo de temperatura de (288.15 a 333.15) K a presión constante, en incrementos de 5 K, así como la diferencia con respecto a los resultados experimentales de los cuales se obtuvo la ecuación.

Tabla 30. Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

T / K	$C_{p,m}$ NMP Calculado / $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	$C_{p,m}$ NMP Experimental / $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	$\Delta C_{p,m}$ / $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
288.15	172.17	171.53 ± 0.27	0.64
293.15	173.93	173.90 ± 0.26	0.03
298.15	175.68	175.52 ± 0.21	0.16
303.15	177.44	177.83 ± 0.22	0.39
308.15	179.19	179.22 ± 0.31	0.03
313.15	180.95	181.36 ± 0.26	0.41
318.15	182.70	183.03 ± 0.26	0.33
323.15	184.46	184.29 ± 0.32	0.17
328.15	186.21	185.94 ± 0.27	0.27
333.15	187.97	187.48 ± 0.27	0.49

En la tabla 31 se muestran los resultados calculados mediante la ecuación de ajuste, para unidades de Julios por gramo Kelvin ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ), de la capacidad calorífica específica de NMP pura obtenidas con datos de la densidad (densímetro Picker-Sodev) en el intervalo de temperatura de (288.15 a 333.15) K a presión constante, en incrementos de 5 K, así como la diferencia con respecto a los resultados experimentales de los cuales se obtuvo la ecuación.

Tabla 31. Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

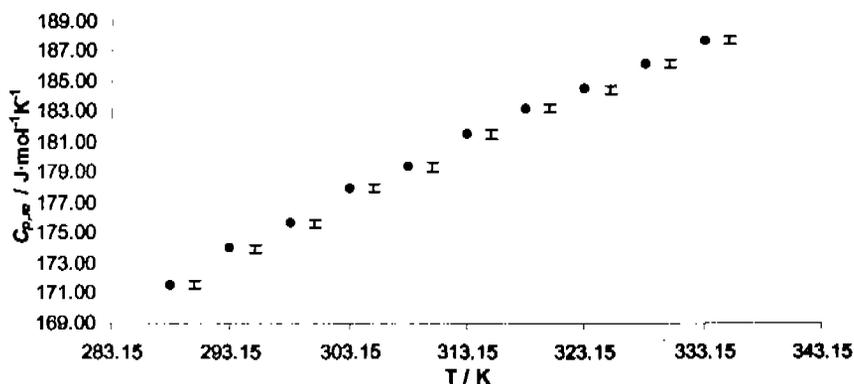
T / K	$C_{p,s}$ NMP Calculado / $J \cdot g^{-1} K^{-1}$	$C_{p,s}$ NMP Experimental / $J \cdot g^{-1} K^{-1}$	$\Delta C_{p,s}$ / $J \cdot g^{-1} K^{-1}$
288.15	1.736	1.730 ± 0.003	0.006
293.15	1.754	1.754 ± 0.003	0.000
298.15	1.771	1.771 ± 0.002	0.000
303.15	1.789	1.794 ± 0.002	0.005
308.15	1.807	1.808 ± 0.003	0.001
313.15	1.825	1.830 ± 0.003	0.005
318.15	1.842	1.846 ± 0.003	0.004
323.15	1.860	1.859 ± 0.003	0.001
328.15	1.878	1.876 ± 0.003	0.002
333.15	1.895	1.891 ± 0.003	0.004

Se incluyen en la figura 51 y en la tabla 32 los resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica molar de NMP pura en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ), utilizando como líquido de referencia *n*-C<sub>12</sub>. En la figura 52 y en la misma tabla (tabla 32, pero en la columna derecha) se muestran los resultados pero en unidades Julios por gramo Kelvin ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ), para los dos casos se determinó la propiedad experimentalmente en el intervalo de temperatura

de (288.15 a 333.15) K a presión constante, se obtuvieron valores en incrementos de 5 K en el intervalo antes mencionado, ahora estos resultados se determinaron con valores de la densidad de la muestra (según ecuación 15) obtenidos experimentalmente en este trabajo mediante el uso del densímetro de flujo Anton Paar. La incertidumbre que se muestra en las tablas del lado derecho de los resultados experimentales, se representa en cada punto de la figura mediante barras de error.

**Tabla 32.** Capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ,  $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.

T / K	$C_p /$	
	$J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	$J \cdot g^{-1} K^{-1}$
288.15	$171.60 \pm 0.28$	$1.731 \pm 0.003$
293.15	$173.98 \pm 0.22$	$1.755 \pm 0.002$
298.15	$175.62 \pm 0.22$	$1.772 \pm 0.002$
303.15	$177.93 \pm 0.22$	$1.795 \pm 0.002$
308.15	$179.34 \pm 0.31$	$1.809 \pm 0.003$
313.15	$181.49 \pm 0.27$	$1.831 \pm 0.003$
318.15	$183.18 \pm 0.27$	$1.848 \pm 0.003$
323.15	$184.44 \pm 0.32$	$1.861 \pm 0.003$
328.15	$186.13 \pm 0.28$	$1.878 \pm 0.003$
333.15	$187.67 \pm 0.28$	$1.893 \pm 0.003$



**Figura 51.** Capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.

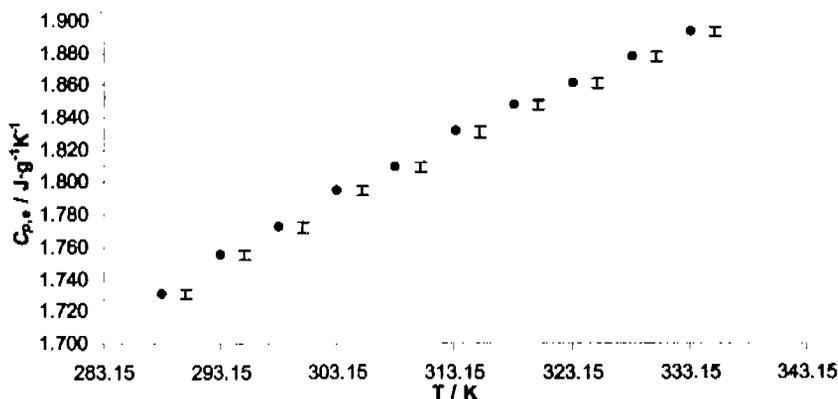


Figura 52. Capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.

La incertidumbre promedio calculada para la capacidad calorífica específica a presión constante de NMP pura obtenida experimentalmente en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.003$  y en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.27$ . Los resultados de la desviación estándar y de la incertidumbre promedio experimental de la  $C_p$  (tanto molar como específica) de NMP pura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar son iguales a los obtenidos empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev.

Se ajustaron los resultados obtenidos experimentalmente de la  $C_{p,e}$  de NMP pura a una ecuación, con la cual se obtienen resultados en unidades de Julios por gramo Kelvin, la cual es:

$$C_{p,e} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.00357(T / \text{K}) + 0.708$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.004 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , comparando esta desviación con respecto a la incertidumbre promedio experimental calculada para la capacidad calorífica específica a presión constante de NMP pura no se observa mucha diferencia puesto que la incertidumbre experimental promedio es de  $\pm 0.003 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$  (diferencia de  $0.001 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ), para ajustar los resultados obtenidos experimentalmente de la  $C_{p,m}$  de NMP pura en unidades de Julios por mol Kelvin, la ecuación de ajuste es:

$$C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1} = 0.3536(T / \text{K}) + 70.31$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.38 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , este valor es cercano a la incertidumbre promedio experimental la cual es de  $\pm 0.27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , la diferencia entre un valor

y otro es de  $0.11 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , aunque las desviaciones estándar antes presentadas son mayores que las incertidumbres experimentales promedio, los resultados que se obtengan empleando las ecuaciones antes mencionadas son muy confiables.

La tabla 33 muestra los resultados calculados mediante la ecuación de ajuste, para cada caso en particular, de la capacidad calorífica de NMP pura en el intervalo de temperatura de (288.15 a 333.15) K a presión constante, esto en incrementos de 5 K. Más adelante en la tabla 34 se muestran los resultados calculados mediante la ecuación de ajuste, así como la diferencia con los resultados experimentales en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura obtenida con datos de la densidad (densímetro Anton Paar) a las mismas condiciones de trabajo mencionadas en el párrafo anterior.

**Tabla 33.** Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de *N*-metilpirrolidona pura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar.

T / K	$C_p /$	
	$\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$
288.15	<b>172.20</b>	<b>1.737</b>
293.15	<b>173.97</b>	<b>1.755</b>
298.15	<b>175.74</b>	<b>1.772</b>
303.15	<b>177.50</b>	<b>1.790</b>
308.15	<b>179.27</b>	<b>1.808</b>
313.15	<b>181.04</b>	<b>1.826</b>
318.15	<b>182.81</b>	<b>1.844</b>
323.15	<b>184.58</b>	<b>1.862</b>
328.15	<b>186.34</b>	<b>1.879</b>
333.15	<b>188.11</b>	<b>1.897</b>

**Tabla 34.** Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

T / K	$C_{p,m}$ NMP Calculado / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,m}$ NMP Experimental / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta C_{p,m} /$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
288.15	<b>172.20</b>	<b>171.60 ± 0.28</b>	<b>0.60</b>
293.15	<b>173.97</b>	<b>173.98 ± 0.22</b>	<b>0.01</b>
298.15	<b>175.74</b>	<b>175.62 ± 0.22</b>	<b>0.12</b>
303.15	<b>177.50</b>	<b>177.93 ± 0.22</b>	<b>0.43</b>
308.15	<b>179.27</b>	<b>179.34 ± 0.31</b>	<b>0.07</b>
313.15	<b>181.04</b>	<b>181.49 ± 0.27</b>	<b>0.45</b>
318.15	<b>182.81</b>	<b>183.18 ± 0.27</b>	<b>0.37</b>
323.15	<b>184.58</b>	<b>184.44 ± 0.32</b>	<b>0.14</b>
328.15	<b>186.34</b>	<b>186.13 ± 0.28</b>	<b>0.21</b>
333.15	<b>188.11</b>	<b>187.67 ± 0.28</b>	<b>0.44</b>

También en la tabla 35 se muestran resultados calculados y la diferencia de la capacidad calorífica específica de NMP pura obtenidas con datos de la densidad (densímetro Anton Paar) mediante la ecuación de ajuste y los resultados experimentales, en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), en el intervalo de temperatura de (288.15 a 333.15) K, cada 5 K.

Tabla 35. Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

T / K	$C_{p,e}$ NMP Calculado / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,e}$ NMP Experimental / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$	$\Delta C_{p,e}$ / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$
288.15	1.737	$1.731 \pm 0.003$	0.006
293.15	1.755	$1.755 \pm 0.002$	0.000
298.15	1.772	$1.772 \pm 0.002$	0.000
303.15	1.790	$1.795 \pm 0.002$	0.005
308.15	1.808	$1.809 \pm 0.003$	0.001
313.15	1.826	$1.831 \pm 0.003$	0.005
318.15	1.844	$1.848 \pm 0.003$	0.004
323.15	1.862	$1.861 \pm 0.003$	0.001
328.15	1.879	$1.878 \pm 0.003$	0.001
333.15	1.897	$1.893 \pm 0.003$	0.004

En un artículo publicado en 1971 (Macdonald et al., 1971) se reportó el valor que se obtuvo experimentalmente de la capacidad calorífica molar a presión constante de NMP pura en función de la temperatura a 298.15 K, el valor propuesto por los autores es de  $161.50 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con una incertidumbre de  $\pm 3\%$  ( $\pm 1.86 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), el cual sirvió para comparar el valor experimental a la misma temperatura. La diferencia de nuestros primeros resultados de la capacidad calorífica molar a presión constante de NMP pura, utilizando para el cálculo la densidad experimental obtenida mediante el uso del densímetro Picker-Sodev, es de  $14.02 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con un porcentaje de error relativo absoluto con respecto a nuestros resultados de ( $\% |E.R.|$ ) de 8.68 % y con la capacidad calorífica molar a presión constante de NMP, calculada a partir de datos de la densidad pero ahora con el densímetro Anton-Paar, la diferencia es de  $14.12 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  ( $\% |E.R.|$  igual a 8.74 %). Esta comparación da como resultado una diferencia muy grande, aunque con beneficio porque ayudó a ubicar el valor obtenido experimentalmente a falta de la poca información de la propiedad de nuestro compuesto de interés.

La compañía BASF en el año 2001 reportó una serie de datos en un manual de sus productos, de la capacidad calorífica de NMP en función de la temperatura en el intervalo de (273.15 a 323.15) K cada 25 K y a 373.15 K, estos datos se pueden observar en la tabla 36. Los datos se

encuentran reportados en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), mientras para ampliar la información citada en este trabajo se realizó la conversión de unidades de los datos reportados a Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

Los datos de la capacidad calorífica a presión constante de NMP propuestos por BASF presentan un aumento en función de la temperatura y no reportan una incertidumbre para sus resultados.

**Tabla 36.** Datos reportados en literatura por BASF de la capacidad calorífica a presión constante, específica y molar ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la temperatura de *N*-metilpirrolidona pura.

T / K	$C_{p,g}$ NMP / $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,m}$ NMP / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
273.15	1.70 <sup>a</sup>	168.52 <sup>b</sup>
298.15	1.78 <sup>a</sup>	176.45 <sup>b</sup>
323.15	1.86 <sup>a</sup>	184.38 <sup>b</sup>
373.15	2.03 <sup>a</sup>	201.23 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> (BASF, 2001); <sup>b</sup> (Este trabajo conversión de unidades).

Únicamente se compararon resultados a dos temperaturas, 298.15 y 323.15 K, en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), la diferencia de BASF con nuestros resultados es de  $0.009 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  para 298.15 K y de  $0.001 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  para 323.15 K y en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) la diferencia es de 0.93 para la primer temperatura y de 0.09 para la segunda.

Lo cual nos indica que los resultados experimentales obtenidos tienen una buena aproximación con los reportados por BASF, esto se puede confirmar, debido a que la incertidumbre experimental calculada para la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura (obtenida empleando datos de la densidad determinada mediante el uso del densímetro de flujo Picker-Sodev), en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a la temperatura de 298.15 K es de  $\pm 0.002$  y para unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.21 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para la temperatura de 323.15 K la incertidumbre en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.003$  y para unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Comparando con los datos de la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura en función de la temperatura, obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar, se observa una diferencia en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a la temperatura de 298.15 K de 0.83, y de 0.06 para la segunda temperatura (323.15 K) y en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) la diferencia es de 0.008 para 298.15 K y de 0.001 para 323.15 K, respectivamente. Estas diferencias se pueden comparar también con la incertidumbre experimental calculada para la capacidad calorífica de NMP y comprobar que se

tiene una buena aproximación de los resultados obtenidos experimentales con los reportados por BASF, puesto que la incertidumbre en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a la temperatura de 298.15 K es de  $\pm 0.002$  y para unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.22 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , para la temperatura de 323.15 K la incertidumbre en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.003$  y para unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Como nuestros resultados experimentales de la capacidad calorífica de NMP pura muestran cercanía con los resultados que BASF reporta y con el fin de ampliar nuestro estudio y comparar puntualmente cada uno de nuestros resultados (interpolar), se generó una ecuación de ajuste con los datos reportados por BASF, la ecuación propuesta para la capacidad calorífica específica a presión constante de NMP-BASF en este trabajo es:

$$C_{p,NMP-BASF} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.0033(T / \text{K}) + 0.796$$

La desviación estándar del ajuste es de  $\pm 0.003 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ , el valor de la desviación estándar es igual a los valores obtenidos de la incertidumbre promedio experimental calculada para la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), empleando tanto datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar como datos de la densidad obtenidos con el densímetro Picker-Sodev, la diferencia promedio de los datos reportados y los obtenidos con esta ecuación de ajuste es de  $0.002 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  y el porcentaje de error relativo absoluto promedio es de 0.10 %.

Se realizó la comparación de los resultados obtenidos con la ecuación de ajuste en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) con respecto a los reportados por BASF (ver tabla 36) reportadas en las mismas unidades mediante una diferencia, el resultado fue de  $0.002 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  en promedio, la desviación estándar de esta comparación es de  $\pm 0.045 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  y el porcentaje de error relativo absoluto (% |E.R.|) fue de 0.06 %. También se realizó la comparación de los resultados obtenidos con la ecuación de ajuste propuesta para BASF en este trabajo, pero ahora convertidos de unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) a unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), para compararlos con respecto a los reportados por BASF (que también se obtuvieron por conversión de unidades; ver tabla 36) obteniendo una diferencia de  $0.20 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  en promedio, el porcentaje de error relativo absoluto para esta comparación es de 0.05 % y el valor de la desviación estándar para este caso es de  $\pm 0.23 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . En las figuras 53 y 54, se muestran los resultados de los datos reportados en literatura (BASF, 2001) de la capacidad

calorífica de NMP, así como el comportamiento de los resultados obtenidos con la ecuación de ajuste para cada caso en particular de unidades de la capacidad calorífica.

En la tabla 37 se muestran los resultados calculados, con la ecuación de ajuste, de la capacidad calorífica a presión constante, que reporta BASF, en el intervalo de temperatura de (273.15 a 323.15) K, cada 5 K, de *N*-metilpirrolidona (NMP) que se utilizaron para comparar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo.

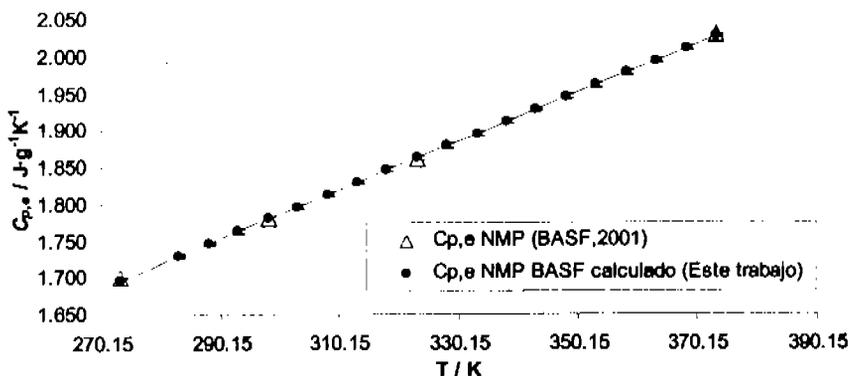


Figura 53. Comparación de los resultados reportados en literatura por BASF de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) en función de la temperatura de *N*-metilpirrolidona pura con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

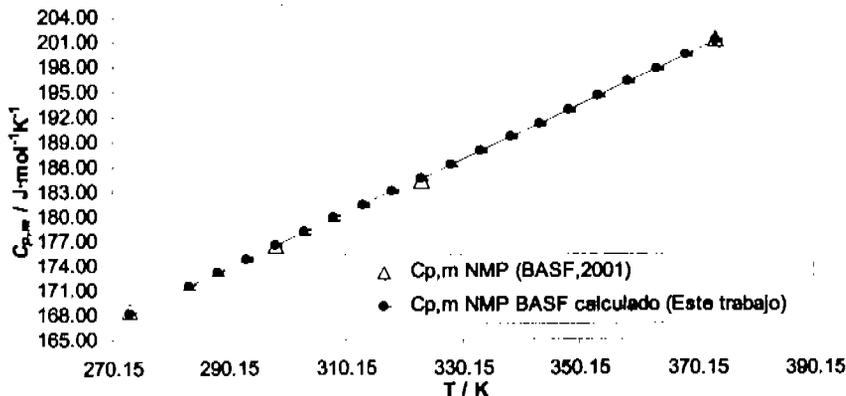


Figura 54. Comparación de los resultados reportados en literatura por BASF de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) en función de la temperatura de *N*-metilpirrolidona pura con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste.

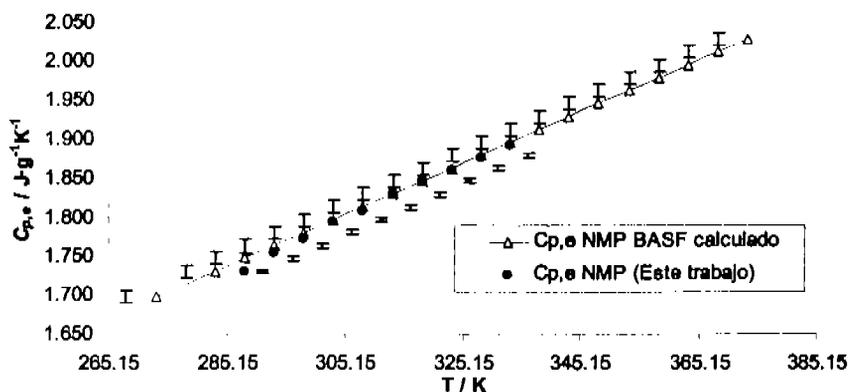
**Tabla 37.** Resultados calculados de la capacidad calorífica a presión constante, molar y específica ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ,  $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) en literatura por BASF en función de la temperatura de *N*-metilpirrolidona pura.

T / K	$C_{p,g} \text{ NMP-BASF} / J \cdot g^{-1} K^{-1}$	$C_{p,m} \text{ NMP-BASF} / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
273.15	1.697	168.22
283.15	1.730	171.49
288.15	1.747	173.18
293.15	1.763	174.77
298.15	1.780	176.45
303.15	1.796	178.04
308.15	1.813	179.72
313.15	1.829	181.31
318.15	1.846	182.99
323.15	1.862	184.58
328.15	1.879	186.27
333.15	1.895	187.85
338.15	1.912	189.54
343.15	1.928	191.12
348.15	1.945	192.81
353.15	1.961	194.39
358.15	1.978	196.08
363.15	1.994	197.67
368.15	2.011	199.35
373.15	2.027	200.94

En las tablas 38 y 39 y en las figuras 55 y 56 se muestran los resultados, generados de la diferencia con los datos calculados de la capacidad calorífica de NMP pura de BASF y los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo, utilizando las densidades generadas mediante el uso del densímetro de flujo Picker-Sodev, que son necesarias en el cálculo de la capacidad calorífica a presión constante (ver ecuación 24), en el intervalo de temperatura de 288.15 a 333.15 K cada 5 K, primero en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $J \cdot g^{-1} K^{-1}$ ) y después en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ). Se representa en cada punto de la figura la incertidumbre, mediante barras de error, que se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores de la capacidad calorífica a presión constante (ver apéndice A sección iii).

**Tabla 38.** Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

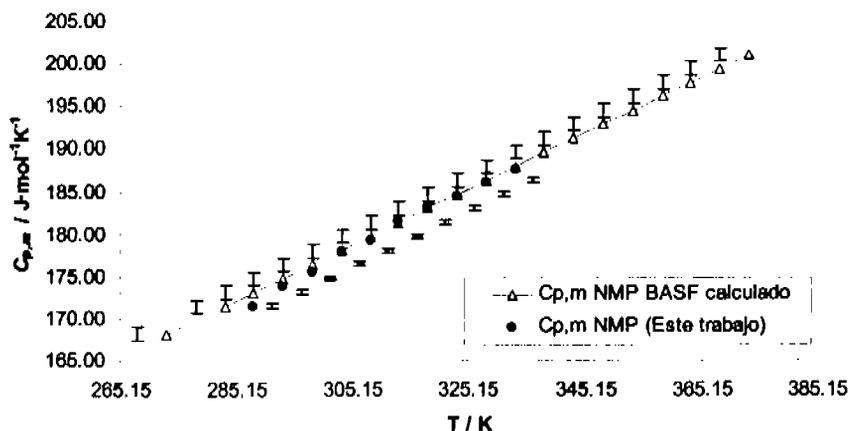
T / K	$C_{p,e}$ NMP-BASF Calculado / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,e}$ NMP Experimental / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta C_{p,e} /$ $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
288.15	1.747	$1.730 \pm 0.003$	0.017
293.15	1.763	$1.754 \pm 0.003$	0.009
298.15	1.780	$1.771 \pm 0.002$	0.009
303.15	1.796	$1.794 \pm 0.002$	0.002
308.15	1.813	$1.808 \pm 0.003$	0.005
313.15	1.829	$1.830 \pm 0.003$	0.001
318.15	1.846	$1.846 \pm 0.003$	0.000
323.15	1.862	$1.859 \pm 0.003$	0.003
328.15	1.879	$1.876 \pm 0.003$	0.003
333.15	1.895	$1.891 \pm 0.003$	0.004



**Figura 55.** Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

**Tabla 39.** Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

T / K	$C_{p,m}$ NMPBASF Calculado / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,m}$ NMP Experimental / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta C_{p,m}$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
288.15	173.18	$171.53 \pm 0.27$	1.65
293.15	174.77	$173.90 \pm 0.26$	0.87
298.15	176.45	$175.52 \pm 0.21$	0.93
303.15	178.04	$177.83 \pm 0.22$	0.21
308.15	179.72	$179.22 \pm 0.31$	0.50
313.15	181.31	$181.36 \pm 0.26$	-0.05
318.15	182.99	$183.03 \pm 0.26$	-0.04
323.15	184.58	$184.29 \pm 0.32$	0.29
328.15	186.27	$185.94 \pm 0.27$	0.33
333.15	187.85	$187.48 \pm 0.27$	0.37



**Figura 56.** Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Picker-Sodev con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

Comparando los datos reportados ajustados de la compañía BASF y los resultados obtenidos en esta parte del trabajo de la capacidad calorífica específica a presión constante de NMP pura experimental, para los valores en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ), se obtiene un valor de error relativo absoluto promedio de 0.30 % y una desviación estándar de  $\pm 0.008 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ , estos resultados son satisfactorios con respecto a la proximidad que mantienen con el valor obtenido de la incertidumbre promedio experimental de la capacidad calorífica específica de

NMP pura, la cual es menor y tiene un valor de  $\pm 0.003 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mientras que para los valores de  $C_{p,m}$  obtenidos en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) el error relativo absoluto promedio es de 0.30 % con una desviación estándar de  $\pm 0.79 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , y la incertidumbre promedio (menor a la desviación estándar de la comparación) de los resultados experimentales de la capacidad calorífica de NMP pura que es de  $\pm 0.27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Los resultados obtenidos presentan una gran cercanía por con respecto a la desviación estándar y las incertidumbres experimentales por lo que son confiables.

