



**DEPARTAMENTO DE FÍSICA
FACULTAD DE CIENCIAS
UNIVERSIDADE DA CORUÑA**

**DETERMINACIÓN DE PROPIEDADES FÍSICAS A 25°C
PARA LOS SISTEMAS:
PROPANOATO DE PROPILO + HEXANO + ETILBENCENO, +
o-XILENO, + m-XILENO, + p-XILENO**

**MEMORIA PRESENTADA POR
MONTSERRAT DOMÍNGUEZ PÉREZ
PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR EN FÍSICA**

A CORUÑA, ENERO DE 2006



UNIVERSIDADE DA CORUÑA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

D. CARLOS FRANJO FRANJO, PROFESOR TITULAR DE FÍSICA APLICADA, D. OSCAR CABEZA GRAS, PROFESOR TITULAR DE FÍSICA APLICADA Y DÑA. LUISA SEGADE ZAS, PROFESOR CONTRATADO DOCTOR, PERTENECIENTES AL DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDADE DA CORUÑA.

AUTORIZAN:

a **Dña. Montserrat Domínguez Pérez** a presentar la memoria titulada “*Determinación de propiedades físicas a 25° C para los sistemas: propanoato de propilo + hexano + etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno, + p-xileno*”, que ha realizado bajo nuestra dirección en el laboratorio de Física de la Facultad de Ciencias de la Universidad de A Coruña, para optar al grado de Doctor en Física.

A Coruña, 5 de Diciembre de 2005

Fdo.: Carlos Franjo Franjo

Fdo.: Oscar Cabeza Gras

Fdo.: Luisa Segade Zas

AGRADECIMIENTOS

Quisiera expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas, que de una manera u otra, han contribuido a la realización de este trabajo.

En primer lugar, a mis directores los profesores D. Carlos Franjo Franjo, D. Oscar Cabeza Gras y Dña. Luisa Segade Zas, por sus enseñanzas, dedicación e inestimable ayuda, consiguiendo así que este trabajo se llevara a cabo.

Al profesor D. Eulogio Jiménez Cuesta por brindarme la oportunidad de realizar este trabajo y por ofrecerme su apoyo constante desde el primer momento.

Al profesor D. Manuel Martínez Piñeiro por la ayuda prestada y por su disposición a echar una mano.

A mis compañeros de laboratorio, Manolo, Sonia, Juan, Pablo, Esther, Julieta, Sandra, Maite y Erundina, que aunque algunos de ellos tomasen otros caminos, siempre han estado dispuestos a echar un cable y han logrado que los días duros fuesen más llevaderos.

A mis padres que siempre me han dado su cariño y apoyo incondicional, y sin los cuales este trabajo nunca hubiese sido posible.

A todos mis amigos, y en especial a Sonia, por haber estado presentes en todo momento y por los ánimos que me han transmitido, sobre todo en la recta final.

Y de forma general, a todos aquellos que de algún modo me han apoyado y animado en todo momento.

A MIS PADRES

ÍNDICE

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA	4
CAPÍTULO 2. FUNCIONES DE EXCESO	31
CAPÍTULO 3. ENTALPÍAS DE EXCESO: SU MEDIDA	41
3.1 MICROCALORÍMETRO CALVET	44
3.2 MONTAJE DIFERENCIAL	51
3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL	58
3.4 CALIBRADO DEL MICROCALORÍMETRO	61
3.5 CALIBRADO ELÉCTRICO POR EFECTO JOULE	62
3.6 COMPROBACIÓN DEL CALIBRADO MEDIANTE MEZCLAS ESTÁNDAR	68
CAPÍTULO 4. VOLÚMENES DE EXCESO: SU DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL	69
4.1 DENSÍMETRO DE OSCILACIÓN MECÁNICA	72
4.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO	73
4.3 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO	76
4.4 CALIBRADO	79
4.5 MÉTODO OPERATIVO	80
CAPÍTULO 5. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS CAMBIOS DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE MEZCLA	83
5.1 REFRACTÓMETROS	84
5.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO	85
5.3 CALIBRADO	87
5.4 MÉTODO OPERATIVO	87

CAPÍTULO 6. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VARIACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLA	89
6.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO	92
6.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO	95
6.3 CALIBRADO	100
6.4 MÉTODO OPERATIVO	103
CAPÍTULO 7. DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD DE MEZCLA	105
7.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO	107
7.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO	111
7.3 CALIBRADO	113
7.4 MÉTODO OPERATIVO	113
CAPÍTULO 8. RESULTADOS EXPERIMENTALES	115
8.1 TRATAMIENTO DE DATOS	115
8.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS ENTALPÍAS MOLARES DE EXCESO	120
8.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS VOLÚMENES MOLARES DE EXCESO	130
8.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS CAMBIOS DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE MEZCLA	157
8.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA VARIACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLA	184
8.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD DE MEZCLA	212
CAPÍTULO 9. DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS	223
9.1 INTRODUCCIÓN	223
9.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LAS SUSTANCIAS EMPLEADAS	226
9.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES	235
9.3.1 SISTEMAS BINARIOS	235
9.3.2 SISTEMAS TERNARIOS	250

CAPÍTULO 10. ECUACIONES DE PREDICCIÓN	253
10.1 ECUACIONES DE PREDICCIÓN DE TENSIONES SUPERFICIALES DE MEZCLAS BINARIAS	253
10.2 ECUACIONES DE PREDICCIÓN DE ÍNDICES DE REFRACCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS	265
10.3 ECUACIONES DE PREDICCIÓN SEMIEMPÍRICA APLICABLES A PROPIEDADES DE TRANSPORTE	268
10.4 ECUACIONES DE PREDICCIÓN EMPÍRICA PARA MEZCLAS TERNARIAS	272
10.4.1 ECUACIONES SIMÉTRICAS	274
10.4.2 ECUACIONES ASIMÉTRICAS	281
10.5 ECUACIONES DE ESTADO	292
10.5.1 ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG	297
10.5.2 ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON	300
10.5.3 REGLAS DE MEZCLA	302
10.5.4 CÁLCULO DEL VOLÚMEN MOLAR DE EXCESO	303
10.5.5 CÁLCULO DE LA ENTALPÍA MOLAR DE EXCESO	305
10.5.6 APLICACIÓN A LOS SISTEMAS ESTUDIADOS	309
CAPÍTULO 11. CONCLUSIONES	327
BIBLIOGRAFÍA	339

CAPÍTULO

1

INTRODUCCIÓN

El trabajo que aquí se presenta pretende contribuir al amplio campo del estudio de propiedades termodinámicas y de transporte, de mezclas líquidas orgánicas no electrolíticas, que se viene realizando en el Departamento de Física de la Universidad de A Coruña, y que está enmarcado en las líneas de investigación seguidas por las Áreas de Física Aplicada de las Universidades de A Coruña, Santiago de Compostela y Vigo. El interés de este estudio radica en que los procesos físicos, químicos y biológicos que se producen en la Naturaleza van acompañados, generalmente, de intercambios energéticos y estructurales, revistiendo su conocimiento de una gran importancia, no solo desde el punto de vista de la Física, sino también de la Ingeniería Química y de la Industria. Dentro del campo de la Física, lo que se intenta es elaborar una teoría sobre el comportamiento del estado líquido permitiendo de este modo obtener información sobre mezclas, reacciones, equilibrios y evolución de múltiples sistemas. Por otro lado, la Industria Química está sujeta a cambios importantes impulsados, principalmente, por las necesidades del mercado y de los avances científicos y tecnológicos que habrá de incorporar para conseguir que su actividad sea más eficiente, rentable, segura y respetuosa con el medio ambiente. Estos dos últimos aspectos constituyen el denominado “compromiso de progreso” de la industria química, de forma que se controlen y minimicen los efectos negativos que pudiera acarrear sobre la salud humana y el medio ambiente el conjunto de operaciones destinadas a la obtención de los productos finales. Para que se produzca ese grado de desarrollo y puesta a punto, tanto la Ingeniería Química como la Industria, precisan de gran cantidad y amplia diversidad de datos referidos a magnitudes y propiedades físicas de las sustancias de trabajo, tanto puras como de sus mezclas, como por ejemplo capacidad calorífica, entalpía, cambios de volumen, tensión superficial, índices de refracción, etc. Dentro de esta línea,

uno de los campos que cada día demanda un mayor número de datos experimentales es el de las mezclas líquidas no electrolíticas, que contengan compuestos que presenten aromaticidad, debido a que una de las industrias químicas de mayor importancia es aquella en la que se desarrollan procesos en los que intervienen dichos compuestos. Su importancia radica en que muchos de los artículos con los que contamos en la vida diaria dependen de los productos que ella elabora, con ventajas como la durabilidad, la comodidad, el diseño ligero y la seguridad. Entre otros usos de los compuestos aromáticos se encuentra la elaboración de productos para campos como el de la medicina, transportes, telecomunicaciones, moda y deportes. Otra ventaja que presentan los productos elaborados con estos compuestos es que pueden contribuir a la reducción del consumo de energía, ya que se emplean en la fabricación de componentes de plástico ligero de vehículos y aviones y en espumas aislantes para casas y oficinas, contribuyendo así de forma positiva en el medio ambiente.

Tal como se ha señalado, otro campo de interés objeto de la Física actual, es el estudio del estado líquido, y en concreto de las complejas interacciones existentes entre las moléculas de los compuestos puros. Todas estas interacciones van a determinar el comportamiento molecular y macroscópico de los líquidos, pudiendo ser sustancialmente alteradas cuando se realizan procesos de mezcla. Así, el análisis de las propiedades de las mezclas, en comparación con las características de los productos puros, es uno de los procedimientos más empleados para investigar el comportamiento del estado líquido. Dentro de este campo, en los últimos años se está llevando a cabo el estudio teórico-experimental de magnitudes físicas de exceso de mezclas orgánicas no reaccionantes, en los que se pretenden analizar los comportamientos de las mismas de acuerdo con la estructura molecular de sus componentes. Siguiendo esta línea de estudio, en el presente trabajo se recogen los valores de las entalpías molares de exceso, los volúmenes molares de exceso, los cambios del índice de refracción de mezcla, la variación de la tensión superficial y la variación de la viscosidad de mezcla, a la temperatura de 298.15 K y presión atmosférica, de los siguientes sistemas ternarios:

- ◆ Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno
- ◆ Propanoato de propilo + hexano + o-xileno

- ◆ Propanoato de propilo + hexano + m-xileno
- ◆ Propanoato de propilo + hexano + p-xileno

y sus correspondientes sistemas binarios:

- Propanoato de propilo + hexano
- Propanoato de propilo + etilbenceno
- Hexano + etilbenceno
- Propanoato de propilo + o-xileno
- Hexano + o-xileno
- Propanoato de propilo + m-xileno
- Hexano + m-xileno
- Propanoato de propilo + p-xileno
- Hexano + p-xileno

Los volúmenes molares de exceso, los cambios del índice de refracción de mezcla, la entalpía de exceso y la variación de la viscosidad de mezcla del sistema {propanoato de propilo + hexano}, no se recogen en este trabajo por haber sido estudiados con anterioridad por uno de los miembros de de nuestro grupo de investigación (Casas *et al.*, 1998 y 2000).

Aunque existe un gran número de publicaciones acerca de las propiedades físicas de mezclas tanto binarias como ternarias, la información de la que se dispone resulta insuficiente para realizar una completa interpretación de todas las posibles fuerzas intermoleculares que presentan dichas mezclas. Debido a esto y puesto que no existe una teoría generalizada que permita reproducir completamente el comportamiento de mezclas orgánicas, es interesante obtener datos experimentales para poder conseguir de esta forma bases de datos adecuadas, cuyo análisis nos permita adquirir una visión generalizada del tipo de interacciones existentes en dichas mezclas y, mediante la aplicación posterior de modelos teóricos, poder predecir su comportamiento.

1.1 REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Se ha realizado una revisión bibliográfica de todos los sistemas, tanto binarios como ternarios, de mezclas de compuestos orgánicos no electrolíticos que contengan como componentes éster, alcano e hidrocarburo aromático para las distintas magnitudes objeto de estudio, es decir, para las entalpías molares de exceso, volúmenes molares de exceso, cambios del índice de refracción de mezcla, variación de la tensión superficial y variación de la viscosidad de mezcla. Se han encontrado valores bibliográficos de todos los sistemas y todas las magnitudes a excepción de la variación de la tensión superficial para los sistemas binarios formados por éster + alcano y obviamente para los sistemas ternarios de dicha magnitud. En cuanto a los sistemas ternarios que se han medido, no se ha encontrado ninguna referencia bibliográfica sin embargo diversos autores han determinado alguno de los sistemas binarios presentes en este trabajo. Así, cabe destacar que se encontraron referencias de las entalpías molares de exceso de los sistemas hexano + o-xileno y + m-xileno, de los volúmenes molares de exceso para los sistemas formados por propanoato de propilo + p-xileno, hexano + etilbenceno y hexano + xilenos, y de la variación de la viscosidad de mezcla para el propanoato de propilo + p-xileno, hexano + o-xileno y hexano + p-xileno, mientras que de las otras propiedades como en el caso de los cambios del índice de refracción de mezcla y la tensión superficial no se ha encontrado ningún sistema con los mismos compuestos que los empleados en este trabajo.

