

5
2ej

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO**

FACULTAD DE QUIMICA



**PROPIEDADES DE EXCESO EN SISTEMAS
POLIETER LINEAL + ALCANO LINEAL EN
LAS CERCANIAS DEL PUNTO CRITICO**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
ALBERTO ALLENDE LOPEZ

FALLA DE ORIGEN



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

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

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

INDICE .

	Página.
INTRODUCCION	
CAPITULO I ANTECEDENTES	1
CAPITULO II PARTE EXPERIMENTAL	15
II.A Plan de trabajo	15
II.B Substancias	16
II.C Curva de coexistencia	17
II.D Densidades	21
II.E Capacidad calorífica	22
CAPITULO III RESULTADOS Y DISCUSION	28
III.A Curva de coexistencia	28
III.B Capacidad calorífica de exceso	35
III.C Otras propiedades de exceso	49
CAPITULO IV CONCLUSIONES	55
APENDICE	57
A Sistema Triglima + n-Pentadecano	57
B Sistema Tetraglima + n-Decano	60
BIBLIOGRAFIA	63

INTRODUCCION

Las interacciones moleculares que ocurren en mezclas de líquidos son estudiadas mediante las propiedades termodinámicas de exceso. Entre la gran variedad de éstas, la capacidad calorífica molar de exceso a presión constante C_p^E es de gran interés debido a su sensibilidad a los cambios de estructura que se llevan a cabo en el proceso de mezclado. De su definición :

$$C_p^E = C_{p(sol)} - x_1 C_{p1}^o - x_2 C_{p2}^o \quad (1)$$

donde C_{p1}^o es la capacidad calorífica de los componentes puros, x_1 su fracción mol y $C_{p(sol)}$ la capacidad calorífica de la solución. El valor de C_p^E indica la desviación con respecto a la solución ideal donde $C_p^E = 0$. Valores positivos de C_p^E se asocian a la formación de estructuras u organización en la mezcla líquida que incrementan la $C_{p(sol)}$ y así la C_p^E . Valores negativos se atribuyen a la destrucción de estructura en uno de los dos componentes en el proceso de mezclado; esta estructura incrementa la C_p^o de un componente puro lo que disminuye la C_p^E según la ecuación 1.

Recientemente se ha encontrado una dependencia inusual de la C_p^E en función de la concentración : dos zonas de curvatura positiva en los extremos del intervalo de concentración divididas por una zona de curvatura negativa. Esta forma "W" se ha asociado a la cercanía de la temperatura crítica de solubilidad del sistema, pero hasta el momento existen pocos estudios detallados que muestren tanto esta relación como la dependencia de otras propiedades de exceso con el fenómeno W en la C_p^E .

El objetivo de este trabajo es estudiar la dependencia de la C_p^E y de otras propiedades de exceso tales como: V^E , dV^E/dT , y dC_p^E/dT con la cercanía del punto crítico de solubilidad de sistemas binarios. Se seleccionaron dos mezclas de poliéteres lineales y alcanos lineales que presentan formas W en la C_p^E muy marcadas a temperatura ambiente : 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano + n-decano y 2,5,8,11-tetraoxadodecano + n-pentadecano. Se espera que la forma W en la C_p^E se acentúe a medida que la medición se acerque al punto crítico y que diverja en él. Respecto a las otras propiedades de exceso, se espera que sólo ocurran modificaciones a su conducta normal en las cercanías del punto crítico.

Este trabajo se ha dividido en varios capítulos. En el primero se mencionan, en forma cronológica, los antecedentes experimentales a este trabajo. En el siguiente se describen las técnicas experimentales empleadas para determinar la curva de coexistencia líquido - líquido y las propiedades de exceso antes mencionadas. En el capítulo III se presentan los resultados experimentales y se discuten en base a las predicciones teóricas existentes. El capítulo IV contiene las conclusiones de este estudio y algunas recomendaciones de proyectos futuros. Por último, en el apéndice se incluyen todos los datos experimentales.

Es importante señalar que las conclusiones aquí obtenidas pueden generalizarse a cualquier sistema que presente la forma W en la C_p^E y, además, constituyen información básica para las teorías en solución que se apliquen en las cercanías del punto crítico.

CAPITULO I

ANTECEDENTES

Las mezclas de líquidos se han utilizado para estudiar las interacciones moleculares mediante las funciones termodinámicas de exceso [1]. Estas propiedades representan la mejor forma de expresar el grado de desviación de la idealidad observada en las mezclas líquidas reales pues se definen como :

$$A^E = A_{(sol)} - x_1 A_1^0 - x_2 A_2^0 \quad (2)$$

donde A^E representa la propiedad de exceso, $A_{(sol)}$ y A_1 son, respectivamente, las propiedades de la solución y de los componentes puros, y x_1 es la fracción molar. De esta manera pueden obtenerse las funciones de exceso para la energía de Gibbs (G) y sus derivadas, la entalpía (H) y el volumen molar (V).

Cuando se aplican G^E , H^E y V^E al estudio de la creación o destrucción de orden molecular en el proceso de mezclado, resulta que, las segundas derivadas de la energía de Gibbs de exceso como la capacidad calorífica molar de exceso $C_p^E = (dH^E/dT)_p$ y dV^E/dT , detectan más fácilmente este fenómeno [2].

Para la C_p^E , esto proviene de que la formación de orden produce una disminución en la entropía del sistema. Este orden puede romperse al elevar la temperatura, lo que provoca un incremento en la entropía y así mismo en la capacidad calorífica a presión constante mediante la relación :

$$C_p = T \left(\frac{dS}{dT} \right)_p = \left(\frac{dH}{dT} \right)_p = -T \left(\frac{d^2G}{dT^2} \right)_p \quad (3)$$

entonces, la capacidad calorífica refleja directamente la variación del orden con la temperatura. Este efecto es difícil de detectar en los líquidos puros pues es pequeño comparado con la capacidad calorífica interna de las moléculas en estudio, sin embargo, en el mezclado el orden en el líquido se altera y esto se manifiesta claramente en la C_p^E .

Se ha encontrado [2] que la creación y la destrucción de orden dan lugar a contribuciones de signo opuesto tanto en C_p^E como en dV^E/dT , que los signos de las contribuciones son independientes del tipo de interacción (puentes de hidrógeno, formación de complejo, etc.) y que las magnitudes de las contribuciones dependen del tipo de sistema. La figura 1 representa las tres conductas generales encontradas para la C_p^E .

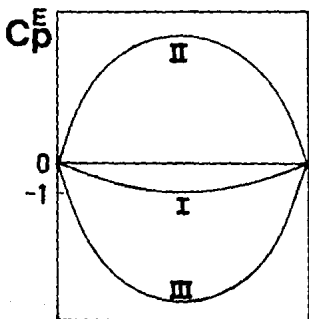


Figura 1.

En el caso más sencillo de sistemas sin interacciones especiales (I), como las mezclas de alcanos de cadena corta, la C_p^E es negativa y pequeña (≈ 1 J/K mol) y puede ser explicada en términos de cambios en el volumen libre en el mezclado. Valores muy positivos en la C_p^E (II) se asocian a la formación de orden en solución, p. ej. en las mezclas de alcoholes y alcanos [3] donde la organización está dada por la formación de diferentes especies asociadas en solución mediante enlaces puente de hidrógeno. En la otra situación extrema, valores muy negativos de la C_p^E (III) se relacionan a la destrucción del orden existente en uno o ambos componentes puros al momento de su mezcla, como en mezclas de alcanos lineales de cadena larga con moléculas globulares como ciclohexano, donde las correlaciones de orden orientacional en el alcano puro son destruidas en el mezclado [4]. En todos estos casos, las curvas de C_p^E en función de la concentración tienen forma parabólica y su máximo o mínimo se localiza alrededor de la concentración equimolar.

En 1984, a este esquema general de la C_p^E , Grolier et al [5] añaden una nueva y extraña dependencia de la C_p^E con la composición, mostrada en la figura 2 para las mezclas de 1,4-dioxano + n-heptano (7), + n-decano (10) y + n-tetradecano (14) en función de la fracción mol del éter cíclico a 25 °C. Esta forma especial se conoce desde entonces como " C_p^E en forma W" y se caracteriza por la presencia de dos regiones de curvatura positiva separadas por una región de curvatura negativa. En esta figura, la forma W se acentúa al aumentar el tamaño del n-alcano y el "máximo" de ella se desplaza hacia la derecha.

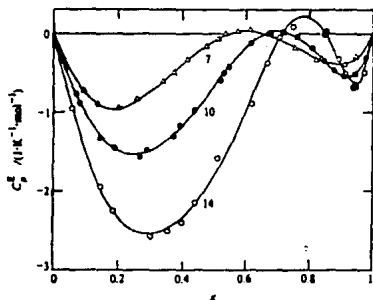


Figura 2.

Este efecto del tamaño relativo de las moléculas en la forma W puede verse con mas claridad en la figura 3 para los sistemas 2,5,8,11-tetraoxadodecano + nC_{12} (●) [6] y 2,5,8-trioxanonano + nC_7 (○) [7].

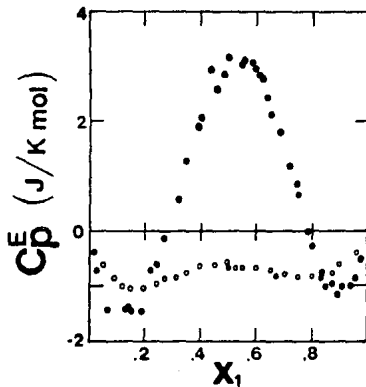


Figura 3.

En estos sistemas tipo poliéter lineal + alcano lineal, los resultados de G^E en función de la fracción mol del éter a 25 °C muestran que la forma W se incrementa notablemente al aumentar el tamaño de ambos componentes, pasando de una mezcla con moléculas de 9 átomos para el poliéter y 7 para el alcano hacia un sistema idéntico en el tipo de interacción pero con moléculas de 12 átomos para ambos. Esto indica que la forma W se acentúa debido a un incremento en el número de interacciones alcoxi-alquil. El máximo de ambas curvas se encuentra alrededor de la composición equimolar.

La forma W no es exclusiva de mezclas éter + alcano pues ha sido encontrado en una gran cantidad de sistemas que incluyen mezclas de ésteres, cetonas, dicloroalcanos y nitrilos con alcanos lineales, ramificados y cíclicos. No obstante esta diversidad, todos los sistemas presentan dos características comunes :

a) Sus entalpías de exceso (H^E) y energías de Gibbs de exceso (G^E) son positivas y de gran magnitud (entre 800 y 1200 J/mol) lo que indica que existe una gran antipatía entre los componentes de la mezcla.

b) La forma W se acentúa a medida que la temperatura disminuye y se acerca a la temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS) de la mezcla, donde el sistema se separa en dos fases. Es importante señalar que no se requiere colocar al sistema cerca de la TCSS para poder observar el fenómeno, ya que hay sistemas donde la forma W es evidente a temperaturas alejadas (50-60 grados) del punto crítico.

Estos hechos apoyan la hipótesis formulada en 1987 [8] de que la forma W se debe a desviaciones en la composición local respecto

a la composición de bulto, es decir, fluctuaciones de largo alcance en la concentración. La propuesta es que las curvas de C_p^E en forma W son una consecuencia de dos contribuciones competitivas que se ilustran en la figura 4 junto con el resultado de su suma.

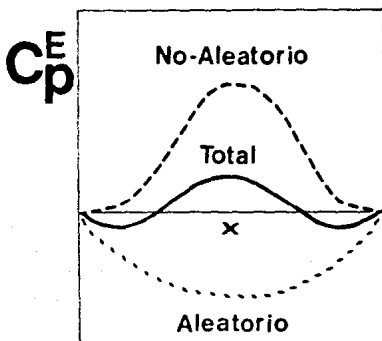


Figura 4.

Estas contribuciones son : (i) una aleatoria, de signo negativo y forma parabólica, idéntica al caso I de la figura 1, y (ii) una no-aleatoria, positiva y aguda, que proviene de la atracción a largo alcance entre las moléculas de un mismo componente. Esta segunda contribución es pequeña en los extremos del intervalo de concentración pues, en esta zona, cada uno de los componentes está muy diluido en el otro y entonces, debe estar disperso al azar. Hacia el centro del diagrama esta contribución se incrementa.