En las figuras 57 y 58 y en las tablas 40 y 41 se muestran también los resultados generados de la diferencia con los datos calculados de la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura de BASF y los resultados obtenidos experimentalmente en este trabajo (cada valor con su respectiva incertidumbre calculada y representación en figura mediante barras de error, ver apéndice A sección iii) , pero ahora, utilizando las densidades generadas mediante el uso densímetro Anton-Paar (necesarias en el cálculo de la capacidad calorífica, ver ecuación 24), en el intervalo de temperatura de 288.15 a 333.15 K cada 5 K, primero en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y después en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

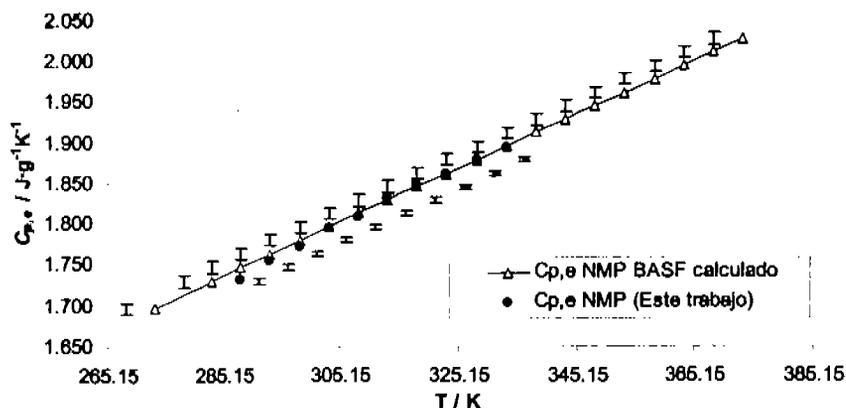


Figura 57. Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

**Tabla 40.** Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

T / K	$C_{p,e}$ NMP-BASF Calculado / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,e}$ NMP Experimental / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta C_{p,e}$ / $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$
288.15	1.747	$1.731 \pm 0.003$	0.016
293.15	1.763	$1.755 \pm 0.002$	0.008
298.15	1.780	$1.772 \pm 0.002$	0.008
303.15	1.796	$1.795 \pm 0.002$	0.001
308.15	1.813	$1.809 \pm 0.003$	0.004
313.15	1.829	$1.831 \pm 0.003$	0.002
318.15	1.846	$1.848 \pm 0.003$	0.002
323.15	1.862	$1.861 \pm 0.003$	0.001
328.15	1.879	$1.878 \pm 0.003$	0.001
333.15	1.895	$1.893 \pm 0.003$	0.002

**Tabla 41.** Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

T / K	$C_{p,m}$ NMPBASF Calculado / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$C_{p,m}$ NMP Experimental / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$	$\Delta C_{p,m}$ / $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$
288.15	173.18	$171.60 \pm 0.28$	1.58
293.15	174.77	$173.98 \pm 0.22$	0.79
298.15	176.45	$175.62 \pm 0.22$	0.83
303.15	178.04	$177.93 \pm 0.22$	0.11
308.15	179.72	$179.34 \pm 0.31$	0.38
313.15	181.31	$181.49 \pm 0.27$	-0.18
318.15	182.99	$183.18 \pm 0.27$	-0.19
323.15	184.58	$184.44 \pm 0.32$	0.14
328.15	186.27	$186.13 \pm 0.28$	0.14
333.15	187.85	$187.67 \pm 0.28$	0.18

Los datos que se obtienen mediante la comparación de los resultados obtenidos en esta parte del trabajo de la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura y de datos reportados-ajustados de la compañía BASF, (en unidades de Julios por gramo Kelvin) tienen una desviación estándar de  $\pm 0.007 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$  y un porcentaje de error relativo absoluto promedio de 0.25 %. Se observa que la desviación estándar, que es mayor al valor obtenido de la incertidumbre promedio experimental de la capacidad calorífica de NMP pura (la cual es de  $\pm 0.003 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) es muy próxima (diferencia de  $0.004 J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) lo que hace los resultados confiables, asimismo para la conversión de unidades a Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) el valor de error relativo absoluto

promedio de 0.21 % y la desviación estándar es de  $\pm 0.72 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , mientras que la incertidumbre promedio experimental es de  $\pm 0.27 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  (diferencia de  $0.55 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ).

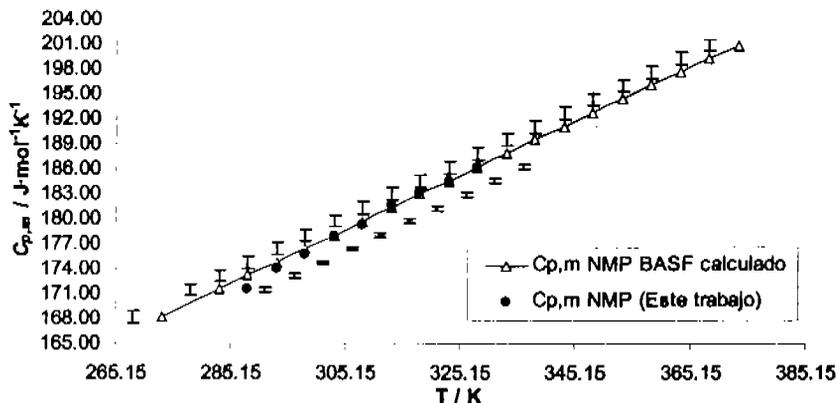


Figura 58. Comparación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura obtenida empleando datos de la densidad determinados con el densímetro Anton Paar con datos obtenidos mediante la ecuación de ajuste pertenecientes a BASF.

Como se observó a lo largo de esta sección (determinación de la capacidad calorífica a presión constante molar y específica de NMP pura) se amplió el estudio y la información mediante comparaciones y ajustes con respecto a los reportados en literatura (Macdonald et al., 1971; BASF, 2001). En los resultados obtenidos en esta parte del trabajo, se observa cómo el incremento de la temperatura ocasionó un incremento en la capacidad calorífica de NMP, este comportamiento o tendencia en aumento es común para algunos compuestos orgánicos e.g (hidrocarburos lineales de cadena corta y larga, aromáticos como el benceno, tolueno, xileno, pirrol,) y en líquidos orgánicos polares (2-butanol, 2-butanona, formamida) (Riddick et al., 1970), también este comportamiento lo observó Zhang y colaboradores (2002) en su estudio de la capacidad calorífica molar a presión constante de metildietanolamina (MDEA) y de 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP). El valor de la capacidad calorífica entre un líquido orgánico y otro dependerá únicamente de la estructura y tamaño molecular que presenten, así como de los grupos funcionales. La tendencia en aumento en los resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante de NMP obtenidos en este trabajo se debe a la relación que mantiene la propiedad con el calor y la temperatura ( $dQ/dT$ ) (ver ecuación 3), en otras palabras (para los

compuestos antes mencionados incluyendo NMP) si aumenta la temperatura del sistema aumentará de forma directa también la capacidad calorífica.

### 3.5.1 *Cálculo de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $C_{p,m}$ ) de N-metilpirrolidona pura mediante métodos por contribución de grupos moleculares*

Con la finalidad de efectuar una comparación entre valores experimentales de la capacidad calorífica con valores obtenidos mediante métodos disponibles en literatura, se calculó la capacidad calorífica molar a presión constante ( $C_{p,m}$ ) de NMP pura empleando el método por contribución de grupos moleculares propuesto por Chueh y Swanson (Chueh y Swanson, 1973), el cual sólo es aplicable a 293.15 K, y para correlacionar los resultados experimentales se utilizó el método propuesto por Missenard (Missenard, 1965), que es aplicable en el intervalo de (248.15 a 373.15) K.

El interés de correlacionar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de la capacidad calorífica a presión constante de NMP, nace con la necesidad de poder realizar una comparación con alguna fuente de información que prediga resultados de la misma propiedad pero basados en métodos con aplicaciones comprobadas científicamente y mediante esta comparación mejorar la calidad de las predicciones de los métodos disponibles en la literatura.

#### 3.5.1.1 *Método de Chueh y Swanson*

El método consta de valores designados a cada grupo funcional que forma la molécula de la sustancia bajo estudio (ver figura 3) y sumados permite la estimación de la capacidad calorífica molar de líquidos, los resultados se obtienen en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ). El método por contribución de grupos moleculares de Chueh y Swanson (1973), sólo es aplicable a 293.15 K. Los autores de este método mencionan que es posible estimar la  $C_{p,m}$  con un error del 3 %, este valor es bueno considerando que se puede evitar un desarrollo experimental mas completo con un simple cálculo, aunque comparándolo con los obtenidos experimentalmente en este trabajo, parece alto.

Se muestran en la tabla 42 los valores de los grupos funcionales presentes en la molécula de NMP (Reid y Prausnitz, 1987) los cuales fueron utilizados para realizar el cálculo de la  $C_{p,m}$  mediante el método antes mencionado.

Tabla 42. Constantes utilizadas para la estimación de la capacidad calorífica molar a presión constante para *N*-metilpirrolidona pura, a 293.15 K, con el método por contribución de grupos moleculares de Chueh-Swanson.

Grupo funcional	v	No. de grupos presentes en la molécula de NMP	Contribución individual
-CH <sub>3</sub>	36.8	1	36.8
-CH <sub>2</sub> -	26	3	78
>N-	31	1	31
>C=O	53	1	53

-CH<sub>3</sub> es grupo metilo (enlazado a cualquier grupo funcional como radical o en cadena lineal como alcano); -CH<sub>2</sub>- es grupo metilo (enlazado en molécula cíclica o anillo); >N- es nitrógeno (consideraremos el presentado con tres enlaces sencillos a cualquier molécula), >C=O es grupo carbonilo (entre cadena o como radical en cualquier tipo molécula); v es valor designado al grupo funcional por el método.

El resultado obtenido de la capacidad calorífica es de  $198.8 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , con 14.26 % de error relativo absoluto con respecto al valor de la  $C_{p,m}$  de NMP a 293.15 K obtenido experimentalmente en este trabajo, determinado con la densidad de la muestra que se obtuvo empleando el densímetro Anton Paar, mientras que con el valor de Picker-Sodev el error relativo absoluto es de 14.27 % (ambos casos comparados con los reportados por BASF son mucho mas cercanos). El error obtenido es superior al 3 % reportado para la calidad de las predicciones del método. Esto indica que los valores del parámetro "v" del método se Chue-Swanson deben ser modificados.

### 3.5.1.2 Método de Missenard

El método por contribución de grupos moleculares de Missenard (Missenard, 1965) es aplicable en el intervalo de (248.15 a 373.15) K. Aunque este método reporta valores para grupos funcionales en un intervalo amplio de temperatura, algunos valores de contribución individual no aparecen reportados en el intervalo de temperatura estudiado en este trabajo, tampoco reporta datos para grupos con dobles enlaces. En la tabla 43 se incluyen los valores individuales de los grupos funcionales presentes en la molécula de NMP reportados en literatura (Reid y Prausnitz, 1987).}

**Tabla 43.** Constantes utilizadas para la estimación de la capacidad calorífica molar a presión constante para *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura, a 248.15 K, 273.15 K, 298.15 K, 323.15 K, 348.15 K y 373.15 K, con el método por contribución de grupos moleculares de Missenard.

Grupo funcional	No. de grupos presentes en la molécula de NMP	T / K					
		248.15	273.15	298.15	323.15	348.15	373.15
		Contribución individual / J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>					
-CH <sub>3</sub>	1	38.5	40.0	41.6	43.5	45.8	48.3
-CH <sub>2</sub>	3	27.2	27.6	28.2	29.1	29.9	31.0
>N-	1	8.4	8.4	8.4	N/D	N/D	N/D
>C=O	1	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D	N/D

N/D es no disponible; -CH<sub>3</sub> es grupo metilo (enlazado a cualquier grupo funcional como radical o en cadena lineal como alcano); -CH<sub>2</sub> es grupo metilo (enlazado en cualquier tipo de molécula); >N- es nitrógeno (consideraremos el presentado con tres enlaces sencillos a cualquier molécula); >C=O es grupo carbonilo (entre cadena o como radical en cualquier tipo molécula).

Con la finalidad de contribuir con valores para el grupo funcional >C=O se procedió de la manera que se describe a continuación: Los valores reportados de contribución individual para los grupos -CH<sub>2</sub> y -CH<sub>3</sub> se ajustaron a dos ecuaciones con las que se calcularon los valores a las temperaturas de estudio en este trabajo (intervalo de temperatura de 288.15 K a 333.15 K en incrementos de 5 K).

Para el grupo -CH<sub>3</sub> la ecuación de ajuste es:

$$\text{Contribución individual}_{\text{-CH}_3} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.000223(T/\text{K})^2 - 0.0604(T/\text{K}) + 39.80$$

La desviación estándar de este ajuste es  $\pm 0.04 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; para el grupo -CH<sub>2</sub> la ecuación de ajuste obtenida es:

$$\text{Contribución individual}_{\text{-CH}_2} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.0001229(T/\text{K})^2 - 0.0457(T/\text{K}) + 30.95$$

La desviación estándar de este ajuste es también de  $\pm 0.04 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ . En la figura 59 se muestran los resultados para el grupo -CH<sub>3</sub> ajustados por la ecuación anterior y los reportados por el método de Missenard para encontrar el valor de la capacidad calorífica de NMP a presión constante. En la figura 60 se observan los resultados para el grupo -CH<sub>2</sub> de este ajuste también comparados con los reportados por el método.

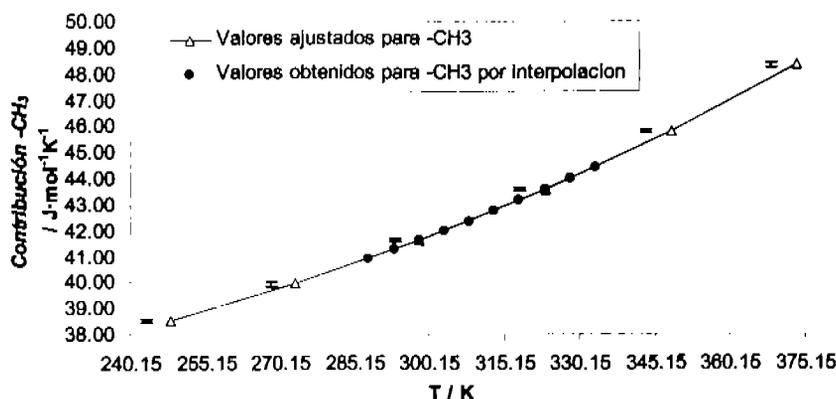


Figura 59. Comparación de la contribución individual propuesta por el método de Missenard y los resultados obtenidos mediante la ecuación de ajuste para el grupo -CH<sub>3</sub>, para determinar la capacidad calorífica molar a presión constante (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura.

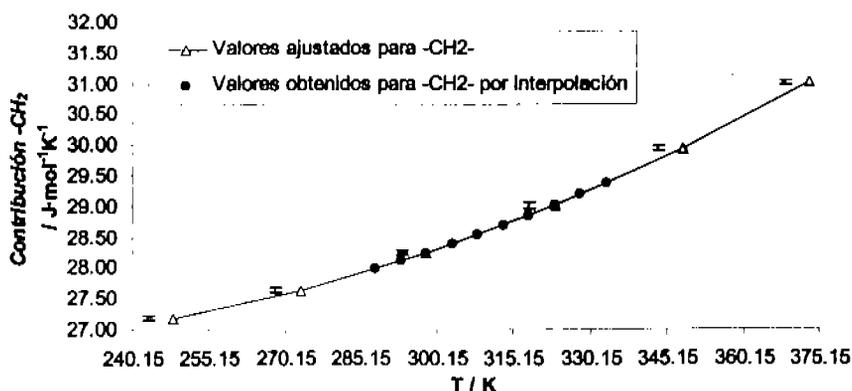


Figura 60. Comparación de la contribución individual propuesta por el método de Missenard y los resultados obtenidos mediante la ecuación de ajuste para el grupo -CH<sub>2</sub>, para determinar la capacidad calorífica molar a presión constante (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) de *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura.

Para el grupo >N- se designó el valor de 8.4 J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup> constante para la contribución individual que no está disponible en el intervalo de temperatura reportado (323.15 a 373.15) K por el método. Ésto, debido a que no se reporta ninguna influencia de la temperatura en la contribución individual para el grupo en el intervalo de (248.15 a 298.15) K.

Para determinar el valor de la contribución individual del grupo >C=O en función de la temperatura en unidades de Julios por mol Kelvin (J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>), primero se realizó la adición de la

contribución individual de los grupos pertenecientes a la molécula de NMP, de los cuales hasta este momento conocemos los valores mediante las ecuaciones de ajuste, esto únicamente incluye a los grupos  $-\text{CH}_2$  y  $-\text{CH}_3$  y el valor constante considerado para el grupo  $>\text{N}-$ , en solo dos valores de temperatura a los cuales les llamaremos límites máximo (333.15 K) y mínimo (288.15 K), se seleccionaron estas dos temperaturas debido a que es el intervalo en el cual se determinó experimentalmente la capacidad calorífica de NMP pura y en el cual deseamos aplicar el método de correlación, el valor obtenido para cada caso fue de  $140.94 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para el límite máximo, y de  $133.28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  para el límite mínimo.

Estos valores se calcularon de manera similar que con el método propuesto por Chue y Swanson, multiplicando el número de moléculas incluidas de cada grupo en NMP por el valor de la contribución individual, por ejemplo para el valor mínimo, NMP contiene en su estructura un grupo  $-\text{CH}_3$  ( $1 \times 40.91 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con ecuación de ajuste a 288.15 K), tres grupos  $-\text{CH}_2$  ( $3 \times 27.99 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 83.97 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con ecuación de ajuste a 288.15 K) y un grupo  $>\text{N}-$  ( $8.40 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  designado como constante en todo el intervalo de temperatura estudiado), la adición de los valores resultantes de las contribuciones de cada grupo a esta temperatura es de  $133.28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , lo mismo se realizó para el límite máximo, un grupo  $-\text{CH}_3$  ( $1 \times 44.43 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con ecuación de ajuste a 333.15 K), tres grupos  $-\text{CH}_2$  ( $3 \times 29.37 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 88.11 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con ecuación de ajuste a 333.15 K) y un grupo  $>\text{N}-$  ( $8.40 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  constante), la adición de los valores resultantes de las contribuciones de cada grupo a esta temperatura es de  $140.94 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Se emplearon como referencia para la obtención de los valores resultantes de las contribuciones de cada grupo, valores experimentales de la capacidad calorífica a presión constante calculada a partir de valores de la densidad obtenida mediante el densímetro Anton Paar, debido a que mantienen una mejor proximidad con respecto a los resultados reportados en la literatura por BASF), para cada caso encontramos que a 288.15 K tiene a un valor de  $171.60 \pm 0.28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  y a 333.15 K es de  $187.67 \pm 0.28 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , se realizó la diferencia de los valores obtenidos de la capacidad calorífica a presión constante experimentales con los valores que hasta este momento se obtuvieron con el método de Missenard, para el valor mínimo la diferencia es de  $38.32 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  y para el máximo es de  $46.73 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , con estos valores podemos encontrar los datos restantes de la contribución individual del grupo  $>\text{C}=\text{O}$  para cada de temperatura de interés en este trabajo mediante un ajuste empírico, la ecuación obtenida es:

$$\text{Contribución individual } >C=O / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} = 0.187(T / \text{K}) - 15.53$$

En la tabla 44 se incluyen los valores de los grupos funcionales presentes en la molécula de NMP que fueron calculados mediante las ecuaciones de ajuste.

**Tabla 44.** Constantes utilizadas para la estimación de la capacidad calorífica molar a presión constante para *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura, a 288.15 K, 293.13 K, 298.15 K, 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K, 323.15 K, 328.15 K, y 333.15 K, en el método por contribución de grupos moleculares de Missenard.

Grupo funcional	No. de grupos presentes en la molécula de NMP	T / K									
		288.15	293.15	298.15	303.15	308.15	313.15	318.15	323.15	328.15	333.15
		Contribución Individual / J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>									
-CH <sub>3</sub> -	1	40.91	41.26	41.61	41.98	42.36	42.75	43.16	43.57	43.99	44.43
-CH <sub>2</sub> -	3	27.99	28.11	28.25	28.39	28.54	28.69	28.85	29.02	29.19	29.37
>N-	1	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40	8.40
>C=O	1	38.35	39.29	40.22	41.16	42.09	43.03	43.96	44.90	45.83	46.77

-CH<sub>3</sub> es grupo metilo (enlazado a cualquier grupo funcional como radical o en cadena lineal como alcano); -CH<sub>2</sub>- es grupo metilo (enlazado en cualquier tipo de molécula); >N- es nitrógeno (enlazado con tres enlaces sencillos a cualquier molécula, sea lineal o cíclica, excepto a hidrógeno), >C=O es grupo carbonilo (entre cadena o como radical en cualquier tipo molécula).

En la tabla 45 se incluyen los resultados que fueron calculados mediante las constantes para la estimación de la capacidad calorífica molar a presión constante para *N*-metilpirrolidona pura.

**Tabla 45.** Resultados obtenidos de la estimación propuesta de la capacidad calorífica molar a presión constante para *N*-metilpirrolidona pura en función de la temperatura, a 288.15 K, 293.13 K, 298.15 K, 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K, 323.15 K, 328.15 K, y 333.15 K, empleando el método por contribución de grupos moleculares de Missenard.

$C_{p,m}$ NMP Missenard / J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$C_{p,m}$ NMP Experimental / J·mol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>	$\Delta C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$
171.63	171.60 ± 0.28	0.03
173.28	173.98 ± 0.22	-0.70
174.98	175.62 ± 0.22	-0.64
176.71	177.93 ± 0.22	-1.22
178.47	179.34 ± 0.31	-0.87
180.25	181.49 ± 0.27	-1.24
182.07	183.18 ± 0.27	-1.11
183.93	184.44 ± 0.32	-0.51
185.79	186.13 ± 0.28	-0.34
187.71	187.67 ± 0.28	0.04

Los resultados se muestran en función de la temperatura, a 288.15 K, 293.13 K, 298.15 K, 303.15 K, 308.15 K, 313.15 K, 318.15 K, 323.15 K, 328.15 K, y 333.15 K, propuestas en este trabajo para el método por contribución de grupos moleculares de Missenard, también su

respectiva comparación mediante una diferencia con los resultados experimentales de capacidad calorífica obtenidos con datos de la densidad con el densímetro Anton Paar, esto debido a que presentan una menor diferencia con respecto a los reportados por BASF.

El valor de la desviación estándar de los resultados incluidos en la tabla 45 aplicando el método por contribución de grupos moleculares propuesto por Missenard de la capacidad calorífica molar a presión constante de NMP como componente puro con respecto a los obtenidos experimentalmente es de  $0.92 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , con un porcentaje de error relativo absoluto promedio de 0.37 %. Los nuevos valores que se obtuvieron para el grupo funcional  $>\text{C}=\text{O}$ , deberán ser probados para determinar la capacidad calorífica molar de otras sustancias que contenga este grupo funcional para así poder extender más el uso de este método y poder validar su aplicación.

### **3.6 Resultados experimentales de la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona + ( $1-x_1$ ) agua obtenidos en este trabajo**

Se realizó el estudio experimental de la capacidad calorífica molar y específica a presión constante de la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  a la concentración en fracción molar de NMP de 0.0005, 0.0026, 0.0050, 0.0101, 0.0150 a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K y a la concentración en fracción molar de NMP de 0.2000, 0.3998, 0.6001 y 0.8003 en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K. Estos resultados se muestran en la tabla 46 en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; ver ecuación 25) y en la tabla 47 en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ; ver ecuación 24). Al igual que en la determinación de la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura, se definieron las variables o parámetros fundamentales para la obtención, a partir de datos experimentales, de la capacidad calorífica de una muestra (ver ecuación 24). La incertidumbre calculada de cada resultado experimental, que se muestra en las siguientes tablas, se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores en la determinación de la capacidad calorífica de componentes puros y de mezclas (ver apéndice A sección iii), la incertidumbre calculada para los valores de la concentración en fracción molar de NMP de cada muestra bajo estudio se puede apreciar en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A en la sección vi.

La incertidumbre promedio de los resultados es de  $\pm 0.007$  Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en el intervalo de temperatura estudiado de 298.15 K y 308.15 K (intervalo de concentración a dilución infinita de 0.0005 a 0.0150 en fracción molar de NMP) y para el intervalo de

concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 la incertidumbre promedio es de  $\pm 0.007 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ .

**Tabla 46.** Resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
0.0000	$4.1813^a \pm 0.004$	$4.1793^a \pm 0.004$	$4.1801^a \pm 0.004$	$4.1830^a \pm 0.004$
0.0005	$4.177 \pm 0.007$	$4.175 \pm 0.007$	-	-
0.0026	$4.153 \pm 0.007$	$4.150 \pm 0.007$	-	-
0.0050	$4.129 \pm 0.007$	$4.137 \pm 0.007$	-	-
0.0101	$4.100 \pm 0.007$	$4.109 \pm 0.007$	-	-
0.0150	$4.075 \pm 0.007$	$4.094 \pm 0.007$	-	-
0.2000	$2.999 \pm 0.006$	$3.223 \pm 0.006$	$3.313 \pm 0.007$	$3.549 \pm 0.008$
0.3998	$2.606 \pm 0.006$	$2.698 \pm 0.006$	$2.791 \pm 0.007$	$2.995 \pm 0.008$
0.6001	$2.250 \pm 0.006$	$2.308 \pm 0.006$	$2.411 \pm 0.007$	$2.489 \pm 0.008$
0.8003	$2.030 \pm 0.006$	$2.099 \pm 0.007$	$2.183 \pm 0.007$	$2.236 \pm 0.008$
1.0000	$1.771 \pm 0.003$	$1.808 \pm 0.003$	$1.846 \pm 0.003$	$1.876 \pm 0.003$

<sup>a</sup> (www.webbook.nist.gov/chemistry, 2004); -No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura..

**Tabla 47.** Resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica molar a presión constante ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
0.0000	$75.328^a \pm 0.075$	$75.291^a \pm 0.075$	$75.306^a \pm 0.075$	$75.357^a \pm 0.075$
0.0005	$75.43 \pm 0.13$	$75.40 \pm 0.13$	-	-
0.0026	$75.70 \pm 0.13$	$75.65 \pm 0.13$	-	-
0.0050	$76.10 \pm 0.13$	$76.24 \pm 0.13$	-	-
0.0101	$77.25 \pm 0.13$	$77.40 \pm 0.13$	-	-
0.0150	$78.40 \pm 0.13$	$78.78 \pm 0.13$	-	-
0.2000	$102.68 \pm 0.36$	$110.37 \pm 0.36$	$113.44 \pm 0.39$	$121.52 \pm 0.46$
0.3998	$131.48 \pm 0.36$	$136.10 \pm 0.36$	$140.81 \pm 0.39$	$147.40 \pm 0.46$
0.6001	$150.05 \pm 0.36$	$153.92 \pm 0.36$	$160.80 \pm 0.39$	$165.98 \pm 0.46$
0.8003	$168.35 \pm 0.36$	$174.06 \pm 0.36$	$181.02 \pm 0.39$	$185.45 \pm 0.46$
1.0000	$175.52 \pm 0.21$	$179.22 \pm 0.31$	$183.03 \pm 0.26$	$185.94 \pm 0.27$

<sup>a</sup> (www.webbook.nist.gov/chemistry, 2004); -No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura.

La incertidumbre promedio de los resultados en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) es de  $\pm 0.13$  para las concentraciones de 0.0005 a 0.0150 en fracción molar de NMP en el intervalo de temperatura estudiado de 298.15 K y 308.15 K y para el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 la incertidumbre promedio es de  $\pm 0.40 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ .

Las variables más importantes en la ecuación 24 son: la capacidad calorífica específica a presión constante del líquido de referencia ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004), la densidad del líquido de referencia (Kell, 1975) y la masa molecular de la muestra (mezcla de fracción molar conocida). En la tabla 48 se muestran los datos reportados para agua pura de estas propiedades en función de la temperatura con una incertidumbre del 0.1 % para datos de capacidad calorífica a presión constante ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004) y de 0.0001 % para datos de la densidad (Kell, 1975), también en la misma tabla se incluyen los valores reportados de la capacidad calorífica de agua en función de la temperatura por Perry y Chilton (1982).

Para saber si los resultados reportados por [www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry) (2004) son confiables, se realizó una comparación con respecto a los reportados por Perry y Chilton (1982). La diferencia promedio entre los datos de cada autor es de  $0.002 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  y para unidades de Julios por mol Kelvin es de 0.013, la desviación estándar es de  $\pm 0.0026 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$  y de  $0.021 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , la incertidumbre que reporta el NIST para sus datos es del 1 %, lo cual arroja un valor promedio de sus datos reportados en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de  $\pm 0.004$  (ver tabla 46) y en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) de  $\pm 0.075$  (ver tabla 47), en esta comparación se observa que la desviación estándar es menor que la incertidumbre reportada y una diferencia que no es muy considerable, por lo que se observa una buena proximidad.

Las densidades de cada una de las muestras, a las cuales se determinó la capacidad calorífica (ver tabla 46 y 47), fueron obtenidas con el densímetro marca Picker-Sodev, el valor de la masa molecular de cada muestra ( $MM_{\text{muestra}}$ ) se obtuvo mediante la siguiente ecuación:

$$MM_{\text{muestra}} = (x_1)(MM_1) + (1 - x_1)(MM_2) \quad (33)$$

donde  $MM_{\text{muestra}} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  es la masa molecular de la muestra bajo estudio;  $MM_1 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  es la masa molecular del componente o muestra 1 (NMP);  $MM_2 / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$  es la masa molecular del componente o muestra 2 ( $\text{H}_2\text{O}$ );  $x_1$  es la fracción molar de la mezcla.

El valor de la masa molecular que se empleó para este estudio del componente 1 (*N*-metilpirrolidona), es  $99.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la masa molecular empleada del componente 2 (agua), es

18.02 g·mol<sup>-1</sup>. Los valores de cada una de las masas moleculares de los componentes se obtuvieron de literatura ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004).