A continuación se muestra dicha revisión recogida en una serie de tablas comprendidas desde la tabla 1.1 hasta la tabla 1.18.

Tabla 1.1 Revisión bibliográfica de entalpías de exceso, H_m^E , de éster + alcano.

éster + alcano	T/K	Autores
etanoato de metilo + hexano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de metilo + octano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de metilo + dodecano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de etilo + hexano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908. O. Dusart, J. P. E. Grolier, A. Viallard. <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> 1977 , 587-592.
etanoato de etilo + octano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de etilo + dodecano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de propilo + pentano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + hexano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de propilo + heptano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + nonano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + undecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + tridecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + pentadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + heptadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de butilo + hexano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
propanoato de etilo + hexano	298.15	M. López, M. I. Paz Andrade, J. L. Legido, L. Romaní, J. Peleteiro, E. Jiménez. <i>Physics and Chemistry Liquids</i> 1993 , 25, 145-152.
propanoato de etilo + tetradecano	298.15	M. López, M. I. Paz Andrade, J. L. Legido, L. Romaní, J. Peleteiro, E. Jiménez. <i>Physics and Chemistry Liquids</i> 1993 , 25, 145-152.
propanoato de propilo + pentano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + hexano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022 M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1991 , 4, 227. H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.
	308.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.
propanoato de propilo + heptano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022

Tabla 1.1 (continuación)

		J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + octano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022
propanoato de propilo + nonano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022
propanoato de propilo + decano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044. M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022
propanoato de propilo + undecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + tridecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + pentadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + heptadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + pentano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + hexano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + heptano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + octano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044. M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + nonano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + decano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044. M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + undecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + tridecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + pentadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + heptadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de butilo + octano	308.15	S. García-Garabal, E. Jiménez, C. Franjo, L. Segade, H. Casas, J. L. Legido, M. I. Paz Andrade. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 182, 265-277.
pentanoato de metilo + hexano	298.15	E. González, J. Ortega, J. S. Matos, G. Tardajos. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1993 , 25, 561-568.

Tabla 1.2 Revisión bibliográfica de entalpías de exceso, H_m^E , de éster + hidrocarburo aromático.

éster + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
metanoato de etilo + benceno	298.15	J. Hu, K. Tamura, S. Murakami. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1997 , 131, 197-212.
metanoato de propilo + tolueno	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.
metanoato de butilo + tolueno	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.
etanoato de metilo + benceno	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de etilo + benceno	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de etilo + tolueno	298.06	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 177.
	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.
	343.15	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 177.
etanoato de etilo + p-xileno	298.15	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 178.
	343.15	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 178.
etanoato de propilo + tolueno	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.
etanoato de butilo + tolueno	298.06	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 179.
	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.
	343.15	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 179.
etanoato de butilo + p-xileno	298.06	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 180.
	343.15	J. Gmehling. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1992 , 3, 180.
propanoato de metilo + tolueno	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.
propanoato de etilo + tolueno	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.
propanoato de propilo + benceno	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.
	308.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.
propanoato de propilo + tolueno	298.15	S. Delcros, E. Jiménez, L. Romaní, A. H. Roux, J.-P. E. Grolier, H. V. Kehiaian. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1995 , 108, 135-152.

Tabla 1.3 Revisión bibliográfica de entalpías de exceso, H_m^E , de alcano + hidrocarburo aromático.

alcano+ hidrocarburo aromático	T/K	Autores
hexano + benceno	293.15	M. I. Paz Andrade, M. Regueiro, M. C. Baluja, E. Jiménez. <i>Acta Científica Compostelana</i> 1970 , 7, 147-152.
	298.15	M. I. Paz Andrade, M. Regueiro, M. C. Baluja, E. Jiménez. <i>Acta Científica Compostelana</i> 1970 , 7, 147-152.
		H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.
		M. M. Mato, J. Balseiro, E. Jiménez, J. L. Legido, A. V. Galiñanes, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2002 , 47, 1436-1441.
	308.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.
	313.95	M. I. Paz Andrade, M. Regueiro, M. C. Baluja, E. Jiménez. <i>Acta Científica Compostelana</i> 1970 , 7, 147-152.
	323.15	M. I. Paz Andrade, M. Regueiro, M. C. Baluja, E. Jiménez. <i>Acta Científica Compostelana</i> 1970 , 7, 147-152.
hexano + tolueno	298.15	M. I. Paz Andrade, M. C. Baluja, L. Nuñez. <i>An. de R. S. E. de Fis. y Quim.</i> 1970 , 66, 949-954.
hexano + o-xileno	298.15	M. I. Paz Andrade, S. Castromil, M. C. Baluja. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1970 , 2, 775-777.
	308.15	M. I. Paz Andrade, S. Castromil, M. C. Baluja. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1970 , 2, 775-777.
	323.15	M. I. Paz Andrade, S. Castromil, M. C. Baluja. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1970 , 2, 775-777.
hexano + m-xileno	298.15	M. I. Paz Andrade, E. Jiménez, M. C. Baluja. <i>An. de R. S. E. de Fis. y Quim.</i> 1970 , 66, 955-959.
	308.15	M. I. Paz Andrade, E. Jiménez, M. C. Baluja. <i>An. de R. S. E. de Fis. y Quim.</i> 1970 , 66, 955-959.
	323.15	M. I. Paz Andrade, E. Jiménez, M. C. Baluja. <i>An. de R. S. E. de Fis. y Quim.</i> 1970 , 66, 955-959.
heptano + etilbenceno	298.15	A. Cannas, B. Marongiu, S. Porcedda. <i>Thermochemical Acta</i> 1998 , 311, 1-19.
octano + benceno	298.15	M. Díaz Peña, C. Menduiña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 387-393.
octano + tolueno	298.15	R. L. Arenosa, C. Menduiña, G. Tardajos, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1979 , 11, 825-828.
octano + etilbenceno	298.15	R. L. Arenosa, R. G. Rubio, C. Menduiña, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1985 , 30, 24-26.
decano + tolueno	298.15	R. L. Arenosa, C. Menduiña, G. Tardajos, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1979 , 11, 825-828.
decano + etilbenceno	298.15	R. L. Arenosa, R. G. Rubio, C. Menduiña, M. Díaz Peña. <i>J. Solution Chemistry</i> 1985 , 14, 345-354.
undecano + benceno	298.15	M. Díaz Peña, C. Menduiña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 387-393.
dodecano + benceno	298.15	M. Díaz Peña, C. Menduiña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 387-393.
dodecano + tolueno	298.15	R. L. Arenosa, C. Menduiña, G. Tardajos, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1979 , 11, 825-828.
dodecano + etilbenceno	298.15	R. L. Arenosa, R. G. Rubio, C. Menduiña, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1985 , 30, 24-26.
tetradecano + benceno	298.15	M. Díaz Peña, C. Menduiña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 387-393.

Tabla 1.3 (continuación)

tetradecano + tolueno	298.15	R. L. Arenosa, C. Mendiña, G. Tardajos, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1979 , 11, 825-828.
tetradecano + etilbenceno	298.15	R. L. Arenosa, R. G. Rubio, C. Mendiña, M. Díaz Peña. <i>J. Solution Chemistry</i> 1985 , 14, 345-354.
pentadecano + benceno	298.15	M. Díaz Peña, C. Mendiña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 387-393.
hexadecano + benceno	298.15	M. Díaz Peña, C. Mendiña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 387-393.
hexadecano + tolueno	298.15	R. L. Arenosa, C. Mendiña, G. Tardajos, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1979 , 11, 825-828.
hexadecano + etilbenceno	298.15	R. L. Arenosa, R. G. Rubio, C. Mendiña, M. Díaz Peña. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1985 , 30, 24-26.
heptadecano + benceno	298.15	M. Díaz Peña, C. Mendiña. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 387-393.

Tabla 1.4 Revisión bibliográfica de entalpías de exceso, H_m^E , de éster + alcano + hidrocarburo aromático.

éster+ alcano+ hidrocarburo aromático	T/K	Autores
Propanoato de propilo + hexano + benceno	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.
	308.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 445-449.

Tabla 1.5 Revisión bibliográfica de volúmenes de exceso, V_m^E , de éster + alcano.

éster + alcano	T/K	Autores
etanoato de metilo + hexano	298.15	S. L. Oswal, I. N. Patel. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1998 , 149, 249-259.
etanoato de metilo + heptano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viillard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
		J. S. Matos, J. L. Trenzando, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862.
etanoato de metilo + octano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viillard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de metilo + nonano	298.15	J. S. Matos, J. L. Trenzando, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862.
etanoato de metilo + decano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viillard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de metilo + dodecano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viillard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
		O. Dusart, J. P. E. Grolier, A. Viillard. <i>Bull. Soc. Chim. Fr.</i> 1977 , 587-592.
etanoato de etilo + hexano	298.15	S. L. Oswal, I. N. Patel. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1998 , 148, 249-259.
		J. Acosta, A. Arce, E. Rodil, A. Soto. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 1176-1180.

Tabla 1.5 (continuación)

etanoato de etilo + heptano	303.15	A. M. Awwad, K. A. Jabra, A. H. Al-Dujaili. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1989 , 47, 95-102.
	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de etilo + octano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
	303.15	A. M. Awwad, K. A. Jabra, A. H. Al-Dujaili. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1989 , 47, 95-102.
etanoato de etilo + decano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de etilo + dodecano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de etilo + hexadecano	303.15	A. M. Awwad, K. A. Jabra, A. H. Al-Dujaili. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1989 , 47, 95-102.
etanoato de propilo + pentano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + hexano	298.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.
	308.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.
etanoato de propilo + heptano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908. M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20. E. Jiménez, L. Román, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827. J. S. Matos, J. L. Trenzado, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862. J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
	308.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.
etanoato de propilo + octano	298.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.
	308.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.
etanoato de propilo + nonano	298.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20. J. S. Matos, J. L. Trenzado, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862. J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
	308.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.
etanoato de propilo + decano	298.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.

Tabla 1.5 (continuación)

		E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
		C. Franjo, L. Segade, C. P. Menaut, J. M. Pico, E. Jiménez. <i>J. Solution Chemistry</i> 2001 , 30, 995-1006.
	308.15	M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Phys. Chem. Liq.</i> 1991 , 24, 13-20.
etanoato de propilo + undecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + tridecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + tetradecano	298.15	C. Franjo, L. Segade, C. P. Menaut, J. M. Pico, E. Jiménez. <i>J. Solution Chemistry</i> 2001 , 30, 995-1006.
etanoato de propilo + pentadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de propilo + heptadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
etanoato de butilo + hexano	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 55-61.
etanoato de butilo + heptano	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
etanoato de pentilo + heptano	298.15	J. S. Matos, J. L. Trezando, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862.
etanoato de pentilo + nonano	298.15	J. S. Matos, J. L. Trezando, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862.
etanoato de nonilo + heptano	298.15	J. S. Matos, J. L. Trezando, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862.
etanoato de nonilo + decano	298.15	J. S. Matos, J. L. Trezando, M. N. Caro, E. Romano, E. Pérez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 857-862.
propanoato de metilo + heptano	308.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
	318.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
propanoato de etilo + hexano	298.15	E. Jiménez, C. Franjo, L. Segade, J. L. Legido, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 262-265.
propanoato de etilo + heptano	308.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
	318.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
propanoato de propilo + pentano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + hexano	298.15	M. J. Souza, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, E. Pérez Martell, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1992 , 24, 119-128.
		M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022
		M. T. Lorenzana, E. Jiménez, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>Int. DATA Ser., Sel. Data Mixtures, Ser. A.</i> 1991 , 4, 237.
		H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.
propanoato de propilo + heptano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022

Tabla 1.5 (continuación)

propanoato de propilo + octano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + nonano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022
propanoato de propilo + decano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022
propanoato de propilo + undecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + tridecano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1989 , 21, 1017-1022
propanoato de propilo + tetradecano	298.15	C. Franjo, L. Segade, C. P. Menaut, J. M. Pico, E. Jiménez. <i>J. Solution Chemistry</i> 2001 , 30, 995-1006.
propanoato de propilo + pentadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
propanoato de propilo + heptadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de metilo + heptano	283.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	293.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	298.15	P. V. Ilic, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 865-871.
	303.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	308.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
	313.15	
	318.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
butanoato de metilo + octano	283.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	293.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	303.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	313.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
butanoato de metilo + decano	298.15	P. V. Ilic, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 865-871.
butanoato de etilo + hexano	303.15	S. L. Oswal, P. Oswal, J. P. Dave. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1994 , 98, 225-234.
butanoato de etilo + heptano	308.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
	318.15	N. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.