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

interacción con la otra molécula. La existencia de estas organizaciones aumenta la C_p de la solución y, por tanto, la C_p^E de la mezcla. Al disminuir la temperatura y acercarse a la TCSS, las estructuras y esta contribución aumenta, empujando la C_p^E hacia valores positivos. Como este efecto sólo se presenta en concentraciones intermedias, la forma de la C_p^E , que es usualmente negativa y pequeña, adquiere la peculiar forma W.

Esta hipótesis ha sido probada en 1989 [9] al determinar la magnitud de la contribución no-aleatoria y al comparar estos valores con la magnitud del efecto W en la C_p^E . Se sugirió como medida de la contribución no-aleatoria a la función de correlación de concentración-concentración S_{cc} llamada también factor de estructura que se relaciona a las propiedades termodinámicas como :

$$S_{cc} = \left(\frac{d^2(G/RT)}{dx_1^2} \right)_{T,P,N}^{-1} = \left(\frac{1}{x_1 x_2} + \frac{d^2(G^E/RT)}{dx_1^2} \right)_{T,P,N}^{-1} \quad (4)$$

El valor ideal de S_{cc} es $S_{cc}^{id} = x_1 x_2$ y entonces, valores de S_{cc} mayores que S_{cc}^{id} manifiestan la contribución no-aleatoria. Esta contribución y el S_{cc} se incrementan al acercarse a la TCSS. Esto puede visualizarse en la figura 5, que representa la energía de Gibbs en función de la fracción mol de una mezcla binaria a diferentes temperaturas para soluciones estables (I y II), en la TCSS (III) y en la separación de fases (IV). En cada caso la derivada d^2G/dx^2 es una medida de la estabilidad de la solución y así entonces, su inverso S_{cc} mide la no-aleatoriedad o "inestabilidad" de la solución.

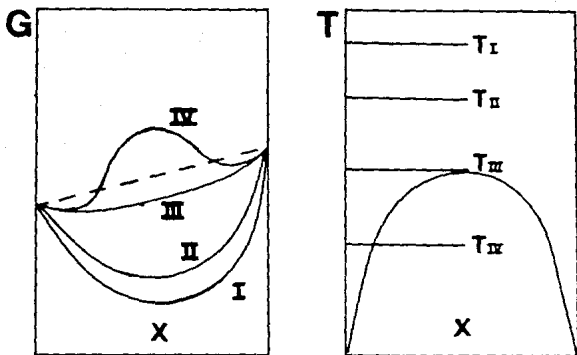


Figura 5

A partir de la ecuación (4), el Sec puede ser obtenido mediante doble diferenciación de G^E con respecto a la composición, sin embargo este procedimiento requiere de una alta precisión en los datos de G^E lo que es muy difícil de obtener. Por otro lado, este factor de estructura Sec se relaciona directamente a las fluctuaciones de concentración en una mezcla [9] y dado que las fluctuaciones en concentración y densidad son las responsables de la dispersión de la luz en un fluido, es posible obtener Sec a partir de experimentos de dispersión luminosa. La figura 6a muestra Sec determinado por esta técnica [9] a 25°C para cuatro mezclas binarias : nitrobenzono + n-heptano (A), acetona + n-dodecano (B), 1,4-dioxano + ciclohexano (C) y 1,4-diclorobutano + n-heptano (D). Para todos los sistemas $Sec > \frac{14}{Sec}$ en el centro del intervalo de concentración, lo que indica la presencia de

no-aleatoriedad. Dos de las mezclas, A y B están cerca de sus TCSS y así sus valores de S_{cc} son los mayores. La figura 6b muestra que las curvas de C_p^E para todos los sistemas tienen forma W.

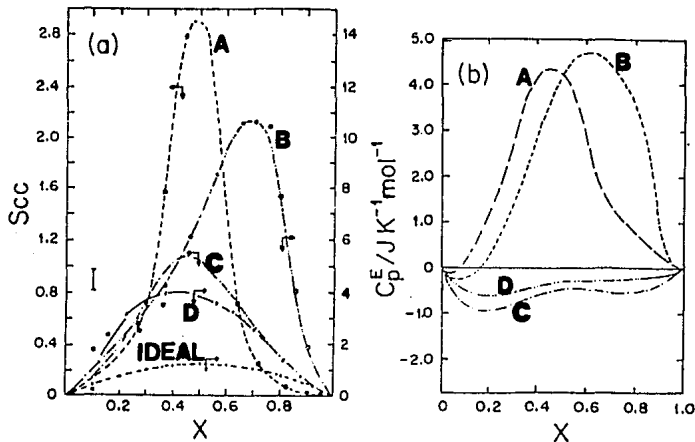


Figura 6

Comparando las figuras 6a y 6b se observa una correlación entre el grado de no-aleatoriedad (medido a través de S_{cc}) y la intensidad de la forma W en la C_p^E . Además se presenta una correspondencia entre la concentración donde ocurren los máximos de las curvas de S_{cc} con las de C_p^E . Por lo anterior, el S_{cc} parece ser un buen indicador de la forma W en la C_p^E .

La variación de la forma W en la C_p^E y de S_{cc} en las cercanías de la TCSS se aprecia indirectamente en las figuras 7 y 8 donde se representan resultados experimentales de C_p^E y valores calculados de S_{cc} a 25 °C [10] para mezclas de poliéteres y alcanos lineales.

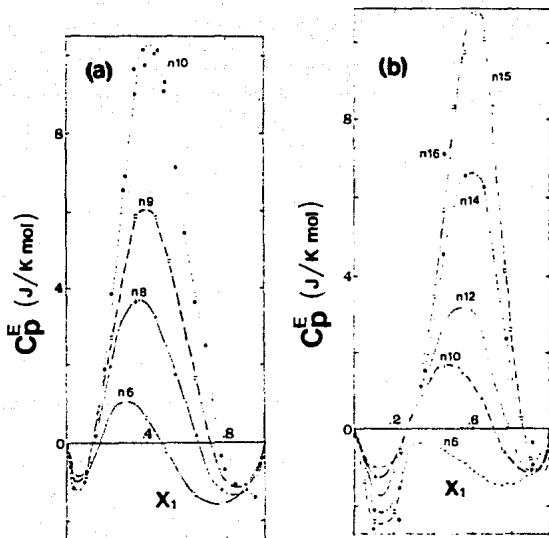


Figura 7

La figura 7a muestra las C_p^E para los sistemas 2,5,8,11,14-penta oxapentadecano + n-decano (n10), + n-nonano (n9), + n-octano (n8) y + n-hexano (n6) en función de la fracción mol del éter. Todos estos sistemas presentan solubilidad total a la temperatura de 25 °C y, sin embargo, el sistema con n-dodecano exhibe solubilidad parcial [10], lo que supone que al aumentar el tamaño del alcano (del n6 al n10) su TCSS se encuentra más cerca de esta temperatura y así, la contribución no-aleatoria aumenta y la forma W se acentúa. Esta cercanía de la temperatura de medición a la TCSS se visualiza en la figura 7b con los sistemas

2,5,8,11-tetraoxadodecano + n6, + n10, + n-dodecano (n12), + n-tetradecano (n14), + n-pentadecano (n15) y + n-hexadecano (n16). De hecho, para este último sistema se presenta separación de fases a la temperatura de trabajo.

La figura 8 contiene, para estos sistemas, los valores de S_{CC} calculados al utilizar una teoría de contribución de grupos en la obtención de la función de exceso G^E [10].

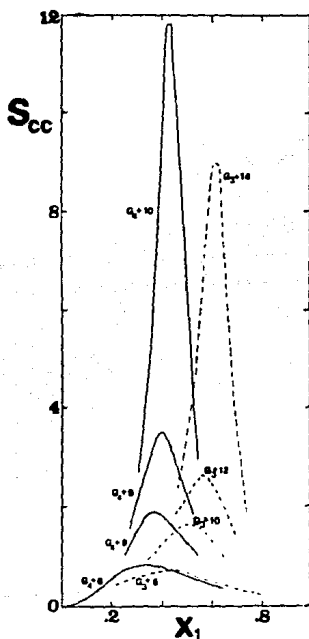


Figura 8

En esta figura se observa que la contribución no-aleatoria medida por el S_{cc} se incrementa notablemente para los sistemas cuyas TCSS estén más cercanas y decrece al disminuir el tamaño del n-alcano (con TCSS más alejadas), lo que se correlaciona con lo obtenido para la C_p^E .

El estudio que muestra con más detalle la variación de la forma W con la cercanía a la TCSS (iii) se muestra en la figura 9 para el sistema nitroetano + ciclohexano donde se representan los resultados de C_p^E en función de la fracción mol del nitroetano a diferentes temperaturas cercanas a la TCSS de 23 °C.

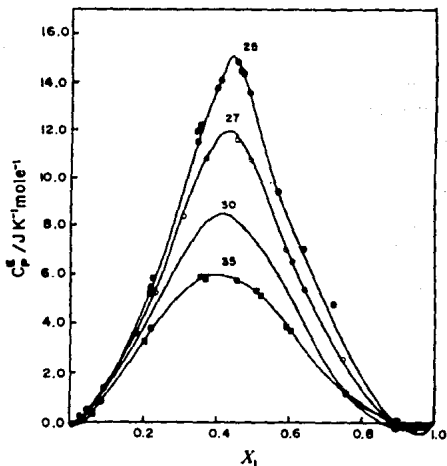


Figura 9

Para este sistema, la contribución no-aleatoria se incrementa de manera tal que anula prácticamente la contribución aleatoria a medida que la temperatura de trabajo se acerca a la TCSS, lo que "acentúa" la forma W hasta casi desaparecería. Es importante notar las grandes magnitudes de los máximos de C_p^E en las cercanías de la TCSS, inusuales para sistemas con interacciones débiles.

La figura 10 muestra para este sistema los valores de S_{cc} calculados a través de la teoría Flory-Huggins (a) y obtenidos a partir de datos C_p^E (b) a las mismas temperaturas de la figura 9. Ambas correlacionan cualitativamente la magnitud no-aleatoria pero sólo los datos C_p^E concuerdan con la misma composición del máximo de C_p^E .

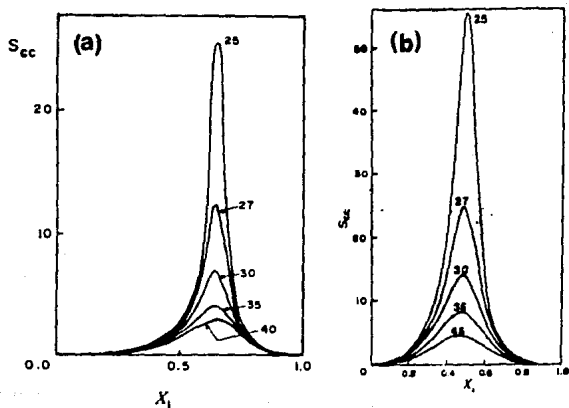


Figura 10

Hasta ahora se han mostrado los antecedentes experimentales que relacionan la dependencia de la forma W en la C_p^E con la cercanía a la TCSS de un sistema. En éstos se ha enfatizado la importancia de la contribución no-aleatoria para generar esta peculiar forma, inclusive a temperaturas muy alejadas de la TCSS. Sin embargo, no existen estudios que describan con más detalle el efecto de esta contribución en la C_p^E y otras propiedades de exceso en las cercanías del punto crítico de solubilidad.

El objetivo de este trabajo es verificar la dependencia de la C_p^E y de otras propiedades de exceso tales como: V^E , dV^E/dT , y dC_p^E/dT con la cercanía de la TCSS. Este estudio se desarrollará en los sistemas 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecano + n-decano y 2,5,8,11-tetraoxidodecano + n-pentadecano, que presentan formas W en la C_p^E muy acentuadas a temperatura ambiente (ver figura 7).

El siguiente capítulo incluye el plan de trabajo desarrollado y la información básica sobre las sustancias empleadas y las técnicas experimentales utilizadas para determinar la curva de coexistencia y la TCSS, así como las densidades y capacidades caloríficas de las soluciones que se requieren para calcular las propiedades de exceso seleccionadas.

CAPITULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.A Plan de Trabajo

El primer paso es verificar la pureza de las sustancias empleadas, pues se sabe del gran efecto de las impurezas en el estudio de fenómenos cercanos al punto crítico. Realizado ésto, se determina la curva de coexistencia de cada sistema para conocer su temperatura crítica de solubilidad superior (TCSS) y para establecer las temperaturas de trabajo. Entonces se determina la C_p^E en la proximidad de la TCSS, tan cerca como lo permitan las técnicas experimentales. Los resultados de esta propiedad se analizan y discuten en términos de la contribución aleatoria, medida en función del factor de estructura S_{cc} . Este se calcula utilizando una teoría de contribución de grupos [12] que ha resultado exitosa en el análisis del fenómeno W para este tipo de mezclas [10]. Las otras propiedades de exceso se determinan a temperaturas similares a las de la C_p^E y se discuten en base a las predicciones teóricas existentes.

Para el cálculo de las propiedades de exceso a estudiar, se requieren las densidades y capacidades caloríficas de las soluciones y de los componentes puros. A continuación se describen las técnicas experimentales utilizadas para determinar estas propiedades y la curva de coexistencia. Además, se proporciona información básica de cada reactivo.

II.B Sustancias

Los poliéteres lineales son compuestos con estructura $\text{Cl}_3\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_x\text{-CH}_3$ donde x está comprendido entre 1 y 4. Se conocen comunmente como glimas y son totalmente solubles en agua, alcoholes e hidrocarburos de bajo peso molecular. Estas sustancias tienen baja toxicidad y a excepción de que forman peróxidos, son relativamente inertes, por lo que se utilizan como solventes de reacciones químicas [13].

Los poliéteres seleccionados para este trabajo son : (i) 2,5,8,11,14-pentaioxapentadecano (tetraglima) con peso molecular p.m. = 222.28 g/mol, punto de fusión p.f. = - 27 °C, punto de ebullición p.eb. = 275 °C, densidad $\rho^{20} = 1.0087 \text{ g/cm}^3$ e índice de refracción $\eta^{20} = 1.4325$, y (ii) 2,5,8,11-tetraoxadodecano (triglima) con p.m. = 1738.22 g/mol, p.f. = - 45 °C, p.eb. = 216 °C, $\rho^{20} = 0.996 \text{ g/cm}^3$ e $\eta^{20} = 1.4233$ [13]. Ambas sustancias se obtuvieron de Aldrich Chem. Co. con una pureza establecida de 99 % mol y se utilizaron sin purificación adicional. Sólo a la triglima se le adicionó tamiz molecular para evitar su hidratación.

El análisis cromatográfico de estos reactivos en una columna capilar RSL-300 cuya fase es fenilmetilsiloxano, revela que, sin tomar en cuenta el contenido de agua, la tetraglima y la triglima tienen una pureza de 98.85 y 99.89 % mol, respectivamente.

Los alcanos utilizados fueron (indicando la compañía química de procedencia y la pureza establecida) : n-decano (Aldrich Chemical Company + 99 % mol) y n-pentadecano (Aldrich Chemical Company + 99 % mol). Ambos se utilizaron sin purificación adicional y su análisis cromatográfico en las mismas condiciones que para las glimas demuestra una pureza de 98.16 y 99.72 % mol.

III.C Curva de coexistencia

La solubilidad puede definirse como la capacidad de dos o más sustancias para formar espontáneamente, una con la otra y sin reacción química, una dispersión molecular homogénea. Hay muchas formas de expresar ésta, sea por porcentajes, molaridad, etc. refiriéndose a una sola temperatura. En el caso de líquidos parcialmente solubles, la forma más completa de conocer la solubilidad de un líquido en otro es mediante la curva de coexistencia o diagrama temperatura T vs composición del sistema a presión constante.

Normalmente en un diagrama binario T vs composición en fracción mol X (véase fig. 11) al aumentar la temperatura aumenta la solubilidad de cada componente en el otro, hasta que las curvas de solubilidad de cada uno se unen a una temperatura máxima, llamada temperatura crítica de solubilidad de superior (TCSS). Sobre ésta, los componentes son miscibles en todas proporciones. A esta TCSS le corresponde la composición crítica X_c .

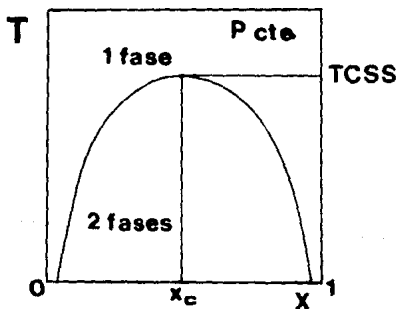


Figura 11

Estas curvas se construyen básicamente por dos métodos [14], el analítico y el sintético. El método analítico consiste en agitar los líquidos a una temperatura dada (T_{cte}), esperar a que alcancen el equilibrio y se separen en dos fases para muestrear en cada una de ellas. Del análisis de estas muestras se obtienen las composiciones en coexistencia (X' y X'') como se observa en la figura 12a. Este procedimiento se repite para diferentes temperaturas hasta generar la curva completa. En general, este método es muy eficaz lejos de la TCSS.

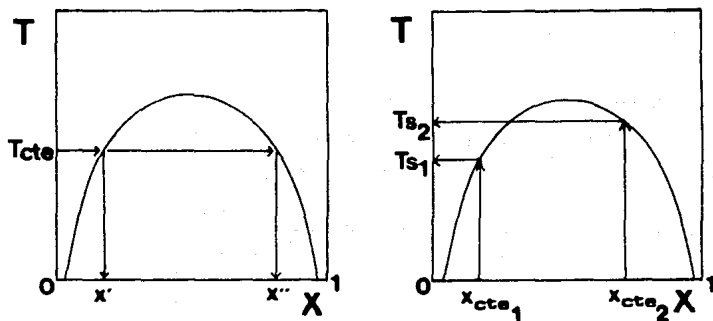


Figura 12

El método sintético (figura 12b) consiste en preparar una composición fija (X_{cta1}) y determinar su temperatura de solubilidad (T_{s1}) aumentando y disminuyendo la temperatura hasta observar visualmente el cambio de fase. Esto se realiza para diferentes composiciones hasta obtener la curva completa. Este método es muy rápido y adecuado alrededor de la TCSS, sin embargo su precisión es de sólo 0.1°C .

En este trabajo se utilizó una variante al método sintético [15] que detecta el cambio de fase mediante un láser. En este método (ver figura 13) se alinean una fuente láser He-Ne de 4 mW y una fotocelda que detecta la potencia del haz. Entre ellas se coloca una celda de vidrio que contiene la solución de trabajo. Esta celda incluye una camisa por donde se circula, mediante un baño termostático Cole Parmer modelo 1268-14, un líquido adecuado para controlar la temperatura. Esta se midió con un termómetro digital Cole Parmer modelo 8502-20 utilizando sensores previamente calibrados. La mezcla se mantiene en agitación constante.

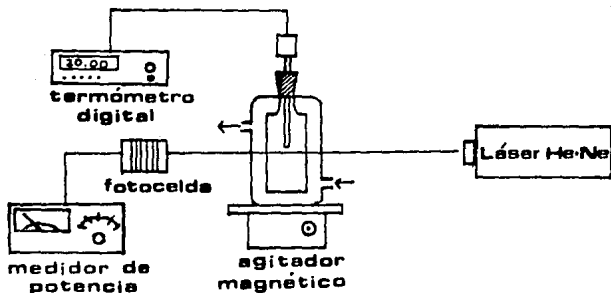


Figura 13

Cuando la mezcla está en la zona de dos fases la dispersión del haz es casi total y el medidor de potencia registra una lectura mínima y constante. Conforme se viaja a la zona de una fase líquida, la dispersión disminuye y la potencia registrada aumenta paulatinamente hasta el momento de llegar a una fase, donde la potencia registrada es máxima y constante. Este procedimiento se

repite ahora disminuyendo la temperatura hasta alcanzar la zona de dos fases. Para determinar la T_s , en todo momento se registran parejas de datos temperatura - potencia P con los que se construye una gráfica $P - T$, cuyos resultados generan una curva bilogarítmica cuyo punto de inflexión indica la T_s con una precisión < 0.01 °C [15] (ver siguiente capítulo). La curva de coexistencia se obtiene al repetir lo anterior para diversas composiciones.

La preparación de las composiciones se realiza por pesada en una balanza analítica Mettler modelo PM 400 de precisión ± 0.001 g. Conocidos los pesos moleculares de los líquidos 1 y 2 (M_1 y M_2), sus densidades (ρ_1 y ρ_2), y tomando en cuenta el volumen total de la celda (≈ 20 ml) se fija el volumen para la primer composición ($V_T \approx 3$ ml). Se obtienen los volúmenes de los componentes 1 y 2 (V_1 y V_2) necesarios para la preparación de una solución con fracción mol X_1 mediante:

$$V_1 = \frac{V_T}{\left[1 + \frac{X_2 \rho_1 M_2}{X_1 \rho_2 M_1} \right]} ; \quad V_2 = V_T - V_1 \quad (5)$$

La composición real se obtiene al conocer por diferencia los pesos g_1 y g_2 correspondientes a los volúmenes V_1 y V_2 vertidos:

$$X_1 = \frac{\frac{g_1}{M_1}}{\left[\frac{g_1}{M_1} + \frac{g_2}{M_2} \right]} ; \quad X_2 = 1 - X_1 \quad (6)$$

Las composiciones siguientes se preparan con el mismo método, añadiendo el volumen necesario a la muestra inicial cuidando que

el volumen total no rebase 15 ml. Cada adición se efectúa con extrema precaución para evitar cualquier evaporación de los componentes. Con esta técnica y empleando las incertidumbres para el peso molecular $\delta M_i = 0.001$ g/mol, para los sistemas aquí estudiados, la incertidumbre relativa promedio de la fracción mol calculada es menor a 0.001.

II.D Densidades.

La densidad se midió con un densímetro de celda vibratoria SODEV modelo O3D (Sherbrooke, P.Q., Canadá) el cual requiere de 1 cm^3 de líquido. El funcionamiento de este densímetro [16] está basado en las propiedades de un oscilador mecánico. La frecuencia de vibración de una celda que consiste en un tubo de acero inoxidable sujeto en un extremo, está relacionada con su masa por unidad de longitud y con la constante de restitución de la fuerza. La frecuencia de resonancia τ de este tubo oscilador depende de la densidad del fluido ρ que contiene según $\rho = A + B \tau^2$ donde A y B son constantes del instrumento y se calculan midiendo τ de dos fluidos de densidad conocida.

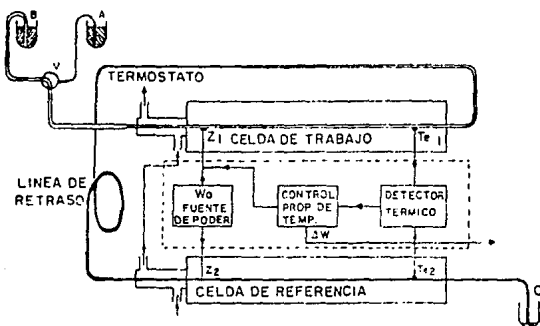
En este trabajo, los líquidos de referencia empleados para obtener la densidad de todos los sistemas medidos fueron el n-decano y el tetracloruro de carbono CCl_4 . La densidad de cada solución o líquido puro se obtiene con el promedio de las lecturas de τ y aplicando la ecuación $\rho = A + B \tau^2$. Para generar densidades de alta precisión y reproducibilidad, se requiere de sumo cuidado en la preparación de las soluciones, en el llenado de la celda y cuidar que las fluctuaciones de temperatura en el sistema no sean mayores de ± 0.001 °C. Esto último se logró utilizando un control

de temperatura modelo CT-L de la marca SODEV calibrado con un termómetro de Pt para obtener lecturas de en términos de volts. Con estas precauciones, la precisión en la medida de densidad es $\delta\rho = \pm 0.00001 \text{ g/cm}^3$ [16].