**Tabla 48.** Datos reportados en literatura de la capacidad calorífica a presión constante, específica y molar (J·g<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>, J·mol<sup>-1</sup>·K<sup>-1</sup>) en función de la temperatura y de la densidad (g·cm<sup>-3</sup>, kg·m<sup>-3</sup>) de agua pura.

T / K	$C_{p,e} \text{ H}_2\text{O} / \text{J}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		$C_{p,m} \text{ H}_2\text{O} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$		$\rho \text{ H}_2\text{O} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho \text{ H}_2\text{O} / \text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
298.15	4.1813 <sup>a</sup>	4.1788 <sup>b</sup>	75.328 <sup>a</sup>	75.302 <sup>b</sup>	0.9970449 <sup>c</sup>	997.0449 <sup>c</sup>
308.15	4.1793 <sup>a</sup>	4.1774 <sup>b</sup>	75.291 <sup>a</sup>	75.277 <sup>b</sup>	0.9940319 <sup>c</sup>	994.0319 <sup>c</sup>
318.15	4.1801 <sup>a</sup>	4.1787 <sup>b</sup>	75.306 <sup>a</sup>	75.300 <sup>b</sup>	0.9902132 <sup>c</sup>	990.2132 <sup>c</sup>
328.15	4.1830 <sup>a</sup>	4.1816 <sup>b</sup>	75.357 <sup>a</sup>	75.352 <sup>b</sup>	0.9856952 <sup>c</sup>	985.6952 <sup>c</sup>

<sup>a</sup> ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004); <sup>b</sup> (Perry y Chilton, 1982) <sup>c</sup> (Kell, 1975).

La tabla 49 muestra el valor de las masas moleculares calculadas (ver ecuación 33) de cada una de las muestras de concentración conocida en fracción molar de NMP, del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O, a las cuales se les determinó la capacidad calorífica molar a presión constante en función de la temperatura.

**Tabla 49.** Valores calculados de la masa molecular (g·mol<sup>-1</sup>) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O, en función de la concentración en fracción molar de *N*-metilpirrolidona.

( $x_1$ ) NMP	(1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O	$MM_{\text{muestra}} / \text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	1.0000	18.02
0.0005	0.9995	18.06
0.0026	0.9974	18.23
0.0050	0.9950	18.43
0.0101	0.9899	18.84
0.0150	0.9850	19.24
0.2000	0.8000	34.24
0.3998	0.6002	50.45
0.6001	0.3999	66.69
0.8003	0.1997	82.93
1.0000	0.0000	99.13

La figura 61 muestra los resultados obtenidos de la capacidad calorífica específica a presión constante del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O en el intervalo de 0.0005 a 0.0150 de concentración en fracción molar de NMP y la figura 62 muestra los resultados de la capacidad calorífica específica del mismo sistema en el intervalo de 0.2000 a 0.8003 de concentración en fracción molar de NMP. La incertidumbre de los resultados experimentales obtenidos, se representa en cada punto de la figura mediante barras de error y se obtuvo mediante el cálculo de propagación de errores en la determinación de la capacidad calorífica a presión constante (ver

apéndice A sección iii), así como la incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP ( $x_1$ ) para cada muestra bajo estudio se pueden apreciar en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A sección vi.

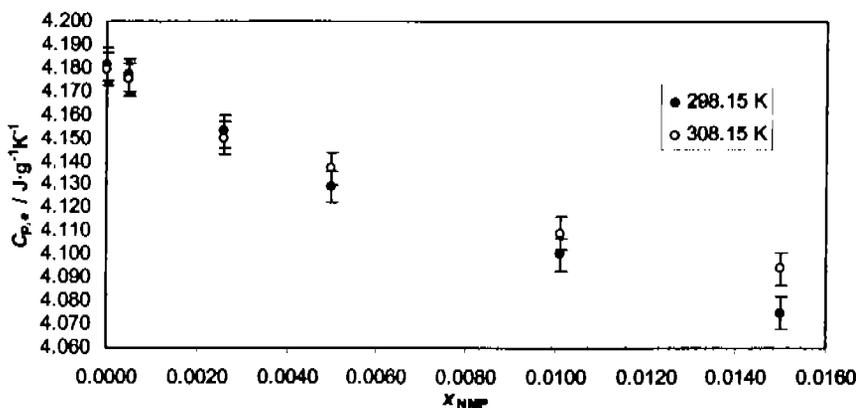


Figura 61. Capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  en función de la concentración y la temperatura.

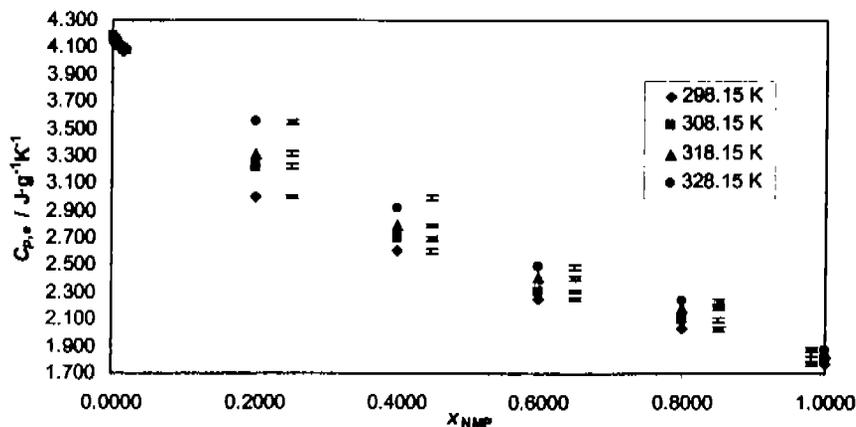


Figura 62. Capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  en función de la concentración y la temperatura.

En las figuras 63 y 64 se muestran los resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica molar a presión constante en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$ , en el intervalo de concentración de 0.0005 a 0.8003 en fracción molar de NMP.

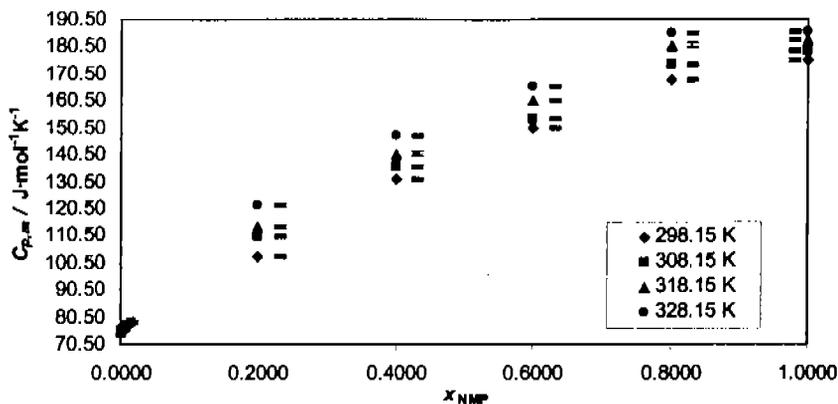


Figura 63. Capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en función de la concentración y la temperatura.

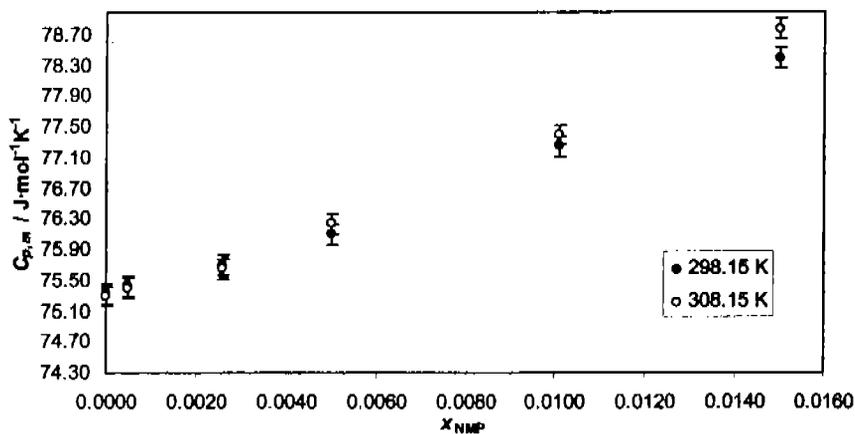


Figura 64. Capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en función de la concentración y la temperatura.

Macdonald y colaboradores (1971) publicaron un estudio a la temperatura de 298.15 K de la capacidad calorífica a presión constante del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, en el intervalo de concentración de 0.059 a 0.880 en fracción molar de NMP, los resultados reportados manejan una repetibilidad de  $\pm 3\%$  y se muestran en la tabla 50.

Con estos datos reportados en literatura (Macdonald et al., 1971) no se pudo realizar una comparación numérica con respecto los nuestros resultados debido a los diferentes valores de concentración empleados tanto en este trabajo como los reportados en literatura, por lo que se

realizó únicamente una comparación gráfica presentada en la figura 65 en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) y en la figura 66 en unidades de Julios por gramo Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ). Esta comparación depende de la incertidumbre experimental que presenta cada autor, la incertidumbre se representa en cada punto de la figura mediante barras de error y las de origen de este trabajo experimental se obtuvieron mediante el cálculo de propagación de errores en la determinación de la capacidad calorífica a presión constante de componentes puros y de mezclas (ver apéndice A sección iii), así como la incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP ( $x_1$ ) para cada muestra bajo estudio se puede apreciar en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A sección vi.

**Tabla 50.** Datos reportados en literatura de la capacidad calorífica a presión constante ( $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ,  $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) en función de la concentración y la temperatura del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O.

$x_1$	T / K		
	298.15		
	$C_{p,NMP+H_2O}/$ $\text{cal}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,m,NMP+H_2O}/$ $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	$C_{p,g,NMP+H_2O}/$ $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}\text{K}^{-1}$
0.000	18.0 <sup>a</sup>	75.31 <sup>a</sup>	4.179 <sup>a</sup>
0.059	21.1 <sup>a</sup>	88.28 <sup>a</sup>	3.870 <sup>a</sup>
0.101	23.2 <sup>a</sup>	97.07 <sup>a</sup>	3.704 <sup>a</sup>
0.158	24.6 <sup>a</sup>	102.93 <sup>a</sup>	3.338 <sup>a</sup>
0.238	25.1 <sup>a</sup>	105.02 <sup>a</sup>	2.814 <sup>a</sup>
0.360	29.3 <sup>a</sup>	122.59 <sup>a</sup>	2.596 <sup>a</sup>
0.568	32.4 <sup>a</sup>	135.56 <sup>a</sup>	2.115 <sup>a</sup>
0.737	35.6 <sup>a</sup>	148.95 <sup>a</sup>	1.915 <sup>a</sup>
0.880	37.9 <sup>a</sup>	158.57 <sup>a</sup>	1.774 <sup>a</sup>
1.000	38.6 <sup>a</sup>	161.50 <sup>a</sup>	1.629 <sup>a</sup>

<sup>a</sup> (Macdonald et al., 1971).

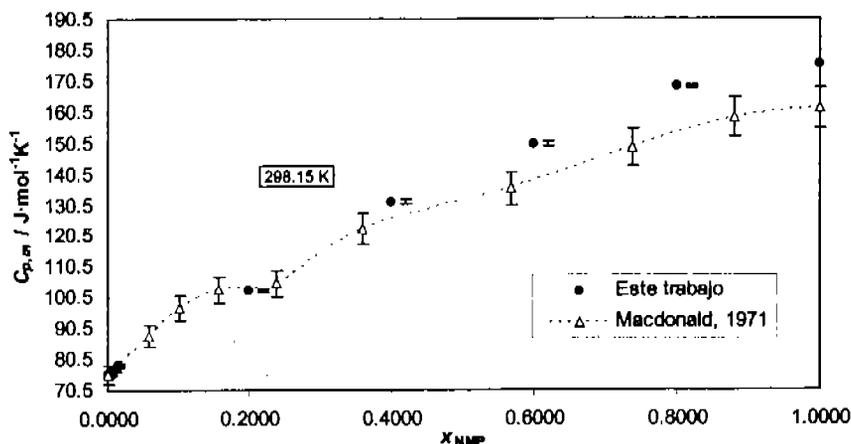


Figura 65. Comparación gráfica de los resultados obtenidos la capacidad calorífica molar a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  en función de la concentración y la temperatura con datos reportados en literatura.

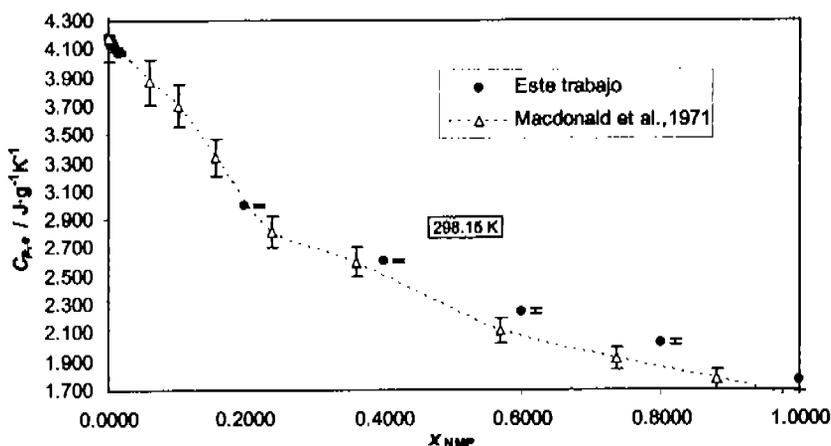


Figura 66. Comparación gráfica de los resultados obtenidos la capacidad calorífica específica a presión constante ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  en función de la concentración y la temperatura con datos reportados en literatura.

A partir de los resultados obtenidos experimentalmente en esta parte del trabajo, de la capacidad calorífica molar a presión constante del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$ , se observa un aumento de la propiedad conforme aumenta la temperatura, esto en unidades de Julios por mol Kelvin ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) para todo el intervalo de concentración en fracción molar de NMP

(ver figuras 63 y 64), partiendo del valor de la  $C_{p,m}$  de agua como componente puro hasta llegar al valor de la  $C_{p,m}$  de NMP también como componente puro, en todo el intervalo de la temperatura estudiado (298.15 a 328.15) K cada 10 K. Este comportamiento se explica porque se necesita mayor cantidad de energía para aumentar la temperatura de un mol de NMP (99.13 g) en un grado K que un mol de agua (18.02 g).

Para unidades de Julios por gramo Kelvin ( $J \cdot g^{-1} \cdot K^{-1}$ ; ver figuras 61 y 62) en lugar de observarse un incremento en el intervalo de concentración estudiado se observa un decremento de la capacidad calorífica específica a presión constante del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  (manera inversa que en  $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) en todo el intervalo de concentración en fracción molar de NMP, para todo el intervalo de temperatura estudiado (298.15 a 328.15) K cada 10 K. El valor máximo corresponde a la capacidad calorífica específica del agua pura y al ir aumentando la concentración en fracción molar de NMP se llega a la capacidad calorífica específica ( $C_{p,e}$ ) de NMP pura (mínimo). La capacidad calorífica específica ( $C_{p,e}$ ) del agua tiene un valor que es mayor comparado con el valor de la mayoría de las sustancias orgánicas, porque se necesita más energía para generar un aumento en la temperatura debido a la formación y cambios de estructuras constantes, tales como puentes de hidrógeno, que presenta el agua.

El comportamiento descrito es también mostrado por soluciones acuosas de metildietanolamina, en el intervalo de 303.15 K a 353.15 K (Chiu y Li, 1999), así como también en el intervalo de 278.15 K a 368.15 K (Zhang et al., 2002), por soluciones acuosas de 2-Amino-2-Metil-1-Propanol en el intervalo de 278.15 K a 368.15 K (Zhang et al., 2002) y por mezclas de 1,4-butanodiol en agua (Yang et al., 2004) en el intervalo de 293.15 K a 353.15 K.

### 3.7 Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_{p,m}^E$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) N-metilpirrolidona + ( $1-x_1$ ) agua obtenidos en este trabajo

En la tabla 51 se muestran los resultados experimentales obtenidos en este trabajo de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_{p,m}^E$ ; ver ecuación 26) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$ , en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003, y en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K, en incrementos de 10 K, a presión constante. La incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP ( $x_1$ ) para cada muestra bajo estudio se muestra en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A, sección vi.

**Tabla 51.** Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en función de la concentración y la temperatura.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
	$C_p^{E,m} \text{ NMP+H}_2\text{O} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$			
0.0000	0	0	0	0
0.0005	$0.05 \pm 0.09$	$0.06 \pm 0.09$	-	-
0.0026	$0.11 \pm 0.09$	$0.09 \pm 0.09$	-	-
0.0050	$0.27 \pm 0.09$	$0.43 \pm 0.09$	-	-
0.0101	$0.91 \pm 0.09$	$1.06 \pm 0.09$	-	-
0.0150	$1.57 \pm 0.09$	$1.93 \pm 0.09$	-	-
0.2000	$7.31 \pm 0.38$	$14.29 \pm 0.38$	$16.59 \pm 0.41$	$24.05 \pm 0.49$
0.3998	$16.10 \pm 0.38$	$19.26 \pm 0.38$	$22.44 \pm 0.41$	$31.51 \pm 0.49$
0.6001	$14.60 \pm 0.38$	$16.26 \pm 0.38$	$20.85 \pm 0.41$	$24.26 \pm 0.49$
0.8003	$12.84 \pm 0.38$	$15.59 \pm 0.38$	$19.50 \pm 0.41$	$21.59 \pm 0.49$
1.0000	0	0	0	0

-No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura

El promedio de la incertidumbre de los resultados de la  $C_p^{E,m}$  del sistema binario bajo estudio es de  $\pm 0.29 \cdot \text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ , en el intervalo de concentración estudiado y en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K. La estimación de la incertidumbre se obtuvo mediante el análisis de propagación de errores en la determinación de la  $C_p^{E,m}$  (ver apéndice A, sección iv). En la figura 67 se muestran los resultados obtenidos de la  $C_p^{E,m}$  para el sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003, y en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K. Los valores de la incertidumbre que se muestran en la tabla 51, del lado derecho de los resultados experimentales, se representan en cada punto de la figura mediante barras de error.

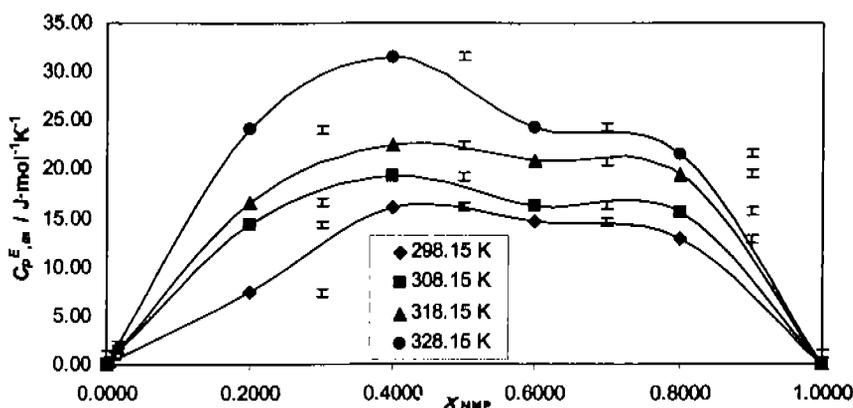


Figura 67. Capacidad calorífica molar de exceso ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  en función de la concentración y la temperatura.

En los resultados obtenidos de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^{E,m}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  se puede observar que son positivos, con un valor máximo alrededor de 0.4 en fracción molar de NMP (zona rica en agua). La tendencia o comportamiento de los valores de  $C_p^{E,m}$ , todos son de signo positivo, es típico de los sistemas formados por componentes polares. Se pueden citar ejemplos reportados en la literatura especializada: metildietanolamina (MDEA) +  $H_2O$  (Zhang et al., 2002), 2-amino-2-metil-1-propanol (AMP) +  $H_2O$  (Zhang et al., 2002), etilenglicol +  $H_2O$  (Nan et al., 2002), polietilenglicoles +  $H_2O$  (Aucouturier et al., 1999) y 2-isobutoxietanol +  $H_2O$  (Doi et al., 2000).

El máximo en las curvas  $C_p^{E,m}$  vs.  $x$  sugiere de manera cualitativa que en el intervalo de concentración en fracción molar  $0 \leq x_1 \leq 0.4$  existe una fuerte creación de estructura, debido a las grandes interacciones y acomodos moleculares con orientaciones específicas por la preferencia entre un componente y otro (NMP y agua), o en otras palabras las moléculas de NMP ocupan lugares específicos o huecos formados por las moléculas del agua; a concentraciones  $0.4 \leq x_1 \leq 0.7$  las moléculas de NMP reducen el número de puentes de hidrógeno de las moléculas del agua y finalmente en el intervalo  $0.7 \leq x_1 \leq 1.0$  las moléculas de NMP presentan creación de estructura por medio de la autoasociación.

Con el estudio realizado en este trabajo no es posible especificar exactamente qué posición o qué lugar ocupan los dos tipos de moléculas durante el mezclado, pero el comportamiento observado puede servir para dar una explicación cualitativa en la formación o cambios de

estructura que mantienen por su naturaleza los componentes estudiados. Zhang et al. (2002) analizan sus resultados experimentales de  $C_p^{E,m}$  para los sistemas MDEA + H<sub>2</sub>O y AMP + H<sub>2</sub>O, como función de temperatura, empleando lo que llaman una cantidad reducida:  $C_p^{E,m}/x_2(1-x_2)$  vs.  $x_2$ . Proponen que el comportamiento experimental puede ser explicado por medio de diferentes efectos moleculares: (i) a baja concentración del co-disolvente (MDEA o AMP), este ocupa huecos de la estructura del agua; (ii) al aumentar la concentración del co-disolvente sus moléculas eliminan la conectividad de los enlaces de hidrógeno del agua; (iii) en la región de concentración rica en el co-disolvente las interacciones moleculares agua-co-disolvente son reemplazadas gradualmente por interacciones co-disolvente-co-disolvente. Puede existir una cuarta región, a concentraciones muy altas del co-disolvente, en la que las moléculas de agua ocupan los huecos de la estructura formada por el co-disolvente debida a la autoasociación.

En este trabajo se ha determinado la cantidad  $C_p^{E,m}/x_2(1-x_2)$  reducida con la finalidad de relacionar estos resultados al modelo cualitativo descrito en el párrafo anterior. La figura 68 muestra el comportamiento de  $C_p^{E,m}/x_2(1-x_2)$  vs  $x_1$  en el intervalo de temperatura estudiado en este trabajo. La figura muestra en la región de baja concentración de NMP la transición entre las regiones (i) e (ii) y en la zona de alta concentración de NMP existe la transición entre las regiones (ii) y (iii) del modelo antes descrito. Con la finalidad de observar la región (i) se han graficado en la figura 69 los valores de  $C_p^{E,m}/x_2(1-x_2)$  correspondientes al intervalo de dilución infinita de NMP,  $0 \leq x_1 \leq 0.0150$ , a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K. En la figura se observa claramente que existe un máximo, lo cual indica la creación de estructura en la solución por medio de la inclusión de moléculas de NMP en los huecos formados por moléculas de agua. Es conveniente resaltar que los valores de  $C_p^{E,m}/x_2(1-x_2)$  en los extremos del intervalo de concentración corresponden para  $x_1=0$  al valor de la capacidad calorífica molar parcial a dilución infinita, del agua menos la capacidad calorífica molar del agua pura; para  $x_1=1$  al valor de la capacidad calorífica molar parcial a dilución infinita, de la NMP menos la capacidad calorífica molar de la NMP pura. En el apéndice D se muestra detalladamente el método empleado para obtener los valores de la capacidad calorífica molar parcial y de la capacidad calorífica molar parcial a dilución infinita para cada uno de los componentes. Lo anterior es el resultado de interacciones moleculares específicas entre H<sub>2</sub>O y NMP, ya que NMP puede considerarse como una sustancia altamente hidrofílica.

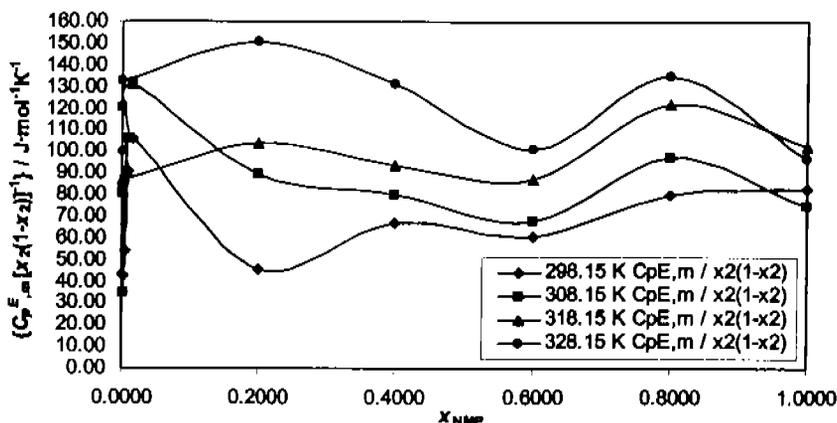


Figura 68. Capacidad calorífica molar de exceso reducida ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

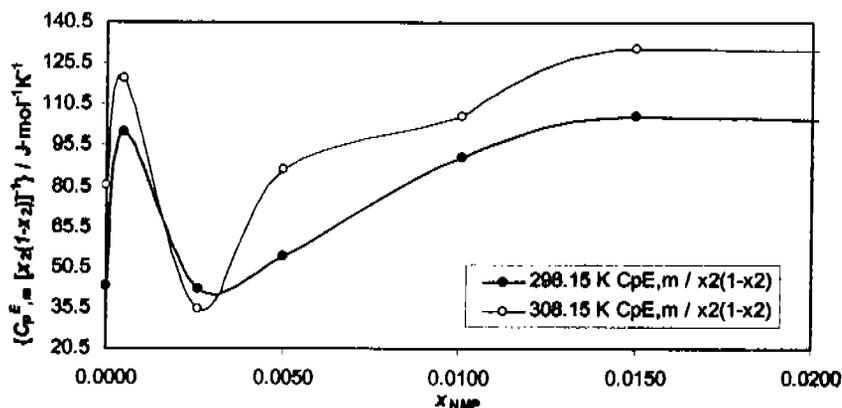


Figura 69. Capacidad calorífica molar de exceso reducida ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.0150 y en el intervalo de 298.15 K y 308.15 K.

**3.7.1 Correlación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^{E,m}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  N-metilpirrolidona +  $(1-x_1)$  agua empleando la ecuación de Redlich-Kister**

Los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^{E,m}$ ) al igual que los del volumen molar de exceso ( $V^E,m$ ) (ver sección 3.4.1 de este capítulo) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en función de la concentración y la temperatura, se correlacionaron empleando la ecuación propuesta por Redlich y Kister (1948).

La ecuación de correlación de Redlich-Kister (R-K) para la capacidad calorífica molar de exceso se empleó como se muestra a continuación:

$$C_{p,m}^E \text{ calculado} / J \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1} = x_1 x_2 \sum_{i=0}^n a_i (x_1 - x_2)^i \quad (34)$$

donde  $C_{p,m}^E \text{ calculado} / J \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar de exceso calculada mediante la ecuación de correlación;  $x_1$ ,  $x_2$  ó  $(1-x_1)$  son la fracción molar del componente 1 y 2, respectivamente;  $a_i$  es el parámetro de ajuste que representa la funcionalidad de la capacidad calorífica molar de exceso en función de la concentración, a temperatura constante.