Tabla 1.5 (continuación)

butanoato de propilo + pentano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + hexano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + heptano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268. E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
butanoato de propilo + octano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044. M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + nonano	298.15	M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268.
butanoato de propilo + decano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044. M. T. Lorenzana, J. L. Legido, E. Jiménez, J. Fernández, L. Pías, J. Ortega, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 262-268. E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
butanoato de propilo + undecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + tridecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + pentadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de propilo + heptadecano	298.15	J. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1999 , 31, 1025-1044.
butanoato de butilo + heptano	298.15	P. V. Ilic, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 865-871.
butanoato de butilo + octano	298.15	S. García-Garabal, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. M. Piñeiro, J. L. Legido, M. I. Paz Andrade. <i>J. Thermal Analysis</i> 1998 , 52, 815-822.
	308.15	S. García-Garabal, E. Jiménez, C. Franjo, L. Segade, H. Casas, J. L. Legido, M. I. Paz Andrade. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 182, 265-277.
butanoato de butilo + decano	298.15	P. V. Ilic, E. Jiménez, J. L. Legido, J. Fernández, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1990 , 22, 865-871.
pentanoato de metilo + hexano	298.15	E. González, J. Ortega, J. S. Matos, G. Tardajos. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1993 , 25, 561-568.
pentanoato de metilo + octano	283.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	293.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	303.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	313.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.

Tabla 1.5 (continuación)

heptanoato de metilo + dodecano	283.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	293.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	303.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	313.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.

Tabla 1.6 Revisión bibliográfica de volúmenes de exceso, V_m^E , de éster + hidrocarburo aromático.

éster + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
metanoato de etilo + benceno	298.15	J. Hu, K. Tamura, S. Murakami. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1997 , 131, 197-212.
	303.15	J. Hu, K. Tamura, S. Murakami. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1997 , 131, 197-212.
metanoato de etilo + etilbenceno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de etilo + o-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de etilo + m-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de etilo + p-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de propilo + tolueno	298.15	E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
metanoato de butilo + tolueno	298.15	E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
etanoato de metilo + benceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6, 895-908.
		P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo + tolueno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	J. M. Resa, C. González, J. Lanz, J. A. Mtz. de Ilarduya. <i>J. Thermal Analysis</i> 1998 , 52, 895-901.
etanoato de metilo + etilbenceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	J. M. Resa, C. González, J. Lanz, J. A. Mtz. de Ilarduya. <i>J. Thermal Analysis</i> 1998 , 52, 895-901.
		P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.

Tabla 1.6 (continuación)

etanoato de metilo + 1-metiletilbenceno	298.15	J. M. Resa, C. González, J. Lanz, J. A. Mtz. de Ilarduya. <i>J. Thermal Analysis</i> 1998 , 52, 895-901.
etanoato de metilo + 1,1-dimetiletilbenceno	298.15	J. M. Resa, C. González, J. Lanz, J. A. Mtz. de Ilarduya. <i>J. Thermal Analysis</i> 1998 , 52, 895-901.
etanoato de metilo + o-xileno	298.15	P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo + m-xileno	298.15	P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo + p-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	J. M. Resa, C. González, J. Lanz, J. A. Mtz. de Ilarduya. <i>J. Thermal Analysis</i> 1998 , 52, 895-901. P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo+1,3,5-trimetilbenceno	298.15	J. M. Resa, C. González, J. Lanz, J. A. Mtz. de Ilarduya. <i>J. Thermal Analysis</i> 1998 , 52, 895-901.
etanoato de etilo + benceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
etanoato de etilo + benceno	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908. P.J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
	293.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluce, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004. A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
etanoato de etilo + tolueno	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908. E. Jiménez, L. Romaní, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
	303.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140. J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluce, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + etilbenceno	313.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 1984 , 61, 269-270.
	293.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 1986 , 63, 674-676. A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
etanoato de etilo + 1-metiletilbenceno	298.15	J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908. J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluce, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
	303.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 1984 , 61, 269-270.
etanoato de etilo + 1-1-dimetiletilbenceno	313.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 1986 , 63, 674-676.
	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluce, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + o-xileno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluce, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
	298.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
	303.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 1986 , 63, 674-676.

Tabla 1.6 (continuación)

etanoato de etilo + p-xileno	313.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chemical Society</i> 1986 , 63, 674-676.
	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + 1-3-5-trimetilbenceno	303.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chemical Society</i> 1986 , 63, 674-676.
	313.15	S. L. Oswal, M. V. Rathnam. <i>J. Indian Chemical Society</i> 1986 , 63, 674-676.
etanoato de propilo + benceno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
etanoato de propilo + tolueno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
etanoato de propilo + etilbenceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
etanoato de propilo + p-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
etanoato de butilo + benceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	K. M. Krishnan, K. Rambabu, P. I. Venkateswarlu, G. K. Raman. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 128-131.
etanoato de butilo + tolueno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
	298.15	E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
etanoato de butilo + etilbenceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
etanoato de butilo + p-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 66-70.
propanoato de metilo + tolueno	298.15	E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
propanoato de etilo + tolueno	298.15	E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
propanoato de propilo + benceno	298.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
		H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.
	308.15	H. Casas, S. García-Garabal, L. Segade, O. Cabeza, C. Franjo, E. Jiménez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2003 , 35, 1129-1137.
propanoato de propilo + tolueno	298.15	E. Jiménez, L. Romani, E. Wilhelm, G. Roux-Desgranges, J.-P. E. Grolier. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1994 , 26, 817-827.
propanoato de propilo + p-xileno	298.15	P.J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
butanoato de butilo + benceno	308.15	N. V. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.

Tabla 1.6 (continuación)

acetoacetato de metilo + benceno	318.15	N. V. Sastry, A. George, N. J. Jain, P. Bahadur. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1999 , 44, 456-464.
	298.15	M. I. Aralaguppi, T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1992 , 71, 99-112.
acetoacetato de metilo + tolueno	298.15	M. I. Aralaguppi, T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1992 , 71, 99-112.
acetoacetato de metilo + m-xileno	298.15	M. I. Aralaguppi, T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1992 , 71, 99-112. P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.

Tabla 1.7 Revisión bibliográfica de volúmenes de exceso, V_m^E , de alcano + hidrocarburo aromático.

alcano + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
hexano + benceno	288.15	R. K. Nigam, B. S. Mahl, P. P. Singh. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1972 , 4, 41-51.
	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916.
		K. Ridgway, P. A. Butler. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1967 , 12, 509-515
		K. R. Harris, P. J. Dunlop. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1970 , 2, 813-819.
		R. K. Nigam, B. S. Mahl, P. P. Singh. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1972 , 4, 41-51.
		J.-P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1974 , 6 895-908.
		T. M. Letcher. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 205-209.
		A. F. A. Asfour, F. A. L. Dullien. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1981 , 26, 312-316.
		M. K. Kumaran, G. C. Benson. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1984 , 16, 599-600.
		M. Domínguez, J. Pardo, J. Santafe, F. M. Royo, J. S. Urieta. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1996 , 118, 227-240.
		H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.
	K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.	
	303.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916.
		R. K. Nigam, B. S. Mahl, P. P. Singh. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1972 , 4, 41-51.
308.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916.	
	R. K. Nigam, B. S. Mahl, P. P. Singh. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1972 , 4, 41-51.	
313.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916.	
323.15	M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 201-204.	

Tabla 1.7 (continuación)

hexano + tolueno	293.15	M. K. Kumaran, G. C. Benson. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1984 , 16, 599-600.
	298.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
	323.15	M. Cáceres Alonso, J. L. Poveda Vilches, R. G. Sánchez-Pajares, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1983 , 15, 913-917.
	323.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
hexano + etilbenceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
	323.15	C. Berro, F. Laichoubl, E. Rauzy. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1991 , 36, 474-478.
	323.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
hexano + propilbenceno	298.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
	323.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
hexano + butilbenceno	298.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
	323.15	P. Rice, A. S. Teja. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1980 , 25, 346-347.
hexano + o-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1982 , 27, 331-333.
	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
hexano + m-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1983 , 28, 61-62.
hexano + p-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1981 , 13, 1133-1137.
	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
hexano + 1,3,5 trimetilbenceno	298.15	P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1986 , 18, 629-633.
hexano + etenilbenceno	298.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
	303.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
	308.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
heptano + benceno	293.15	M. Takenaka, R. Tanaka, S. Murakami. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1982 , 14, 399-401.
	298.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	K. R. Harris, P. J. Dunlop. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1970 , 2, 813-819.

Tabla 1.7 (continuación)

		M. Takenaka, R. Tanaka, S. Murakami. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1982 , 14, 399-401.
	303.15	M. Takenaka, R. Tanaka, S. Murakami. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1982 , 14, 399-401.
heptano + tolueno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1991 , 23, 905-910.
heptano + etilbenceno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	C. Díaz, B. Orge, G. Marino, J. Tojo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2001 , 33, 1015-1026.
heptano + o-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	R. Bravo, M. Pintos, A. Amigo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1991 , 23, 905-910.
		C. Díaz, B. Orge, G. Marino, J. Tojo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2001 , 33, 1015-1026.
heptano + m-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	C. Díaz, B. Orge, G. Marino, J. Tojo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2001 , 33, 1015-1026.
heptano + p-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	C. Díaz, B. Orge, G. Marino, J. Tojo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2001 , 33, 1015-1026.
heptano + 1,3,5 trimetilbenceno	298.15	P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1986 , 18, 629-633.
octano + benceno	298.15	K. R. Harris, P. J. Dunlop. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1970 , 2, 813-819.
	323.15	M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 201-204
octano + tolueno	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
		A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. L. Poveda Vilches, R. G. Sánchez-Pajares, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1983 , 15, 913-917.
		A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
octano + etilbenceno	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
		A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
octano + o-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1982 , 27, 331-333.

Tabla 1.7 (continuación)

octano + m-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1983 , 28, 61-62.
octano + p-xileno	293.15	A. Qin, D. E. Hoffman, P. Munk. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1992 , 37, 61-65.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1981 , 13, 1133-1137.
octano + 1,3,5 trimetilbenceno	298.15	P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1986 , 18, 629-633.
decano + benceno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
		K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.
	323.15	M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 201-204
decano + tolueno	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. L. Poveda Vilches, R. G. Sánchez-Pajares, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1983 , 15, 913-917.
		A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
		J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
decano + o-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1982 , 27, 331-333.
		J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
decano + m-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1983 , 28, 61-62.
decano + p-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1981 , 13, 1133-1137.
		J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
decano + 1,3,5 trimetilbenceno	298.15	P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1986 , 18, 629-633.
dodecano + benceno	323.15	M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 201-204
dodecano + tolueno	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. L. Poveda Vilches, R. G. Sánchez-Pajares, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1983 , 15, 913-917.
		A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
dodecano + o-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1982 , 27, 331-333.
dodecano + m-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1983 , 28, 61-62.

Tabla 1.7 (continuación)

dodecano + p-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1981 , 13, 1133-1137.
dodecano + 1,3,5 trimetilbenceno	298.15	P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1986 , 18, 629-633.
tetradecano + benceno	323.15	M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 201-204
tetradecano + tolueno	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. L. Poveda Vilches, R. G. Sánchez-Pajares, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1983 , 15, 913-917. A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
tetradecano + etilbenceno		J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	298.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
tetradecano + o-xileno	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1982 , 27, 331-333. J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
tetradecano + m-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1983 , 28, 61-62.
tetradecano + p-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1981 , 13, 1133-1137. J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
tetradecano + 1,3,5 trimetilbenceno	298.15	P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1986 , 18, 629-633.
hexadecano + benceno	298.15	K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.
hexadecano + tolueno	323.15	M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 201-204
	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
hexadecano + etilbenceno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. L. Poveda Vilches, R. G. Sánchez-Pajares, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1983 , 15, 913-917. A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	293.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.