Es importante señalar que en la preparación de las soluciones para la determinación de la densidad y la capacidad calorífica, se elaboró una muestra de 10 ml para cada composición utilizando una balanza analítica Mettler modelo AT 250 de precisión $\pm 0.00001 \text{ g}$. Los volúmenes V_1 y V_2 así como las composiciones reales se calcularon mediante las ecuaciones 5 y 6. En esta situación, la incertidumbre relativa promedio de la fracción mol calculada es $\delta X_i = 0.0001$.

II.E Capacidades caloríficas.

Las capacidades caloríficas volumétricas C_p^V se midieron con un microcalorímetro de flujo Picker descrito en la literatura [17] y esquematizado en la fig. 14. Los líquidos A y B fluyen de manera continua a través de las celdas de trabajo y de referencia del equipo. Este flujo debe ser constante y ello se logró utilizando una bomba peristáltica de alta precisión marca. Las dos celdas del microcalorímetro se mantienen a temperatura constante utilizando el mismo control de temperatura empleado para las densidades. Para explicar la operación del microcalorímetro supongamos inicialmente que el líquido A fluye por ambas celdas; al girar la válvula se permite el paso del líquido B a la celda de trabajo mientras que A permanece en la celda de referencia. Al entrar a las celdas, ambos líquidos son calentados con la misma potencia W_0 (disipada por los diodos Z_1 y Z_2) para obtener la T escogida.



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

Z_{1,2}: DIODOS
 T_{1,2}: TERMISTORES
 V: VALVULA

Figura 14

Los termistores T_1 y T_2 miden el aumento diferencial de temperaturas ΔT que resulta de la diferencia entre las capacidades calorificas volumétricas de los líquidos A y B (ΔC_p^V). El equipo anula esta diferencia de temperaturas mediante un control proporcional de temperaturas al aplicar una cantidad de energia ΔW . Esta energia está relacionada con las capacidades calorificas del líquido en la celda de referencia ($C_{p,A}^V$) y del líquido en la celda de trabajo ($C_{p,B}^V$) mediante las relaciones :

$$\frac{\Delta C_p^V}{C_{p,A}^V} = \frac{C_{p,B}^V - C_{p,A}^V}{C_{p,A}^V} = \frac{\Delta W}{W_0} ; \frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{\Delta W}{W_0} \quad (7)$$

En la figura 14, la línea de retraso tiene por objeto permitir

que el sistema alcance el equilibrio con el líquido A en una celda y el líquido B en la otra. El aumento de temperatura constante ΔT producido por la potencia W_0 resultó ser de 1.0°C a todas las temperaturas de trabajo, por lo tanto, para obtener las capacidades caloríficas a la temperatura deseada, fue necesario fijar el control de temperatura $\Delta T/2 = 0.5^\circ\text{C}$ abajo de la temperatura seleccionada. La señal de salida ΔW fue registrada en un graficador LINSEIS 1-6512.

El uso de un graficador para registrar ΔW , requiere de la realización de una calibración, que se puede llevar a cabo en cualquier momento en el que un mismo líquido o solución ocupe ambas celdas. La calibración consiste en simular una diferencia de capacidades caloríficas (ΔC_p^V) aplicando una cantidad de energía ΔW_{cal} perfectamente conocida, que provoca una desviación h_{cal} en el graficador con respecto a la línea base. Esto se ilustra al inicio del experimento en la figura 15 que muestra esquemáticamente el registro que se obtiene en una corrida experimental típica para obtener la capacidad calorífica en todo el intervalo de concentración de un sistema. Al comparar los líquidos A y B (líquido A y solución # 1 en la figura 15) en el microcalorímetro, se produce en el graficador una desviación h_x y el ΔW correspondiente será $\Delta W = \Delta W_{cal} h_x / h_{cal}$. Con ello la ecuación (7) se transforma en :

$$\frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{\Delta W_{cal} h_x}{W_0 h_{cal}} \quad (8)$$

donde el signo del segundo término depende de si h_x es positiva o negativa. En la ecuación (8), $C_{p,B}^V$ y $C_{p,A}^V$ son las capacidades

caloríficas volumétricas de los líquidos en las celdas de trabajo y de referencia respectivamente. El procedimiento de comparación se sigue desarrollando entre soluciones, generando diferentes n_2 para cada confrontación tipo líquido en celda de trabajo / líquido en celda de referencia, tal y como se observa en la figura 15 hasta terminar con el líquido puro B en ambas celdas.

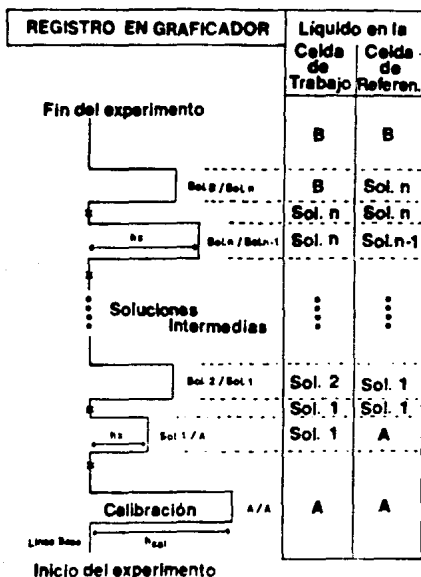


Figura 15

Es posible sustituir en la ecuación (8), las potencias de

calentamiento por las igualdades $W_0 = V_0 I_0$ y $\Delta W_{cal} = V_{cal} I_{cal}$, donde V_0 , I_0 , V_{cal} e I_{cal} son, respectivamente, el voltaje y la intensidad de corriente medidos en el equipo durante el experimento y en el momento de la calibración. Con ello, la ecuación (8) se convierte en :

$$\frac{C_{p,B}^V}{C_{p,A}^V} = 1 \pm \frac{V_{cal} I_{cal} h x}{V_0 I_0 h_{cal}} \quad (9)$$

Las ecuaciones (8) y (9) indican que, para la determinación de la capacidad calorífica volumétrica de un líquido o solución, se requiere conocer la C_p^V del líquido contra el cual se está comparando. En la práctica se utiliza como referencia el líquido cuya C_p^V se conozca con mayor exactitud (líquido A en la figura 15). Contra este líquido se compara la solución más concentrada en A y, como indica la figura 15, para las soluciones de menor concentración en A, el líquido de referencia utilizado es la solución inmediata anterior en concentración. En este trabajo, los líquidos referencia para el cálculo de las C_p^V de los sistemas en estudio fueron los alcanos correspondientes.

La obtención de valores de C_p^V de buena precisión y reproducibilidad depende críticamente de que las fluctuaciones del flujo y de temperatura sean muy pequeñas y de que se cuente con un vacío adecuado. En este trabajo se logró un vacío de $5 \cdot 10^{-2}$, satisfactorio para poder reproducir con éxito valores de la literatura y, por lo tanto, los resultados obtenidos son confiables. En las condiciones óptimas de trabajo, la precisión en la determinación de las C_p^V que proporciona este equipo es $\delta C_p^V = \pm 0.0001 \text{ J/K cm}^3$ (17).

Con esta información experimental se obtiene la curva de coexistencia para obtener la TCSS y las densidades y capacidades caloríficas que se utilizan para calcular las propiedades de exceso de los sistemas a estudiar. Los resultados de estas propiedades se presentan y discuten en el siguiente capítulo en base al plan de trabajo descrito.

CAPITULO III

RESULTADOS Y DISCUSION

III.A Curva de coexistencia

Para obtener la curva de coexistencia de los sistemas tetragilma + decano y trigilma + pentadecano, se utilizó la técnica descrita en el capítulo anterior para obtener la temperatura de solubilidad en mezclas de composición conocida y en todo el intervalo de concentración. Para las regiones alejadas de la TCSS, donde las T_s cambian drásticamente con la composición, la figura 16 muestra resultados típicos de potencia del láser (en mW) que atraviesa la mezcla y es medida por el detector en función de la temperatura del sistema (en $^{\circ}\text{C}$).

En esta figura, para una mezcla de composición $X = 0.699$ en fracción mol de la tetragilma, para temperaturas menores de 14.00°C los valores de potencia, menores a 2 mW, indican la existencia de dos fases que dispersan al máximo el haz. Al elevar gradualmente la temperatura, la potencia registrada (\circ) aumenta en forma bilogarítmica hasta alcanzar nuevamente un valor constante pero ahora máximo, indicando miscibilidad total. La lectura de potencias (\bullet) se realiza ahora descendiendo la temperatura hasta obtener la separación de fases. Los conjuntos de puntos experimentales potencia vs temperatura se grafican para los dos casos, calentamiento y enfriamiento, por los cuales se trazan curvas representativas. La temperatura de solubilidad se obtiene del promedio de las temperaturas correspondientes a los puntos de

inflexión de cada curva. La diferencia de estas temperaturas es de $\Delta T = 0.02$, por lo que las temperaturas de solubilidad obtenidas por este método para los sistemas en estudio y en estas regiones tienen una precisión de ± 0.02 . En la figura 16 la T_s corregida, obtenida de la previa calibración del termómetro, es de 14.06 ± 0.02 °C.

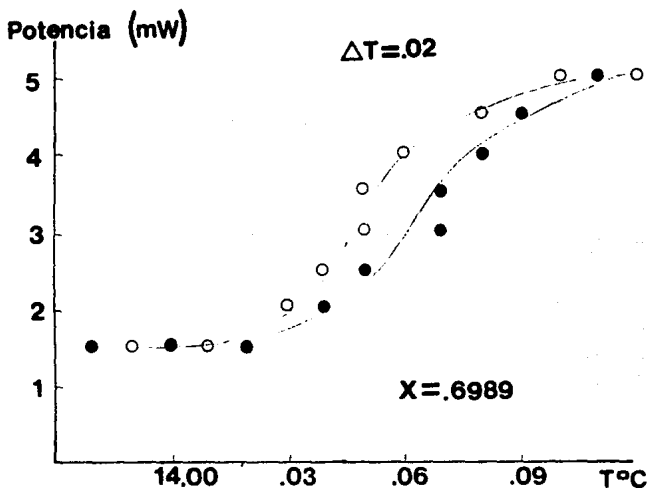


figura 16

Para las regiones de concentración alrededor de la TCSS, donde la técnica con el rayo láser es muy satisfactoria, los resultados típicos de potencia vs temperatura se muestran en la figura 17 para una muestra de concentración $X = 0.350$ en fracción mol de

tetragilma y en las situaciones de calentamiento (○) y de enfriamiento (●).

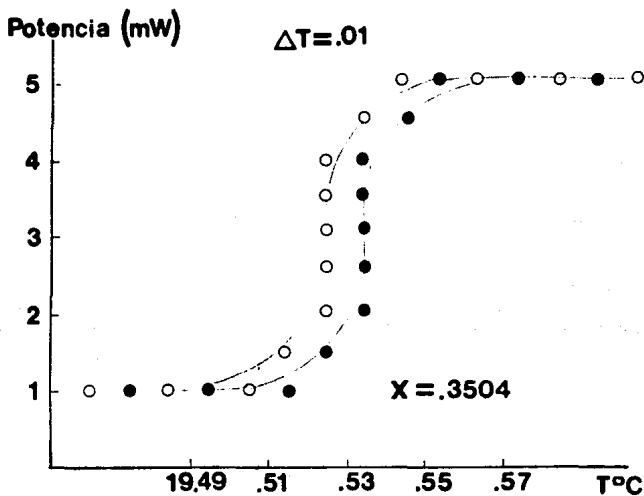


Figura 17

Aquí se observa que el comportamiento de los resultados y las curvas bilogarítmicas es más acentuado, lo que facilita la determinación de los puntos de inflexión. Estos puntos se encuentran separados por un $\Delta T = 0.01$ y por ello la incertidumbre en la temperatura de solubilidad está dentro del error del termómetro utilizado (± 0.01 °C). Para esta figura la temperatura de solubilidad determinada es de 19.53 ± 0.01 °C.