Para llevar a cabo la correlación de los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso (propiedad de interés en esta parte del trabajo), es necesario determinar la cantidad ( $N$ ) y el valor que se le asignará a cada parámetro ajustable ( $a_i$ ), los cuales se emplearán en la ecuación de R-K (ver ecuación 34), puesto que de estos parámetros (como en el caso de la correlación del volumen molar de exceso) dependerán la calidad de la correlación y la funcionalidad que tiene la capacidad calorífica molar de exceso de la muestra en función de la concentración. Los datos que se obtienen de la correlación, se evalúan con respecto a la desviación estándar, mediante este valor, que deberá ser menor a la incertidumbre experimental, se elegirá la ecuación de correlación que empleé el menor número ( $N$ ) de parámetros ajustables ( $a_i$ ). La desviación estándar se calcula involucrando resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso del sistema binario bajo estudio ( $C_{p,m}^E$ ) y los resultados de la correlación empleando la ecuación de R-K de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_{p,m}^E \text{ calculado}$ ). Para determinar la desviación estándar en esta parte del trabajo se utilizó la ecuación 31, a la cual únicamente se le cambiaron las variables del  $V_{m}^E$ , por las de  $C_{p,m}^E$  con este cambio la ecuación queda de la siguiente manera:

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (C_{p,m}^E - C_{p,m}^E \text{ calculado})^2}{(n - N)} \quad (35)$$

donde  $s / J \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la desviación estándar;  $C_{p,m}^E / J \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar de exceso de la muestra bajo estudio obtenida experimentalmente;  $C_{p,m}^E \text{ calculado} / J \cdot \text{mol}^{-1} \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar de exceso calculada mediante la ecuación de correlación de Redlich-Kister;  $n$  es el número de datos experimentales;  $N$  es el número de parámetros de ajuste empleados en la ecuación de correlación de Redlich-Kister.

Se determinó el valor de cada parámetro de ajuste ( $a_i$ ) (ver ecuación 34), así como el número ( $N$ ) de parámetros para correlacionar los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso (valores calculados a partir de la densidad obtenida empleando el densímetro marca Picker-Sodev, ver tabla 16) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K. En la tabla 52 se muestran los resultados de la correlación con un número total de datos igual a seis ( $n = 6$ ), así como el número ( $N$ ) y valor de cada parámetro ajustable ( $a_i$ ) junto con la desviación estándar de cada correlación para el sistema antes mencionado.

**Tabla 52.** Parámetros de ajuste empleados para correlacionar la capacidad calorífica molar de exceso ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste						
	$a_1$	$a_2$	$a_3$	$a_4$	$a_5$	$s / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
$N$	298.15 K					
5	64.128	-21.190	-4.147	138.902	2.630	0.00
4	64.090	-21.190	-3.094	138.903	-	0.00
3	-2.639	-0.408	-0.016	-	-	0.17
2	63.671	19.947	-	-	-	1.35
1	-0.099	-	-	-	-	0.48
$N$	308.15 K					
5	71.902	-35.976	51.577	118.755	22.440	0.00
4	71.577	-35.975	60.563	118.764	-	0.00
3	71.572	-0.802	60.661	-	-	1.33
2	79.979	-0.784	-	-	-	2.16
1	79.980	-	-	-	-	1.94
$N$	318.15 K					
5	87.735	-20.525	60.353	99.181	25.719	0.00
4	87.363	-20.524	70.653	99.191	-	0.00
3	87.359	8.853	70.734	-	-	1.11
2	97.162	8.874	-	-	-	2.34
1	97.161	-	-	-	-	2.18
$N$	328.15 K					
5	113.308	-83.281	70.802	195.766	29.569	0.00
4	112.881	-83.279	82.644	195.777	-	0.00
3	112.872	-25.297	82.804	-	-	2.20
2	124.348	-25.273	-	-	-	3.14
1	124.353	-	-	-	-	3.29

$N$  es el número de parámetros de ajuste empleados;  $s$  es la desviación estándar de la correlación; - No se calculó parámetro de ajuste.

De los resultados mostrados en la tabla anterior, se eligió el número ( $N$ ) de parámetros ajustables ( $a_i$ ) igual a cuatro ( $N = 4$ ) para correlacionar los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso, en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K empleando la ecuación de R-K (ecuación 35). Esta selección presenta un valor de desviación estándar igual a  $\pm 0.00 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  (el valor real calculado es de  $1 \times 10^{-5} \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ) para todo el intervalo de temperatura estudiado, el valor de la desviación estándar no es mayor al valor de la incertidumbre promedio experimental calculada de la  $C_{p,m}^E$  del sistema binario bajo estudio (ver tabla 51), la cual es de  $\pm 0.41 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ , por lo que se pueden utilizar estos parámetros ajustados para correlacionar los resultados de una manera confiable. En la figura 70 se muestran los resultados de la correlación de la capacidad calorífica molar de exceso empleando la ecuación de Redlich-Kister, con un número de cuatro ( $N = 4$ ) parámetros de ajuste ( $a_i$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$ .

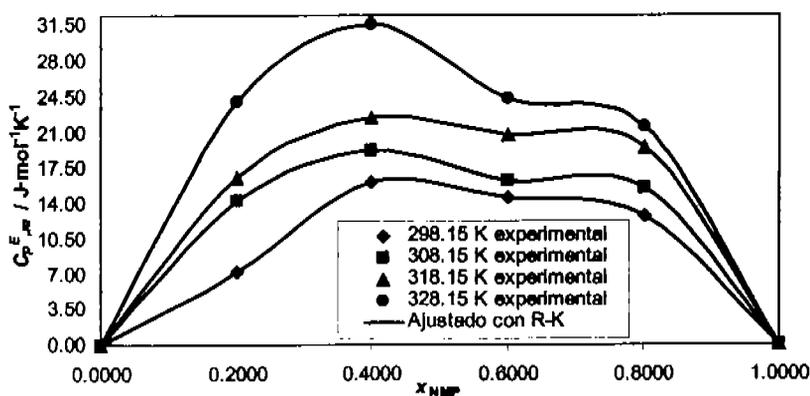


Figura 70. Comparación de los resultados obtenidos de la capacidad calorífica molar de exceso ( $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ); y los calculados con la ecuación de Redlich-Kister del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $\text{H}_2\text{O}$  en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.2000 a 0.8003 y en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Con los parámetros que se calcularon y los que fueron empleados en la ecuación de correlación de R-K se reproduce de manera adecuada el comportamiento experimental obtenido de la capacidad calorífica molar de exceso obtenida en este trabajo, fue importante la aplicación de programas que involucran herramientas matemáticas, puesto que mediante esta se generó un

gran número de propuestas y por consiguiente la elección de los mejores parámetros ajustables de acuerdo a valores de la desviación estándar.

### 3.8 Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente ( $\theta_{Cp,m}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona + (1- $x_1$ ) agua obtenidos en este trabajo

En tabla 53 y en la figura 71 se muestran los resultados obtenidos de la capacidad calorífica molar aparente (ver ecuación 27) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O en función de la temperatura para el intervalo de concentración a dilución infinita de 0.0005 a 0.0150 en fracción molar de NMP (valores calculados a partir de la densidad obtenida empleando el densímetro marca Picker-Sodev), a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K a presión constante, utilizando como líquido de referencia agua (H<sub>2</sub>O). La incertidumbre que se muestra en las tablas del lado derecho de los resultados experimentales, se representa en cada punto de la figura mediante barras de error y se obtuvieron mediante el cálculo de propagación de errores de la capacidad calorífica molar aparente (ver apéndice A sección v), la incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP ( $x_1$ ) para cada muestra bajo estudio se muestra en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A sección vi.

Tabla 53. Resultados experimentales de la capacidad calorífica molar aparente ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O en función de la concentración y la temperatura.

$x_1$	T / K	
	298.15	308.15
	$\theta_{Cp,m} \text{ NMP+H}_2\text{O} / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	$\theta_{Cp,m} \text{ NMP+H}_2\text{O} / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$
0.0000	75.328 <sup>a</sup> ± 0.075	75.291 <sup>a</sup> ± 0.004
0.0005	279.33 ± 0.15	293.29 ± 0.15
0.0026	218.40 ± 0.15	213.37 ± 0.15
0.0050	229.73 ± 0.15	265.09 ± 0.15
0.0101	265.63 ± 0.15	284.10 ± 0.15
0.0150	280.13 ± 0.15	307.89 ± 0.15
1.0000	175.52 ± 0.21	179.22 ± 0.31

<sup>a</sup> (www.webbook.nist.gov/chemistry, 2004).

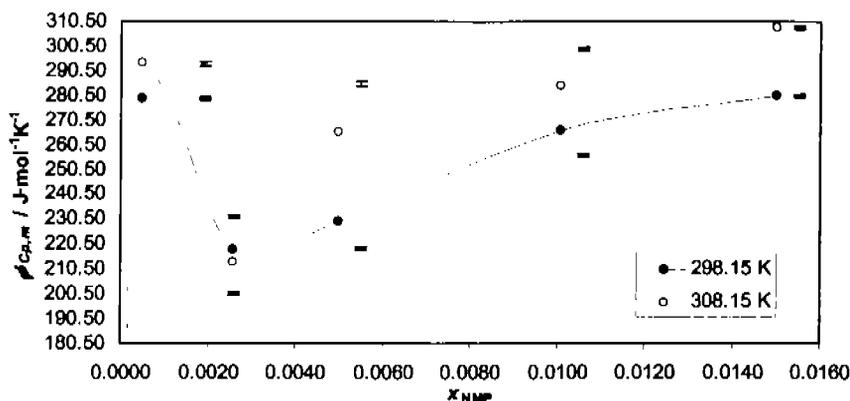


Figura 71. Capacidad calorífica molar aparente ( $J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $H_2O$  en función de la concentración y la temperatura.

Los resultados obtenidos en esta parte del trabajo presentan un comportamiento común para especies autoasociadas. Origlia et al. (2001) y Origlia y Woolley (2001) reportan la capacidad calorífica molar aparente ( $\phi_{Cp,m}$ ) para soluciones acuosas de *N,N*-dimetilformamida y de *N,N*-dimetilacetamida y de butanoles isoméricos, respectivamente, en un amplio intervalo de temperaturas. Los valores de  $\phi_{Cp,m}$  para los sistemas estudiados muestran un máximo, el cual es relacionado a la formación de una estructura ordenada de moléculas de agua alrededor de las moléculas de las amidas y alcoholes, es decir, existen interacciones moleculares específicas muy intensas entre las moléculas de los componentes de estos sistemas.

Los valores positivos y altos de  $\phi_{Cp,m}$  mostrados en la figura 71 indican igualmente que existe la formación de una estructura ordenada, debido a la formación de enlaces intermoleculares o puentes de hidrógeno entre las moléculas de agua, alrededor de las moléculas de la NMP.

El estudio de la capacidad calorífica molar aparente ( $\phi_{Cp,m}$ ) para sistemas del tipo componente polar + disolvente inerte ha permitido establecer el grado de autoasociación a dilución infinita de diferentes compuestos polares. La literatura especializada reporta resultados sobre el comportamiento para metanol, 1-hexanol y 1-decanol en *n*-alcanos como disolventes inertes (Costas y Patterson, 1985); Perez-Casas et al., (1991) reportaron resultados sobre la autoasociación de fenoles sustituidos y alcoholes aromáticos en *n*-heptano.

---

## CONCLUSIONES

Se establecieron las condiciones óptimas y el método experimental para llevar a cabo mediciones de la densidad y de la capacidad calorífica de compuestos orgánicos puros y de mezclas.

Se determinó experimentalmente la densidad de NMP como componente puro en el intervalo de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K empleando dos densímetros diferentes, se realizó la comparación de los resultados obtenidos con ambos equipos los cuales no mostraron una notable diferencia.

La densidad de NMP pura disminuyó, comportamiento común de la propiedad para algunos componentes orgánicos puros, en función de la temperatura.

Se determinó experimentalmente la densidad del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en un amplio intervalo de concentración en fracción molar de NMP y en el intervalo de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K.

Los resultados de la densidad del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O presentaron un máximo, aproximadamente en 30 % mol de NMP, mediante este estudio se obtuvo información de importancia con respecto a la presencia y posible fenómeno de agrupamiento molecular el cual varía en función de la concentración y la temperatura.

Los valores obtenidos del volumen molar de exceso ( $V^E_m$ ) de la mezcla bajo estudio fueron negativos, con un mínimo notable aproximadamente en 0.4 en fracción molar de NMP, lo que indica que existe una contracción favorecida por la formación de puentes de hidrógeno debido a la naturaleza de los dos componentes (polar orgánico + polar). El estudio de esta propiedad explica el agrupamiento y los cambios en la estructura molecular de la mezcla y ayuda a identificar en qué parte del intervalo de concentración existe en la mezcla una contracción volumétrica, el estudio también indica que predominan las fuerzas de atracción por la cantidad mayoritaria de moléculas de agua que se encuentran dispersas que interactúan fuertemente con una baja concentración en fracción molar de NMP. Los resultados experimentales del volumen molar de exceso ( $V^E_m$ ) de la mezcla bajo estudio se correlacionaron empleando la ecuación de Redlich-Kister obteniendo resultados aceptables.

Se determinó experimentalmente la capacidad calorífica a presión constante de NMP pura en el intervalo de (288.15 a 333.15) K con incrementos de 5 K.

La capacidad calorífica a presión constante de NMP pura en el intervalo de temperatura estudiado en este trabajo, presentó un comportamiento lineal en aumento en función de la temperatura.

Se estimó la capacidad calorífica molar a presión constante de NMP, a 293.15 K, empleando el método por contribución de grupos moleculares propuestos por Chueh-Swanson con el cual se obtuvo un error relativo del 14 % con respecto al valor obtenido experimentalmente a estas condiciones de estudio, el método de correlación se debe mejorar.

Se correlacionaron los resultados experimentales mediante el ajuste de una ecuación empírica calculando un parámetro no disponible de un grupo funcional, el cual varía en función de la temperatura, propuesto en el método por contribución de grupos moleculares de Missenard, obteniendo una buena correlación y un error relativo del 0.37 % con respecto a los resultados experimentales obtenidos de la capacidad calorífica molar a presión constante.

Se determinó experimentalmente la capacidad calorífica a presión constante del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en un amplio intervalo de concentración en fracción molar de NMP y en el intervalo de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K. La capacidad calorífica de la mezcla aumentó en todo el intervalo de concentración estudiado para unidades de Julios por mol Kelvin y disminuyó para unidades de Julios por gramo Kelvin.

Se estimó la capacidad calorífica molar de exceso,  $(C_p^E)_m$  del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en un amplio intervalo de concentración en fracción molar de NMP y en el intervalo de (298.15 a 328.15) K en incrementos de 10 K, la cual por presentar valores positivos y la presencia de un valor máximo alrededor del 0.4 en fracción molar de NMP (zona rica en agua), indica que existe creación de orden molecular y por consecuencia una contracción volumétrica debido a las grandes interacciones y acomodos moleculares con orientaciones específicas. Los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso  $(C_p^E)_m$  del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O se correlacionaron mediante la ecuación polinomial propuesta por Redlich-Kister.

Se estimó la capacidad calorífica molar aparente  $(\phi_{C_p,m})$  del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración a dilución infinita en fracción molar de NMP a las temperaturas de 298.15 K y 328.15 K. Se aprecia la formación de un máximo en  $\phi_{C_p,m}$  en el intervalo de concentración de 0.0005 y 0.0026 en fracción molar de NMP. Este comportamiento

indica la creación de orden molecular en la solución lo que es congruente con el comportamiento común que define a las amidas cíclicas, en este caso NMP.

Los resultados obtenidos en este trabajo presentaron incertidumbres en el orden de la cuarta y quinta cifra decimal para densidad y hasta la segunda y tercera para la capacidad calorífica, las cuales son comparables con trabajos publicados anteriormente en revistas científicas con arbitraje de carácter internacional.

Los resultados obtenidos en este trabajo son significativos en el diseño y desarrollo de una nueva tecnología para el endulzamiento del gas natural amargo y a nivel científico en el estudio de interacciones moleculares en sistemas líquidos binarios.

Algunas contribuciones importantes de este trabajo son:

Se mejoró el arreglo experimental para optimizar el proceso de medición en la determinación de las propiedades ya mencionadas.

Se validó el funcionamiento de los equipos (densímetros y calorímetro) del Laboratorio de Termodinámica del Área de Investigación en Termofísica del Instituto Mexicano del Petróleo.

Se generó un número importante de datos de la densidad y de la capacidad calorífica en un amplio intervalo de temperatura de NMP pura y del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en todo el intervalo de concentración.

Las correlaciones y ecuaciones de ajuste obtenidas a partir de las propiedades de interés determinadas en este trabajo, podrán ser usadas de manera confiable para interpolar y extrapolar datos para trabajos futuros de interés científico o industrial.

Los resultados experimentales, dada su importancia industrial y científica, han sido divulgados mediante pláticas orales en dos congresos nacionales de termodinámica.

---

## REFERENCIAS

- Águila-Hernández, J.; Gómez-Quintana, R.; Murrieta-Guevara, F.; Romero-Martínez, A. and Trejo, A.; *J. Chem. Eng. Data*, 46 (2001) 861.
- Ander, P. y Sonnessa, A. J., (1982); *Principios de Química; Introducción a los conceptos teóricos*, 7<sup>ma</sup> edición. Editorial Limusa, México, D.F.
- Andreoli-Ball, L.; Patterson, D.; Costas, M. and Cáceres-Alonso, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84 (1988) 3991.
- Anton-Paar GmbH Company, (1995); *Instruction manual of external measuring cells*, <http://www.anton-paar.com/ap/>.
- Apam-Martínez, D. and Trejo, A.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 84 (1988) 4073.
- Assarson, P. and Eirich, R.; *J. Phys. Chem.*, 72 (1968) 2710.
- Atkins, P. W., (1998); *Química Física*, 6<sup>a</sup> edición. Editorial Omega, México, D.F.
- Aucouturier, C.; Roux-Desgranges, G. and Roux, A.H.; *J. Chem. Thermodynamics*, 31 (1999) 289.
- BASF Company, (2001); *N-methylpyrrolidone Storage and Handling*, <http://www.basf.de/en/produkte/chemikalien/intern/dyolpoly/nmp>.
- Ball, D. W., (2004); *Fisicoquímica*, 1<sup>a</sup> edición. Editorial Thomson Learning, Inc., México, D.F.
- Bhattacharyya, S.N. and Patterson, D.; *J. Sol. Chem.*, 9 (1980) 247.
- Brunel, F. R. and Van Bibber, K., (1928); *International Critical Tables of Numerical Data, Physics, Chemistry and Technology*, Volume III. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, USA and London, ENG.
- Costas, M. and Patterson, D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 81 (1985) 635.
- Chiu, L. F. and Li, M. H.; *J. Chem. Eng. Data*, 44 (1999) 1396.
- Chueh, C. F. and Swanson, A. C.; (a) *Chem. Eng. Progr.*, 69 (7): 83 (1973); (b) *Can. J. Chem. Eng.*, 51 (1973) 596.
- Doi, H.; Tamura, K. and Murakami, S.; *J. Chem. Thermodynamics*, 32 (2000) 729.
- Dougherty, R. C. and Howard, L.N.; *J. Chem Phys.*, 109 No.17 (1998) 7379.

- Eustaquio-Rincón, R., (1993); Tesis de maestría: Termodinámica de mezclas binarias polar + no polar: Capacidad calorífica de exceso y volumen de exceso de alcanonitrilo + alcano. Facultad de Química (UNAM) México, D. F.
- Eustaquio-Rincón, R.; Bocanegra, R., y Trejo, A.; Registro Público del Derecho de Autor., Núm. Reg. 03-2002-042912062000-01; Mayo 7 (2002).
- Eustaquio-Rincón, R., Garcia, B. E. and Trejo, A.; J. Chem. Soc. Faraday Trans., Part 1.; 90 : 1 (1994) 113.; Part 2.; 90:19 (1994) 2913.
- García, B.; Alcalde, R.; Leal, J. and Santos, J.; J. Phys. Chem. B., 101 (1997) 7991.
- Garriz, A. y Chamizo, J. A., (1998); Química, 1ª reimpresión. Editorial Addison Wesley Iberoamericana, México, D.F.
- George, J. and Sastry, N. V., Fluid Phase Equilibria, 216 (2004) 307.
- Gómez-Quintana, R., (2000); Proyecto terminal en Ingeniería Química. Densimetría de mezclas ternarias de disolventes para el endulzamiento de corrientes gaseosas. División de ciencias básicas e ingeniería (UAM), México, D.F.
- Harris, D. C., (2001); Análisis Químico Cuantitativo, 2ª edición. Editorial Reverté, México D.F.
- Hawrylak, B.; Gracie, K. and Palepu, R.; Can. J. Chem., 76 (1998) 464.
- Henni, A.; Hromek, J. J.; Tontiwachwutthikul, P. and Chakma, A.; J. Chem. Eng. Data, 49 (2004) 231.
- Información de Patentes Mexicanas (2005); <http://www.infopat.com.mx/search/buscador.php>.
- Instituto Mexicano del Petróleo, (2005); <http://www.imp.mx/>.
- Kalali, H., Kholer, F. and Svejda, P.; Fluid Phase Equilibria, 20 (1985) 75.
- Kell, G. S.; J. Chem. Eng. Data, 20 No.1 (1975).
- Laidler, K. J. y Meiser, J. H., (2005), Fisicoquímica, 6ª reimpresión. Editorial Continental, México, D.F.
- Macdonald, D.; Dunay, D.; Hanlou, G. and Hyne, J. B.; Can. J. Chem. Eng., 49 (1971) 420.
- Maddox, N. R., (1985); Gas Conditioning and Processing. Gas and Liquid Sweetening, Volume 4; 3rd edition. Campbell Petroleum Series, Oklahoma, USA.
- Manning, F. S. and Thompson, R. E., (1991); Oilfield Processing of Petroleum, Volume One: Natural Gas. Penn Well Publishing Company, Tulsa, Oklahoma, USA.
- Menachem, L. and Sidney, W. B.; J. Chem. Eng. Data, 22 No.1 (1977) 90.

- Mülliken, R. S. and Person, W. B., (1969); *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume*, Wiley-Interscience, New York, USA.
- Missenard, F.-A., *Chem. Rev.*; 260 (1965) 5521.
- Murrieta-Guevara, F. and Trejo, A.; *J. Chem. Eng. Data*, 29 (1984) 204.
- Murrieta-Guevara, F.; Romero-Martínez, A. and Trejo, A.; *Fluid Phase Equilibria*, 44 (1988) 105.
- Murrieta-Guevara, F.; Rebolledo-Libreros, M. E. and Trejo, A.; *Fluid Phase Equilibria*, 53 (1989) 1.
- Murrieta-Guevara, F.; Rebolledo-Libreros, M. E. and Trejo, A.; *J. Chem. Eng. Data*, 37 (1992a) 4.
- Murrieta-Guevara, F.; Rebolledo-Libreros, M. E. and Trejo, A.; *Fluid Phase Equilibria*, 86 (1993) 225.
- Murrieta-Guevara, F.; Rebolledo-Libreros, M. E.; Romero-Martínez, A. and Trejo, A.; *Lat. Am. Appl. Res.*, 30 (2000) 33.
- Nan, Z.; Liu, B. and Tan, Z.; *J. Chem. Thermodynamics*, 34 (2002) 915.
- National Institute of Standards and Technology, (2004); [http:// www. webbook. nist. gov/ chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry).
- Origlia, M. L.; Patterson, B. A. and Woolley, E. M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 33 (2001) 917.
- Origlia, M. L. and Woolley, E. M.; *J. Chem. Thermodynamics*, 33 (2001) 451.
- Perez-Casas, S.; Trejo, L. M. and Costas, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 1733.
- Perez-Casas, S.; Moreno-Esparza, R. and Costas, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 1745.
- Perry, R. H. y Chilton, C. H., (1982); *Manual del Ingeniero Químico*, Volumen 1; 5ta edición. Editorial Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, USA.
- Picker, P. and Jolicoeur, C.; *J. Sol. Chem.*, 3 (1974) 377.
- Picker, P.; Leduc, P. A.; Philip, P. P. and Desnoyers, J. E.; *J. Chem. Thermodynamics*, 3 (1971) 631.
- Química orgánica, (1998); *Estructura y propiedades moleculares*; [http://www. es. geocities. com/ quimicaorganica](http://www.es.geocities.com/quimicaorganica).
- Rebolledo-Libreros, M. E.; Murrieta-Guevara, F. and Trejo, A.; *Rev. Inst. Mex. Pet.*, 23 (1991) 80.

- 
- Redlich, O. and Kister, A.T.; *Ind. Eng. Chem.*, 40 (1948) 345.
- Reid, R. C.; Prausnitz, J. M. and Poling B. E., (1987); *The Properties of Gases and Liquids*, 4th edition. Mc Graw-Hill Book Company, Inc., New York, USA.
- Riddick, J. A. and Bunger, W. G., (1970); *Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification*, Volume II; 3rd edition. John Wiley and Sons Co., New York, USA.
- Salcedo, D. and Costas, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I.*, 93 (1997) 3781.
- Sandler, S. I., (1999); *Chemical and Engineering Thermodynamics*, 3rd edition. John Wiley and Sons Co., New York, USA.
- Saunders, L., (1978); *Fisicoquímica para estudiantes de Biología, Farmacia y Medicina*, 2a edición. Editorial El manual moderno, México, D.F.
- Science direct web search, (2004); <http://www.sciencedirect.com>.
- Steffens, H. J. and Prescott J., (1979); *Joule and the concept of Energy*. Chapter 4, Neale Watson Academic Publications Inc., New York, USA.
- Smith, J. M.; Van Ness, H. C., y Abbott M. M., (1997). *Introducción a la Termodinámica en Ingeniería Química*; 5ta edición. Editorial Mc Graw-Hill Book Company, Inc., Mexico, D.F.
- Système International d' Unités, (2005).
- Trejo, A. and Patterson, D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II*, 78 (1982) 917.
- Trejo, L. M.; Costas, M. and Patterson, D.; *Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures., Ser. A* (1991) 30.
- Trejo, L. M., Perez-Casas, S. and Costas, M.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 87 (1991) 1739.
- United States Patents, (2005); <http://www.uspto.gov/patft/index.html>.
- Universidad de Alcalá España, (1994); <http://www.unalmed.edu.co/inorganica.com>.
- Universidad Nacional Autónoma de México, (2005); <http://informática.fquim.unam.mx/>;  
<http://www.dgbiblio.unam.mx>.
- Vinogradov, S. N. and Linnel, R. H., (1971); *Hydrogen bonding*. Van Nostrand Reinhold Co., New York.
- Whitten, K. W.; Davis, R. E. y Peck M.L., (1996); *Química General*, 5a edición. Editorial Mc Graw-Hill Book Company, Inc., España.
- Yang, C.; Ma P. and Zhou Q.; *J. Chem. Eng. Data*, 49 (2004) 582.
- Zhang, K.; Hawrylak, B.; Palepu, R. and Tremaine P. R.; *J. Chem. Thermodynamics*, 34 (2002) 679.
-

## **Apéndice A**

---

## ANÁLISIS Y CÁLCULO DE PROPAGACIÓN DE ERRORES

Dentro de una metodología experimental la cual tiene como fin llegar a un resultado, es importante considerar el cálculo de propagación de errores, este análisis nos proporcionará de manera razonable, la incertidumbre en cada una de nuestras mediciones o puntos obtenidos experimentalmente mediante una variación estimada en un intervalo de error que es generado por las variables que intervienen en el experimento, estas variables pueden ser por ejemplo: la variación o resolución que tenga el equipo empleado para realizar la medición, origen y fuente de la información reportada de otros trabajos (literatura), propiedades físicas y químicas de los materiales estudiados y variaciones involucradas durante el proceso de medición.

Para calcular el valor de la incertidumbre obtenida experimentalmente para una propiedad de interés primero se debe definir de manera general la función que involucra la obtención de esta propiedad junto con las variables de las cuales depende:

$$y = f(x, z, \dots, w)$$

Donde "y" es la propiedad de interés en nuestro trabajo la cual estamos determinando de manera experimental; "f" es la función que involucra las variables x, y, z y de la cual depende "y".

Por lo tanto la ecuación general para representar el error en "y", se define como:

$$\Delta y = \left[ \left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)^2 \Delta x^2 + \left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)^2 \Delta z^2 + \dots + \left( \frac{\partial y}{\partial w} \right)^2 \Delta w^2 \right]^{1/2} \quad (36)$$

donde  $\Delta y$  es la incertidumbre de la propiedad "y";  $\left( \frac{\partial y}{\partial x} \right)$ ,  $\left( \frac{\partial y}{\partial z} \right)$ ,  $\left( \frac{\partial y}{\partial w} \right)$  representan la variación que tiene la propiedad de interés "y" con respecto a cada una de las variables involucradas en la medición;  $\Delta x, \Delta z, \Delta w$  será el intervalo de error ( $\pm$ ) asignado a cada una de la variables, este valor puede ser asignado por el experimentalista o en caso de estar reportado en alguna fuente, deberá mantener el error designado por el autor.