Tabla 1.7 (continuación)

	298.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	308.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
	313.15	A. F. A. Asfour, M. H. Siddique, T. D. Vavanellos. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 192-198.
hexadecano + o-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1982 , 27, 331-333.
hexadecano + m-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1983 , 28, 61-62.
hexadecano + p-xileno	298.15	M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1981 , 13, 1133-1137.
hexadecano + 1,3,5 trimetilbenceno	298.15	P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1986 , 18, 629-633.
octadecano + benceno	323.15	M. Díaz Peña, J. Nuñez Delgado. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 1975 , 7, 201-204

Tabla 1.8 Revisión bibliográfica de volúmenes de exceso, V_m^E , de éster + alcano + hidrocarburo aromático.

éster + alcano + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
propanoato de propilo + hexano + benceno	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.

Tabla 1.9 Revisión bibliográfica de índices de refracción, n_D , de éster + alcano.

éster + alcano	T/K	Autores
etanoato de etilo + hexano	298.15	J. Acosta, A. Arce, E. Rodil, A. Soto. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 1176-1180.
propanoato de propilo + hexano	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.

Tabla 1.10 Revisión bibliográfica de índices de refracción, n_D , de éster + hidrocarburo aromático.

éster + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
metanoato de etilo + etilbenceno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de etilo + o-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de etilo + m-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de etilo + p-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.

Tabla 1.10 (continuación)

	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
etanoato de etilo + benceno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + tolueno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + etilbenceno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + 1-metiletilbenceno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + 1-1-dimetiletilbenceno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + p-xileno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
etanoato de etilo + 1-3-5-trimetiletilbenceno	298.15	J. M. Resa, C. González, S. Ortiz de Landaluze, J. Lanz. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2002 , 34, 995-1004.
propanoato de propilo + benceno	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.
	308.15	H. Casas, S. García-Garabal, L. Segade, O. Cabeza, C. Franjo, E. Jiménez. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2003 , 35, 1129-1137.

Tabla 1.11 Revisión bibliográfica de índices de refracción, n_D , de alcano + hidrocarburo aromático.

alcano + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
hexano + benceno	298.15	K. Ridgway, P. A. Butler. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1967 , 12, 509-515.
		H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.
		K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.
hexano + tolueno	298.15	J. D. Pandey, P. Jain, V. Vyas. <i>Can. J. Chem.</i> 1994 , 72, 2486-2492.
hexano + etenilbenceno	298.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
	303.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
	308.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
heptano + m-xileno	298.15	C. Díaz, B. Orge, G. Marino, J. Tojo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2001 , 33, 1015-1026.
heptano + p-xileno	298.15	C. Díaz, B. Orge, G. Marino, J. Tojo. <i>J. Chem. Thermodynamics</i> 2001 , 33, 1015-1026.
decano + benceno	298.15	K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.
hexadecano + benceno	298.15	K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.

Tabla 1.12 Revisión bibliográfica de índices de refracción, n_D , de éster + alcano + hidrocarburo aromático.

éster + alcano + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
propanoato de propilo + hexano + benceno	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.

Tabla 1.13 Revisión bibliográfica de tensiones superficiales, $\delta\sigma$, de éster + hidrocarburo aromático.

éster + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
etanoato de etilo + p-xileno	293.15	J. Narayan, R. K. Wanchoo, G. K. Raina, G. A. Wani. <i>Canadian Journal of Chemical Engineering</i> 1988 , 66, 1021-1026.
	303.15	J. Narayan, R. K. Wanchoo, G. K. Raina, G. A. Wani. <i>Canadian Journal of Chemical Engineering</i> 1988 , 66, 1021-1026.
	313.15	J. Narayan, R. K. Wanchoo, G. K. Raina, G. A. Wani. <i>Canadian Journal of Chemical Engineering</i> 1988 , 66, 1021-1026.

Tabla 1.14 Revisión bibliográfica de tensiones superficiales, $\delta\sigma$, de alcano + hidrocarburo aromático.

alcano + hidrocarburo aromático	T/K	Autores	
hexano + benceno	293.15	K. Ridgway, P. A. Butler. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1967 , 12, 509-515 D. Papaioannou, C. Panayiotou. <i>Chem. Process Eng. Res. Inst.</i> 1989 , 130, 432-438.	
	298.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916. R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta.</i> 1977 11, 117-120.	
	303.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916. R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta.</i> 1977 11, 117-120.	
	308.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916. R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta.</i> 1977 11, 117-120.	
	313.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916. R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta.</i> 1977 11, 117-120.	
	dodecano + benceno	298.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916. R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta.</i> 1977 11, 117-120.
		303.15	R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916.

Tabla 1.14 (continuación)

	308.15	R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta</i> . 1977 11, 117-120. R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916.
	313.15	R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta</i> . 1977 11, 117-120. R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. <i>J. Phys. Chem.</i> 1966 , 70, 3912-3916. R. L. Mishra, J. D. Pandey, <i>Chemica Scripta</i> . 1977 11, 117-120.

Tabla 1.15 Revisión bibliográfica de viscosidades, $\Delta\eta$, de éster + alcano.

éster + alcano	T/K	Autores
etanoato de propilo + decano	298.15	C. Franjo, L. Segade, C. P. Menaut, J. M. Pico, E. Jiménez. <i>J. Solution Chemistry</i> 2001 , 30, 995-1006.
etanoato de propilo + tetradecano	298.15	C. Franjo, L. Segade, C. P. Menaut, J. M. Pico, E. Jiménez. <i>J. Solution Chemistry</i> 2001 , 30, 995-1006.
propanoato de propilo + hexano	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.
propanoato de propilo + decano	298.15	C. Franjo, L. Segade, C. P. Menaut, J. M. Pico, E. Jiménez. <i>J. Solution Chemistry</i> 2001 , 30, 995-1006.
propanoato de propilo + tetradecano	298.15	C. Franjo, L. Segade, C. P. Menaut, J. M. Pico, E. Jiménez. <i>J. Solution Chemistry</i> 2001 , 30, 995-1006.
butanoato de metilo + heptano	283.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	293.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	303.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	313.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
butanoato de metilo + octano	283.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	293.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	303.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
	313.15	J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 2001 , 186, 207-234.
pentanoato de metilo + octano	283.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	293.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	303.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	313.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
pentanoato de metilo + decano	283.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	293.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.

Tabla 1.15 (continuación)

	303.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.
	313.15	J. L. Trenzado, J. S. Matos, L. Segade, E. Carballo. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2001 , 46, 974-983.

Tabla 1.16 Revisión bibliográfica de viscosidades, $\Delta\eta$, de éster + hidrocarburo aromático.

éster + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
metanoato de etilo + etilbenceno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de etilo + o-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de metilo + m-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
metanoato de metilo + p-xileno	303.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
	313.15	M. V. Rathnam, S. Mohite, M. S. S. Kumar. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2005 , 50, 325-329.
etanoato de metilo + benceno	298.15	P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo + tolueno	298.15	P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo + o-xileno	298.15	P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo + m-xileno	298.15	P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de metilo + p-xileno	298.15	P. C. Gupta, M. Singh. <i>J. Indian Chem. Soc.</i> 2001 , 78, 133-136.
etanoato de etilo + benceno	298.15	T. M. Aminabhavi, L. S. Manjeshwar, R. H. Balundgi. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1987 , 32, 50-52.
	298.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
etanoato de etilo + tolueno	298.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
etanoato de etilo + o-xileno	298.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
etanoato de etilo + p-xileno	293.15	J. Narayan, R. K. Wanchoo, G. K. Raina, G. A. Wani. <i>Canadian Journal of Chemical Engineering</i> 1988 , 66, 1021-1026.
	303.15	J. Narayan, R. K. Wanchoo, G. K. Raina, G. A. Wani. <i>Canadian Journal of Chemical Engineering</i> 1988 , 66, 1021-1026.
	313.15	J. Narayan, R. K. Wanchoo, G. K. Raina, G. A. Wani. <i>Canadian Journal of Chemical Engineering</i> 1988 , 66, 1021-1026.
propanoato de propilo + benceno	308.15	H. Casas, S. García-Garabal, L. Segade, O. Cabeza, C. Franjo, E. Jiménez. <i>J. Chem. Thermodynamcis</i> 2003 , 35, 1129-1137.

Tabla 1.16 (continuación)

propanoato de propilo + tolueno	298.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
propanoato de propilo + p-xileno	298.15	P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. E. Chevalier. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1995 , 40, 136-140.
butanoato de etilo + benceno	308.15	N. V. Sastry, N. J. Jain, A. George, P. Bahadur. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1999 , 163, 275-289.
	318.15	N. V. Sastry, N. J. Jain, A. George, P. Bahadur. <i>Fluid Phase Equilibria</i> 1999 , 163, 275-289.

Tabla 1.17 Revisión bibliográfica de viscosidades, $\Delta\eta$, de alcano+ hidrocarburo aromático.

alcano + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
hexano + benceno	298.15	K. Ridgway, P. A. Butler. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1967 , 12, 509-515 A. F. A. Asfour, F. A. L. Dullien. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1981 , 26, 312-316. H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762. K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.
Hexano + tolueno	298.15	J. D. Pandey, P. Jain, V. Vyas. <i>Can. J. Chem.</i> 1994 , 72, 2486-2492.
hexano + o-xileno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
hexano + p-xileno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
hexano + etenilbenceno	298.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
	303.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
	308.15	T. J. Aminabhavi, V. B. Patil. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1997 , 42, 641-646.
decano + tolueno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
decano + o-xileno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
decano + p-xileno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
tetradecano + tolueno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
tetradecano + o-xileno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
tetradecano + p-xileno	298.15	J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1990 , 35, 206-212.
hexadecano + benceno	298.15	K. Lal, N. Tripathi, G. P. Dubey. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 2000 , 45, 961-964.

Tabla 1.18 Revisión bibliográfica de viscosidades, $\Delta\eta$, de éster + alcano + hidrocarburo aromático.

éster + alcano + hidrocarburo aromático	T/K	Autores
propanoato de propilo + hexano + benceno	298.15	H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. <i>J. Chem. Eng. Data</i> 1998 , 43, 756-762.

CAPÍTULO

2

FUNCIONES DE EXCESO

Unos de los campos más desconocidos en la Física actual es el estado líquido, dado que no existe una teoría microscópica que explique de forma adecuada el comportamiento de los líquidos moleculares a temperatura ambiente ni sus mezclas. Para realizar el estudio del comportamiento de estos fluidos debemos revisar los conceptos termodinámicos fundamentales empleados en el tratamiento de mezclas líquidas.

El estudio termodinámico de mezclas líquidas conduce a la determinación de las variaciones que presentan sus propiedades físicas con respecto a la idealidad. Estas variaciones se denominan “*funciones de exceso*” y son el resultado de interacciones moleculares, que tienen su origen en diversos factores estructurales y energéticos, que se manifiestan tanto en líquidos puros como en sus mezclas. Su conocimiento es imprescindible en el desarrollo y mejora de teorías de mezclas líquidas, las cuales permiten predecir los diferentes factores que condicionan las interacciones moleculares, responsables de los efectos térmicos y de transporte producidos en el proceso de una mezcla real.

Se define ***función molar de mezcla***, para una mezcla con n componentes, como la variación que se produce en una función cuando tiene lugar una disolución, con respecto al valor que poseen los componentes puros a la misma presión y temperatura:

$$\Delta M_{\text{mez}} = M - \sum_i n_i M_{m,i}^* \quad (2.1)$$

siendo:

- M: función de la disolución.
- $M_{m,i}^*$: función del componente i puro.
- n_i : número de moles del componente i.

La *variación de la función molar de mezcla ideal* viene dada por:

$$\Delta M_{mez}^{id} = M^{id} - \sum_i n_i M_{m,i}^* \quad (2.2)$$

Para esta función termodinámica de mezcla, ΔM_{mez} , se define la *función termodinámica de exceso*, M^E , que representa la desviación, tanto positiva como negativa, del valor de cierta propiedad termodinámica de una disolución con respecto al que tendría una disolución ideal tomada como referencia. Es decir, se define **función de exceso** como la *diferencia existente entre la función de mezcla real y la correspondiente de mezcla ideal a la misma presión, temperatura y composición*.

$$M^E = \Delta M_{mez} - \Delta M_{mez}^{id} \quad (2.3)$$

Si sustituimos en la expresión (2.3) las ecuaciones (2.1) y (2.2), obtenemos:

$$M^E = M - M^{id} \quad (2.4)$$

En el estudio de la termodinámica se entiende por mezcla ideal aquella que está compuesta por moléculas que se mezclan entre sí sin liberar o absorber energía y sin experimentar variación de volumen. Teniendo en consideración los conceptos termodinámicos que sobre disoluciones gaseosas ideales se poseen, en donde vemos que el concepto de *potencial químico*, μ , juega un importantísimo papel, podemos establecer para cada uno de los componentes (i) de una disolución líquida ideal, que a la temperatura T , presión P y composición x_i , dicho potencial químico viene dado por:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^*(T, P) + R T \ln(x_i) \quad (2.5)$$

siendo:

- $\mu_i^*(T, P)$: potencial químico del componente puro, i , a la misma presión y temperatura.
- R : constante de los gases.