Los resultados anteriores son similares para el sistema triglíma + n-pentadecano. Las temperaturas de solubilidad obtenidas para cada composición se muestran en la gráfica de T en °C vs la fracción mol de la glíma X_1 de la figura 18 junto con las curvas de coexistencia para ambos sistemas. Estas curvas se dibujan para lograr una mejor comparación y no están ajustadas. Para el sistema tetraglíma + n-decano (*), la curva de coexistencia se encuentra desplazada hacia bajas concentraciones de la glíma y sus constantes críticas son $TCSS = 19.53$ °C con $X_1 = 0.400$; en tanto que, para el sistema triglíma + n-pentadecano (●), su curva se desplaza hacia altas concentraciones de la glíma y sus constantes son $TCSS = 21.51$ °C con $X_1 = 0.600$. Es importante señalar que estos pares de datos se obtienen de la comparación del total de pares Ts-X para cada sistema y que todos estos resultados se encuentran reportados en el apéndice.

En ambas curvas la concentración crítica ocurre en alta concentración del componente de menor tamaño, tal y como ocurrió a los máximos de C_p^F a 25 °C y a las predicciones del Sec para los mismos sistemas [10] en las figuras 7 y 8. Respecto al orden de las TCSS de ambos sistemas, el máximo de C_p^F en la figura 7 es ligeramente mayor en el sistema triglíma + pentadecano que en tetraglíma + decano, lo que indica que la TCSS del primer sistema se halla mas cerca de 25 °C que la TCSS del segundo sistema, lo que se confirma experimentalmente en la figura 18.

El efecto que impurezas presentes en los componentes puros ocasionan en la curva de coexistencia, tanto en su conducta como en los parámetros críticos, se ilustra en la figura 19 para el sistema tetraglíma + n-decano alrededor del punto crítico.

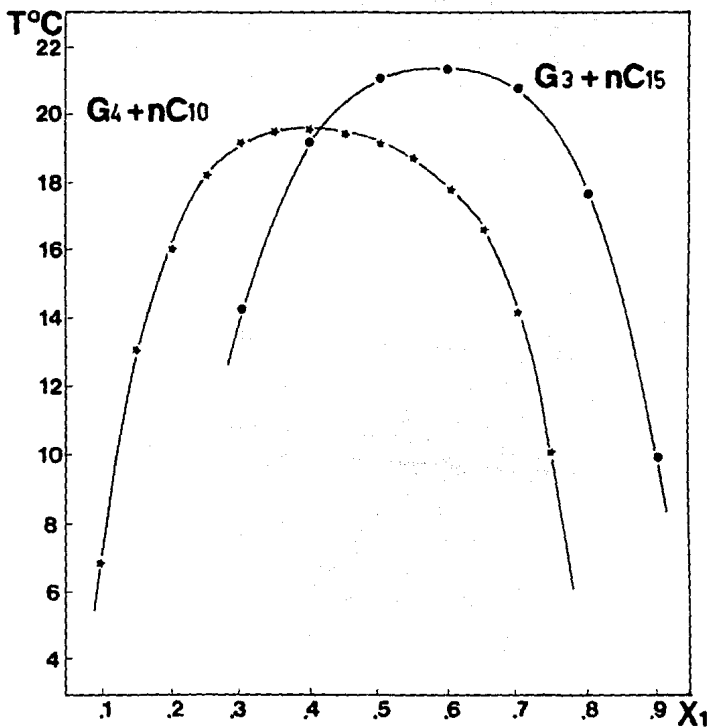


Figura 18

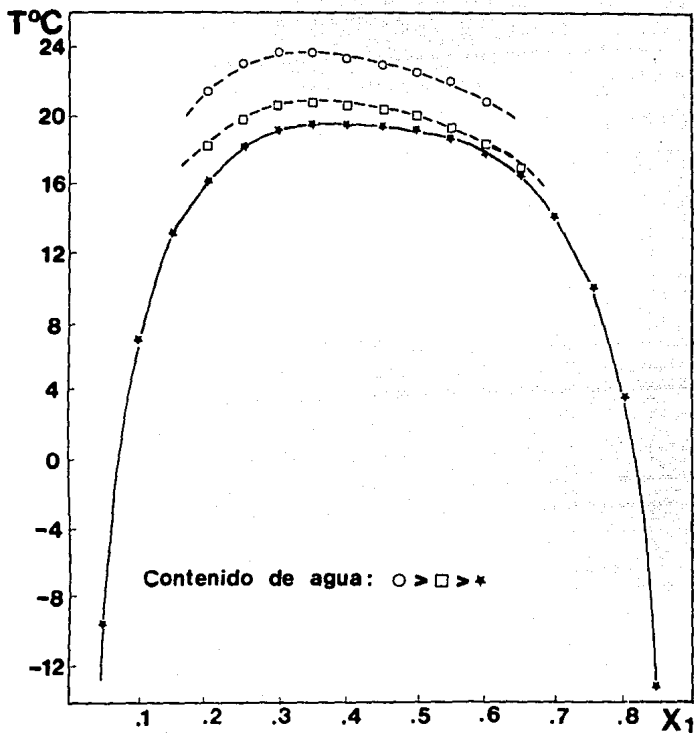


Figura 19

Se utilizó tetraglíma proveniente de un frasco abierto con anterioridad (\odot) y de dos frascos nuevos de lotes diferentes (\square y \star). La pureza de estos reactivos es, respectivamente, de 97.93, 97.02 y 98.85 % mol sin considerar el contenido de agua. Resultados de RMN en estos reactivos indican que el contenido cualitativo de agua es mayor para la tetraglíma con pureza de 97.93, disminuye para el reactivo de 97.02 y es el menor para el éter con pureza de 98.85 % mol. Entonces, el contenido de agua es determinante en el comportamiento de las curvas de coexistencia ya que, sus TCSS son respectivamente de 23.6, 20.8 y 19.53 °C.

Se sabe que los poliéteres de cadena corta son muy higroscópicos [13] y aunque la tetraglíma no lo es tanto, tiende a absorber agua si se expone al medio ambiente por periodos largos. Además, se conoce que en el caso de mezclas binarias, cuando se añade un tercer componente soluble en sólo uno de los componentes originales, la TCSS se incrementa proporcionalmente. Entonces, el mayor contenido de agua presente en la tetraglíma con pureza de 97.93 % y el menor obtenido en la tetraglíma con pureza de 98.85 % mol corroboran esta hipótesis.

Para el estudio de las propiedades de exceso en las cercanías del punto crítico se seleccionó la tetraglíma que produjo la TCSS de menor magnitud (pureza 98.85 % mol y menor contenido de agua). En el caso de la triglíma, sólo se dispuso material de una fuente con pureza de 99.89 % mol y con un indeterminado contenido de agua (por RMN). Conocidas las curvas de coexistencia de ambos sistemas, se seleccionan las temperaturas de trabajo de cada sistema en las que se determinan las propiedades de exceso.

III.B Capacidad calorífica de exceso

En esta sección, se reportan y discuten los resultados experimentales de la capacidad calorífica molar de exceso C_P^E para los dos sistemas estudiados a diferentes temperaturas en las cercanías de la TCSS. La tabla 1 contiene el volumen molar V^O y la capacidad calorífica molar C_P^O obtenidas en este trabajo y las reportadas en la literatura para los líquidos puros a 25 °C. También se incluyen los pesos moleculares M calculados a partir de los pesos atómicos IUPAC 1985 [18].

Tabla 1

Líquido	M (g/mol)	V^O (cm ³ /mol)		C_P^O (J/Kmol)	
Triglicina	178.229	181.796	181.867 ^a	355.07	367.78 ^a
Tetraglicina	222.282	220.774	220.809 ^a	439.10	457.10 ^a
n-Decano	142.285		195.774 ^b		315.01 ^c
n-Pentadecano	212.419	277.912	278.190 ^a		467.11 ^c

[10]^a, [2]^b y [20]^c

Como se indica en el capítulo II, los líquidos utilizados como referencias en la densidad a todas las temperaturas fueron el n-decano y el CCl₄, y sus valores se obtuvieron de [19]. Para la medición de las capacidades caloríficas, los líquidos de referencia fueron los alcanos. El valor del C_P^O del n-decano a diferentes temperaturas se obtuvo de [2] donde se reportan sus C_P^O a 10, 25 y 40 °C. En el caso del n-pentadecano (*), los valores de C_P^O utilizados como referencias se extrapolaron para 10, 25 y 40 °C a partir de los valores correspondientes para n-hexano, n-decano y n-dodecano [2] y de ellos se interpolaron los datos utilizados.

De la comparación entre los valores experimentales y los reportados en la literatura en la tabla I se observa la gran similitud de los resultados sobre todo para el caso de V^E , donde el error en la propiedad calculada es mínimo. El error en la C_p^E no es mayor al 4 %, a pesar de que para su obtención se trabajó con una sensibilidad intermedia.

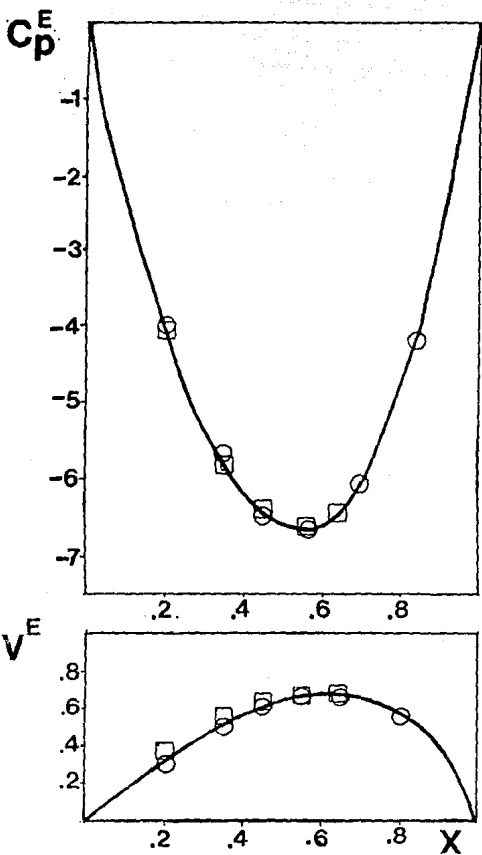
La capacidad calorífica molar de exceso C_p^E se calculó a partir de la fracción mol x obtenida por pesada, de las capacidades caloríficas volumétricas $C_p^V(sol)$ y densidades $\rho(sol)$ de las soluciones obtenidas experimentalmente y de los datos de la tabla I mediante :

$$C_p^E = C_p(sol) - (x_1 C_{p1}^0 + x_2 C_{p2}^0) \quad (10)$$

$$C_p^E = x_1 \left(M_1 \frac{C_p^V(sol)}{\rho(sol)} - C_{p1}^0 \right) + x_2 \left(M_2 \frac{C_p^V(sol)}{\rho(sol)} - C_{p2}^0 \right) \quad (11)$$

Para estimar la confiabilidad de las técnicas y equipo utilizados, se determinó el volumen molar de exceso V^E y la C_p^E a 25 °C del sistema ciclohexano + n-hexadecano reportado en la literatura [20]. Las figuras 20a y 20b muestran los valores experimentales de V^E y C_p^E obtenidos en este trabajo (\square) junto con los de la literatura (\circ). En ambas figuras se observa que los datos obtenidos en este trabajo concuerdan satisfactoriamente con los reportados en la literatura [20] y entonces, tanto el equipo como las técnicas empleadas producen resultados confiables.

De esta manera, se pudo empezar a estudiar la dependencia de estas propiedades con la cercanía a la TCSS.



Valores experimentales (\square) y de literatura [20] (\circ)

Figura 20

El efecto de la cercanía del punto crítico en la forma W de la C_p^E de los sistemas en estudio se realizó determinando esta propiedad a temperaturas cercanas a la TCSS en medio grado y en un grado y medio. También se realizaron mediciones a 25 °C.

Para calcular la C_p^E a una temperatura, se necesita determinar las densidades y las capacidades caloríficas volumétricas de las soluciones en todo el intervalo de concentración. En el caso del sistema tetragilima + n-decano, la figura 21 contiene las densidades obtenidas experimentalmente a las temperaturas de 20, 21 y 25 °C en función de la fracción mol del poliéter (X_1). En esta figura se observa un comportamiento lineal y uniforme de esta propiedad en las tres temperaturas, no obstante que a 20 °C el sistema se halla sólo a medio grado de su TCSS.