En este trabajo se determinó el análisis de error de diferentes propiedades, densidad, capacidad calorífica, composición, volumen molar de exceso, capacidad calorífica molar de exceso y capacidad calorífica molar aparente.

1) *Incertidumbre en la densidad*

La ecuación para determinar la densidad es la siguiente (ver ecuación 15)

$$\rho = A_{ref1} + B_{ref2} \tau_{muestra}^2$$

La ecuación general para el cálculo de la incertidumbre en la densidad está dada por:

$$\Delta\rho = \left[ \left( \frac{\partial\rho}{\partial A_{ref1}} \right)^2 (\Delta A_{ref1})^2 + \left( \frac{\partial\rho}{\partial B_{ref2}} \right)^2 (\Delta B_{ref2})^2 + \left( \frac{\partial\rho}{\partial \tau_{muestra}} \right)^2 (\Delta \tau_{muestra})^2 \right]^{1/2} \quad (37)$$

La ecuación anterior involucra la incertidumbre individual de las constantes  $A$  y  $B$  para cada fluido de referencia, para encontrar estos valores vamos a partir de las siguientes ecuaciones (ver ecuación 16 y 17):

Para el fluido de referencia 1:

$$\rho_{ref1} = A_{ref1} + B_{ref2} \tau_{ref1}^2$$

Para el fluido de referencia 2:

$$\rho_{ref2} = A_{ref1} + B_{ref2} \tau_{ref2}^2$$

Ya con las dos ecuaciones definidas para calcular la densidad de cada fluido de referencia, despejamos  $A_{ref1}$  de  $\rho_{ref1}$  (ecuación 16), quedando de la siguiente manera (ver ecuación 18):

$$A_{ref1} = \rho_{ref1} - B_{ref2} \tau_{ref1}^2$$

Ahora sustituimos  $A_{ref1}$  en  $\rho_{ref2}$  (ecuación 17) y despejamos la segunda constante del sistema,  $B_{ref2}$  (ver ecuación 19):

$$B_{ref2} = \frac{\rho_{ref2} - \rho_{ref1}}{\tau_{ref2}^2 - \tau_{ref1}^2}$$

Así, con cada una de las dos ecuaciones anteriores encontraremos la incertidumbre individual de la constante del fluido de referencia 1 ( $\Delta A_{ref1}$ ) y de la constante del líquido de referencia 2 ( $\Delta A_{ref2}$ ).

La ecuación general para el cálculo de la incertidumbre en la constante del fluido de referencia 1 ( $A_{ref1}$ ) es:

$$\Delta A_{ref1} = \left[ \left( \frac{\partial A_{ref1}}{\partial \rho_{ref1}} \right)^2 (\Delta \rho_{ref1})^2 + \left( \frac{\partial A_{ref1}}{\partial B_{ref2}} \right)^2 (\Delta B_{ref2})^2 + \left( \frac{\partial A_{ref1}}{\partial \tau_{ref1}^2} \right)^2 (\Delta (\tau_{ref1}^2))^2 \right]^{1/2} \quad (38)$$

La ecuación general para el cálculo de la incertidumbre en la constante del fluido de referencia 2 ( $B_{ref2}$ ) es (39):

$$\Delta B_{ref2} = \left[ \left( \frac{\partial B_{ref2}}{\partial \rho_{ref2}} \right)^2 (\Delta \rho_{ref2})^2 + \left( \frac{\partial B_{ref2}}{\partial \rho_{ref1}} \right)^2 (\Delta \rho_{ref1})^2 + \left( \frac{\partial B_{ref2}}{\partial \tau_{ref2}^2} \right)^2 (\Delta \tau_{ref2}^2)^2 + \left( \frac{\partial B_{ref2}}{\partial \tau_{ref1}^2} \right)^2 (\Delta \tau_{ref1}^2)^2 \right]^{1/2}$$

Promedio de todas las mediciones de la densidad obtenidas con el densímetro de flujo marca Picker-Sodev en este trabajo:

$$\Delta \rho \pm 0.0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ (} 0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$$

$$\Delta A_{ref1} \pm 1.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\Delta B_{ref2} \pm 2.0 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-2}$$

Promedio de todas las mediciones de la densidad obtenidas con el densímetro de flujo marca Anton Paar:

$$\Delta \rho \pm 0.00003 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ (} 0.03 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}\text{)}$$

$$\Delta A_{ref1} \pm 1.0 \times 10^{-5} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

$$\Delta B_{ref2} \pm 4.0 \times 10^{-7} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}\cdot\text{s}^{-2}$$

### ii) Incertidumbre en el volumen molar de exceso

La ecuación para determinar el volumen molar de exceso a partir de la densidad es la siguiente (ver ecuación 20):

$$V_{,m}^E = x_1 MM_1 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_1} \right) + (1 - x_1) MM_2 \left( \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_2} \right)$$

La ecuación general para el cálculo del error en el volumen molar de exceso está dada por:

$$\Delta V_{,m}^E = \left[ \left( \frac{\partial V_{,m}^E}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left( \frac{\partial V_{,m}^E}{\partial x_2} \right)^2 (\Delta x_2)^2 + \left( \frac{\partial V_{,m}^E}{\partial \rho} \right)^2 (\Delta \rho)^2 + \left( \frac{\partial V_{,m}^E}{\partial \rho_1} \right)^2 (\Delta \rho_1)^2 + \left( \frac{\partial V_{,m}^E}{\partial \rho_2} \right)^2 (\Delta \rho_2)^2 \right]^{1/2} \quad (40)$$

Promedio de todas las mediciones de los volúmenes molares de exceso obtenidos con el densímetro de flujo marca Picker-Sodev:

$$\Delta V_{,m}^E \pm 0.010 \text{ cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$$

Promedio de todas las mediciones de los volúmenes molares de exceso obtenidos con el densímetro de flujo marca Anton-Paar:

$$\Delta V_{,m}^E \pm 0.002 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

**III) Incertidumbre en la capacidad calorífica a presión constante**

La ecuación para determinar la capacidad calorífica a presión constante es la siguiente (ver ecuación 24):

$$C_{p,m} = C_{p,e \text{ referencia}} \left( \frac{\rho_{\text{referencia}}}{\rho} \right) \left( 1 + \frac{\Delta W_{\text{muestra}}}{W_0} \right) (MM_{\text{muestra}})$$

Como  $\Delta W_{\text{muestra}}$  incluye ciertos cálculos para su obtención (ver ecuación 24 y 25), se realiza la determinación de la incertidumbre para cada una de las variables involucradas:

Primero para la constante de calibración  $k$ :

$$k = \frac{Vz_1 Ic}{Desv_{\text{referencia}}}$$

Se genera la ecuación principal para evaluar la incertidumbre de  $k$ :

$$\Delta k = \left[ \left( \frac{\partial k}{\partial Vz_1} \right)^2 (\Delta Vz_1)^2 + \left( \frac{\partial k}{\partial Ic} \right)^2 (\Delta Ic)^2 + \left( \frac{\partial k}{\partial Desv_{\text{referencia}}} \right)^2 (\Delta Desv_{\text{referencia}})^2 \right]^{1/2} \quad (41)$$

Después se genera para  $\Delta W_{\text{muestra}}$ :

$$\Delta W_{\text{muestra}} = k Desv_{\text{muestra}}$$

$$\Delta W_{\text{muestra}} = \left[ \left( \frac{\partial \Delta W_{\text{muestra}}}{\partial k} \right)^2 (\Delta k)^2 + \left( \frac{\partial \Delta W_{\text{muestra}}}{\partial Desv_{\text{muestra}}} \right)^2 (\Delta Desv_{\text{muestra}})^2 \right]^{1/2} \quad (42)$$

Lo antes realizado nos ayuda a encontrar la incertidumbre para los resultados obtenidos de la capacidad calorífica de una muestra.

La ecuación general para el cálculo del error en la capacidad calorífica molar a presión constante está dada por:

$$\Delta C_{p,m} = \left[ \left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial C_{p,e \text{ referencia}}} \right)^2 (\Delta C_{p,e \text{ referencia}})^2 + \left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial \rho_{\text{referencia}}} \right)^2 (\Delta \rho_{\text{referencia}})^2 + \left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial \rho} \right)^2 (\Delta \rho)^2 + \left( \frac{\partial C_{p,m}}{\partial \Delta W_{\text{muestra}}} \right)^2 (\Delta \Delta W_{\text{muestra}})^2 \right]^{1/2} \quad (43)$$

Para determinar la ecuación que calcule la incertidumbre de la capacidad calorífica específica a presión constante ( $\Delta C_{p,e}$ ) únicamente se elimina de la ecuación 24 la variable  $MM_{muestra}$  (ver capítulo 2 sección 2.4.2 y ecuación 25).

Promedio de todas las mediciones de la capacidad calorífica a presión constante tanto de puros como de mezclas

$$\Delta k_{muestra} \pm 1.0 \times 10^{-4} \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-1}$$

$$\Delta W_{muestra} \pm 1.0 \times 10^{-2} \text{ mW}$$

$$\Delta C_{p,m} \pm 0.30 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

$$\Delta C_{p,e} \pm 0.007 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**iv) Incertidumbre en la capacidad calorífica molar de exceso**

La ecuación para determinar la capacidad calorífica molar de exceso es la siguiente (ver ecuación 26):

$$C_{p,m}^E = C_{p,m} - x_1 C_{p1} - (1-x_1) C_{p2}$$

La ecuación general para el cálculo del error de la capacidad calorífica molar de exceso está dada por:

$$\Delta C_{p,m}^E = \left[ \left( \frac{\partial C_{p,m}^E}{\partial C_{p,m}} \right)^2 (\Delta C_{p,m})^2 + \left( \frac{\partial C_{p,m}^E}{\partial C_{p1}} \right)^2 (\Delta C_{p1})^2 + \left( \frac{\partial C_{p,m}^E}{\partial C_{p2}} \right)^2 (\Delta C_{p2})^2 + \left( \frac{\partial C_{p,m}^E}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left( \frac{\partial C_{p,m}^E}{\partial x_2} \right)^2 (\Delta x_2)^2 \right]^{1/2} \quad (44)$$

Promedio de todas las mediciones de la capacidad calorífica molar de exceso de mezclas estudiadas.

$$\Delta C_{p,m}^E \pm 0.29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$$

**v) Incertidumbre en la capacidad calorífica molar aparente**

La ecuación para determinar la capacidad calorífica molar aparente es la siguiente (ver ecuación 27):

$$\phi_{C_{p,m}} = \frac{C_{p,m} - (1-x_1)C_{p2}^o}{x_1}$$

La ecuación general para el cálculo del error de la capacidad calorífica molar aparente está dada por:

$$\Delta\phi_{C_{p,m}} = \left[ \left( \frac{\partial\phi_{C_{p,m}}}{\partial C_{p,m}} \right)^2 (\Delta C_{p,m})^2 + \left( \frac{\partial\phi_{C_{p,m}}}{\partial x_1} \right)^2 (\Delta x_1)^2 + \left( \frac{\partial\phi_{C_{p,m}}}{\partial C_{p_2}^o} \right)^2 (\Delta C_{p_2}^o)^2 \right]^{1/2} \quad (45)$$

Promedio de todas las mediciones de la capacidad calorífica molar aparente de mezclas estudiadas.

$$\Delta\phi_{C_{p,m}} \pm 0.15 \text{ J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

**vi) Incertidumbre en fracción molar**

La ecuación para determinar la fracción molar es la siguiente (ver ecuación 14)

$$x_i = \frac{n_1}{n_1 + n_2}$$

La ecuación general para el cálculo del error en la fracción molar está dada por:

$$\Delta x_i = \left[ \left( \frac{\partial x_i}{\partial n_1} \right)^2 (\Delta n_1)^2 + \left( \frac{\partial x_i}{\partial n_2} \right)^2 (\Delta n_2)^2 \right]^{1/2} \quad (46)$$

Las incertidumbres individuales con respecto a los pesos moleculares de cada componente son despreciables debido a que no existen variaciones en los datos reportados en la literatura, la mayoría mantienen valores constantes.

La tabla A.1 muestra los datos con los que se obtuvieron los valores de las concentraciones en fracción molar de NMP del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O, así como la incertidumbre de cada uno de los datos.

Este intervalo de concentración se utilizó para la determinación de la densidad del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O con el densímetro marca Picker-Sodev y así como también para determinar la capacidad calorífica a presión constante de la mezcla con el calorímetro marca Picker-Sodev.

Tabla A.1. Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de *N*-metilpirrolidona del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O.

Masa NMP/ g	Masa H <sub>2</sub> O/ g	$x_1$ NMP	( $1-x_1$ ) H <sub>2</sub> O
50 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
0.1377 <sup>a</sup> ± 0.0003	49.8184 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.000502 ± 0.000001	0.999498 ± 0.000001
0.6945 <sup>a</sup> ± 0.0003	49.1399 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.002562 ± 0.000001	0.997438 ± 0.000001
1.3476 <sup>a</sup> ± 0.0004	48.5641 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.005017 ± 0.000001	0.994983 ± 0.000001
2.6457 <sup>a</sup> ± 0.0003	47.3149 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.010059 ± 0.000001	0.989941 ± 0.000001
3.8680 <sup>a</sup> ± 0.0004	46.1371 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.015007 ± 0.000002	0.984993 ± 0.000002
100 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
58.6954 <sup>a</sup> ± 0.0003	42.6703 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.199985 ± 0.000001	0.800015 ± 0.000001
80.1606 <sup>a</sup> ± 0.0003	21.8717 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.399773 ± 0.000003	0.600227 ± 0.000003
91.2233 <sup>a</sup> ± 0.0003	11.0459 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.60013 ± 0.00001	0.39987 ± 0.00001
98.1114 <sup>a</sup> ± 0.0004	4.4487 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.80031 ± 0.00001	0.19969 ± 0.00001

<sup>a</sup> (Este trabajo; datos de balanza electrónica marca AND modelo ER-182A).

La tabla A.2 muestra los datos con los que se obtuvieron los valores de las concentraciones en fracción molar de NMP del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O, así como la incertidumbre de cada uno de los datos.

Este intervalo de concentración se utilizó para la determinación de la densidad del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O con el densímetro marca Anton Paar.

Tabla A.2. Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de *N*-metilpirrolidona del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O.

Masa NMP/ g	Masa H <sub>2</sub> O/ g	$x_1$ NMP	( $1-x_1$ ) H <sub>2</sub> O
50 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
29.3479 <sup>a</sup> ± 0.0003	21.3358 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.199940 ± 0.000001	0.800060 ± 0.000001
40.0675 <sup>a</sup> ± 0.0003	10.9234 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.399908 ± 0.000003	0.600092 ± 0.000003
45.6169 <sup>a</sup> ± 0.0003	5.5246 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.60002 ± 0.00001	0.39998 ± 0.00001
49.1965 <sup>a</sup> ± 0.0004	2.2244 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.80073 ± 0.00001	0.19928 ± 0.00001

<sup>a</sup> (Este trabajo; datos de balanza electrónica marca AND modelo ER-182A).

En las tablas A.1 y A.2 mostradas en este apéndice, es importante observar que los valores de las concentraciones en fracción molar calculados para cada uno de los componentes que forman el sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O bajo estudio, presentan una resolución (orden de magnitud) de cinco ( $10^{-5}$ ) y seis ( $10^{-6}$ ) cifras decimales (la cual se determinó mediante el análisis y cálculo de propagación de errores), esta resolución no se mostró en ningún párrafo de este trabajo ni en ninguna tabla de resultados, porque al preparar las muestras por pesada con la balanza electrónica marca AND modelo ER-182A las masas obtenidas, en unidades de gramo (g), se mantuvieron hasta cuatro cifras decimales (ver Masa NMP y H<sub>2</sub>O en tabla A.1, y A.2 de este

apéndice) y generando un juicio lógico podemos considerar la resolución de la balanza como un valor limitante en los cálculos y en las cifras significativas que debemos mantener en los resultados de la fracción molar, fue por esto que se consideran valores de concentración en fracción molar de los dos componentes de la mezcla binaria con un orden de magnitud hasta cuatro cifras decimales ( $10^{-4}$ ) en todo el trabajo, comprobando este factor fue necesario considerar una incertidumbre para los valores de fracción molar que se reportaron hasta la cuarta cifra decimal, únicamente sumando las incertidumbres de cada masa elevada al cuadrado sin involucrar el análisis completo (derivadas parciales) y a este resultado someterlo a una raíz cuadrada, la ecuación que se empleó es la siguiente:

$$\Delta x_i = \left[ (\Delta \text{Masa NMP})^2 + (\Delta \text{Masa H}_2\text{O})^2 \right]^{1/2} \quad (47)$$

donde  $\Delta x_i$  / moles es la incertidumbre de la fracción molar de la mezcla;  $\Delta \text{Masa NMP}$  / g es la incertidumbre de la masa del componente 1 (NMP) de la muestra;  $\Delta \text{Masa H}_2\text{O}$  / g es la incertidumbre de la masa del componente 2 (H<sub>2</sub>O) de la muestra.

Realizando un ejemplo del cálculo de la incertidumbre en fracción molar, se tomará en cuenta la primera parte de la tabla A.2 para generar la tabla A.2a, la cual se muestra a continuación:

**Tabla A.2a.** Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de *N*-metilpirrolidona del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O.

Masa NMP / g	Masa H <sub>2</sub> O / g	$x_1$ NMP	$(1-x_1)$ H <sub>2</sub> O
50 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
29.3479 <sup>a</sup> ± 0.0003	21.3358 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.199940 ± 0.000001	0.800060 ± 0.000001

<sup>a</sup> (Este trabajo; datos de balanza electrónica marca AND modelo ER-182A).

Sustituyendo valores en la ecuación 47 se obtiene:

$$\Delta x_i = \left[ (0.0003)^2 + (0.0003)^2 \right]^{1/2}$$

$$\Delta x_i = \left[ (0.00000009) + (0.00000009) \right]^{1/2}$$

$$\Delta x_i = \pm 0.0004 \text{ moles}$$

De esta manera es como se conoce el valor del error de la fracción molar considerando la resolución de la balanza como un valor limitante en los cálculos y en las cifras significativas que debemos mantener en los resultados de la fracción molar de los dos componentes de la mezcla binaria con un orden de magnitud hasta cuatro cifras decimales ( $10^{-4}$ ) en todo el trabajo.

En la tabla A.3 se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones en fracción molar de NMP del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, considerando la incertidumbre hasta la

cuarta cifra decimal, en el intervalo de concentración que se utilizó para la determinación de la densidad del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O con el densímetro marca Picker-Sodev y en la determinación de la capacidad calorífica a presión constante de la mezcla con el calorímetro marca Picker-Sodev.

**Tabla A.3.** Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de *N*-metilpirrolidona del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O.

Masa NMP/ g	Masa H <sub>2</sub> O/ g	$x_1$ NMP	( $1-x_1$ ) H <sub>2</sub> O
50 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
0.1377 <sup>a</sup> ± 0.0003	49.8184 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.0005 ± 0.0004	0.9995 ± 0.0004
0.6945 <sup>a</sup> ± 0.0003	49.1399 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.0026 ± 0.0004	0.9974 ± 0.0004
1.3476 <sup>a</sup> ± 0.0004	48.5641 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.0050 ± 0.0005	0.9950 ± 0.0005
2.6457 <sup>a</sup> ± 0.0003	47.3149 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.0101 ± 0.0004	0.9899 ± 0.0004
3.8680 <sup>a</sup> ± 0.0004	46.1371 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.0150 ± 0.0005	0.9850 ± 0.0005
100 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
58.6954 <sup>a</sup> ± 0.0003	42.6703 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.2000 ± 0.0004	0.8000 ± 0.0004
80.1606 <sup>a</sup> ± 0.0003	21.8717 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.3998 ± 0.0004	0.6002 ± 0.0004
91.2233 <sup>a</sup> ± 0.0003	11.0459 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.6001 ± 0.0004	0.3999 ± 0.0004
98.1114 <sup>a</sup> ± 0.0004	4.4487 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.8003 ± 0.0005	0.1997 ± 0.0005

<sup>a</sup> (Este trabajo; datos de balanza electrónica marca AND modelo ER-182A)

En la tabla A.4 se muestran los resultados obtenidos de las concentraciones en fracción molar de NMP del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O, considerando la incertidumbre hasta la cuarta cifra decimal, en el intervalo de concentración que se utilizó para la determinación de la densidad del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O con el densímetro marca Anton Paar y la capacidad calorífica a presión constante también de la mezcla con el calorímetro marca Picker-Sodev.

**Tabla A.4.** Datos e incertidumbre en la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de *N*-metilpirrolidona del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O.

Masa NMP/ g	Masa H <sub>2</sub> O/ g	$x_1$ NMP	( $1-x_1$ ) H <sub>2</sub> O
50 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
29.3479 <sup>a</sup> ± 0.0003	21.3358 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.1999 ± 0.0004	0.8001 ± 0.0004
40.0675 <sup>a</sup> ± 0.0003	10.9234 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.3999 ± 0.0004	0.6001 ± 0.0004
45.6169 <sup>a</sup> ± 0.0003	5.5246 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.6000 ± 0.0004	0.4000 ± 0.0004
49.1965 <sup>a</sup> ± 0.0004	2.2244 <sup>a</sup> ± 0.0003	0.8007 ± 0.0005	0.1993 ± 0.0005

<sup>a</sup> (Este trabajo; datos de balanza electrónica marca AND modelo ER-182A).

El análisis realizado anteriormente no quitó la importancia de ningún resultado obtenido en el cálculo de la concentración en fracción molar de NMP del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O

estudiada, puesto que al calcular las propiedades de interés con sus respectivas ecuaciones partiendo de datos experimentales y sustituyendo valores de fracción molar con resoluciones de cuatro ( $10^{-4}$ ), cinco ( $10^{-5}$ ) y seis ( $10^{-6}$ ) ordenes de magnitud, no existió variación alguna en los resultados.

## **Apéndice B**

## DESARROLLO Y CÁLCULO DE $\rho$ , $V^E_{,m}$ , $C_{p,m}$ , $C_p^E$ , $\phi_{C_{p,m}}$

En este trabajo se determinaron de manera experimental propiedades termofísicas como son la densidad ( $\rho$ ) y la capacidad calorífica a presión constante ( $C_p$ ) en un amplio intervalo de concentración y de temperatura, a partir de estas, se derivó el volumen molar de exceso ( $V^E_{,m}$ ) y se obtuvieron otras propiedades como es el caso de la capacidad calorífica molar de exceso ( $C_p^E$ ) y la capacidad calorífica molar aparente ( $\phi_{C_{p,m}}$ ).

En este apéndice se realizará, a manera de ejemplo, como se obtuvieron las diversas propiedades en este trabajo, para esto, partiremos de los resultados experimentales obtenidos de la densidad con el densímetro marca Picker-Sodev (los cálculos son los mismos si utilizamos las densidades obtenidas con el densímetro Anton Paar), los resultados se reportaran en unidades de gramos por centímetro cúbico ( $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) y kilogramos por centímetro cúbico ( $\text{kg}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) para la densidad, para la capacidad calorífica a presión constante, capacidad calorífica molar de exceso y aparente en unidades de Julios por mol Kelvin ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ), el ejemplo se realizará para la mezcla binaria ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona (NMP) + ( $1-x_1$ ) agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) de concentración 0.0026 y 0.2000 en fracción molar de NMP a la temperatura de 298.15 K, a excepción del cálculo para obtener la capacidad calorífica molar aparente que es necesario trabajar a bajas concentraciones de NMP, para este cálculo se utilizará la mezcla binaria ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona (NMP) + ( $1-x_1$ ) agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) en concentración 0.0026 en fracción molar de NMP.

Para realizar la determinación de la densidad de la mezcla binaria debemos conocer datos de los líquidos de referencia reportados a la temperatura bajo estudio, en este caso 298.15 K, recordemos que para las determinaciones de la densidad se trabajo con dos fluidos de referencia (nitrógeno y etilenglicol), en la tabla B.1 se muestran datos reportados de los dos fluidos empleados a 298.15 K.

Tabla B.1. Datos reportados en literatura de los fluidos de referencia utilizados para este ejemplo.

T / K	$\rho \text{ N}_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\rho \text{ C}_2\text{H}_4\text{O}_2 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
298.15	0.0011302 <sup>a</sup>	1.109955 <sup>b</sup>

<sup>a</sup> ([www.webbook.nist.gov/chemistry/](http://www.webbook.nist.gov/chemistry/)); <sup>b</sup> (George y Sastry, 2004).

Se realiza el tratamiento previo de purificación a cada uno de los reactivos empleados y se prepara la mezcla ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona (NMP) + ( $1-x_1$ ) agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) utilizando la ecuación 14 para calcular la concentración en fracción molar de NMP de 0.0002 y 0.0026, las muestras se

preparan por pesada, la tabla B.2 muestra los datos obtenidos para la preparación de estas dos soluciones.

**Tabla B.2.** Datos obtenidos para la preparación de las muestras por pesada en fracción molar de *N*-metilpirrolidona de las mezclas binarias ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O.

Masa NMP / g	Masa H <sub>2</sub> O / g	$x_1$ NMP	(1- $x_1$ ) H <sub>2</sub> O
50 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
<b>0.6945<sup>a</sup> ± 0.0003</b>	<b>49.1399<sup>a</sup> ± 0.0003</b>	<b>0.0026 ± 0.000001</b>	<b>0.9974 ± 0.000001</b>
100 cm <sup>3</sup> de cada muestra			
<b>58.6954<sup>a</sup> ± 0.0003</b>	<b>42.6703<sup>a</sup> ± 0.0003</b>	<b>0.2000 ± 0.000001</b>	<b>0.8000 ± 0.000001</b>

<sup>a</sup> (Este trabajo; datos de balanza electrónica marca AND modelo ER-182A).

La masa molecular de las mezclas binarias ( $x_1$ ) *N*-metilpirrolidona (NMP) + (1- $x_1$ ) agua (H<sub>2</sub>O) se calculó mediante la ecuación 33, sustituyendo en esta ecuación para calcular la masa molecular de la mezcla de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP, se obtiene:

$$MM_{\text{muestra}} = [(0.0026)(99.13) + (1 - 0.0026)(18.01)]$$

$$MM_{\text{muestra}} = 18.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Para calcular la masa molecular de la mezcla con concentración de 0.2000 en fracción molar de NMP se obtiene:

$$MM_{\text{muestra}} = [(0.2000)(99.13) + (1 - 0.2000)(18.01)]$$

$$MM_{\text{muestra}} = 34.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Después de una agitación adecuada para homogenizar la mezcla, se estabiliza el control de la temperatura de medición en el equipo y de acuerdo al método experimental para determinar la densidad de la mezcla se hacen fluir las muestras al interior del densímetro de flujo marca Picker-Sodev, se obtienen los periodos de las sustancias estudiadas, primero las de los líquidos de referencia (nitrógeno y etilenglicol) y después de las muestras problema (concentración 0.2000 y 0.0026 en fracción molar de NMP), la tabla B.3 muestra los periodos obtenidos de manera experimental de los líquidos de referencia y de la muestra bajo estudio de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP y en la tabla B.4 para la muestra de concentración 0.2000 también en fracción molar de NMP, en la parte inferior de la tabla también se observa el período promedio el cual se utilizará para la obtención de la densidad mediante el cálculo con las ecuaciones (ver ecuaciones 15, 16, 17), como dato adicional se muestra la desviación estándar de los periodos obtenidos.

Tabla B.3. Periodos obtenidos en la determinación de la densidad de la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O, concentración 0.0026 en fracción molar de NMP.