Para considerar una disolución líquida como ideal no es necesario que la ecuación anterior sea válida en todo el intervalo de composición, basta con que la disolución se aproxime a la idealidad en un determinado intervalo de concentraciones. Las disoluciones que son ideales en todo el intervalo de concentraciones se denominan disoluciones perfectas.

De esta manera, el *potencial químico de mezcla* para el componente i , vendrá definido como la diferencia entre dicha magnitud y su valor en estado puro, tal y como se ve en la expresión:

$$\mu_i^{\text{id}} - \mu_i^*(T, P) = R T \ln(x_i) \quad (2.6)$$

en donde el término $RT \ln(x_i)$ indica el cambio experimentado por el potencial químico del compuesto i de una disolución ideal en el proceso de mezcla.

La variación de la función molar de Gibbs para una mezcla ideal viene dada por:

$$\Delta G_{\text{mez}}^{\text{id}} = G - \sum_i n_i G_{m,i}^* \quad (2.7)$$

sabiendo que la energía de Gibbs de la disolución se puede expresar como:

$$G = \sum_i n_i \bar{G}_i \quad (2.8)$$

en donde \bar{G}_i es la energía de Gibbs molar parcial y que se define como:

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G}{\partial n_i} \right)_{T, P, n_j} \quad (2.9)$$

y que por definición, es igual al potencial químico de la disolución:

$$\bar{G}_i \equiv \mu_i \quad (2.10)$$

Podremos expresar la energía de Gibbs de la mezcla ideal únicamente en función del potencial químico:

$$\Delta G_{mez}^{id} = \sum_i n_i (\bar{G}_i - G_{n,i}^*) = \sum_i n_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*(T, P)) \quad (2.11)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (2.6), la expresión anterior quedaría:

$$\Delta G_{mez}^{id} = R T \sum_i n_i \ln(x_i) \quad (2.12)$$

Partiendo de esta expresión, válida para una mezcla multicomponente ideal, pueden deducirse las demás magnitudes termodinámicas para dicha mezcla ideal.

– Volumen de mezcla ideal:

$$\Delta V_{mez}^{id} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mez}^{id}}{\partial P} \right)_{T, n_i} = 0 \quad (2.13)$$

– Entalpía de mezcla ideal:

$$\Delta H_{mez}^{id} = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{mez}^{id}}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = 0 \quad (2.14)$$

– Entropía de mezcla ideal:

$$\Delta S_{\text{mez}}^{\text{id}} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{\text{mez}}^{\text{id}}}{\partial T} \right)_{P, n_i} = - R \sum_i n_i \ln(x_i) \quad (2.15)$$

– Energía interna de mezcla ideal:

$$\Delta U_{\text{mez}}^{\text{id}} = \Delta H_{\text{mez}}^{\text{id}} - P \Delta V_{\text{mez}}^{\text{id}} = 0 \quad (2.16)$$

Observando estas expresiones, se puede deducir que:

- En una mezcla ideal, todas las funciones termodinámicas de mezcla, son cero, excepto la entropía.
- Una mezcla ideal se forma espontáneamente, sin liberación o absorción de energía y sin variación de volumen.
- Para una mezcla ideal, la función de Gibbs molar de mezcla (Ec. 2.11), es negativa y la entropía molar de la mezcla (Ec. 2.15), es positiva para cualquier composición.

Estas condiciones sólo son válidas para disoluciones ideales, ya que difieren bastante para las disoluciones reales, a excepción de las mezclas isotrópicas, que se aproximan mucho a la idealidad. Debido a esto vamos a llevar a cabo un tratamiento análogo al empleado para la mezcla ideal, para ello introduciremos una magnitud teórica denominada *actividad*, que representa la concentración que tendría el soluto si su comportamiento fuese ideal.

Se denomina *coeficiente de actividad*, γ_i , de un componente i de una mezcla real, como la relación existente entre la actividad, a_i , y la concentración, x_i de dicho componente:

$$\gamma_i = \frac{a_i}{x_i} \quad (2.17)$$

Como se puede observar cuando γ_i es igual a la unidad, y por lo tanto $a_i = x_i$, se describe el comportamiento de un componente en una disolución ideal.

De esta manera, el potencial químico del componente i de una mezcla real viene expresado como:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + R T \ln(a_i) \quad (2.18)$$

Si expresamos la ecuación anterior en función del coeficiente de actividad, tenemos una medida cuantitativa de la desviación existente entre los componentes real e ideal:

$$\mu_i = \mu_i^*(T, P) + R T \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.19)$$

Haciendo uso de la ecuación (2.18), al igual que en el caso de las disoluciones ideales, se pueden determinar las funciones de mezcla para las disoluciones reales. Así la función de Gibbs es:

$$\Delta G_{mez} = \sum_i x_i \mu_i - \sum_i x_i \mu_i^*(T, P) = R T \sum_i n_i \ln(x_i \gamma_i) \quad (2.20)$$

y a partir de esta ecuación se deducen las demás funciones termodinámicas para una mezcla real.

– Volumen de mezcla real:

$$\Delta V_{mez} = \left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial P} \right)_T = R T \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial P} \right)_T \quad (2.21)$$

– Entalpía de mezcla real:

$$\Delta H_{mez} = -T^2 \left[\frac{\partial \left(\frac{\Delta G_{mez}}{T} \right)}{\partial T} \right]_P = -R T^2 \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_P \quad (2.22)$$

– Entropía de mezcla real:

$$\Delta S_{mez} = - \left(\frac{\partial \Delta G_{mez}}{\partial T} \right)_P = -R \sum_i n_i \ln(x_i \gamma_i) - R T \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_P \quad (2.23)$$

– Energía de mezcla real:

$$\Delta U_{mez} = \Delta H_{mez} - P \Delta V_{mez} \quad (2.24)$$

Una vez conocidas las magnitudes termodinámicas de mezcla y las correspondientes magnitudes de mezcla ideal podemos obtener las diferentes funciones de exceso. Para su obtención cabe destacar que las propiedades de mezcla para una disolución ideal son todas nulas a excepción de las funciones de Gibbs y de la entropía, por lo tanto, las propiedades de exceso serán idénticas a las propiedades de mezcla, excepto para esas funciones.

Así las funciones de exceso vienen expresadas como:

– Energía de Gibbs de exceso:

$$G^E = \Delta G_{mez} - \Delta G_{mez}^{id} = R T \sum_i n_i \ln(\gamma_i) \quad (2.25)$$

– Volumen de exceso:

$$V^E = \Delta V_{mez} - \Delta V_{mez}^{id} = \Delta V_{mez} = R T \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln \gamma_i}{\partial P} \right)_T \quad (2.26)$$

– Entalpía de exceso:

$$H^E = \Delta H_{mez} - \Delta H_{mez}^{id} = \Delta H_{mez} = -R T^2 \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_P \quad (2.27)$$

– Entropía de exceso:

$$S^E = \Delta S_{mez} - \Delta S_{mez}^{id} = \Delta S_{mez} = -R \sum_i n_i \ln(\gamma_i) - R T \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_P \quad (2.28)$$

– Energía interna de exceso:

$$U^E = H^E - P V^E = -R T^2 \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial T} \right)_P - P R T \sum_i n_i \left(\frac{\partial \ln(\gamma_i)}{\partial P} \right)_T \quad (2.29)$$

La determinación de las funciones de exceso, haciendo uso de las expresiones anteriores en función del coeficiente de actividad, es un muchas ocasiones complicado y los resultados que se obtienen resultan imprecisos, siendo esto debido en gran medida a la complejidad que implica el cálculo matemático.

Existen ciertos procedimientos experimentales que permiten determinar de forma más directa las funciones termodinámicas de exceso, lo cual constituye el objeto del presente trabajo. Así se puede calcular el volumen de exceso de una mezcla de la siguiente forma:

$$V^E = \Delta V_{mez} - \Delta V_{mez}^{id} = \Delta V_{mez} = V - \sum_i n_i V_{m,i}^* \quad (2.30)$$

siendo:

- V: volumen de la mezcla.
- $V_{m,i}^*$: volúmenes molares de los componentes puros.

La determinación experimental de los volúmenes de exceso, se ha realizado de forma indirecta, mediante medidas de densidad tanto de la mezcla como de los líquidos puros.

Se puede definir la variación de la entalpía molar de mezcla como:

$$H^E = \Delta H_{mez} - \Delta H_{mez}^{id} = \Delta H_{mez} = H - \sum_i n_i H_{m,i}^* \quad (2.31)$$

donde:

- H: entalpía molar de la mezcla.
- $H_{m,i}^*$: entalpía molar del componente puro.

A la temperatura de la experiencia las entalpías de los componentes puros son nulas, por lo tanto, el calor molar de mezcla será igual a la entalpía final de la disolución por mol de mezcla formada, y como además $H_{mezcla} = H^E$, podemos concluir que la entalpía molar de exceso coincide con el calor molar de mezcla a presión constante, determinándose generalmente por métodos calorimétricos.

Con respecto al índice de refracción, n , la tensión superficial, σ , y la viscosidad, η , todas ellas propiedades físicas no termodinámicas, se puede determinar su variación de forma similar:

$$\Delta Y = Y_{mez} - Y_{mez}^{id} = Y_{mez} - \sum_i (x_i Y_i) \quad (2.32)$$

siendo:

- ΔY : cambio del índice de refracción de mezcla, variación de la tensión superficial y variación de la viscosidad de mezcla, respectivamente.
- Y_{mez} : índice de refracción medido de la mezcla, tensión superficial medido de la mezcla y viscosidad de mezcla medido, respectivamente.
- Y_{mez}^{id} : índice de refracción ideal de la mezcla, tensión superficial ideal de la mezcla y viscosidad ideal de la mezcla, respectivamente.
- x_i : fracción molar del componente i.
- Y_i : índice de refracción del componente i, tensión superficial del componente i y viscosidad del componente i, respectivamente.

CAPÍTULO

3

ENTALPÍAS DE EXCESO: SU MEDIDA

Las manifestaciones energéticas puestas en juego durante los procesos de mezcla, de componentes orgánicos no reactivos, requieren de técnicas experimentales capaces de detectar tan pequeños intercambios energéticos producidos.

La calorimetría, iniciada por Joseph Black, en 1761, es la disciplina que ha puesto en manos del investigador métodos y procedimientos de medida capaces de satisfacer estas necesidades, habiendo colaborado, hasta la fecha una serie de científicos que han conducido a los extraordinarios medios de los que disponemos.

Destacamos, dentro de estos científicos, además de Black, que desarrolló el primer calorímetro isotermo, cabe destacar a James Prescott Joule quien en 1840 construyó un calorímetro muy preciso que le permitió establecer la equivalencia entre calor y trabajo.

También Pierre Eugène Marcellin Berthelot, con su trabajo en bomba calorimétrica y calorimetría de mezcla, permitió a finales del siglo XIX grandes avances en esta línea de investigación.

En 1914, el premio Nobel de Química, Theodore William Richards (tomando como base los trabajos del Profesor de Física de la Universidad de Besançon, Person) desarrolló la calorimetría adiabática, eliminando las fugas térmicas, utilizando reacciones químicas con disoluciones de ácido sulfúrico. Sin embargo el proceso de obtención de adiabatismo es muy difícil incluso con los avances técnicos de hoy en día.

El desarrollo de distintos tipos de calorímetros avanza en esta época de forma vertiginosa, pero no es hasta 1923 que Albert Tian, en Marsella, construye el primer calorímetro de conducción calorífica, cuyas principales características son:

- ◆ Emplea el efecto Peltier para compensar los efectos exotérmicos
- ◆ Suprime la agitación en el baño calorimétrico
- ◆ Realiza micromedidas

En 1956, Edouard Calvet, tomando las ideas de Joule y Tian, construye el primer microcalorímetro, que hoy lleva su nombre, convirtiéndose así en el descubridor e impulsor de la microcalorimetría moderna.