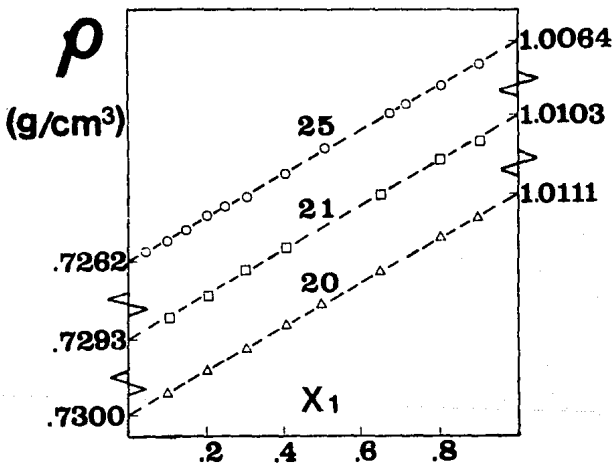


Figura 21

A estas mismas temperaturas, la capacidad calorífica volumétrica del sistema tetraglima + n-decano en función de X_1 (figura 22) muestra claramente el efecto de la cercanía a su TCSS. Desde 25 °C, los resultados ya exhiben una forma W y esta se incrementa notablemente al acercarse a medio y uno y medio grados de la TCSS (20 y 21 °C para una TCSS = 19.53 °C).

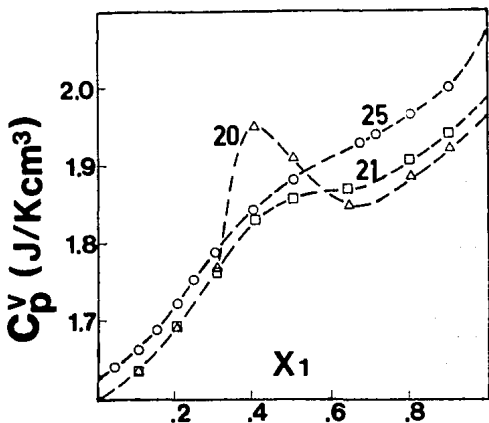


Figura 22

Con los datos experimentales de las figuras 21 y 22 es posible calcular la capacidad calorífica molar de exceso a presión constante C_p^E utilizando la ecuación 11. Los resultados de C_p^E (\circ) a 25 °C para el sistema tetraglima + n-decano en función de X_1 se muestran en la figura 23 junto con los reportados en la literatura (\star) [10]. En esta figura los datos aquí obtenidos se han unido con una curva no ajustada sólo para lograr un mejor contraste. De la comparación de ambos conjuntos de datos, se observa que los

C_p^E (J/K mol)

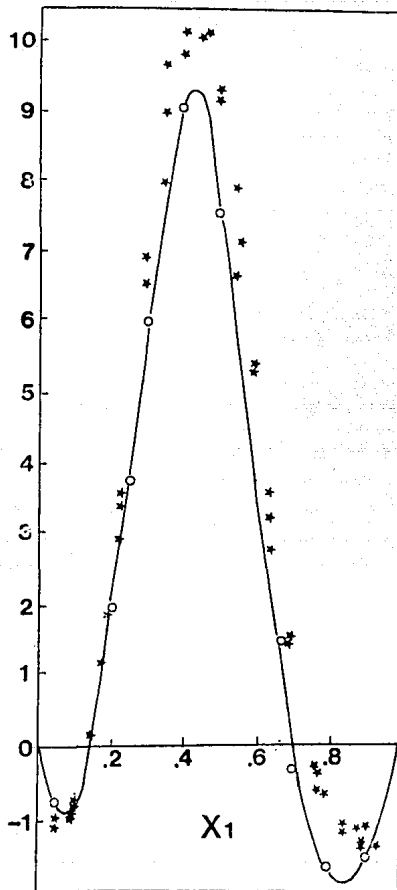


Figura 23

reactivos utilizados en este trabajo generan valores de menor magnitud, sobre todo en altas concentraciones del poliéter. Tanto en los datos de la referencia [10] como en este trabajo se utilizó tetraglima recién adquirida, empleada sin purificación adicional y almacenada en tamiz molecular. Además, en aquel trabajo se obtuvo una TCSS = 20.8 °C por lo que la diferencia entre los resultados de la figura 23 se debe a que para los datos de la referencia, la temperatura de trabajo se encontraba más cerca de la TCSS que los datos de este trabajo.

La figura 24 contiene las C_p^E calculadas a 20, 21 y 25 °C para el sistema tetraglima + n-decano en función de X_1 . En ésta, es evidente el efecto que la cercanía en la TCSS tiene en esta propiedad; así, el máximo de la C_p^E aumenta exponencialmente al acercarse al punto crítico de solubilidad. Entonces, para los sistemas que presentan el fenómeno W a temperaturas alejadas de la TCSS, la cercanía a ésta hace que la forma W en la C_p^E se acentúe abruptamente.

Una forma de medir la gran contribución no-aleatoria que da lugar a este comportamiento es mediante el cálculo del factor de estructura S_{cc} . En este trabajo se utilizó el método descrito en la literatura [10] que emplea una teoría de grupos [12] para describir las interacciones moleculares. En esta teoría, S_{cc} es :

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

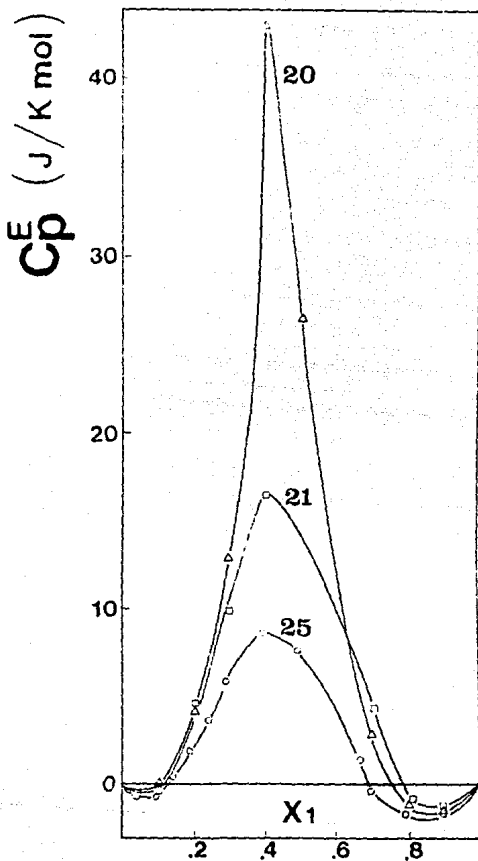


Figura 24

donde r_1 y q_1 son, respectivamente, el volumen y el área superficial de la molécula, x_1 es la fracción mol, α_0 es la fracción de superficie molecular del poliéter que corresponde a los oxígenos y g_{OA}/RT es el parámetro de interacción entre los componentes alcano y poliéter. Para el cálculo de Sec en este trabajo, todos los parámetros se obtuvieron de la referencia [10] a excepción del parámetro g_{OA}/RT que se recalculó a partir de la TCSS = 19.53 °C y la $X_c = 0.400$ del sistema tetraglima + n-decano siguiendo el procedimiento descrito en la referencia [10]. Con estos datos se obtiene la siguiente ecuación: $g_{OA}/RT = 12.439039 + 18.622959 \cdot ((298.15 / T^{\circ}) - 1)$ donde T° es la temperatura seleccionada para determinar Sec . Los valores de α_0 son 0.1663 para la tetraglima y 0.1628 para la triglima, en tanto que, la tabla 2 contiene los valores de los parámetros r_1 y q_1 para los componentes utilizados.

Tabla 2

Líquido	r_1	q_1
Decano	6.377	5.186
Pentadecano	9.365	7.514
Triglima	6.047	5.083
Tetraglima	7.458	6.221

Con esta información se calcula Sec para el sistema tetraglima + n-decano ($G_4 + nC_{10}$) a las temperaturas de 20, 21 y 25 °C. Además se calcula este factor para el sistema triglima + n-pentadecano ($G_3 + nC_{15}$) a 22, 23 y 25 °C. La figura 25 contiene los resultados para ambos sistemas en función de la

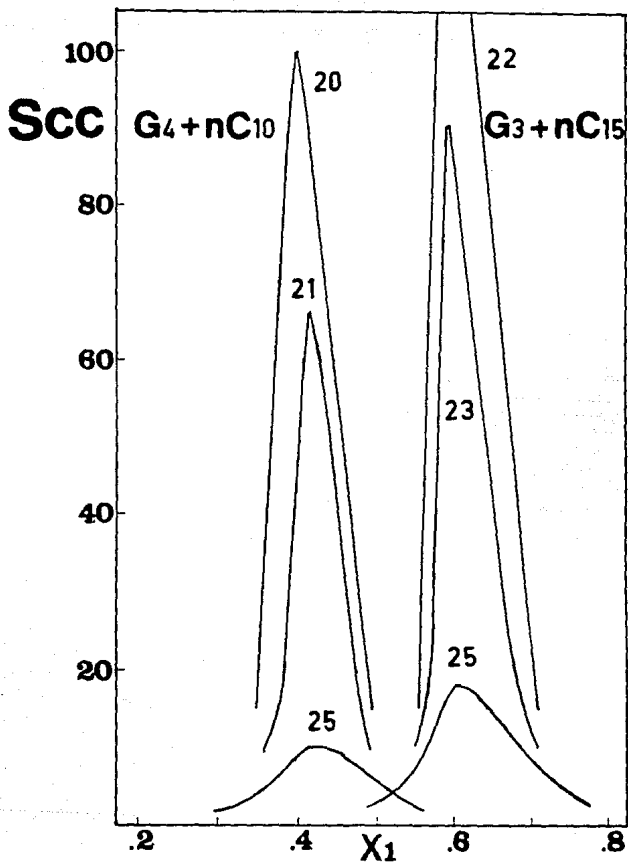


Figure 25

fracción mol del poliéter. En esta figura el factor Sec a $25^{\circ}C$ es mayor para el sistema $G_3 + nCis$ lo que indica que su contribución no-aleatoria es mayor a esta temperatura. Esto se correlaciona con la misma dependencia obtenida en el máximo de las curvas W en C_p^F (vease figura 7) y con las curvas de coexistencia (vease figura 18) donde $G_3 + nCis$ está, a $25^{\circ}C$, más cerca de su TCSS.

Para el sistema $G_4 + nCio$, el factor de estructura se incrementa exponencialmente al acercarse a la TCSS y se correlaciona cualitativamente con el máximo de la C_p^F de la figura 24. La predicción de Sec para el sistema $G_3 + nCis$ indica una mayor contribución no-aleatoria con respecto al $G_4 + nCio$ a cualquier temperatura. De hecho, para $G_3 + nCis$ los resultados de Sec a $22^{\circ}C$ señalan separación de fases entre las composiciones de 0.59 y 0.63; lo que contrasta con la TCSS experimental de $21.51^{\circ}C$. Esta figura predice entonces que los máximos para la C_p^F de $G_3 + nCis$ deberán ser mayores que los correspondientes a medio grado y a grado y medio de la TCSS para $G_4 + nCio$.

Los resultados experimentales de la C_p^F para el sistema $G_3 + nCis$ a las temperaturas de 22 , 23 y $25^{\circ}C$ se presentan en la figura 26 en función de la fracción mol del poliéter.

En esta figura se observa que la forma W se acentúa al disminuir la temperatura acercándose a la TCSS, debido al incremento en la contribución no-aleatoria. Sin embargo, el aumento en el máximo de la C_p^F para este caso no es tan marcado como la predicción del Sec en la figura 25. Este comportamiento se debe a la presencia confirmada de agua en la triglíma que aumenta la TCSS de la mezcla "pura" y modifica las condiciones críticas de manera tal que disminuye la contribución no-aleatoria.