Referencia 1 N <sub>2</sub>	Referencia 2 C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	Muestra 0.0026
2861.0606	2978.3602	2966.7647
2861.0608	2978.3597	2966.7643
2861.0606	2978.3590	2966.7642
2861.0604	2978.3592	2966.7642
2861.0612	2978.3596	2966.7645
2861.0612	2978.3604	2966.7647
2861.0620	2978.3602	2966.7649
2861.0618	2978.3611	2966.7646
2861.0611	2978.3605	2966.7645
2861.0618	2978.3600	2966.7647
2861.0603	2978.3600	2966.7646
2861.0608	2978.3600	2966.7644
2861.0607	2978.3594	2966.7651
2861.0603	2978.3590	2966.7651
2861.0609	2978.3595	2966.7647
2861.0605	2978.3606	2966.7643
2861.0603	2978.3599	2966.7642
2861.0613	2978.3599	2966.7642
2861.0606	2978.3593	2966.7645
2861.0612	2978.3593	2966.7647
2861.0609	2978.3598	2966.7649
2861.0612	2978.3598	2966.7646
2861.0606	2978.3597	2966.7645
2861.0608	2978.3591	2966.7647
2861.0606	2978.3591	2966.7646
2861.0604	2978.3602	2966.7644
2861.0612	2978.3597	2966.7651
2861.0612	2978.3590	2966.7651
2861.0620	2978.3592	2966.7647
2861.0618	2978.3596	2966.7643
<b>Período promedio</b>		
$\tau_1$ 2861.0609	$\tau_2$ 2978.3598	$\tau_{muestra}$ 2966.7646
<b>Desviación estándar</b>		
0.0005	0.0006	0.0003

**Tabla B.4.** Periodos obtenidos en la determinación de la densidad de la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O, concentración 0.2000 en fracción molar de NMP.

Referencia 1 N <sub>2</sub>	Referencia 2 C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> O <sub>2</sub>	Muestra 0.2000
2861.0623	2978.3017	2971.3819
2861.0626	2978.3009	2971.3819
2861.0628	2978.3004	2971.3821
2861.0615	2978.3004	2971.3827
2861.0619	2978.3007	2971.3828
2861.0629	2978.3010	2971.3827
2861.0622	2978.3004	2971.3819
2861.0629	2978.3006	2971.3817
2861.0627	2978.3008	2971.3817
2861.0614	2978.3018	2971.3825
2861.0613	2978.3012	2971.3822
2861.0618	2978.3009	2971.3818
2861.0613	2978.3018	2971.3822
2861.0616	2978.3019	2971.3823
2861.0616	2978.3013	2971.3822
2861.0616	2978.3010	2971.3818
2861.0615	2978.3012	2971.3815
2861.0613	2978.3015	2971.3823
2861.0616	2978.3005	2971.3822
2861.0621	2978.3004	2971.3820
2861.0610	2978.3003	2971.3828
2861.0615	2978.3000	2971.3817
2861.0614	2978.3009	2971.3825
2861.0622	2978.3013	2971.3826
2861.0622	2978.3009	2971.3822
2861.0625	2978.3015	2971.3820
2861.0623	2978.3018	2971.3814
2861.0622	2978.3010	2971.3823
2861.0617	2978.3002	2971.3827
2861.0611	2978.3017	2971.3827

**Período promedio**

$\tau_1$	$\tau_2$	$\tau_{muestra}$
2861.0619	2978.3010	2971.3822

**Desviación estándar**

0.0005	0.0005	0.0004
--------	--------	--------

Para determinar la densidad de cada una de las muestras (ver ecuación 16) se requiere calcular el valor de las constantes  $A_{ref 1}$  y  $B_{ref 2}$ , para encontrar el valor de la constante del fluido de referencia 1 se utilizó la ecuación 18 y para el fluido de referencia 2 la ecuación 19, y se sustituye el período promedio que se obtiene experimentalmente de cada una de las muestras a determinar la densidad (ver tabla B.3 y B.4) junto con los datos reportados en literatura (ver tabla B.1).

Sustituyendo en las ecuaciones 18 y 19 para encontrar el valor de las constantes de los líquidos de referencia ( $A_{ref 1}$  y  $B_{ref 2}$ ) para determinar la densidad de la mezcla de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP se obtiene:

$$B_{ref 2} = \left[ \frac{(1.109955 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} - 0.0011302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})}{(2978.3598 \text{ s})^2 - (2861.0609 \text{ s})^2} \right]$$

$$B_{ref 2} = 1.61882 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2} \pm 2.0 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2}$$

$$A_{ref 1} = \left[ (0.0011302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) - (1.61882 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2})(2861.0609 \text{ s})^2 \right]$$

$$A_{ref 1} = -13.2500 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Sustituyendo ahora valores obtenidos de las constantes de los líquidos de referencia ( $A_{ref 1}$  y  $B_{ref 2}$ ) y el período promedio obtenido de la mezcla en la ecuación 16, se puede así determinar la densidad de la mezcla de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP se obtiene:

$$\rho = \left[ (-13.2500 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) + (1.61882 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2})(2966.7646 \text{ s})^2 \right]$$

$$\rho = 0.9984 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \pm 0.0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ ó } 998.4 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Sustituyendo en las ecuaciones 18 y 19 para encontrar el valor de las constantes de los líquidos de referencia ( $A_{ref 1}$  y  $B_{ref 2}$ ) para determinar la densidad de la mezcla binaria de concentración 0.2000 en fracción molar de NMP se obtiene:

$$B_{ref 2} = \left[ \frac{(1.109955 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} - 0.0011302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})}{(2978.3010 \text{ s})^2 - (2861.0619 \text{ s})^2} \right]$$

$$B_{ref 2} = 1.61966 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2} \pm 2.0 \times 10^{-11} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2}$$

$$A_{ref 1} = \left[ (0.0011302 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) - (1.61966 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2})(2861.0619 \text{ s})^2 \right]$$

$$A_{ref 1} = -13.2569 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \pm 1.0 \times 10^{-4} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$$

Sustituyendo ahora valores obtenidos de las constantes de los líquidos de referencia ( $A_{ref 1}$  y  $B_{ref 2}$ ) y el período promedio obtenido de la mezcla, en la ecuación 15, se puede así determinar la densidad de la mezcla binaria de concentración 0.2000 en fracción molar de NMP se obtiene:

$$\rho = \left[ (-13.2569 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}) + (1.61966 \times 10^{-6} \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ s}^{-2}) (2971.3822 \text{ s})^2 \right]$$

$$\rho = 1.0433 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \pm 0.0002 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3} \text{ ó } 1043.3 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3} \pm 0.2 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$$

Entonces  $\rho$  es la densidad de la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.0026 y 0.2000 en fracción molar de NMP a 298.15 K.

Los valores de cada constante de calibración son diferentes en este caso para cada muestra estudiada (fracción molar de NMP 0.0026 y 0.2000), esto se debe por que los fluidos de referencia para la determinación se fluyeron de manera particular para cada una de ellas, ocasionando diferencia entre los periodos de los fluidos referencia obtenidos en cada caso, mientras que en los resultados mostrados en la tesis, de la densidad de la mezcla binaria, los líquidos de referencia se fluyeron una sola vez para todo el juego de mezclas de concentración conocida, es por esto que para cada temperatura estudiada aparece un valor de cada constante de calibración (ver tabla 5 y 6 del capítulo 3 sección 3.1.1) y no como en el ejercicio mostrado en esta parte del apéndice que se presentan dos valores diferentes para cada constante de calibración del densímetro a la misma temperatura.

A partir de este dato de la densidad obtenido para cada concentración y utilizando la ecuación 20 se puede obtener el volumen molar de exceso ( $V_{,m}^E$ ) de la muestra a 298,15 K, para la mezcla de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP sustituyendo valores en ecuación 20 se obtiene:

$$V_{,m}^E = \left[ \begin{aligned} &(0.0026)(99.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \left( \frac{1}{(0.9984 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} - \frac{1}{(1.0290 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} \right) + \\ &(1-0.0026)(18.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \left( \frac{1}{(0.9984 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} - \frac{1}{(0.9970449 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} \right) \end{aligned} \right]$$

$$V_{,m}^E = -0.017 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \pm 0.004 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Sustituyendo valores en ecuación 20 para determinar la densidad de la mezcla de concentración 0.2000 en fracción molar de NMP se obtiene:

$$V_{,m}^E = \left[ \begin{aligned} &(0.2000)(99.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \left( \frac{1}{(1.0433 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} - \frac{1}{(1.0290 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} \right) + \\ &(1-0.2000)(18.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}) \left( \frac{1}{(1.0433 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} - \frac{1}{(0.9970449 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3})} \right) \end{aligned} \right]$$

$$V_{,m}^E = -0.905 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \pm 0.007 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Los resultados obtenidos anteriormente de la densidad de la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.0026 y 0.2000 en fracción molar de NMP, y del volumen molar de exceso consecutivamente se realiza para todo el intervalo de concentración.

Ya calculado la densidad de la muestra y el volumen molar de exceso podemos determinar experimentalmente el valor de la capacidad calorífica a presión constante de las muestras bajo estudio (mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.0026 y 0.2000 en fracción molar de NMP), iniciando con la evaluación de  $T_b$  (ver ecuación 21).

Se controló la temperatura del calorímetro a  $25.004 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.003 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $298.15 \text{ K} \pm 0.003 \text{ K}$ ), al llegar al equilibrio, se anota el voltaje producido de la salida  $To$  que está ubicada en el detector térmico (ver figura 20) esto con ayuda del multímetro digital, el valor es de 0.127 Voltios el cual se define como  $ToA$ ; ya anotado el valor dentro del mismo modulo se localiza el switch con la leyenda  $Wo$  y se coloca en posición ON, se obtiene el valor respectivo a la variación de voltaje el cual es de 0.162 Voltios, este valor es denominado como  $ToB$ , después de anotar el valor del voltaje obtenido mediante esta operación se regresa el switch de  $Wo$  a la posición OFF, y se aumenta la temperatura desde la unidad con controlador y programador de temperatura hasta obtener un voltaje de salida igual al  $ToB$  obtenido con  $Wo$  en posición ON, el resultado obtenido es de  $25.552 \text{ }^\circ\text{C}$ . La obtención de  $T_b$  se muestra a continuación:

Primero debemos evaluar  $\Delta T_c$  y  $T_b$ :

$$\Delta T_c = (25.552 \text{ }^\circ\text{C} - 25.004 \text{ }^\circ\text{C})$$

$$\Delta T_c = 0.548 \text{ }^\circ\text{C}$$

$$T_b = (T_m - \Delta T_c / 2)$$

$$T_b = \left[ 25.000 \text{ }^\circ\text{C} - \left( \frac{0.548 \text{ }^\circ\text{C}}{2} \right) \right]$$

$$T_b = 24.726 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.003 \text{ }^\circ\text{C}$$

Esta es la temperatura ajustada a la cual deberá mantenerse el control de temperatura en todas las mediciones de capacidad calorífica que se generen a  $25 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $298.15 \text{ K}$ ). Este mismo procedimiento se realizó para todas las temperaturas bajo estudio en este trabajo (ver tabla 9). Ya con las muestras ubicadas y colocadas en su matraz de fondo plano y el control de temperatura con una variación no mayor a  $\pm 0.005 \text{ }^\circ\text{C}$  ( $\pm 0.005 \text{ K}$ ), se hace fluir el líquido de referencia y después la muestra problema, se obtiene el espectro de los líquidos tanto de referencia como de la muestra a determinar la  $C_p$  (ver figura 25).

Se muestran en la tabla B.5 los parámetros a considerar y sus valores en la obtención de la capacidad calorífica a presión constante (ver ecuación 24 ó 25) de la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O, primero de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP y después en la tabla B.6 para la concentración 0.2000 en fracción molar.

Tabla B.5. Parámetros relacionados con la medición de la capacidad calorífica a presión constante para la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP.

# Medición	Tb /°C	Ic /mA	V <sub>Z1</sub> /V	Sens/ mW	W <sub>0</sub> / mW	Desv <sub>referencia</sub> / mm	Desv <sub>muestra</sub> / mm
1	24.726	0.649	7.183	10	20	88	-2

Sens es sensibilidad; mW es miliwatts; W<sub>0</sub> es la energía de calentamiento a la cual se trabaja en la medición; mA es miliamperios; V<sub>Z1</sub> es el Voltaje de alimentación a calentadores; V es voltios; Ic es la corriente eléctrica de la calibración por efecto Joule; mA es miliamperios; Tb es la temperatura fija a la que son calentados con el termostato los líquidos A y B; °C es grados centígrados; Desv es desviación; mm es milímetros.

Utilizando los parámetros de la tabla B.5 y sustituyendo estos valores en las ecuaciones 22, 23 se obtiene lo siguiente:

Obteniendo  $k$  y  $\Delta W_{muestra}$ :

$$k = \frac{V_{z1} I_c}{Desv_{referencia}} = \frac{(0.649 \text{ mA})(7.183 \text{ V})}{88 \text{ mm}} = 0.0530 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-1} \pm 1.0 \times 10^{-4} \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-1}$$

$$\Delta W_{muestra} = k Desv_{muestra} = (0.0530 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-1})(-2 \text{ mm}) = -0.11 \text{ mW} \pm 1.0 \times 10^{-2} \text{ mW}$$

Calculando la  $C_{p,m}$  y la  $C_{p,e}$  para la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP a 298.15 K:

$$C_{p,m} = \left( C_{p,e \text{ referencia}} \right) \left( \frac{\rho_{referencia}}{\rho} \right) \left( 1 + \frac{\Delta W_{muestra}}{W_0} \right) (MM_{muestra})$$

$$C_{p,m} = \left( 4.181 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1} \right) \left( \frac{0.9970449 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{0.9984 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} \right) \left( 1 + \frac{(-0.11) \text{ mW}}{20 \text{ mW}} \right) (18.23 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$C_{p,m} = 75.70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \pm 0.13 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Tabla B.6. Parámetros relacionados con la medición de la capacidad calorífica a presión constante para la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.2000 en fracción molar de NMP.

# Medición	Tb /°C	Ic /mA	V <sub>Z1</sub> /V	Sens/ mW	W <sub>0</sub> / mW	Desv <sub>referencia</sub> / mm	Desv <sub>muestra</sub> / mm
1	24.726	0.649	7.182	10	20	86	-92

Sens es sensibilidad; mW es miliwatts; W<sub>0</sub> es la energía de calentamiento a la cual se trabaja en la medición; mA es miliamperios; V<sub>Z1</sub> es el Voltaje de alimentación a calentadores; V es voltios; Ic es la corriente eléctrica de la calibración por efecto Joule; mA es miliamperios; Tb es la temperatura fija a la que son calentados con el termostato los líquidos A y B; °C es grados centígrados; Desv es desviación; mm es milímetros.

Utilizando los parámetros de la tabla B.6 y sustituyendo estos valores en las ecuaciones 22, 23 y 24, se obtiene lo siguiente:

Obteniendo  $k$  y  $\Delta W_{muestra}$  se obtiene:

$$k = \frac{V_z I_c}{Desv_{referencia}} = \frac{(0.649 \text{ mA})(7.182 \text{ V})}{86 \text{ mm}} = 0.0542 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-1} \pm 1.0 \times 10^{-4} \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-1}$$

$$\Delta W_{muestra} = k Desv_{muestra} = (0.0542 \text{ mW} \cdot \text{mm}^{-1})(-92 \text{ mm}) = -4.99 \text{ mW} \pm 1.0 \times 10^{-2} \text{ mW}$$

Calculando la  $C_{p,m}$  y la  $C_{p,e}$  para la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.2000 en fracción molar de NMP a 298.15 K:

$$C_{p,m} = \left( C_{p,e \text{ referencia}} \right) \left( \frac{\rho_{referencia}}{\rho} \right) \left( 1 + \frac{\Delta W_{muestra}}{W_0} \right) (MM_{muestra})$$

$$C_{p,m} = (4.181 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1} \text{ K}^{-1}) \left( \frac{0.9970449 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}}{1.0433 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}} \right) \left( 1 + \frac{(-4.99) \text{ mW}}{20 \text{ mW}} \right) (34.24 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1})$$

$$C_{p,m} = 102.68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \pm 0.36 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Es importante el orden para la determinación experimental de las propiedades termofísicas de importancia en este estudio, al igual que el volumen molar de exceso, que se obtiene a partir de la densidad, calcularemos la capacidad calorífica molar de exceso  $C_{p,m}^E$  (ver ecuación 26) pero ahora a partir de la capacidad calorífica molar a presión constante, para la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP a 298.15 K, obtenemos:

$$C_{p,m}^E = \left[ (75.70 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (0.0026)(175.22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (1 - 0.0026)(75.328 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \right]$$

$$C_{p,m}^E = 0.11 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Calculando la  $C_{p,m}^E$  para la mezcla binaria ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O de concentración 0.2000 en fracción molar de NMP obtenemos:

$$C_{p,m}^E = \left[ (102.68 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (0.2000)(175.22 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) - (1 - 0.2000)(75.328 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}) \right]$$

$$C_{p,m}^E = 7.31 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1} \pm 0.38 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$$

Al ampliar el estudio de la mezcla binaria de interés en este trabajo, se determinó la capacidad calorífica molar aparente (ver ecuación 27), esta propiedad únicamente se puede interpretar para valores en el intervalo de concentración en fracción molar a dilución infinita de NMP, es por esto que la propiedad se determinó para el sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de (0.0005 a 0.0150) de concentración en fracción molar de NMP a dos temperaturas a 298.15 K y 308.15 K, aquí solo se obtendrá la propiedad para la mezcla binaria de concentración 0.0026 en fracción molar de NMP a 298.15 K:

$$\phi_{Cp,m} = \frac{75.70 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1} - (1 - 0.00026)(75.328 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1})}{(0.0026)}$$

$$\phi_{Cp,m} = 218.40 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

De esta manera se obtuvieron los resultados a partir de datos experimentales con los equipos y las ecuaciones en este trabajo, en este apéndice se mostró brevemente un ejemplo del cálculo realizado para la obtención de cada propiedad.

## **Apéndice C**

## ANÁLISIS CROMATOGRÁFICO

En este apéndice se muestran los resultados obtenidos del análisis cromatográfico para determinar la pureza de *n*-dodecano (anhidro con una pureza del 99+% marca Aldrich) y de *N*-metilpirrolidona (NMP) (anhidra con una pureza del 99.5% marca Sigma-Aldrich), las muestras a evaluar se inyectaron a un cromatógrafo de gases marca Tre-Metrics modelo 501, las muestras se colocaron en malla molecular y sin malla molecular, así que también se pudo observar el efecto de este método de purificación, todos los reactivos empleados se encontraban totalmente nuevos, aún así se realizó la evaluación, las figuras fueron tomadas del equipo y el hombro mas alto en el cromatograma representa la pureza de la muestra evaluada la cual se transfiere a la tabla a manera de porcentaje, el pico pequeño por los valores que despide se deben a la cantidad de agua que contiene el reactivo.

La figura C.1 muestra el espectro obtenido y la validación de la curva (cromatograma) de la inyección de *n*-dodecano puro sin "pellets" de malla molecular.

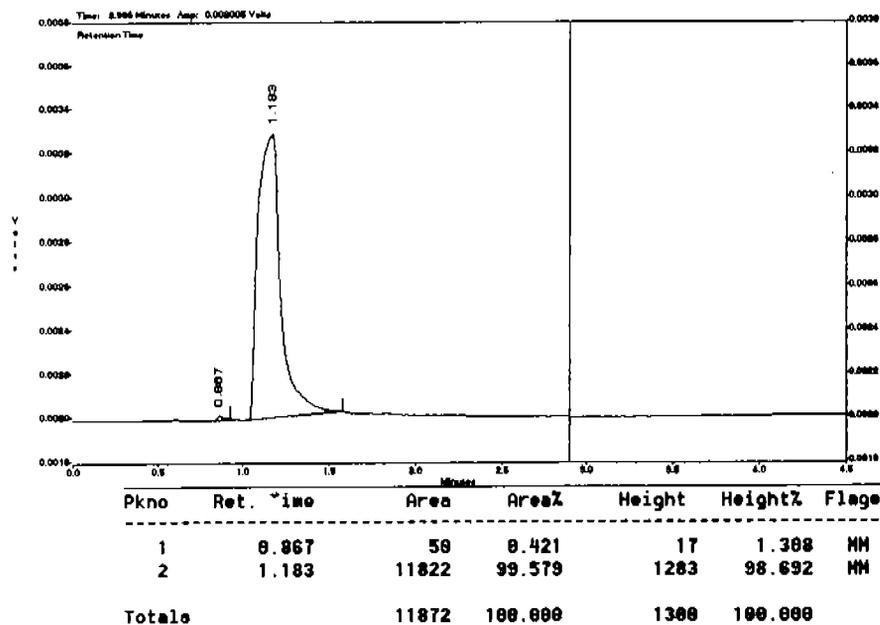


Figura C.1. Cromatograma obtenido de la inyección de *n*-dodecano puro sin malla molecular.

La figura C.2 muestra el espectro obtenido y la validación de la curva (cromatograma) de la inyección de *n*-dodecano puro con "pellets" de malla molecular.

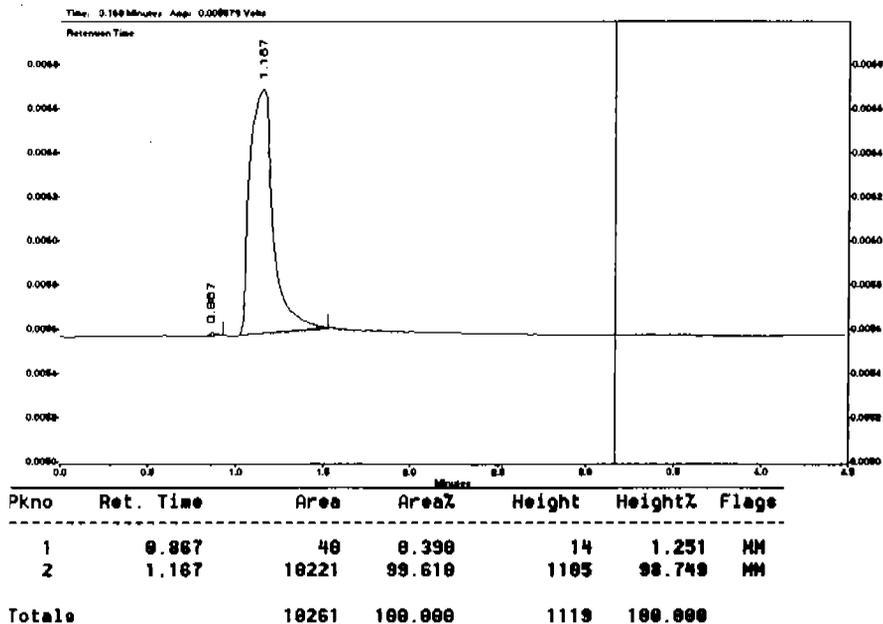


Figura C.2. Cromatograma obtenido de la inyección de *n*-dodecano puro con malla molecular.

La figura C.3 muestra el espectro obtenido y la validación de la curva (cromatograma) de la inyección de NMP pura sin "pellets" de malla molecular.

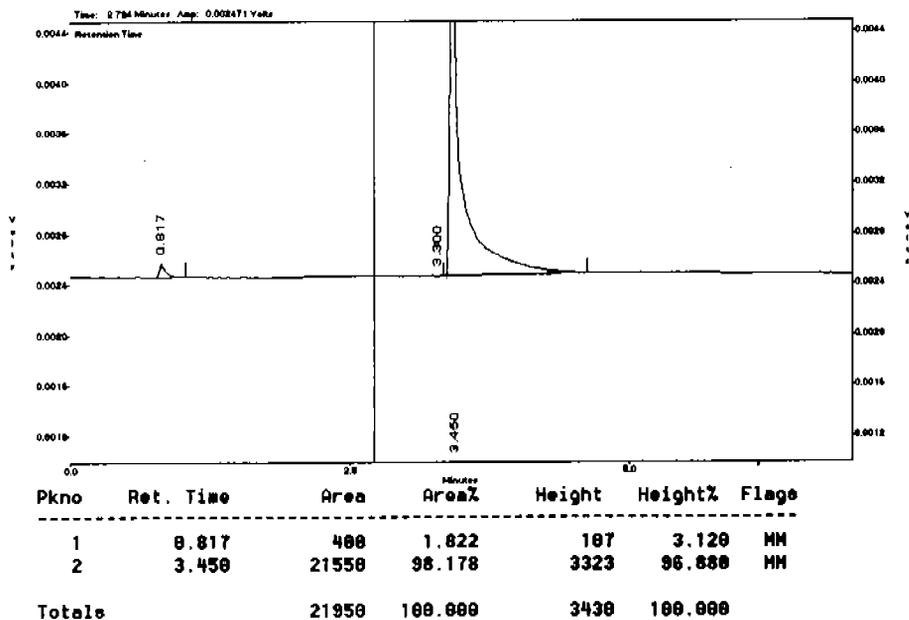


Figura C.3. Cromatograma obtenido de la inyección de NMP pura sin malla molecular.

La figura C.4 muestra el espectro obtenido y la validación de la curva (cromatograma) de la inyección de NMP pura con "pellets" de malla molecular.

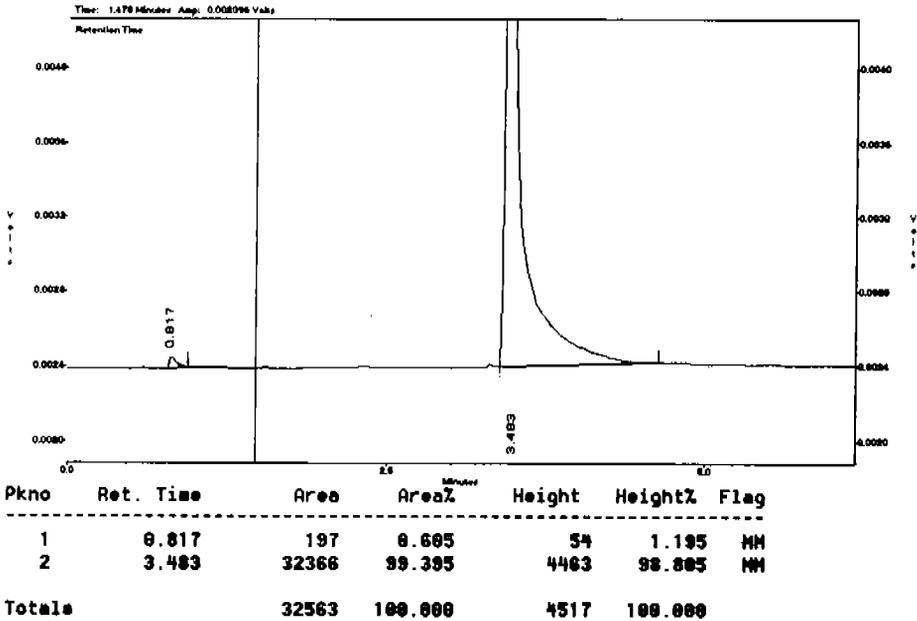


Figura C.4. Cromatograma obtenido de la inyección de NMP pura con malla molecular.

Fue importante esta determinación puesto que a veces la pureza etiquetada en el frasco de reactivo por el fabricante no es la correcta aunque se puede mejorar como sucedió al agregar malla molecular, de alguna manera en este anexo se puede observar la representación grafica de la pureza de un reactivo mediante un análisis cromatográfico

## **Apéndice D**

---

## PROPIEDADES MOLARES PARCIALES

Los componentes ó especies en una solución se encuentran mezclados y debido a las interacciones moleculares que presentan no pueden tener propiedades en particular (Gómez-Quintana, 2000), las propiedades de cada una de las especies individuales en una mezcla se pueden definir mediante las propiedades molares parciales, estas propiedades son parcialmente responsables de las propiedades termodinámicas molares de la solución, en otras palabras, definen como una propiedad se divide entre sus componentes.

Las propiedades molares parciales se indican por una sobrebarra y con un subíndice para identificar a la especie o componente, el símbolo es por consiguiente  $\bar{M}_i$ . Las ecuaciones para definir las propiedades antes mencionadas, se derivan a partir de una expresión para la propiedad molar de la solución en función de la concentración, a temperatura y presión constante. Estas propiedades son de mucha importancia en la termodinámica de soluciones (Gómez-Quintana, 2000), así para sistemas binarios quedan definidas por las siguientes ecuaciones (Smith et al., 1997):

La propiedad molar parcial del componente uno de la mezcla, se define por:

$$\bar{M}_1 = M + (1 - x_1) \frac{dM}{dx_1} \quad (48)$$

donde  $\bar{M}_1$  es la propiedad molar parcial del componente uno;  $x_2$  ó  $(1-x_1)$  es la fracción molar del componente 2 respectivamente;  $M$  representa cualquier propiedad termodinámica molar de una solución de concentración conocida en la que 1 es un componente.