En esencia, un *calorímetro*, consiste en un recipiente en el que se producen los efectos térmicos que queremos medir. Está compuesto por dos partes fundamentales: un recinto interno o sistema detector que se denomina comúnmente calorímetro y otro externo o sistema termostático (entorno) cuya temperatura es constante o regulable a voluntad mediante un termostato. Los fenómenos que tienen lugar en el recinto interno durante el proceso hacen variar la temperatura, produciéndose de este modo, un intercambio térmico entre los dos recipientes; intercambio térmico que tiene lugar a través de la superficie de separación de ambos recintos, por lo que se pueden aprovechar los fenómenos termoeléctricos para su detección.

El flujo calorífico, Φ , transferido en cada instante entre los dos recintos se puede determinar, en el caso de régimen permanente y para pequeñas diferencias de temperatura entre los recipientes, $(\theta_i - \theta_e)$, por medio de la ley de Fourier:

$$\Phi = \Lambda(\theta_i - \theta_e) \quad (3.1)$$

en donde:

- Λ : conductividad calorífica del medio que separa los dos recipientes
- θ_i : temperatura del recinto interno
- θ_e : temperatura del recinto externo

Se han hecho varios intentos para clasificar los diferentes tipos de calorímetros que existen, pero resulta prácticamente imposible clasificarlos a todos. Una forma de clasificarlos es teniendo en cuenta el criterio empleado por la profesora Paz Andrade (1967) en función del intercambio de calor que se establece entre el calorímetro y su entorno como consecuencia de la diferencia de temperatura entre ambos. De esta manera, los calorímetros se podrán englobar en tres clases:

- *Calorímetros adiabáticos*, en los cuales idealmente no se produce transferencia de calor a través de sus límites; estrictamente hablando, el término adiabático se emplea en un sentido vago, porque en la práctica ningún calorímetro es realmente adiabático. Un calorímetro puede hacerse más adiabático reduciendo el intercambio de calor entre el calorímetro y su entorno. Esto puede conseguirse:
 - * Minimizando las diferencias de temperatura entre el calorímetro y su entorno.
 - * Minimizando el coeficiente de transferencia de calor, o
 - * Reduciendo al mínimo el tiempo del intercambio calorífico.

En este tipo de calorímetros la conductividad es prácticamente nula y por construcción $\Phi = 0$.

- *Calorímetros isotérmicos*, en este caso por construcción, la temperatura del recinto interno y la del externo es la misma ($\theta_i = \theta_e$), por lo tanto, la conductividad del medio que las separa debe ser muy grande ($\Lambda = \infty$). El tipo más perfecto de estos calorímetros es el de hielo de Bunsen que utiliza un cambio de fase para realizar la experiencia, es decir, la cantidad de hielo fundido, a temperatura constante, es proporcional a la energía liberada por el proceso.
- *Calorímetros de conducción calorífica*, en ellos se miden con toda precisión, mediante termopares asociados en serie, el flujo térmico entre el recinto interno (calorímetro) y el recinto externo (termostato). Si θ_e es la temperatura del recinto externo, que permanece constante, y θ_i , la del interno que varía por el proceso realizado, el flujo que se produce varía con el tiempo, por lo que teniendo en

cuenta la conductividad del medio, Λ , que separa el recinto interno del externo, podemos escribir:

$$\Lambda = \frac{\Phi}{\theta_i - \theta_e} \quad (3.2)$$

A este último grupo pertenece el calorímetro empleado para la realización de este trabajo, el cual presenta una serie de características:

- Mide el flujo térmico que se produce entre los dos recipientes (interno y externo), sin necesidad de agitación, ya que no nos basamos en medidas de temperatura sino en la medida de la fuerza electromotriz producida en los termopares por efecto Seebeck, que es proporcional al flujo térmico.

- Posibilidad de un montaje “en oposición” (diferencial) de dos microcalorímetros idénticos, de forma que se suprime la deriva del cero experimental debida a las variaciones de temperatura.

- Posibilidad de realizar calorimetría a altas y bajas temperaturas, prácticamente con el mismo montaje, sin más que hacer unas pequeñas modificaciones en los termostatos; y sin limitación en el tiempo de medida.

- Versatilidad en el tamaño de las muestras a estudiar, puesto que las células de trabajo admiten cantidades de sustancia comprendidas entre unos pocos miligramos y 100 gramos.

3.1 MICROCALORIMETRO CALVET

La microcalorimetría de conducción calorífica fue desarrollada por Calvet (Calvet y Pratt, 1956; Calvet, 1962; Skinner *et al.*, 1962), el cual basándose en el calorímetro ideado por Tian (1923) lo transformó y mejoró sustancialmente. Para asegurar que la temperatura se mantuviera constante, Tian intentó anular el flujo calorífico entre un recinto aislado y el exterior haciendo uso de un método de transferencia termoeléctrica que compensara exactamente los efectos térmicos producidos dentro del recinto, pero como los medios de la época no permitían la suficiente automatización del método, Calvet en 1958 propuso

aumentar considerablemente la conducción calorífica entre el recinto calorimétrico interno (termopila) y su entorno (recinto externo) y de esta manera medir directamente el calor transferido por conducción. La estabilización de la temperatura del recinto externo, formado por un bloque calorimétrico metálico de geometría previamente determinada, permite obtener una gran estabilidad térmica, debido a sus recintos múltiples, con un termostato que mantiene la temperatura con una precisión de $\pm 10^{-3}$ K, con lo que se pueden detectar variaciones de 10^{-6} watt en el microcalorímetro. Por todo ello, el microcalorímetro Calvet es muy adecuado para la medida de calores de mezcla a temperatura constante.

El microcalorímetro tipo Calvet empleado para la determinación de las entalpías molares de exceso de este trabajo, fue construido en el Departamento de Física Aplicada de la Universidad de Santiago de Compostela por la profesora Paz Andrade (1963). Se trata de un calorímetro de conducción calorífica o de flujo cuasi-isotermo (Weber, 1973) que permite registrar flujos de calor muy pequeños, del orden de un microwatio, proporcionales a la fuerza electromotriz de la pila termoeléctrica, pudiendo operar bien en forma isotérmica, compensando los calores generados en la termopila, mediante un efecto Seebeck, o bien como isoperiféricos (cuasi-isotermo). Es de esta última forma como se ha realizado este trabajo.

Las ventajas que presenta el uso de este método son las siguientes:

- Puede medirse directamente el calor desarrollado al producirse la mezcla sin necesidad de conocer las capacidades caloríficas de los componentes puros.
- Se calibra con facilidad y precisión.
- Permite trabajar en un amplio rango de temperaturas.
- La velocidad en el proceso de mezcla no influye en los resultados pudiendo considerarse la mezcla perfectamente isoterma.
- Los resultados obtenidos son fácilmente reproducibles.
- La separación entre el calorímetro propiamente dicho y el montaje experimental que adicionalmente se requiere, permite realizar cambios en este último sin interferir en el propio calorímetro.

El microcalorímetro Calvet (**figuras 3.1 y 3.2**), se encuentra situado en el interior de una jaula de Faraday para evitar interferencias de ondas electromagnéticas, que influyan en el sistema de adquisición de datos.

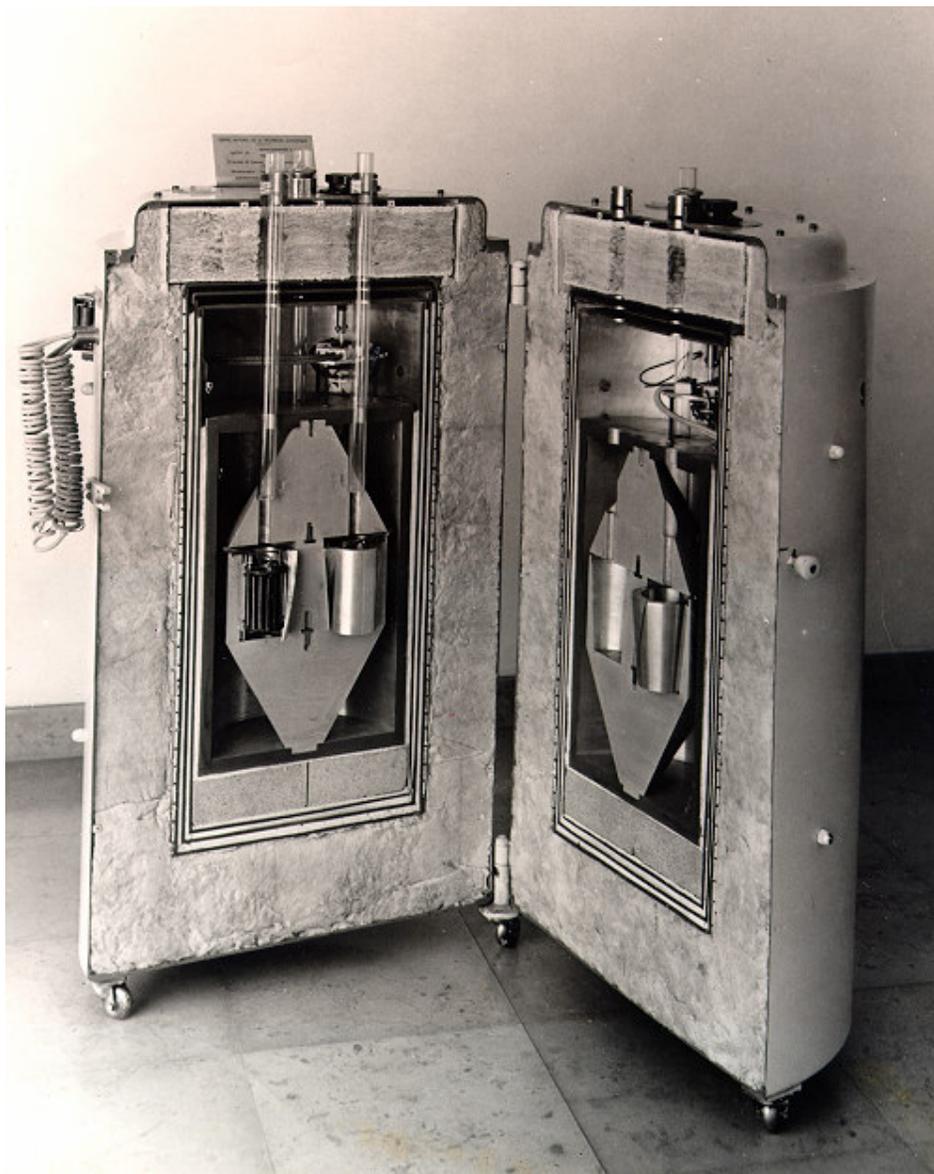


Figura 3.1.-Microcalorímetro Calvet

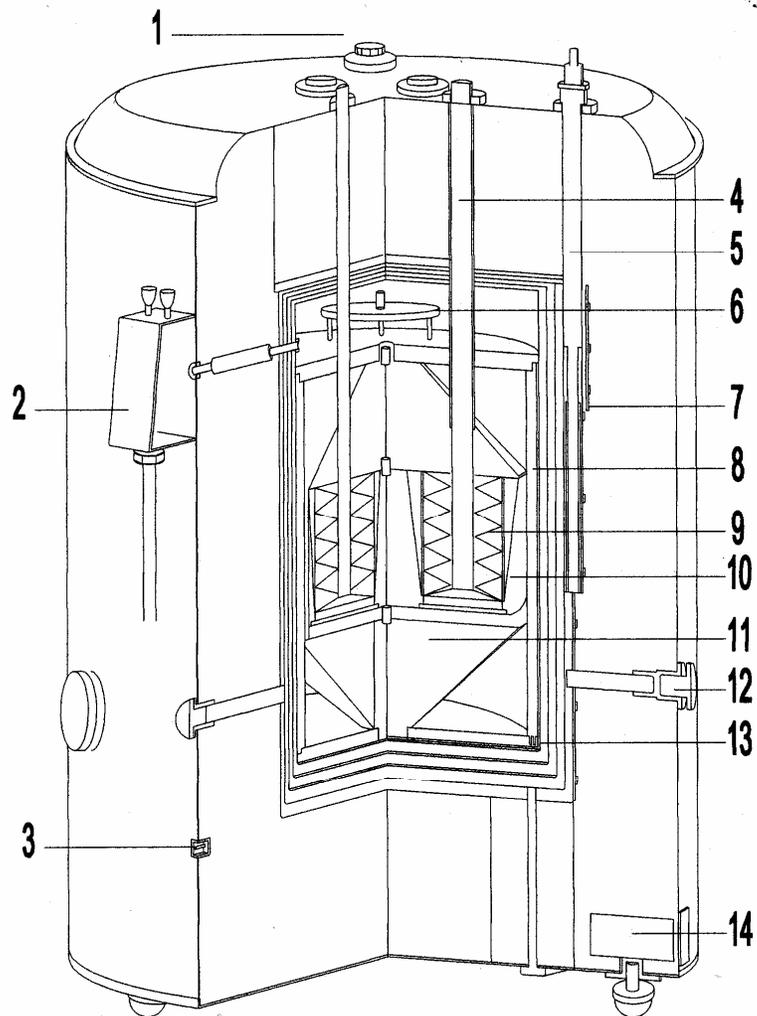


Figura 3.2.- Microcalorímetro Calvet

1. Botón del conmutador.
2. Caja de conexión.
3. Calefacción directa.
4. Acceso a la célula.
5. Detector de termoregulación.
6. Conmutador de sensibilidad.
7. Resistencia calefactora.
8. Cuba de aluminio.
9. Termopilas.
10. Bloque calorimétrico.
11. Cono equipartidor de energía.
12. Centrador de cilindros.
13. Termostato de cilindros múltiples.
14. Desecante.