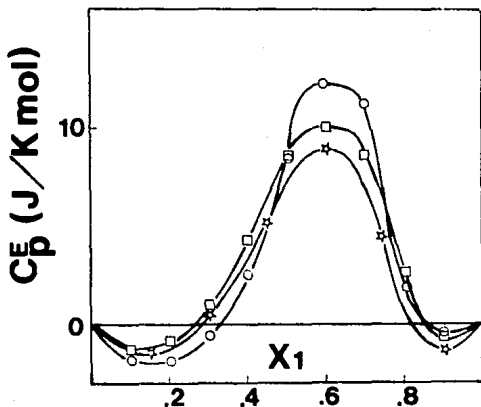


Figura 26

La dependencia de la forma W con la cercanía al punto crítico se puede explicar en términos microscópicos utilizando una curva de coexistencia como la mostrada en la figura 27a. En temperaturas superiores a la TCSS los líquidos son miscibles en cualquier proporción formando una fase homogénea y abajo de la TCSS, los líquidos son inmiscibles formando dos fases. En la región de una fase y a temperaturas alejadas a la TCSS, las moléculas de ambos líquidos están mezcladas al azar como lo indica la figura 27b. Conforme disminuye la temperatura, en las cercanías de la TCSS, las moléculas tienden a agruparse con sus similares mostrando que las interacciones entre moléculas similares son mayores que entre moléculas diferentes. De esta manera, la no-aleatoriedad puede visualizarse como islas o microzonas ricas en un componente (figura 27c) que aumentan hasta que se presenta la separación de

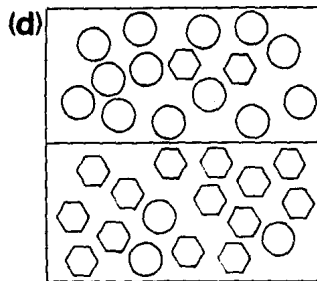
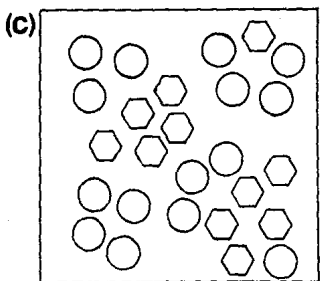
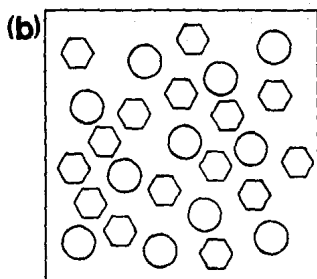
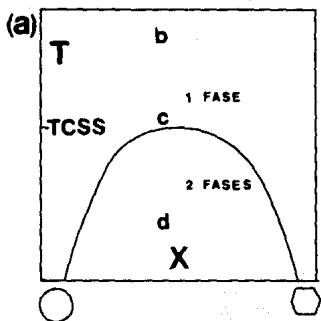


Figura 27

fases (figura 27d). Aquí, cada fase es rica en un componente y solubiliza una cierta cantidad del otro. De esta forma, al acercarse a la TCSS la contribución no-aleatoria y el factor de estructura se incrementan abruptamente. El máximo en la C_p^E también se incrementa provocando que la forma W se acentúe.

La magnitud de S_{cc} predice la existencia de la forma W en la C_p^E [9], por ello se calculó S_{cc} para ambos sistemas a temperaturas muy alejadas de sus TCSS. En la figura 28 se presenta el cálculo de S_{cc} a 50 y 100 °C para los sistemas $G_4 + nC_{10}$ y $G_3 + nC_{15}$ en función de la fracción mol del polímero X_1 junto con los valores ideales de S_{cc} . En la práctica, el valor mínimo de S_{cc} necesario para que aparezca la forma W en la C_p^E es de ≈ 0.7 [9] y entonces, la figura 28 predice que este efecto sólo aparecerá a 50 °C para ambos sistemas y que no será apreciable a 100 °C.

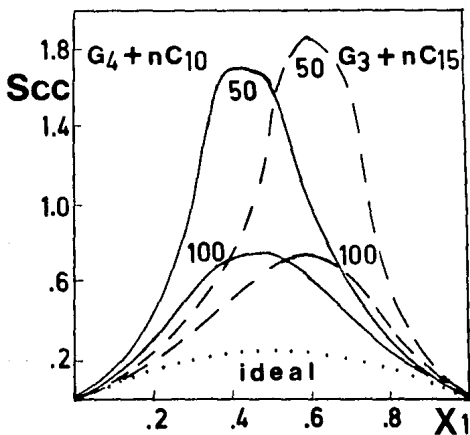


Figura 28

III.C Otras propiedades de exceso

En esta sección se reportan y discuten los resultados experimentales del volumen molar de exceso V^E obtenido a diferentes temperaturas para los sistemas en estudio. Su conducta se discute junto con los resultados de la entalpía molar de exceso H^E a 25 °C para mezclas de tetraglima + n-alcenos obtenidos de la literatura [21]. Además, se presenta la variación de la C_p^E y del V^E con la temperatura a composición constante.

En el caso del volumen de exceso, este se calculó a partir de la fracción mol x_i obtenida por pesada, de las densidades $\rho_{(sol)}$ de las soluciones obtenidas experimentalmente y del volumen molar de los componentes puros V_i^0 utilizando :

$$V^E = V_{(sol)} - x_1 V_1^0 + x_2 V_2^0 \quad (12)$$

$$V^E = x_1 \left[\frac{M_1}{\rho_{(sol)}} - V_1^0 \right] + x_2 \left[\frac{M_2}{\rho_{(sol)}} - V_2^0 \right] \quad (13)$$

Para el sistema $G_4 + nC_{10}$, la figura 29 contiene los V^E calculados a 20, 21 y 25 °C en función de la fracción mol del políéter X_1 . Las densidades de las soluciones se encuentran graficadas en la figura 21 y aplicando la ecuación 13 se obtienen los V^E mostrados. Es de señalar que en esta figura se añadieron datos de la literatura [10] a 25 °C.

En esta figura se observa que el volumen de exceso aumenta en todo el intervalo de concentraciones al disminuir la temperatura de 25 a 21 °C. En las cercanías de la TCSS, a sólo medio grado de ella (20 °C), parece disminuir en el centro del diagrama al disminuir la temperatura y en uno de los extremos aumenta.

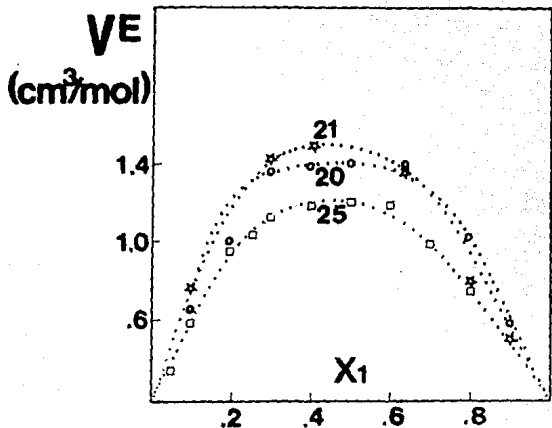


Figura 29

Este comportamiento especial de V^E con la temperatura se corrobora indirectamente en la figura 30 donde se reportan los resultados de H^E en función de la fracción mol del poliéter para mezclas binarias entre la tetraglíma y el n-decano (\circ), n-heptano (Δ) y n-hexano (\square) a 25°C obtenidos de la referencia [21]. Considerando que al disminuir la longitud de la cadena del n-alcano, éste y el poliéter son más afines y su curva de coexistencia se encuentra mas abajo de 25°C [10], entonces los resultados de la figura 30 aplicados al sistema $\text{C}_4 + \text{nC}_{10}$ son equivalentes al resultado experimental de H^E para una temperatura muy alejada (\square), a una temperatura cercana (Δ), y a una muy cercana (\circ) a 25°C . Es decir, se obtiene una dependencia similar a la del V^E con la temperatura.

Ambas conductas, las de V^E y H^E pueden explicarse en términos de la variación de la contribución no-aleatoria con la temperatura en las cercanías de la TCSS. Al disminuir la temperatura acercándose uno a la TCSS, ésta contribución se incrementa (vease figura 27), lo que disminuye los valores de $H^{(a)}$ y $V^{(a)}$ que entonces hacen que tanto H^E como V^E sean menos positivas (vease ecuación 2) y adquieran una forma aplanada en el centro del intervalo de concentración [10].

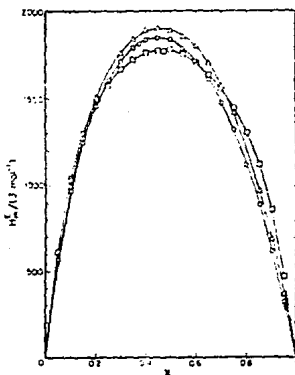


Figura 30

La dependencia del V^E con la cercanía a la TCSS se estudió con más detalle para el sistema G3 + nC15 en todo el intervalo de concentración. Los resultados de V^E en función de la fracción mol del poliéter X_1 se muestran para las temperaturas de 25, 23 y 22 °C en la figura 31a y para las temperaturas de 22, 21.7 y 21.6 °C en la figura 31b. En la figura 31a es importante señalar que se añaden datos de la literatura [10] a 25 °C.

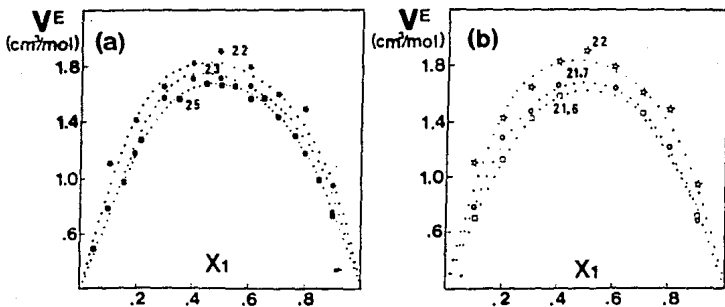


Figura 31

En la figura 31a, el V^E aumenta al disminuir la temperatura y acercarse a la TCSS en todo el intervalo de concentración; sin embargo en las cercanías de la TCSS (figura 31b) se obtiene la conducta contraria, es decir, el V^E disminuye al disminuir la temperatura en todo el intervalo de concentración. Esto se explica con la dependencia de la contribución no-aleatoria con la temperatura, disminuyendo a menor temperatura y siendo el factor dominante en las cercanías a la TCSS. Este dominio se observa con mayor claridad en la figura 32 donde se grafica el V^E equimolar de $G_3 + nC_{15}$ y $G_4 + nC_{10}$ en función de la temperatura y en las cercanías de su TCSS. En esta figura se muestra la dependencia usual del V^E a temperaturas alejadas de la TCSS (aumenta al disminuir la temperatura) y como, en las cercanías de la separación de fases, la contribución no-aleatoria es más importante y hace que V^E disminuya en las cercanías de la TCSS. Resultados similares de esta última dependencia se reportan para el sistema n-hexano + perfluoro-n-hexano en la literatura. [22].

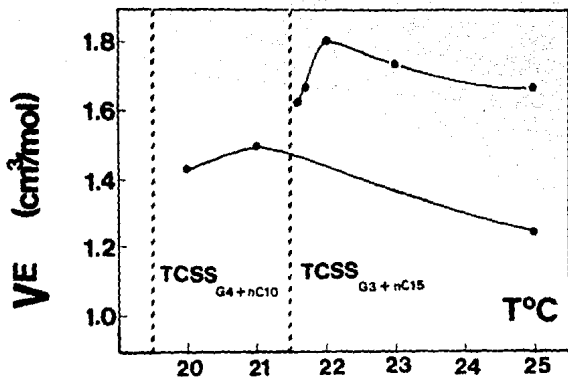


Figura 32

Microscópicamente, esto puede explicarse considerando que, como la interacción entre alcanos y gomas es más débil que la interacción entre alcano - alcano o goma - goma, el volumen de exceso debe ser positivo indicando esta antipatía. Al disminuir la temperatura y acercarse a la TCSS la contribución no-aleatoria aumenta así como las "islas" o microzonas ricas en un componente. Estas islas hacen que las moléculas de cada componente estén más cerca unas de otras con respecto a una distribución al azar. Esto hace que tanto el volumen de la solución como V^E disminuyan.

Este efecto actúa de manera inversa para el C_p^E como lo indica la figura 33 donde se representa el valor experimental máximo de esta propiedad para los sistemas $G_4 + nC_{10}$ y $G_3 + nC_{15}$ en función de la temperatura en las cercanías de su TCSS correspondiente.