La propiedad molar parcial del componente dos de la mezcla, queda definida por:

$$\bar{M}_2 = M + (x_1) \frac{dM}{dx_1} \quad (49)$$

donde  $\bar{M}_2$  es la propiedad molar parcial del componente dos;  $x_1$  es la fracción molar del componente 1;  $M$  representa cualquier propiedad termodinámica molar de una solución de concentración conocida en la que 2 es un componente.

Las ecuaciones anteriores son una función de respuesta que representa el cambio de la propiedad total ( $M$ ) de la solución debido a la adición, a temperatura y presión constantes, de una cantidad diferencial, tanto de una como de otra especie, en una cantidad finita de solución (Smith et al., 1997).

En la figura D.1 se presenta un diagrama del comportamiento de la propiedad molar de la solución ( $M$ ) contra  $x_1$ , para un sistema binario, el valor de la propiedad molar  $M$  está definido por el trazado de la línea recta a un valor en particular de  $x_1$  ( $x_1$  igual a 0.5). Para encontrar el valor de la propiedad molar parcial de cada uno de los componentes en un diagrama, se trazan dos líneas tangentes al valor en particular de  $x_1$  elegido (en este caso como se eligió  $x_1 = 0.5$ , no se alcanzan a observar estas dos líneas, solo se observa una sola) y sus intercepciones con las fronteras a  $x_1 = 1$  y  $x_1 = 0$ , se identificarán por  $\bar{M}_1$  y  $\bar{M}_2$ , así la intercepción de la tangente da directamente los valores de las dos propiedades molares parciales de cada una de las especies puras.

Estas intercepciones, se corren a medida que el punto de tangencia se mueve a lo largo de la curva (Smith et al., 1997), esto se puede observar en la figura D.2, en donde se muestra el mismo procedimiento para la obtención de la propiedad molar parcial, pero ahora correspondiente al intervalo de concentración a dilución infinita.

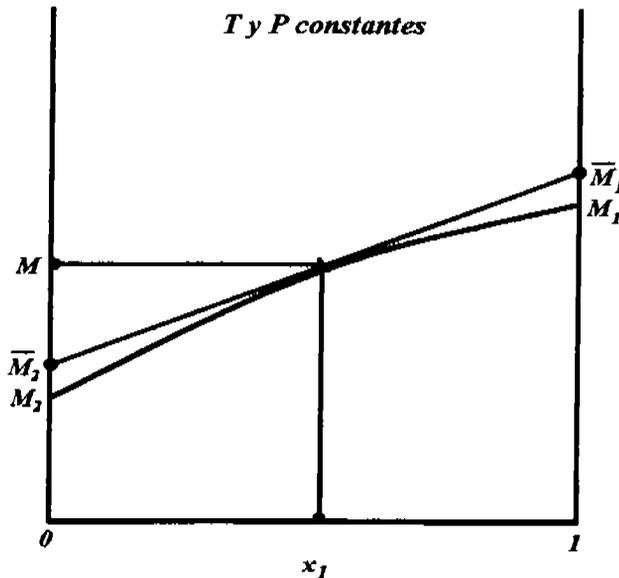


Figura D.1. Diagrama representativo para obtener las propiedades molares parciales de un sistema binario correspondiente a  $x_1 = 0.5$ .

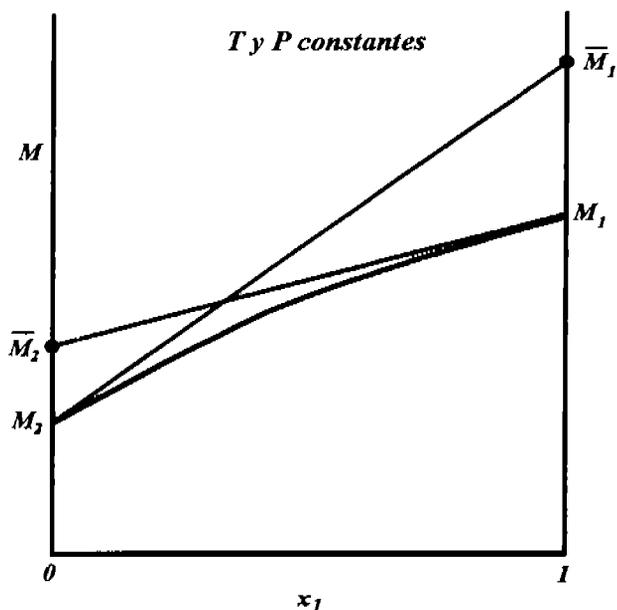


Figura D.2. Diagrama representativo para obtener las propiedades molares parciales de un sistema binario correspondiente al intervalo de concentración a dilución infinita.

### 1) Capacidad calorífica molar parcial a presión constante ( $C_{p,m}$ )

Dentro del interés por ampliar el estudio termofísico del sistema amida-agua y para poder comprender e interpretar el comportamiento experimental de la capacidad calorífica molar de exceso, del sistema estudiado en este trabajo, se empleó el modelo cualitativo descrito por Zhang et al. (2002) (ver capítulo 3 sección 3.7). El método cualitativo mencionado, implica la obtención de una propiedad de exceso reducida ( $C_{p,m}^E/x_2(1-x_2)$ ), la cual será necesario observar en función de la concentración ( $C_{p,m}^E/x_2(1-x_2)$  vs.  $x_1$ ) en el intervalo de temperatura estudiado, los autores proponen que el comportamiento experimental puede ser explicado por medio de un diagrama que representa los diferentes efectos moleculares de la propiedad reducida en función de la concentración, los extremos del intervalo de concentración en este diagrama corresponden para  $x_1 = 0$  al valor de la capacidad calorífica molar parcial a presión constante a dilución infinita, del agua menos la capacidad calorífica molar a presión constante del agua pura; para  $x_1 = 1$  al valor de la capacidad calorífica molar parcial a presión constante a dilución infinita, de la NMP menos la capacidad calorífica molar a presión constante de la NMP pura. Debido a esto, se necesitó

obtener las propiedades de cada una de las especies individuales del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, tanto del agua como de NMP, calculando valores de la capacidad calorífica molar parcial a presión constante ( $C_{p,m}$ ) en el intervalo de concentración a dilución infinita a las temperaturas de 298.15 K y 308.15 K. En la figura D.3 se muestra el diagrama representativo propuesto por Zhang et al. (2002), el cual involucra los diferentes efectos moleculares, señalados por regiones presentes (ver capítulo 3 sección 3.7), de la propiedad de exceso reducida contra  $x_1$  ( $C_{p,m}^E/x_2(1-x_2)$  vs.  $x_1$ ) en función de la concentración y la temperatura

Ampliando más este trabajo, también se incluyen valores de la capacidad calorífica molar parcial a presión constante en un amplio intervalo de concentración y de temperatura para cada uno de los componentes del sistema mencionado con anterioridad.

La propiedad molar parcial del componente uno de la mezcla se calculó a partir de la siguiente ecuación:

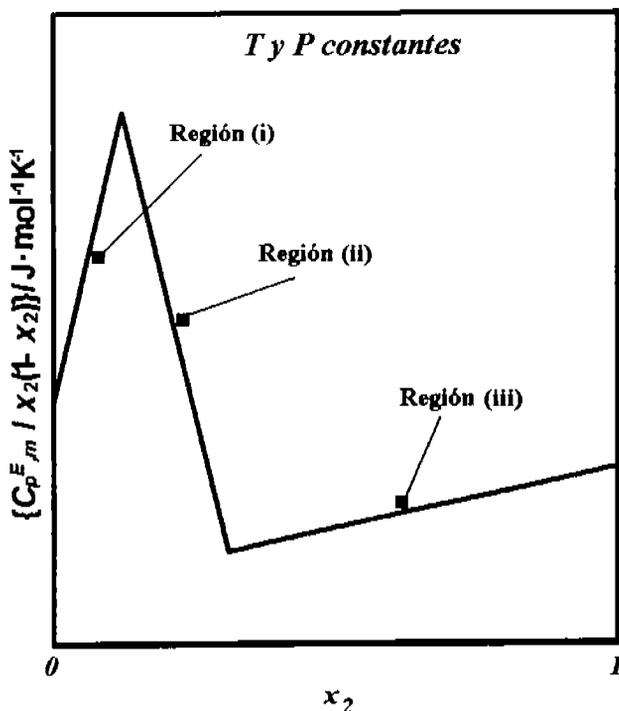
$$C_{p1} = C_{p,m} + (1-x_1) \frac{dC_{p,m}}{dx_1} \quad (50)$$

donde  $C_{p1} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar parcial a presión constante del componente uno (NMP);  $x_2$  ó  $(1-x_1)$  es la fracción molar del componente 2;  $C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante de la mezcla binaria de concentración conocida.

En una forma semejante se obtiene la propiedad molar parcial del componente dos de la mezcla, por lo que la ecuación se define por:

$$C_{p2} = C_{p,m} + (x_1) \frac{dC_{p,m}}{dx_1} \quad (51)$$

donde  $C_{p2} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar parcial a presión constante del componente dos (H<sub>2</sub>O);  $x_1$  es la fracción molar del componente 1;  $C_{p,m} / \text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante de la mezcla binaria de concentración conocida.



**Figura D.3.** Diagrama representativo de la propiedad de exceso reducida contra la fracción molar de  $x_2$ , el cual muestra las regiones (i), (ii) y (iii).

En las ecuaciones para determinar la capacidad calorífica molar parcial a presión constante de cada uno de los componentes (ver ecuaciones 50 y 51), se debe evaluar la derivada de la propiedad molar de la mezcla binaria de concentración conocida con respecto a la concentración ( $dC_{p,m} / dx_1$ ), para obtener el valor de esta variable de importancia, fue necesario generar una ecuación, que reprodujera la propiedad molar obtenida de forma experimental de la  $C_{p,m}$ , del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP estudiado y en el intervalo de temperatura de (298.15 a 328.15) K, en incrementos de 10 K (ver capítulo 3 sección 3.6).

La ecuación polinomial propuesta para este caso es:

$$C_{p,m \text{ NMP+H}_2\text{O}} = a + b(x_1) + c(x_1)^2 + d(x_1)^3$$

donde  $C_{p,m \text{ NMP+H}_2\text{O}} / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$  es la capacidad calorífica molar a presión constante de la muestra bajo estudio calculada mediante la ecuación de ajuste; **a**, **b**, **c** y **d** son los parámetros ajustables

que representan la funcionalidad de la capacidad calorífica molar a presión constante en función de la concentración, a temperatura constante, del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O;  $x_1$  es la fracción molar del componente 1 (NMP).

Con esta ecuación polinomial de ajuste, los resultados calculados de la  $C_{p,m}$  del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O, en el intervalo de temperatura y concentración estudiados, se obtienen con una desviación estándar, en unidades de Julios por mol Kelvin, de  $\pm 1.70 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$  con respecto a los resultados experimentales.

La derivada de la ecuación polinomial de ajuste, que representa la funcionalidad de la capacidad calorífica molar a presión constante del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en función de la concentración ( $dC_{p,m}/dx_1$ ), a temperatura propuesta en este trabajo es:

$$[dC_{p,m}/dx_1]_{\text{NMP+H}_2\text{O}} = b + 2c(x_1) + 3d(x_1)^2$$

donde **b**, **c** y **d** son los parámetros ajustables que representan la funcionalidad de la capacidad calorífica molar a presión constante en función de la concentración, a temperatura constante, del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O;  $x_1$  es la fracción molar del componente 1 (NMP).

En la tabla D.1 se muestran los valores de cada uno de los parámetros ajustables calculados, en función de la concentración para cada temperatura estudiada, que se emplearon en la ecuación polinomial para el cálculo y obtención de la propiedad  $C_{p,m}$ , del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O y en la tabla D.2 se muestran los que se emplearon en la ecuación polinomial derivada para el cálculo y obtención de la variable  $dC_{p,m}/dx_1$ .

**Tabla D.1.** Parámetros de ajuste empleados para representar la capacidad calorífica molar a presión constante experimental ( $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ ) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste					
a	b	c	d	s / $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\text{K}^{-1}$	s / %
298.15 K					
75.525	143.467	-4.156	-39.176	1.08	0.37
308.15 K					
75.526	184.720	-85.675	5.480	1.62	0.33
318.15 K					
75.961	193.207	-68.880	-16.358	1.72	1.08
328.15 K					
76.435	242.311	-167.798	36.260	2.41	0.31

*a, b, c, d* son parámetros de ajuste empleados; *s* es la desviación estándar del ajuste.

Con las variables de importancia calculadas (ver ecuación 50 y 51), se obtuvo el valor de la capacidad calorífica molar parcial a presión constante de cada uno de los componentes de la

mezcla binaria ( $C_{p,m}$ ) en un amplio intervalo de concentración y de temperatura, en la tabla D.3 se muestran los resultados obtenidos de esta propiedad para el sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O. La incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP ( $x_1$ ) para cada muestra bajo estudio se puede apreciar en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A sección vi

Las muestras a las cuales se les determinó la capacidad calorífica molar parcial a presión constante, son aquellas a las que se les determinó la densidad con el densímetro marca Picker-Sodev (ver capítulo 3 sección 3.3).

**Tabla D.2.** Parámetros de ajuste empleados para el cálculo y obtención de la variable ( $dC_{p,m} / dx_1$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ ) H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste		
b	c	d
298.15 K		
143.467	-4.156	-39.176
308.15 K		
184.720	-85.675	5.480
318.15 K		
193.207	-68.880	-16.358
328.15 K		
242.311	-167.798	36.260

*b, c, d* son parámetros de ajuste empleados.

Mediante la obtención de la propiedad molar parcial ( $\overline{C_{p,m}}$ ) y recapitulando la importancia de la misma en la interpretación de los resultados de la  $C_p^E$  experimentales, se obtuvo la capacidad calorífica molar de exceso reducida en función de la concentración y la temperatura del sistema estudiado,  $C_{p,m}^E/x_2(1-x_2)$  (Zhang et al., 2002), los resultados de esta propiedad se muestran en la tabla D.4 y en la figura 68 para todo el intervalo de concentración en fracción molar de NMP estudiado, mientras que en la figura 69 (ambas figuras se ubican en el capítulo 3 sección 3.7), se muestran en el intervalo estudiado de concentración a dilución infinita de NMP.

Para esta propiedad reducida de exceso no se realizó el análisis y cálculo de propagación de errores porque únicamente los valores funcionaron para observar la tendencia y comportamiento de la propiedad en función de la concentración y de la temperatura.

Tabla D.3. Capacidad calorífica molar parcial a presión constante ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) de los componentes 1 y 2 del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$   $H_2O$  en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

$x_1$	T / K							
	298.15		308.15		318.15		328.15	
	$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$		$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$		$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$		$C_{p,m} / J \cdot mol^{-1} K^{-1}$	
	$C_{p,NMP}$	$C_{p,H_2O}$	$C_{p,NMP}$	$C_{p,H_2O}$	$C_{p,NMP}$	$C_{p,H_2O}$	$C_{p,NMP}$	$C_{p,H_2O}$
0.0000	<b>218.99</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	<b>260.25</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	<b>269.17</b> $\pm 1.72$	<b>75.96</b> $\pm 1.25$	<b>318.75</b> $\pm 1.72$	<b>76.43</b> $\pm 1.25$
0.0005	<b>218.99</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	<b>260.16</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	-	-	-	-
0.0026	<b>218.97</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	<b>259.80</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	-	-	-	-
0.0050	<b>218.95</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	<b>259.39</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	-	-	-	-
0.0101	<b>218.90</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	<b>258.53</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	-	-	-	-
0.0150	<b>218.84</b> $\pm 1.72$	<b>75.53</b> $\pm 1.25$	<b>257.70</b> $\pm 1.72$	<b>75.55</b> $\pm 1.25$	-	-	-	-
0.2000	<b>213.42</b> $\pm 1.72$	<b>76.32</b> $\pm 1.25$	<b>229.97</b> $\pm 1.72$	<b>78.87</b> $\pm 1.25$	<b>242.67</b> $\pm 1.72$	<b>78.98</b> $\pm 1.25$	<b>262.11</b> $\pm 1.72$	<b>82.57</b> $\pm 1.25$
0.3998	<b>202.56</b> $\pm 1.72$	<b>81.20</b> $\pm 1.25$	<b>207.36</b> $\pm 1.72$	<b>88.52</b> $\pm 1.25$	<b>219.35</b> $\pm 1.72$	<b>89.06</b> $\pm 1.25$	<b>224.15</b> $\pm 1.72$	<b>98.62</b> $\pm 1.25$
0.6001	<b>190.11</b> $\pm 1.72$	<b>93.95</b> $\pm 1.25$	<b>191.82</b> $\pm 1.72$	<b>104.01</b> $\pm 1.25$	<b>200.70</b> $\pm 1.72$	<b>107.84</b> $\pm 1.25$	<b>201.28</b> $\pm 1.72$	<b>121.19</b> $\pm 1.25$
0.8003	<b>179.89</b> $\pm 1.72$	<b>118.35</b> $\pm 1.25$	<b>182.90</b> $\pm 1.72$	<b>124.78</b> $\pm 1.25$	<b>188.37</b> $\pm 1.72$	<b>136.85</b> $\pm 1.25$	<b>190.14</b> $\pm 1.72$	<b>146.73</b> $\pm 1.25$
1.0000	<b>175.66</b> $\pm 1.72$	<b>158.03</b> $\pm 1.25$	<b>180.05</b> $\pm 1.72$	<b>150.24</b> $\pm 1.25$	<b>183.93</b> $\pm 1.72$	<b>177.56</b> $\pm 1.25$	<b>187.21</b> $\pm 1.72$	<b>171.71</b> $\pm 1.25$

-No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura

**Tabla D.4.** Capacidad calorífica molar de exceso reducida ( $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
	$C_p^{E,m} \cdot [x_2(1-x_2)]^{-1}$ NMP+H2O / $J \cdot mol^{-1} K^{-1}$			
0.0000	43.47	81.03	86.14	132.81
0.0005	100.05	120.06	-	-
0.0026	42.42	34.71	-	-
0.0050	54.27	86.43	-	-
0.0101	91.02	106.02	-	-
0.0150	106.26	130.63	-	-
0.2000	45.69	89.31	103.69	150.31
0.3998	67.09	80.26	93.52	131.31
0.6001	60.84	67.76	86.88	101.09
0.8003	80.34	97.55	122.01	135.09
1.0000	82.70	74.95	102.25	96.36

Los extremos del intervalo de concentración calculado para  $C_p^{E,m} \cdot [x_2(1-x_2)]^{-1}$  corresponden para  $x_1 = 0$  al valor de la capacidad calorífica molar parcial a presión constante a, dilución infinita, del agua menos la capacidad calorífica molar a presión constante del agua pura; para  $x_1 = 1$  al valor de la capacidad calorífica molar parcial a presión constante a, dilución infinita, de la NMP menos la capacidad calorífica molar a presión constante de la NMP pura; -No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura

**ii) Volumen molar parcial ( $V_{,m}$ )**

También otra propiedad molar parcial de importancia, que se obtuvo en este trabajo, fue el volumen molar parcial ( $V_{,m}$ ) de cada uno de los componentes del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + ( $1-x_1$ )  $H_2O$  en función de la concentración y de la temperatura, para a su obtención, previamente se calculó el volumen molar del sistema bajo estudio ( $V_{,m}$ ), en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de temperatura de de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K, la ecuación que se empleó para obtener el volumen molar es la siguiente:

$$V_{,m} = \left( \frac{MM_{muestra}}{\rho} \right) \tag{52}$$

donde  $V_{,m} / cm^3 \cdot mol^{-1}$  es el volumen molar de la muestra bajo estudio; donde  $MM_{muestra} / g \cdot mol^{-1}$  es la masa molecular de la muestra bajo estudio;  $\rho / g \cdot cm^{-3}$  es la densidad de la mezcla de concentración  $x_1$ .

Las densidades de cada una de las muestras, a las cuales se les determinó el volumen molar, fueron obtenidas con el densímetro marca Picker-Sodev, el valor de la masa molecular de cada muestra ( $MM_{muestra}$ ) se obtuvo mediante la ecuación 33 (ver capítulo 3 sección 3.3, 3.6 y tabla 49).

El valor de la masa molecular que se empleó para este estudio del componente 1 (*N*-metilpirrolidona), es  $99.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la masa molecular empleada del componente 2 (agua), es  $18.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Los valores de cada una de las masas moleculares de los componentes se obtuvieron de literatura ([www.webbook.nist.gov/chemistry](http://www.webbook.nist.gov/chemistry), 2004). Los resultados del volumen molar (el cual aumenta conforme aumenta la concentración y la temperatura), del sistema binario en el intervalo de concentración y temperatura estudiado se muestran en la tabla D.5. La incertidumbre de la concentración en fracción molar de NMP ( $x_1$ ) para cada muestra bajo estudio se puede apreciar en las tablas A.3 y A.4 del apéndice A sección vi.

Tabla D.5. Volumen molar ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) del sistema binario ( $x_1$ ) NMP +  $(1-x_1)$  H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

$x_1$	T / K			
	298.15	308.15	318.15	328.15
	$V_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_m / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$
0.0000	<b>18.073 ± 0.008</b>	<b>18.128 ± 0.008</b>	<b>18.198 ± 0.008</b>	<b>18.282 ± 0.008</b>
0.0005	<b>18.094 ± 0.008</b>	<b>18.149 ± 0.008</b>	-	-
0.0026	<b>18.259 ± 0.008</b>	<b>18.311 ± 0.008</b>	-	-
0.0050	<b>18.448 ± 0.008</b>	<b>18.500 ± 0.008</b>	-	-
0.0101	<b>18.831 ± 0.008</b>	<b>18.887 ± 0.008</b>	-	-
0.0150	<b>19.209 ± 0.008</b>	<b>19.271 ± 0.008</b>	-	-
0.2000	<b>32.819 ± 0.022</b>	<b>33.085 ± 0.022</b>	<b>33.363 ± 0.022</b>	<b>33.684 ± 0.022</b>
0.3998	<b>48.185 ± 0.022</b>	<b>48.608 ± 0.022</b>	<b>49.052 ± 0.022</b>	<b>49.548 ± 0.022</b>
0.6001	<b>64.100 ± 0.022</b>	<b>64.660 ± 0.022</b>	<b>65.235 ± 0.022</b>	<b>65.886 ± 0.022</b>
0.8003	<b>80.203 ± 0.022</b>	<b>80.884 ± 0.022</b>	<b>81.592 ± 0.022</b>	<b>82.378 ± 0.022</b>
1.0000	<b>96.336 ± 0.022</b>	<b>97.129 ± 0.022</b>	<b>97.964 ± 0.022</b>	<b>98.903 ± 0.022</b>

-No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura

Con los valores del volumen molar del sistema de interés en este trabajo, se calculó la propiedad molar parcial de cada uno de los componentes en función de la concentración y de la temperatura (ver ecuaciones 48 y 49), el volumen molar parcial del componente uno de la mezcla se calculó a partir de la siguiente ecuación:

$$V_1 = V_{,m} + (1-x_1) \frac{dV_{,m}}{dx_1} \quad (53)$$

donde  $V_1 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar parcial del componente uno (NMP);  $x_2$  ó  $(1-x_1)$  es la fracción molar del componente 2;  $V_{,m} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar de la mezcla binaria de concentración conocida.

En una forma semejante se obtiene la propiedad molar parcial del componente dos de la mezcla, por lo que la ecuación se define por:

$$V_2 = V_{,m} + (x_1) \frac{dV_{,m}}{dx_1} \quad (54)$$

donde  $V_2 / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar parcial del componente dos ( $\text{H}_2\text{O}$ );  $x_1$  es la fracción molar del componente 1;  $V_{,m} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar de la mezcla binaria de concentración conocida.

Al igual como sucedió en la determinación de la capacidad calorífica molar parcial del sistema binario (ver sección i en este mismo apéndice) se debe evaluar la derivada de la propiedad molar de la mezcla binaria de concentración conocida con respecto a la concentración, que para este caso es  $(dV_{,m} / dx_1)$ , por lo que fue necesario generar una ecuación, que reprodujera el volumen molar calculado ( $V_{,m}$ ) (ver ecuación 52) del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$ , en el intervalo de concentración en fracción molar de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de temperatura de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

La ecuación polinomial propuesta es:

$$V_{,m \text{ NMP}+\text{H}_2\text{O}} = a + b(x_1) + c(x_1)^2 + d(x_1)^3$$

donde  $V_{,m \text{ NMP}+\text{H}_2\text{O}} / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$  es el volumen molar de la muestra bajo estudio calculado mediante la ecuación de ajuste; **a**, **b**, **c** y **d** son los parámetros ajustables que representan la funcionalidad del volumen molar en función de la concentración, a temperatura constante, del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$ ;  $x_1$  es la fracción molar del componente 1 (NMP). Los resultados calculados del  $V_{,m}$  del sistema binario  $(x_1)$  NMP +  $(1-x_1)$   $\text{H}_2\text{O}$ , en el intervalo de concentración y temperatura estudiados con la ecuación anterior propuesta, presentan una desviación estándar, en unidades de centímetro cúbico por mol ( $\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ ), de  $\pm 0.016$  con respecto a los resultados calculados mediante la ecuación 52. La derivada de la ecuación polinomial de ajuste, que representa la funcionalidad del volumen molar del sistema binario  $(x_1)$

NMP + (1-x<sub>1</sub>) H<sub>2</sub>O en función de la concentración ( $dV_{,m}/dx_1$ ), a temperatura constante propuesta en este trabajo es:

$$[dV_{,m}/dx_1]_{\text{NMP+H}_2\text{O}} = b + 2c(x_1) + 3d(x_1)^2$$

donde b, c y d son los parámetros ajustables que representan la funcionalidad del volumen molar en función de la concentración, a temperatura constante, del sistema binario (x<sub>1</sub>) NMP + (1-x<sub>1</sub>) H<sub>2</sub>O; x<sub>1</sub> es la fracción molar del componente 1 (NMP).

En la tabla D.6 se muestran los valores de los parámetros ajustables calculados, en función de la temperatura y de la concentración estudiadas, que se emplearon en la ecuación polinomial para el cálculo y obtención de la propiedad V<sub>,m</sub>, del sistema binario estudiado en este trabajo, mientras que en la tabla D.7 se muestran los que se emplearon para el cálculo y obtención de la variable dV<sub>,m</sub>/dx<sub>1</sub> (ecuación polinomial derivada).

Tabla D.6. Parámetros de ajuste empleados para representar el volumen molar (cm<sup>3</sup>·mol<sup>-1</sup>) del sistema binario (x<sub>1</sub>) NMP + (1-x<sub>1</sub>) H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste					
a	b	c	d	s / cm <sup>3</sup> ·mol <sup>-1</sup>	s / %
298.15 K					
18.0883	71.6211	10.9998	-4.3738	0.024	0.07
308.15 K					
18.1372	72.8215	10.2335	-4.0632	0.022	0.06
318.15 K					
18.2009	74.0023	9.5131	-3.7521	0.008	0.02
328.15 K					
18.2850	75.3518	8.5517	-3.2861	0.010	0.02

a, b, c, d son parámetros de ajuste empleados; s es la desviación estándar del ajuste.

Tabla D.7. Parámetros de ajuste empleados para el cálculo y obtención de la variable (dV<sub>,m</sub>/dx<sub>1</sub>) del sistema binario (x<sub>1</sub>) NMP + (1-x<sub>1</sub>) H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

Valor calculado de cada parámetro de ajuste		
b	c	d
298.15 K		
71.6211	10.9998	-4.3738
308.15 K		
72.8215	10.2335	-4.0632
318.15 K		
74.0023	9.5131	-3.7521
328.15 K		
75.3518	8.5517	-3.2861

b, c, d son parámetros de ajuste empleados.

Después de calcular y conocer las variables de importancia  $V_{,m}$  y  $dV_{,m}/dx_1$  (ver ecuación 53 y 54), se obtuvo el volumen molar parcial de cada uno de los componentes del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O ( $V_{,m}$ ) en un amplio intervalo de concentración y de temperatura, los resultados obtenidos de esta propiedad se muestran en la tabla D.8.