Este microcalorímetro consta fundamentalmente de dos partes:

- Un *sistema detector*, formado por dos elementos calorimétricos idénticos (termopilas), conectados en oposición y colocados simétricamente respecto al plano diametral.

- Un *sistema termostático* constituido por un termostato aneroide de recintos múltiples.

Además, y como complemento, el microcalorímetro lleva asociado un *sistema de adquisición y tratamiento de datos* (S.A.D.).

Una sección transversal del calorímetro (**figura 3.2**), permitiría observar de fuera hacia dentro, que la disposición de sus elementos es la siguiente: en primer lugar se encuentra un cilindro de chapa de hierro que contiene una gruesa capa de lana de vidrio (material aislante) que rodea a la resistencia eléctrica situada en forma helicoidal en torno al termostato de recintos múltiples. Este termostato está formado por cinco recipientes concéntricos de aluminio, separados entre sí por placas de amianto del mismo espesor. Al cilindro más externo se enrolla la resistencia eléctrica calefactora conectada a una termosonda, que acciona el regulador de temperatura. El objetivo de los cinco cilindros es el de repartir, de forma uniforme, las perturbaciones térmicas procedentes del exterior, uniformizándose (homogeneizándose) la temperatura entorno al bloque metálico central.

En el interior del menor de los cilindros del termostato, se encuentra el bloque calorimétrico, formado por un cilindro de aluminio en cuyo interior se alojan dos piezas de forma troncocónica, del mismo metal que el bloque, cuya función es la de distribuir uniformemente la energía, anulando cualquier perturbación exterior. Estas piezas se sujetan a la parte superior e inferior de la cámara de recintos múltiples por sus bases menores y sostienen entre sus bases mayores un cilindro macizo del mismo metal que constituye el bloque central. Dentro de este cilindro, van embutidas en alvéolos troncocónicos las dos termopilas que constituyen el sistema detector.

Los dos elementos calorimétricos están dispuestos simétricamente respecto al plano diametral y conectados en oposición (montaje diferencial) con el fin de que las

perturbaciones externas lleguen por igual a ambos elementos y compensen sus efectos. Una de las termopilas se utiliza como “laboratorio”, realizándose en ella el proceso que se desea estudiar, mientras que la otra, permanece siempre a la temperatura del termostato y se usa como “testigo”.

Cada una de las termopilas (**figura 3.3**) está constituida por un recipiente cilíndrico de paredes de plata pura y pequeño espesor que define el espacio experimental útil, en él se introduce una célula cilíndrica en donde tendrá lugar el fenómeno calorífico a estudiar. Este cilindro, a su vez, es coaxial con otro cilindro de mayor tamaño que se ajusta en el bloque troncocónico del cilindro central del bloque calorimétrico. Un gran número de termopares de cromel-constantan conectados en serie, con la misma conductividad térmica, distribuidos homogéneamente de forma radial y eléctricamente aislados de las paredes por una fina capa de mica, conecta térmicamente la pared del recinto interno con la pared del recinto exterior, que se supone a temperatura constante. El calor se transfiere a través de ellos en un sentido u otro por conducción.

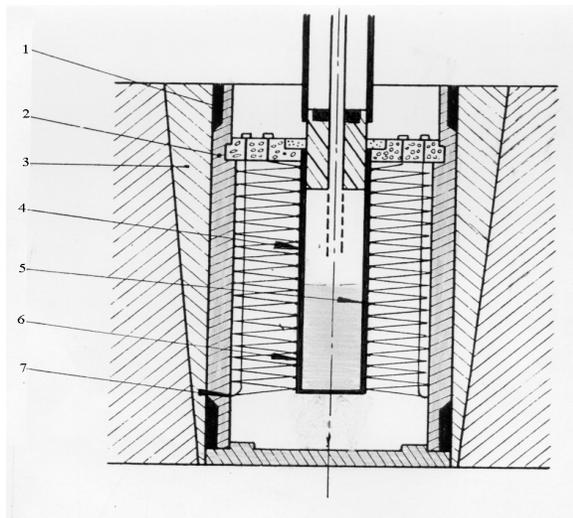


Figura 3.3.- Elemento microcalorimétrico

1. Tornillos. 2. Cilindros. 3. Cono de fijación. 4. Molde metálico aislado eléctricamente con mica. 5. Célula calorimétrica. 6. Recinto interno. 7. Recinto externo.

Cada termopila está eléctricamente dividida en dos partes semejantes entrelazadas, pero con distintas funciones:

a) Detectora: cuya función es la de producir una fuerza electromotriz proporcional a la potencia desarrollada en el interior de la célula. Está constituida por 600 termopares.

b) Compensadora: cuya función es la de compensar por efecto Peltier, el calor absorbido o producido en la experiencia, mediante la conexión a un sistema electrónico que regula y mide una intensidad de corriente. La constituyen 200 termopares.

Esta diferenciación en la termopila posibilita trabajar en tres grados diferentes de sensibilidad de detección, que se pueden seleccionar mediante un conmutador, que está situado en la parte externa del calorímetro. Estos grados son:

➤ Pequeña Sensibilidad (P.S.): Usa como detectora la parte compensadora de la termopila, con lo cual, solo se habilitan 200 termopares.

➤ Mediana Sensibilidad (M.S.): La detección se realiza con la parte detectora que activa 600 termopares.

➤ Gran sensibilidad (G.S.): Actúan ambas partes de la termopila conectadas en serie, en consecuencia, están conectados 800 termopares. Este trabajo se realizó utilizando este grado de sensibilidad.

Ambas termopilas son accesibles desde el exterior a través de dos orificios cilíndricos, paralelos entre sí, que van desde la parte superior del microcalorímetro hasta el recinto interno de las termopilas. Por ellos se introduce el montaje experimental adecuado a la experiencia a realizar. La gran distancia que separa los termopares de la parte superior externa del aparato (60 cm), permite minimizar los efectos de conducción calorífica hacia el exterior.

En cuanto al sistema de adquisición de datos: la potencia calorífica desarrollada en la célula es transformada por los termopares en una fuerza electromotriz, efecto Seebeck, y ésta es transmitida a un multímetro, Philips PM2535. El mismo multímetro

convierte la señal analógica en una señal digital y la transfiere, por medio de un conector RS232-C/V24 a un ordenador que recoge la información por medio de un programa en lenguaje Qbasic, el cual se encarga de almacenar los valores en un archivo y de integrar la curva que representa la señal de salida frente al tiempo.

3.2 MONTAJE DIFERENCIAL

El método calorimétrico diferencial fue propuesto por Joule en 1845. El objetivo de este método radica en suprimir las variaciones accidentales de temperatura en el recinto externo ocasionadas por disponer de un solo elemento microcalorimétrico aislado. El sistema consiste en disponer de dos elementos microcalorimétricos idénticos, en las mismas condiciones de intercambio calorífico, unidos entre sí en oposición y con un único recinto externo. En uno de ellos se introduce la célula laboratorio, donde tendrá lugar el fenómeno a estudiar y en el otro la célula testigo, en la que se producirá un efecto térmico de potencia regulable y conocida. La compensación (por efecto Peltier, por ejemplo), se realiza en la misma célula laboratorio, de manera que en conjunto tenemos un efecto térmico nulo. Si las capacidades caloríficas de las dos células son iguales y manteniendo los dos elementos a la misma temperatura en cada instante, aunque no necesariamente constante y regulando convenientemente el efecto compensador, se puede deducir que las potencias caloríficas y por tanto las cantidades de calor desarrolladas en un mismo tiempo son iguales.

La ventaja que presenta este montaje es que no depende de la temperatura externa, asegurándose así la estabilidad del cero experimental, problema que presenta el microcalorímetro con un solo elemento ya que resulta muy difícil alcanzar un estado de potencia nula en la célula. Esto se debe a que la temperatura del recinto externo, que afecta a las soldaduras externas de los termopares, no permanece constante.

Teniendo en cuenta la ley de enfriamiento de Newton, se puede expresar el calor producido en el recinto interno, Q , como:

$$Q = \mu[\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{int}}(t_0)] + \int_{t_0}^t p[\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)]dt \quad (3.3)$$

en donde:

- θ_{int} : temperatura del recinto interno, en un instante dado.
- θ_{ext} : temperatura del recinto externo, en dicho instante.
- μ : capacidad calorífica aparente del recinto interno (incluyendo así los efectos debidos a posibles desequilibrios térmicos).
- p : coeficiente global de fugas térmicas o conductancia que por definición, es la potencia transmitida cuando la diferencia de temperaturas entre los recintos interno y externo es de un grado, y se suele medir en $\text{J}\cdot\text{s}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.

Manteniendo p constante, la ecuación anterior se puede escribir:

$$Q = \mu[\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t) + \theta_{\text{ext}}(t) - \theta_{\text{int}}(t_0)] + p \int_{t_0}^t [\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)]dt \quad (3.4)$$

En el instante inicial, t_0 , la temperatura es homogénea en todo el calorímetro, $\theta_{\text{ext}}(t_0) = \theta_{\text{int}}(t_0)$, y por lo tanto:

$$Q = \mu[\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)] + \mu[\theta_{\text{ext}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t_0)] + p \int_{t_0}^t [\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)]dt \quad (3.5)$$

el valor de $\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)$ se puede determinar a través de la fuerza electromotriz originada por efecto Seebeck como consecuencia de la disimetría entre el recinto interno y el externo. Si suponemos que la señal es lineal y llamando $E(t)$ al valor que toma la fuerza electromotriz, ésta se puede expresar de la siguiente manera:

$$E(t) = n\varepsilon[\theta_{\text{int}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)] \quad (3.6)$$

siendo,

–n: el número de termopares que componen cada una de las termopilas (detectora y testigo)

–ε: f.e.m. de un termopar.

Sí designamos por g al factor de proporcionalidad $n\varepsilon$, e introduciéndolo en esta expresión en la ecuación (3.5) tenemos que:

$$Q = \frac{\mu}{g} E(t) + \mu[\theta_{\text{ext}}(t) - \theta_{\text{ext}}(t_0)] + \frac{P}{g} \int_{t_0}^t E(t) dt \quad (3.7)$$

Esta ecuación puede simplificarse, ya que para medir el calor desarrollado en una experiencia, se parte del equilibrio térmico en el instante t_0 , produciéndose a continuación el proceso hasta alcanzar, en el instante t_1 , el nuevo equilibrio térmico. Dado que $t_1 > t_0$, y $E(t_1) = E(t_0) = 0$, la ecuación anterior se transforma en:

$$Q = \mu[\theta_{\text{ext}}(t_1) - \theta_{\text{ext}}(t_0)] + \frac{P}{g} \int_{t_0}^{t_1} E(t) dt \quad (3.8)$$

en esta expresión se pone de manifiesto la dependencia entre el calor intercambiado y la temperatura en el recinto externo, cuando la experiencia es de larga duración.

Por otra parte, debido a la diferencia de temperaturas entre las soldaduras de los termopares, se origina por efecto Seebeck, una fuerza electromotriz en cada uno de ellos, expresada como:

$$E_i = \varepsilon_i \theta_i \quad (3.9)$$

en términos del poder termoeléctrico, ε_i , correspondiente al termopar i y de la diferencia de temperaturas, θ_i , entre la soldadura correspondiente a la pared de la célula, θ_{int} , y la del recinto externo, θ_{ext} . Como en la pila termoeléctrica todos los termopares están asociados en serie, el valor de la fuerza electromotriz total generada será:

$$E = \sum_i \epsilon_i \theta_i \quad (3.10)$$

La termopila, se construye de tal forma que todos los termopares sean idénticos y por consiguiente, el poder termoeléctrico de cada uno de ellos es igual de tal forma que la expresión anterior se puede presentar como:

$$E = \epsilon \sum_i \theta_i \quad (3.11)$$

La fuerza electromotriz producida en las termopilas es sensible a las variaciones accidentales, $\Delta\theta_{\text{ext}}$, del recinto externo. Dichas variaciones existen, pues aún cuando el termostato funcione correctamente, la estabilidad térmica no supera $\pm 10^{-3}$ K, mientras que el elemento microcalorimétrico es sensible a diferencias potencia calorífica del orden de $\pm 10^{-6}$ watt. Por otro lado, durante el desarrollo de la experiencia, la potencia calorífica transmitida afecta a la temperatura del recinto externo, generando una señal parásita que se traduce en una potencia falsa, w'' , que viene dada por:

$$w'' = \mu \frac{d\theta_{\text{ext}}}{dt} \quad (3.12)$$

Estos efectos logramos eliminarlos con el montaje diferencial, puesto que al conectar la célula laboratorio y testigo en oposición, se unen entre sí el polo correspondiente al recinto externo, común para las dos células, con los polos del recinto interno (**figura 3.4**), con lo que las f.e.m. desarrolladas en ambas termopilas quedan compensadas en ausencia de cualquier fenómeno térmico.