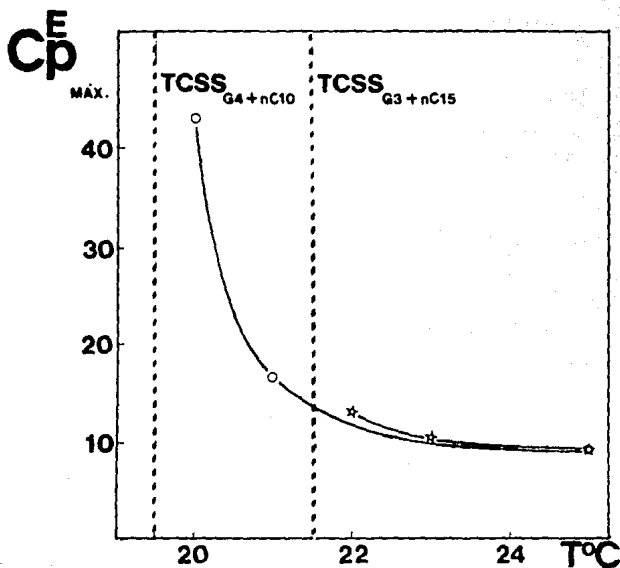


Figura 33

En esta figura el sistema $G_4 + nC_{10}$ muestra la dependencia exponencial del máximo en la C_p^E en las cercanías del punto crítico de solubilidad y la alta sensibilidad de esta propiedad en detectar los cambios de orden (en este caso las islas) con la temperatura a tan sólo medio grado de la TCSS. Al acercarse más a la TCSS, las islas crecen en tamaño y número hasta que se manifiestan como dos fases en coexistencia. La dependencia del sistema $G_3 + nC_{15}$ es minimizada, seguramente, por la presencia de un tercer componente en la mezcla (agua).

CAPITULO IV

CONCLUSIONES

En este trabajo se ha estudiado, principalmente, la dependencia de la capacidad calorífica molar de exceso C_p^E con la cercanía a la temperatura crítica de solubilidad superior TCSS en sistemas tipo políter lineal + alcano lineal. Los resultados y su análisis muestran que la C_p^E se incrementa en forma exponencial al acercarse hacia la TCSS. Esta conducta se correlaciona con predicciones teóricas que miden la contribución no-aleatoria.

El comportamiento del volumen molar de exceso V^E hacia la TCSS solo se modifica en temperaturas muy cercanas a la TCSS (menor a 0.5 grados) donde disminuye al reducir la temperatura.

La presencia de impurezas (agua en este caso) en la mezcla modifica en forma sustancial tanto la curva de coexistencia como el comportamiento de las propiedades de exceso en las cercanías de la TCSS. Esto es muy notable para el caso de la C_p^E .

Las curvas de coexistencia obtenidas para los sistemas en estudio indican que dependen del tamaño de los componentes y de esta manera, del número de interacciones alcoxi-alquilo que ocurran entre ellas.

Con base en el trabajo aquí desarrollado se recomiendan los siguientes temas como proyectos a realizarse en un futuro :

- 1) Medir la C_p^E a temperaturas lo más alejadas posibles de la TCSS de un sistema para verificar por primera vez las predicciones teóricas de que el efecto W ocurre inclusive a 70 grados de

distancia.

2) Determinar detalladamente la dependencia de la energía de Gibbs molar de exceso G^E y H^E para estas mezclas en las cercanías de la TCSS. Asimismo, se recomienda obtener V^E , dV^E/dT y dV^E/dP utilizando una técnica más precisa para V^E que la empleada en este trabajo. Tal vez dV^E/dT y dV^E/dP sean igual de sensibles que la capacidad calorífica.

3) Determinar el efecto que la geometría de las moléculas tiene en la forma W de la G^E y en las curvas de coexistencia para los sistemas tipo poliéter + alcano. Con estos resultados se pueden analizar diferentes teorías de soluciones.

APENDICE

A continuación se reportan, para los sistemas tetraglima + n-decano y triglima + n-pentadecano : (i) la curva de coexistencia en términos de las temperaturas de solubilidad (T_s) y sus composiciones en fracción mol del poliéter (X_1) y (ii) los resultados experimentales de las propiedades de exceso V^E y C_p^E en función de X_1 a las temperaturas de trabajo. Se incluyen las incertidumbres absolutas promedio δV^E y δC_p^E , calculadas siguiendo el procedimiento descrito en la literatura [23].

A. Sistema triglima + n-pentadecano

(curva de coexistencia)

X	T°C
0.300	14.27
0.400	19.31
0.500	21.20
0.601	21.51
0.698	20.89
0.805	17.96

$\delta X < 0.001$ $\delta T < 0.02$ °C

Trigilima + n-Pentadecano T = 21.6 °C

X	V ^E
0.106	0.70
0.202	1.13
0.303	1.43
0.400	1.58
0.697	1.45
0.900	0.72

$\delta X < 0.001$

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

Trigilima + n-Pentadecano T = 21.7 °C

X	V ^E
0.106	0.78
0.202	1.27
0.303	1.46
0.400	1.65
0.604	1.64
0.802	1.21
0.900	0.70

$\delta X < 0.001$

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

Triglima + n-Pentadecano T = 22 °C

X_i	V^E (cm^3/mol)	C_p^E (J/Kmol)
0.0957	0.75	-1.99
0.1990	1.53	-2.03
0.2935	1.66	-0.76
0.3918	1.82	2.53
0.4970	1.81	8.53
0.5970	1.83	12.39
0.6948	1.64	11.27
0.7990	1.40	2.17
0.8990	0.94	-0.59

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

$$\delta C_p^E < 0.04 \text{ J/Kmol}$$

Triglima + n-Pentadecano T = 23 °C

X_i	V^E (cm^3/mol)	C_p^E (J/Kmol)
0.0957	0.64	-1.60
0.1990	1.40	-1.01
0.2935	1.66	0.90
0.3918	1.84	4.16
0.4970	1.74	8.66
0.5970	1.64	10.00
0.6948	1.52	8.59
0.7990	1.29	2.21
0.8990	0.67	-1.24

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

$$\delta C_p^E < 0.04 \text{ J/Kmol}$$

Triglíma + n-Pentadecano T = 25 °C

X_1	V^E (cm ³ /mol)	C_P^E (J/Kmol)
0.1444	0.99	-0.52
0.3028	1.61	0.53
0.4487	1.91	5.10
0.6014	1.81	9.05
0.7459	1.38	4.44
0.8945	1.04	-0.13

$$\delta V^E < 0.02 \text{ cm}^3/\text{mol} \quad \delta C_P^E < 0.07 \text{ J/Kmol}$$

B. Sistema Tetraglíma + n-Pentadecano

Curva de coexistencia

X	T °C	X	T °C
0.0499	-10.51	0.501	19.23
0.100	6.48	0.550	18.72
0.150	13.00	0.601	17.83
0.200	16.04	0.651	16.60
0.250	18.22	0.698	14.06
0.300	19.24	0.753	9.80
0.350	19.50	0.802	3.19
0.400	19.53	0.846	-14.24
0.450	19.45	$\delta X < 0.001$	$\delta T < 0.02 \text{ °C}$

Tetraglima + n-Decano T = 20°C

X_1	V^E (cm ³ /mol)	C_P^E (J/Kmol)
0.0967	0.60	0.07
0.1982	1.02	4.26
0.2969	1.37	13.03
0.3971	1.39	42.94
0.4958	1.43	26.68
0.6462	1.41	3.05
0.8002	1.04	-1.16
0.8969	0.60	-1.41

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

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

Tetraglima + n-Decano T = 21 °C

X_1	V^E (cm ³ /mol)	C_P^E (J/Kmol)
0.0967	0.78	-0.13
0.1982	1.80	4.56
0.2969	1.45	10.05
0.3971	1.50	16.51
0.6462	1.39	4.17
0.8002	0.81	-0.71
0.8969	0.53	-1.05

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

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

Tetraglima + n-Decano T = 25 °C

X_i	V^E (cm ³ /mol)	C_P^E (J/Kmol)
0.0424	0.35	-0.69
0.0964	0.61	-0.63
0.1461	0.81	0.25
0.2027	0.95	2.03
0.2463	1.02	3.82
0.2969	1.14	6.04
0.3988	1.22	8.96
0.5000	1.26	7.52
0.6717	1.03	1.52
0.7099	1.00	-0.28
0.7967	0.77	-1.73
0.9013	0.42	-1.56

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

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

BIBLIOGRAFIA

- [1] Rowlinson, J.S. & Swinton, F.L. "Liquid and Liquid Mixtures" 3a ed Butterworth & Co. Gran Bretaña (1982).
- [2] Costas, M. & Patterson, D. *Thermochim. Acta.* 120 161-181 (1987).
- [3] Costas, M. & Patterson, D. *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* I. 81 635-654 (1985).
- [4] Bhattacharyya, S. N. & Patterson, D. *J. Phys. Chem.* 83 2979-2985 (1979).
- [5] Grolier, J.- P. E.; Inglese, A. & Wilhelm, E. *J. Chem. Thermodyn.* 16 67-71 (1984).
- [6] Benson, G. C.; Kumaran, M. K.; Treszczanowicz, T.; Darcy, P. J. & Haplin, C. J. *Thermochim. Acta.* 95 59-66 (1985).
- [7] Kimura, F.; Darcy, P. J.; Sugamori, M. E. & Benson, G. C. *Thermochim. Acta.* 64 149-154 (1983).
- [8] Saint-Victor, M-E. & Patterson, D. *Fluid. Phase. Equil.* 35 237-252 (1987).
- [9] Rubio, R. G.; Cáceres, M.; Masegosa, R. M.; Andreolli - Ball, L.; Costas, M. & Patterson, D. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 93 48-56 (1989).
- [10] Trejo, L. M. *Tests de Maestría*. Facultad de Química. UNAM. (1990).
- [11] Saint-Victor, M-E. & Patterson, D. *Thermochim. Acta* 159 177 (1990).
- [12] Kehlaian, H. V.; Grolier, J.-P. E. & Benson, G. C. *J. Chím. Phys.* 75 1031-11048 (1978).

- [13] (a) Grayson, M. & Eckroth, D. "Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology" 3rd ed. Vol.9, 11, 18. John Wiley & Sons. New York, USA (1980).
 (b) Budauri, S. "The Merck Index" 10th ed. Merck & Co. Inc. Rahway, N. Y. USA (1989).
- [14] Weissberger, A. (ed) *Techniques of Chemistry Vol I Physical Methods of Chemistry* 3a ed. John Wiley & Sons N.Y. U.S.A. p256 (1970)
- [15] Trejo, L. M. *Tesis de Licenciatura*. Facultad de Química. UNAM (1987).
- [16] Picker, P.; Tremblay, E. & Jolicoeur, C. *J. Solution Chem.* 3 377-384 (1974).
- [17] (a) Picker, P.; Leduc, P. A.; Phillip, P. R. & Desnoyers, J. E. *J. Chem. Thermodyn.* 3 631-642 (1971).
 (b) Picker, P. *Canadian Research & Development* 7 11-16 (1974).
- [18] IUPAC Commission on Atomic Weights and Isotopic Abundances 1985 *Pure Appl. Chem.* 58 1677 (1986).
- [19] Riddick, J. A. & Bunger, W. G. "Organic Solvents: Physical Properties and Methods of Purification" Wiley Interscience 3rd ed. New York, USA (1970).
- [20] Bhattacharyya, S. N.; Trejo, A.; Andreolli, L.; & Patterson, D. *Int. Data Ser., Selected Data on Mixtures Ser. A.* 1 44-50 (1982)
- [21] Treszczanowicz, T.; Benson, G. C. & Lu, B. C.-Y. *J. Chem. Eng Data* 33 379-381 (1988).
- [22] Block, T. E.; Judd, N. F.; McLure, I. A.; Knobler, C. M.; Scott, R. L. *J. Phys. Chem.* 85 3282-3290 (1981).

- [23] Oda, Berta. " Introducción al Análisis Gráfico de Datos Experimentales ". Facultad de Ciencias, UNAM (1987).