**Tabla D.8.** Volumen molar parcial ( $\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$ ) de los componentes 1 y 2 del sistema binario ( $x_1$ ) NMP + (1- $x_1$ ) H<sub>2</sub>O en el intervalo de concentración de NMP de 0.0005 a 0.8003 y en el intervalo de 298.15 K a 328.15 K, cada 10 K.

$x_1$	T / K							
	298.15		308.15		318.15		328.15	
	$V_{,m} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		$\bar{V}_{,m} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		$\bar{V}_{,m} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		$V_{,m} / \text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$	
	$V_{NMP}$	$V_{H_2O}$	$V_{NMP}$	$V_{H_2O}$	$V_{NMP}$	$\bar{V}_{H_2O}$	$V_{NMP}$	$\bar{V}_{H_2O}$
0.0000	<b>89.71</b> ± 0.08	<b>18.09</b> ± 0.08	<b>90.96</b> ± 0.08	<b>18.14</b> ± 0.08	<b>92.20</b> ± 0.08	<b>18.20</b> ± 0.08	<b>93.64</b> ± 0.08	<b>18.28</b> ± 0.08
0.0005	<b>89.72</b> ± 0.08	<b>18.09</b> ± 0.08	<b>90.97</b> ± 0.08	<b>18.14</b> ± 0.08	-	-	-	-
0.0026	<b>89.77</b> ± 0.08	<b>18.09</b> ± 0.08	<b>91.01</b> ± 0.08	<b>18.14</b> ± 0.08	-	-	-	-
0.0050	<b>89.82</b> ± 0.08	<b>18.09</b> ± 0.08	<b>91.06</b> ± 0.08	<b>18.14</b> ± 0.08	-	-	-	-
0.0101	<b>89.93</b> ± 0.08	<b>18.09</b> ± 0.08	<b>91.16</b> ± 0.08	<b>18.14</b> ± 0.08	-	-	-	-
0.0150	<b>90.03</b> ± 0.08	<b>18.09</b> ± 0.08	<b>91.26</b> ± 0.08	<b>18.13</b> ± 0.08	-	-	-	-
0.2000	<b>93.21</b> ± 0.69	<b>17.72</b> ± 0.69	<b>94.22</b> ± 0.69	<b>17.79</b> ± 0.69	<b>95.24</b> ± 0.69	<b>17.88</b> ± 0.69	<b>96.37</b> ± 0.69	<b>18.00</b> ± 0.69
0.3998	<b>95.21</b> ± 0.69	<b>16.89</b> ± 0.69	<b>96.08</b> ± 0.69	<b>17.02</b> ± 0.69	<b>96.97</b> ± 0.69	<b>17.16</b> ± 0.69	<b>97.95</b> ± 0.69	<b>17.34</b> ± 0.69
0.6001	<b>96.12</b> ± 0.69	<b>16.02</b> ± 0.69	<b>96.92</b> ± 0.69	<b>16.21</b> ± 0.69	<b>97.76</b> ± 0.69	<b>16.40</b> ± 0.69	<b>98.69</b> ± 0.69	<b>16.63</b> ± 0.69
0.8003	<b>96.35</b> ± 0.69	<b>15.53</b> ± 0.69	<b>97.14</b> ± 0.69	<b>15.75</b> ± 0.69	<b>97.97</b> ± 0.69	<b>15.95</b> ± 0.69	<b>98.90</b> ± 0.69	<b>16.18</b> ± 0.69
1.0000	<b>96.34</b> ± 0.69	<b>15.84</b> ± 0.69	<b>97.13</b> ± 0.69	<b>16.03</b> ± 0.69	<b>97.96</b> ± 0.69	<b>16.19</b> ± 0.69	<b>98.90</b> ± 0.69	<b>16.31</b> ± 0.69

-No se estudió ese intervalo de concentración a esa temperatura

## **Apéndice E**

---

## RELACION DE PATENTES CON APLICACIONES INDUSTRIALES DE *N*-METILPIRROLIDONA

Una patente, es un documento en el cual se otorga oficialmente un privilegio de invención, en esta parte del trabajo se reporta la búsqueda de patentes existentes registradas, con el fin de demostrar la importancia y las diversas aplicaciones a nivel industrial de *N*-metilpirrolidona (NMP). La búsqueda se realizó consultando diversos sitios en Internet, cada sitio en línea presenta la posibilidad de encontrar fácilmente patentes por palabras (encuentra la palabra de interés contenida en cualquier parte del texto de la patente, sea en el título, número de registro, descripción, autor, aplicación, etc.) y se pueden ordenar los resultados según el usuario lo desee, la más práctica en este caso es por año de otorgamiento.

Los sitios donde se consulta esta información deberán manejar de manera completa, actualizada y legal la base de datos de patentes, y donde la información (texto de la patente) se descargue por completo en varios tipos de formatos que faciliten la impresión y la consulta. Para este trabajo la búsqueda se realizó de dos maneras, una búsqueda de patentes que involucran aplicaciones de NMP otorgadas en México (patentes MX; <http://www.infopat.com.mx/search/buscador.php>), y otra de manera internacional, patentes de NMP otorgadas en Estados Unidos de Norteamérica (U.S. Patent; <http://www.uspto.gov/patft/index.html>).

Con respecto a la búsqueda de las patentes relacionadas con *N*-metilpirrolidona, se empleó para ambos casos la palabra "NMP" y que el orden de aparición de las patentes iniciara a partir del año 1976 (que es el límite máximo de búsqueda). Con respecto a los resultados arrojados en la página de patentes nacionales el total fue de 10 patentes registradas y 6 solicitudes de patentes. La tabla E.1 muestra los resultados obtenidos de la búsqueda de patentes que involucran aplicaciones de NMP otorgadas en México, mientras que en la tabla E.2 se observan las solicitudes de patentes que involucran aplicaciones de NMP.

**Tabla E.1.** Resultados de la búsqueda de patentes que involucran aplicaciones de *N*-metilpirrolidona (NMP) otorgadas en los Estados Unidos Mexicanos.

Número de la Patente	Nombre de la Patente
<b>MX182587<sup>a</sup></b>	Composición para decapar las pinturas.
<b>MX148357<sup>a</sup></b>	Mejoras en conducto de unión entre el interior y el exterior de un horno.
<b>MX216135<sup>a</sup></b>	Método para separar una mezcla de hidrocarburos de C4.
<b>MX193693<sup>a</sup></b>	Procedimiento de una etapa para la fabricación de derivados de ácido 3-quinolincarboxílico.
<b>MX206534<sup>a</sup></b>	Proceso para producir adhesivos de fusión en caliente utilizando como materia prima soluciones de polímeros de lactamas sustituidas solubles en agua.
<b>MX195815<sup>a</sup></b>	Proceso para producir tubos de intercambio de calor planos.
<b>MX202835<sup>a</sup></b>	Modificación de superficie de sustrato de polímeros hidrofóbicos.
<b>MX195092<sup>a</sup></b>	Procedimiento mejorado para la producción a gran escala de 2',3'-dideshidro-2',3'-didesoxinucleosidos.
<b>MX184144<sup>a</sup></b>	Proceso en un solo recipiente para preparar pergolida.
<b>MX210838<sup>a</sup></b>	Proceso para la separación en fase líquida con soluciones acuosas de <i>N</i> -metilpirrolidona.

<sup>a</sup>(www.infopat.com.mx/search/buscador.php)-

**Tabla E.1a.** Resultados de la búsqueda de solicitud de patentes que involucran aplicaciones de *N*-metilpirrolidona (NMP) otorgadas en los Estados Unidos Mexicanos.

Nombre de la solicitud
<sup>a</sup> Poliuretano termoplástico de bajo contenido de solvente que contiene cemento disolvente.
<sup>a</sup> Procedimiento para la síntesis enzimática de nucleótido-6-desoxi-d-xilo-4-hexulosas.
<sup>a</sup> Proceso para refinar aceite de desperdicio por destilación y extracción.
<sup>a</sup> Recubrimientos mejorados contra el grafito y método para remover el grafito.
<sup>a</sup> Composición removedora basada en un solvente aprótico polar, un éter y agua.
<sup>a</sup> Procedimiento para preparar dioxazabiciclohexanos.

<sup>a</sup>(www.infopat.com.mx/search/buscador.php)-

Con respecto a la búsqueda de patentes internacionales, el total de registros encontrados fue de 8690 patentes a partir del año 1976 (que es el límite máximo de búsqueda), y no apareció ninguna solicitud de patente pendiente, debido a la cantidad de patentes encontradas solo se muestran unas cuantas de las cuales el título es muy interesante, puesto que mantiene relación con respecto a las aplicaciones de NMP como disolvente. La tabla E.2 muestra los resultados obtenidos de la búsqueda de patentes que involucran aplicaciones de NMP otorgadas en Estados Unidos de Norteamérica.

Tabla E.2. Resultados de la búsqueda de patentes que involucran aplicaciones de *N*-metilpirrolidona (NMP) otorgadas en Estados Unidos de Norteamérica.

Número de la Patente	Nombre de la Patente
6,867,192 <sup>a</sup>	Compounds useful in the treatment of inflammatory diseases.
6,861,210 <sup>a</sup>	Resist remover composition.
6,858,309 <sup>a</sup>	Methods of polymerization.
6,852,144 <sup>a</sup>	Method for removing COS from a stream of hydrocarbon fluid and wash liquid for use in a method of this type.
6,851,873 <sup>a</sup>	Method and apparatus for removing organic films.
6,781,026 <sup>a</sup>	Aromatics purification from petroleum streams.
6,781,026 <sup>a</sup>	Aromatics purification from petroleum streams.
6,762,921 <sup>a</sup>	Multilayer printed-circuit board and method of manufacture.
6,759,417 <sup>a</sup>	Heterocyclic compounds.
6,740,230 <sup>a</sup>	Method for removing mercaptans from fluid fluxes.
6,737,469 <sup>a</sup>	Method of adding water insoluble organic chemicals to styrene-butadiene rubber latex dispersions and resulting styrene-butadiene rubber latex dispersions.
6,712,954 <sup>a</sup>	Method for reprocessing waste oils, base oils obtained according to said method and use thereof.
6,706,893 <sup>a</sup>	Methods of making pyrrolidones.
6,696,228 <sup>a</sup>	Method and apparatus for removing organic films.
6,692,663 <sup>a</sup>	Compositions produced by solvent exchange methods and uses thereof.
6,692,662 <sup>a</sup>	Compositions produced by solvent exchange methods and uses thereof.
6,664,220 <sup>a</sup>	Removing adherent organic material.
6,627,595 <sup>a</sup>	Surfactant/solvent systems.
6,616,831 <sup>a</sup>	Aromatics separation process and method of retrofitting existing equipment for same.
6,608,012 <sup>a</sup>	Process and formulations to remove paint and primer coatings from thermoplastic polyolefin substrates.
6,592,748 <sup>a</sup>	Reffinate hydroconversion process.
6,590,118 <sup>a</sup>	Aromatic compounds.
6,586,380 <sup>a</sup>	Paint and coating remover.
6,566,520 <sup>a</sup>	Support for synthesis and purification of compounds.
6,565,742 <sup>a</sup>	Aromatics separation process and method of retrofitting existing equipment for same.
6,554,912 <sup>a</sup>	Polymer remover.
6,551,403 <sup>a</sup>	Solvent pre-wet system for wafers.
6,531,569 <sup>a</sup>	Resin material for gas separation base and process for producing the same.
6,531,436 <sup>a</sup>	Polymer removal.
6,500,605 <sup>a</sup>	Removal of photoresist and residue from substrate using supercritical carbon dioxide process.
6,497,813 <sup>a</sup>	Solvent extraction refining of petroleum products.
6,488,725 <sup>a</sup>	Fuel additives.
6,455,738 <sup>a</sup>	Process for the sulfonation of an aromatic compound.
6,437,024 <sup>a</sup>	Menthanol extraction of polar organic compounds and modifier compounds from poly(arylene sulfide) polymer and oligomer streams.
6,428,583 <sup>a</sup>	Separation process.

<sup>a</sup> ([www.uspto.gov/patft/index.htm](http://www.uspto.gov/patft/index.htm)).

## **Apéndice F**

## UNIDADES, CANTIDADES Y SÍMBOLOS DEL SISTEMA INTERNACIONAL DE UNIDADES (SI)

El Sistema Internacional de Unidades es usado por los científicos de todo el mundo, proviene de su nombre en francés, *Systeme International d' Unités* (Systeme International d' Unités, 2005) Es un sistema de tipo coherente, en el cual las unidades para todas las cantidades físicas derivadas se obtienen de ciertas unidades fundamentales por multiplicación o división, sin utilizar ningún factor numérico. En la tabla F.1 se definen las unidades fundamentales (unidades básicas), a partir de las cuales se definen todas las demás.

**Tabla F.1.** Unidades fundamentales del Sistema Internacional de Unidades.

Magnitud	Unidad (símbolo)	Definición
Longitud	Metro (m)	Un metro es la distancia que recorre la luz en el vacío durante $1 / 299,792,458$ de un segundo.
Masa	Kilogramo (kg)	Un kilogramo es la masa de un kilogramo patrón que se guarda en Sevres, Francia.
Tiempo	Segundo (s)	Un segundo es la duración de 9,192,631,770 periodos de la radiación correspondiente a una cierta transición atómica de $^{133}\text{Cs}$ .
Corriente eléctrica	Amperio (A)	Un amperio de corriente produce un a fuerza de $2 \times 10^{-7}$ newton por metro de longitud cuando circula por dos conductores rectos, paralelos, de longitud infinita, de sección circular despreciable y separados 1 metro de distancia en el vacío.
Temperatura	Kelvin (K)	Un kelvin es $1 / 273.16$ de la temperatura del punto triple del agua (punto en que están en el equilibrio las fases sólida, líquida y gaseosa del agua).
Intensidad luminosa	Candela (cd)	La candela es una medida de la intensidad luminosa visible por el ojo humano.
Cantidad de sustancia	Mol (mol)	Un mol es el número de partículas igual al número de átomos que hay en exactamente 0.012 kg de $^{12}\text{C}$ (aproximadamente $6.0221367 \times 10^{23}$ ).
Ángulo plano	Radián (rad)	En un círculo hay $2\pi$ radianes
Ángulo sólido	Esterorradián (sr)	En una esfera hay $4\pi$ estereorradianes

En la tabla F.2 se definen las unidades derivadas del SI.

Tabla F.2. Unidades derivadas del Sistema Internacional de Unidades.

Magnitud	Unidad (símbolo)	Expresión en términos de otras unidades	Expresión en términos de unidades fundamentales del SI
Frecuencia	Herzio (Hz)		$\text{l} \cdot \text{s}^{-1}$
Fuerza	Newton (N)		$\text{m kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Presión	Pascal (Pa)	$\text{N} \cdot \text{m}^{-2}$	$\text{kg} \cdot (\text{m s}^{-2})^{-1}$
Energía, trabajo, cantidad de calor	Julio o joule (J)	$\text{N m}$	$\text{m}^2 \text{kg} \cdot \text{s}^{-2}$
Potencia, flujo radiante	Watio (W)	$\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{kg} \cdot \text{s}^{-3}$
Cantidad de electricidad, carga eléctrica	Culombio (C)		$\text{s A}$
Potencial eléctrico, diferencia de potencial, fuerza electromotriz	Voltio (V)	$\text{W} \cdot \text{A}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{kg} \cdot (\text{s}^3 \text{A})^{-1}$
Resistencia eléctrica	Ohmio ( $\Omega$ )	$\text{V} \cdot \text{A}^{-1}$	$\text{m}^2 \text{kg} \cdot (\text{s}^3 \text{A}^2)^{-1}$
Capacitancia eléctrica	Faradio (F)	$\text{C} \cdot \text{V}^{-1}$	$\text{s}^4 \text{A}^2 \cdot (\text{m}^2 \text{kg})^{-1}$

Aunque el SI, es el sistema de unidades internacionalmente aceptado en ciencia, se pueden encontrar otras unidades. En la tabla F.3 se encuentran los factores de conversión útiles.

Tabla F.3. Factores de conversión del Sistema Internacional de Unidades.

Cantidad	Unidad (símbolo)	Equivalente en SI
Volumen	Litro (l)	$*10^{-3} \text{ m}^3$
	Mililitro (ml)	$*10^{-6} \text{ m}^3$
Longitud	Angstrom (Å)	$*10^{-10} \text{ m}$
	Pulgada (in)	$*0.0254 \text{ m}$
Masa	Libra (lb)	$*0.45359237 \text{ kg}$
Fuerza	Dina (dyn)	$*10^{-5} \text{ N}$
Presión	Atmósfera (atm)	$*101325 \text{ Pa}$
	Bar (bar)	$*10^5 \text{ Pa}$
	Torr (mm Hg)	$133.322 \text{ Pa}$
	Libra / pulgada <sup>2</sup> (psi)	$6894.76 \text{ Pa}$
Energía	Ergio (erg)	$*10^{-7} \text{ J}$
	Electronvoltio (eV)	$1.60217733 \times 10^{-19} \text{ J}$
	Caloría, termoquímica (cal)	$*4.184 \text{ J}$
	Kilocaloría (kcal)	$*1000 \text{ cal} = 4.184 \text{ kJ}$
	Unidad térmica británica (Btu)	$1055.06 \text{ J}$
Potencia	Caballo de vapor	$745.700 \text{ W}$
Temperatura	Centígrado (= Celsius, °C)	$*\text{K} - 273.15$
	Fahrenheit (°F)	$*1.8 (\text{K} - 273.15) + 32$

\* Indica que la conversión es exacta (por definición del SI)

---

## GLOSARIO

### A

**Absorción:** Proceso en el cual una sustancia se incorpora o asimila dentro de otra.

**Ácido:** Una sustancia que actúa como fuente de  $H^+$ .

**Ácido carboxílico:** Un compuesto que contiene el grupo  $-COOH$ .

**Alcano:** Un hidrocarburo que contiene sólo enlaces sencillos.

**Alcohol:** Un derivado de hidrocarburo en el que un H está unido a un átomo de carbono, que no está en un anillo aromático, y se ha remplazado por un grupo  $-OH$ .

**Aldehído:** Un compuesto en el que un grupo alquilo o arilo y un átomo de hidrógeno están unidos a un grupo carbonilo.

**Alquilo:** Un grupo de átomos derivado de un alcano por la eliminación de un átomo de hidrógeno.

**Ámida:** Compuesto que contiene el grupo  $-CO-NH-$ .

**Amina:** Compuesto que puede considerarse un derivado del amoniaco, en el que uno o más hidrógenos son reemplazados por grupos alquilo o arilo.

**Ångstrom:** Unidad de longitud igual a  $1 \times 10^{-10}$  metros.

**Átomo:** La partícula mas pequeña de un elemento que mantiene su identidad química en cualquier proceso químico o físico.

### B

**Balanza electrónica:** Balanza en la que un campo electromagnético sostiene el platillo y su contenido; la corriente necesaria para establecer la carga del platillo a su posición original es proporcional a la masa que hay sobre éste.

### C

**Calor:** Una forma de energía que fluye entre dos muestras de materia a causa de su

diferencia de temperatura. Si es positivo, se absorbe calor del entorno por el sistema. Si es negativo se libera calor al entorno por el sistema.

**Calor Específico:** La cantidad de calor necesaria para elevar un grado Kelvin la temperatura de un gramo de una sustancia.

**Caloría:** Definida como exactamente 4.184 Julios. Originalmente la cantidad de calor necesaria para elevar un grado Kelvin la temperatura de un gramo de agua.

**Calorímetro:** Dispositivo usado para medir el calor transferido entre un sistema y su entorno.

**Capacidad calorífica:** La cantidad de calor necesaria para elevar la temperatura de un cuerpo (de cualquier masa) un grado Kelvin.

**Carboxilo:** El grupo  $-COOH-$ .

**Cetona:** Compuesto en el que un grupo carbonilo está enlazado a dos grupos alquilo o dos grupos arilo o a un grupo alquilo y un grupo arilo.

**Cifras significativas:** Sistema en el que se informa al lector de la fiabilidad de los datos numéricos. Por lo general todos los números que se conocen con certeza. Dígitos que indican la precisión de las mediciones.

**Compuesto:** Una sustancia formada por dos o más elementos en proporciones fijas.

**Compuestos químicos de calidad reactivo:** Reactivos de alta pureza que satisfacen los estándares del Reagent Chemical, que es un Comité de la American Chemical Society.

**Corriente:** Cantidad de carga eléctrica, en amperios  $A$ , que pasa a través de un circuito eléctrico por unidad de tiempo.

**Corrosión:** Oxidación de los metales en presencia de aire y humedad.

**Cromatografía:** Término que se aplica a los métodos de separación, que se basan en el reparto de las especies de un compuesto, entre una fase estacionaria y una móvil.

**Cromatografía de gases:** Método que utiliza una fase móvil gaseosa y una fase estacionaria sólida y líquida.

**Cromatograma:** Gráfico de la señal de concentración de un compuesto en función del tiempo o del volumen de elución.

## D

**Densidad:** Proporción entre la masa de un objeto y su volumen. Masa por unidad de volumen.

**Densidad relativa:** La relación de la densidad de una sustancia con la densidad del agua a la misma temperatura.

**Desviación:** Diferencia existente entre una medición individual y el valor de la media (o mediana) para un conjunto de datos.

**Desviación estándar:** Estimado de precisión que se basa en las desviaciones de los datos individuales, con respecto a la media de una muestra finita. Medida de qué tan cerca están los datos de mediciones repetidas alrededor de la media.

**Detector:** Dispositivo que responde a cierta característica del sistema, que esta sujeto a observación, y convierte esa respuesta en una señal susceptible de medirse.

**Disolución (o solución):** Una mezcla homogénea de dos o más sustancias.

**Disolvente:** El medio dispersante de una disolución.

## E

**Elemento:** Una sustancia que no puede descomponerse en otras más simples por medios químicos; compuesta de una sola clase de átomos.

**Energía:** La capacidad de realizar trabajo o transferir calor.

**Enlace químico:** Fuerza atractiva que mantiene los átomos juntos en elementos y compuestos.

**Entalpía (o cambio de):** Es el calor absorbido o liberado cuando tiene lugar una reacción a una presión aplicada constante. Si es positiva la reacción es endotérmica

(absorbe calor). Si es negativa la reacción es exotérmica (Se libera calor).

**Entropía:** De una sustancia, definida de una forma cualitativa, es una medida de su "desorden". Cuando mayor es el desorden, mayor es la entropía. Si es positiva los productos están más desordenados que los reactivos. Si es negativa los productos están menos desordenados que los reactivos.

**Error:** Diferencia entre una medición experimental y su valor aceptado.

**Error absoluto:** Medición exacta que se basa en la diferencia numérica entre una medición experimental y su valor verdadero (o aceptado).

**Error determinado:** Tipo de error, que al menos en principio, tiene una causa aparente.

**Error relativo:** Error en una medición dividido entre el valor verdadero (o aceptado) para la medición. A menudo se expresa como porcentaje.

**Estándares de referencia:** Materiales complejos que se han analizado exhaustivamente. El National Institute of Standard and Technology (NIST) es la fuente primaria de estos estándares.

**Ester:** Un compuesto de fórmula general —OCO—.

**Éter:** Un compuesto en el que un átomo de oxígeno está enlazado a dos grupos arilo, o a un grupo alquilo y otro arilo, —O—.

**Exactitud:** Diferencia numérica (o proximidad) entre un resultado y su valor verdadero o aceptado para la cantidad medida; esta concordancia se mide en términos de error.

## F

**Fluido:** Una sustancia que fluye libremente; los gases y los líquidos son fluidos.

**Fórmula molecular:** Fórmula que incluye información estructural además del número e identidad de los átomos de una molécula.

**Fracción molar:** Número de moles de un componente de una mezcla dividido por el número total de moles de la mezcla.

**Frecuencia:** El número que se repite por unidad de tiempo. Correspondiente a las veces que pasa por un punto dado una onda.

**Fuerza intermolecular:** Fuerza entre las partículas individuales (átomos, moléculas, iones) de una sustancia.

**Fuerza intramolecular:** Fuerza entre los átomos de una molécula o ion poliatómico.

**Fuerza de London:** Fuerza atractiva muy débiles y de muy corto alcance entre dipolos instantáneos (inducidos); también llamadas fuerzas de dispersión.

## G

**Grupo funcional:** Grupo de átomos en un compuesto orgánico que representa un punto de reacción potencial.

## H

**Hidrocarburo:** Un compuesto que contiene sólo carbono e hidrógeno.

## I

**Incertidumbre:** Conocida también como error experimental, expresa el grado mayor o menor de confianza (pero nunca con certeza) de un valor experimental.

**Ion:** Un átomo o grupo de átomos que tienen carga eléctrica.

## M

**Masa:** Una medida de la cantidad de materia de un objeto.

**Materia:** Lo que tiene masa y ocupa espacio.

**Mezcla:** Una muestra de materia compuesta de cantidades variables de dos o más sustancias, cada una reteniendo su identidad y propiedades.

**Mezcla heterogénea:** Mezcla que no tiene composición ni propiedades uniformes.

**Mezcla homogénea:** Una mezcla que tiene composición y propiedades uniformes en todas sus partes.

**Miscibilidad:** Capacidad de dos líquidos para mezclarse.

**Mol:** Es el número de partículas igual al número de átomos que hay en exactamente 0.012 kg de  $^{12}\text{C}$ . (Aproximadamente  $6.022 \times 10^{23}$ ).

**Molécula:** La partícula mas pequeña de un elemento o compuesto que puede tener una existencia estable independiente.

## N

**National Institute of Standards and Technology (NIST):** Agencia del Departamento de Comercio de Estados Unidos. Anteriormente, el National Bureau of Standards (NBS).

## P

**Partes por millón:** Forma conveniente de expresar la concentración de una especie de soluto que se encuentra en cantidades de trazas.

**Peso:** Una medida de la atracción gravitacional de la tierra sobre un objeto.

**Peso molecular:** La masa, en unidades de masa atómica, de una molécula de una sustancia no iónica; numéricamente igual a la masa, en gramos, de un mol de tal sustancia. Sinónimo de masa molecular.

**Precisión:** Es una medida de la reproducibilidad de un resultado. Si se mide una magnitud varias veces y los valores concuerdan mucho entre si, se dice que la medida es precisa. Si los valores varían ampliamente, la medida no es muy precisa.

**Presión:** Fuerza por unidad de área.

**Promedio:** Número que se obtiene al sumar los datos de un conjunto y dividir el resultado entre el número de datos del conjunto.

**Propiedad física:** Propiedad que se exhibe por la materia sin cambios en la composición química.

**Propiedad química:** Una propiedad que se exhibe cuando la materia sufre cambios químicos.

## Q

**Química:** Ciencia que describe la materia, sus propiedades, los cambios que sufre, y los cambios de energía que acompañan a estos procesos.

## R

**Ruido:** Fluctuaciones o distorsiones aleatorias de una señal que proceden de un gran número de variables no controladas.

## S

**Sistema:** Las sustancias de interés en un proceso; la parte del universo bajo investigación termodinámica.

**Sistema Internacional de unidades (SI):** Sistema Internacional de medición que utiliza siete unidades básicas. Todas las demás unidades se derivan de éste.

**Sustancia:** Cualquier clase de materia cuyos especímenes tienen la misma composición química y las mismas propiedades químicas.

## T

**Temperatura:** Una medida de la intensidad de calor, es decir, aumento o disminución del calor de una muestra u objeto. Determina la dirección del flujo del calor del objeto en contacto con otro objeto.

**Termodinámica:** El estudio de las transferencias de energía (calor) que acompañan a los procesos físicos y químicos.

**Termofísica:** El estudio de las transferencias de energía (calor) aplicadas a propiedades físicas.

**Trabajo:** La aplicación de una fuerza a lo largo de una distancia. Implica un cambio de energía, en el cual un cuerpo se mueve a una distancia en contra de alguna fuerza. Si es positivo se realiza trabajo sobre el sistema

por el entorno. Si es negativo Se realiza trabajo por es sistema hacia el entorno.

## V

**Viscosidad:** La tendencia de un líquido a resistirse a fluir; la inversa de su fluidez.