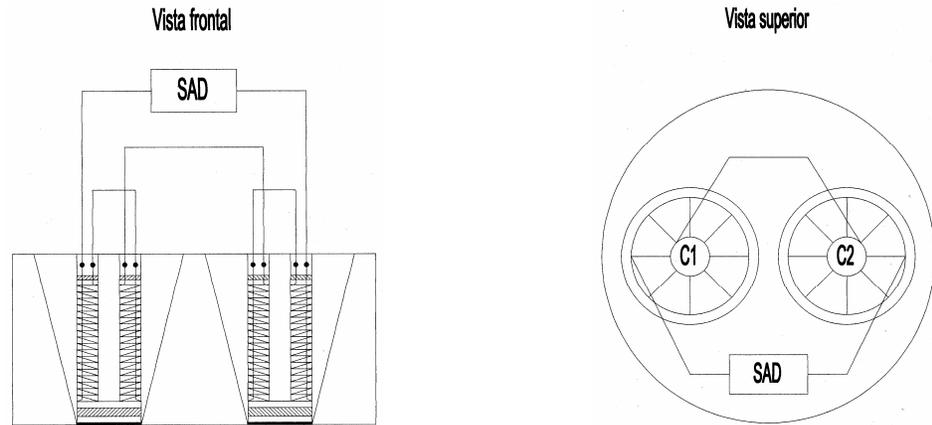


Figura 3.4.- Termopilas conectadas en oposición. Montaje diferencial

Si denotamos por E_1 y E_2 las f.e.m. producidas por las termopilas detectora y testigo, respectivamente, y $\theta_{\text{int},1}$, $\theta_{\text{int},2}$ la temperatura de los recintos internos de cada uno de los elementos y θ_{ext} la temperatura del recinto externo, podemos expresar las fuerzas electromotrices como:

$$E_1 = n\varepsilon(\theta_{\text{int},1} - \theta_{\text{ext}}) \quad (3.13)$$

$$E_2 = n\varepsilon(\theta_{\text{int},2} - \theta_{\text{ext}}) \quad (3.14)$$

Si la temperatura externa sufre una pequeña variación, $\Delta\theta_{\text{ext}}$, las temperaturas de los recintos internos sufrirán una perturbación $\lambda\Delta\theta_{\text{ext}}$, siendo λ la fracción del área de la pared de la célula, ocupada por la soldadura. Suponiendo que las constantes de tiempo de las dos termopilas son las mismas, nos queda que:

$$E_1 = n\varepsilon\{(\theta_{\text{int},1} + \lambda\Delta\theta_{\text{ext}}) - (\theta_{\text{ext}} + \Delta\theta_{\text{ext}})\} \quad (3.15)$$

$$E_2 = n\varepsilon\{(\theta_{\text{int},2} + \lambda\Delta\theta_{\text{ext}}) - (\theta_{\text{ext}} + \Delta\theta_{\text{ext}})\} \quad (3.16)$$

teniendo en cuenta que la temperatura del recinto externo es la misma para los dos elementos calorimétricos en oposición, la f.e.m. resultante será:

$$E = E_1 - E_2 = n\varepsilon(\theta_{\text{int},1} - \theta_{\text{int},2}) \quad (3.17)$$

Esta expresión, pone de manifiesto que siempre que las dos termopilas sean iguales y las variaciones de temperatura en los recintos externos de ambos elementos sean rigurosamente iguales en cada instante, la f.e.m. es independiente de la variación de temperatura en el recinto externo.

Aplicando la ecuación (3.3) a cada una de las células, obtenemos:

$$Q_1 = \mu_1 [\theta_{\text{int},1}(t) - \theta_{\text{int},1}(t_0)] + p_1 \int_{t_0}^t [\theta_{\text{int},1}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)] dt \quad (3.18)$$

$$Q_2 = \mu_2 [\theta_{\text{int},2}(t) - \theta_{\text{int},2}(t_0)] + p_2 \int_{t_0}^t [\theta_{\text{int},2}(t) - \theta_{\text{ext}}(t)] dt \quad (3.19)$$

Al ser las dos células iguales, se cumple que $p_1=p_2=p$ y $\mu_1=\mu_2=\mu$, de tal manera que cuando se alcanza el equilibrio térmico, se cumple que:

$$\theta_{\text{int},1}(t_0) = \theta_{\text{int},2}(t_0) = \theta_{\text{ext}}(t_0) \quad (3.20)$$

Por diferencia entre las ecuaciones (3.18) y (3.19) y considerando que el calor originado en la célula testigo es nulo, se obtiene:

$$Q = Q_1 - Q_2 = \mu [\theta_{\text{int},1}(t) - \theta_{\text{int},2}(t)] + p \int_{t_0}^t [\theta_{\text{int},1}(t) - \theta_{\text{int},2}(t)] dt \quad (3.21)$$

Como las pilas están conectadas en oposición, la fuerza electromotriz generada es proporcional a la diferencia de temperatura, verificándose:

$$E(t) = g[\theta_1(t) - \theta_2(t)] \quad (3.22)$$

si la sustituimos en la ecuación (3.21), tenemos:

$$Q = \frac{\mu}{g} E(t) + \frac{p}{g} \int_{t_0}^t E(t) dt \quad (3.23)$$

Derivando con respecto al tiempo, se obtiene la ecuación de Tian, que determina la potencia calorífica instantánea generada en el microcalorímetro:

$$W = \frac{dQ}{dt} = \frac{\mu}{g} \frac{dE(t)}{dt} + \frac{p}{g} E(t) \quad (3.24)$$

Si el proceso térmico que se produce en la célula laboratorio se limita temporalmente por dos estados de equilibrio térmico, es decir, si se verifica que $E(t_1) = E(t_0) = 0$, se cumple que: $\frac{dE(t)}{dt} = 0$, en consecuencia:

$$Q = \frac{p}{g} \int_{t_0}^{t_1} E(t) dt = C \int_{t_0}^{t_1} E(t) dt \quad (3.25)$$

La integral representa el área, A, limitada por el termograma y la propagación del cero experimental y su valor se determina mediante un programa informático en el ordenador del SAD.

$$A = \int_{t_0}^{t_1} E(t) dt \quad (3.26)$$

El término $\frac{p}{g}$ se denomina *constante de calibrado*, C, que se determina experimentalmente, como se indicará más adelante. En consecuencia la ecuación (3.25) se puede escribir como:

$$Q = C \cdot A \quad (3.27)$$

3.3 MONTAJE EXPERIMENTAL

Los montajes experimentales empleados para la determinación de los calores de mezcla, se suelen ajustar a las condiciones que presenta cada calorímetro, al tipo de experiencia y a las características de los sistemas a estudiar. De los distintos montajes descritos para trabajar con líquidos volátiles en ausencia de fase vapor, cabe destacar los de Bares *et al.* (1967) y los de Paz Andrade (1967) y Paz Andrade *et al.* (1970 a y b). Sin embargo todos ellos operan con mercurio, en mayor o menor cantidad, cuya presencia no es deseable en cierto tipo de procesos. Para evitar estos problemas, se ha utilizado un posterior montaje experimental diseñado por Paz Andrade *et al.* (1972) que opera a presión constante y además posee la ventaja de funcionar prescindiendo del mercurio, necesario en los montajes citados anteriormente. Este montaje ha sido ampliamente utilizado con excelentes resultados. La célula se prepara para la experiencia en el exterior y luego se introduce, deslizándola suavemente en el interior del recinto interno del microcalorímetro.

El montaje, que se muestra en la **figura 3.5**, consiste en:

- * Una célula de acero inoxidable, cuyas dimensiones se adaptan perfectamente al recinto interno.
- * Un tapón de teflón con dos roscas, una en la parte inferior para roscar a la célula y otra en la parte superior con la que se une al tubo de vidrio.
- * Una jeringuilla de 5 mililitros, con una aguja hueca y muy fina, de sección tal que no permita gotear el líquido contenido en su interior.
- * Un tubo de vidrio con una rosca hembra, que se adapta al tapón de teflón en uno de sus extremos.

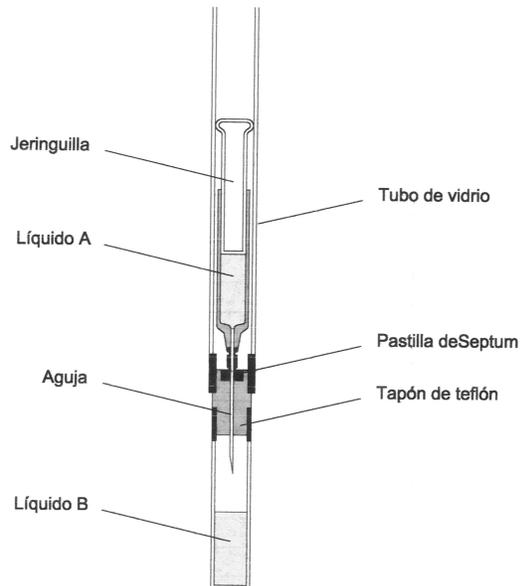


Figura 3.5.- Montaje experimental

En la célula laboratorio de acero inoxidable se introduce un volumen determinado del primer líquido, que formará parte de la mezcla a estudiar y se cierra con un tapón de teflón provisto de una rosca en la parte superior. Esta rosca nos permitirá sujetar la célula a la caña de vidrio hueca que será lo suficientemente larga para que permita colocar la célula en el interior del recinto interno desde el exterior del calorímetro. Este tapón, que suministra un cierre cuasiperfecto, está atravesado longitudinalmente por un estrecho orificio con un alvéolo en la parte superior, que contiene una pastilla de silicona (Septa, Hewlet-Packard), también perforada, por la que se introduce la aguja de una jeringuilla de 5 mL de capacidad, que contendrá la cantidad necesaria del segundo líquido que forme la mezcla a estudiar. La aguja, hueca y muy fina, se selecciona con una sección tal, que no permita gotear el líquido contenido en el interior de la jeringuilla. Previamente se hace un cálculo de los volúmenes de ambos componentes con el fin de obtener una distribución homogénea de las fracciones molares, así como conseguir que la mezcla final siempre esté

formada por aproximadamente el mismo volumen en todas las experiencias, en nuestro caso unos 8 mL.

Al mismo tiempo, y en otra célula idéntica a la anterior (célula testigo) se introduce una mezcla, realizada previamente y formada por volúmenes iguales a los de los líquidos que vamos a estudiar en la experiencia, con el fin de obtener una capacidad calorífica similar a la de la mezcla que se va a producir en la célula laboratorio. La célula debe de quedar perfectamente cerrada para evitar la posible evaporación de los componentes de la mezcla.

Una vez colocadas ambas células en el microcalorímetro, se espera a que el conjunto alcance las condiciones de equilibrio térmico, aproximadamente dos horas, momento en que se pone en funcionamiento el sistema de adquisición de datos, se registra la línea base o cero experimental y se realiza la mezcla de los dos líquidos presionando el émbolo de la jeringuilla desde el exterior con una varilla larga a través de la caña de vidrio. El calor liberado o absorbido durante el proceso de mezcla provoca una diferencia de temperatura entre las soldaduras externas e internas de los termopares, originando una f.e.m. por efecto Seebeck que es medida directamente por el multímetro y transmitida al ordenador que nos proporciona, mediante integración, el área bajo el termograma correspondiente a la experiencia.

La determinación de las fracciones molares de cada componente se obtienen por pesada, mediante el uso de una balanza Mettler AT 201 cuya precisión es de $1 \cdot 10^{-5}$ g. En primer lugar se pesa la célula laboratorio vacía, que previamente ha sido limpiada y secada perfectamente, y en la que posteriormente introducimos un volumen determinado del líquido 1. Pesamos de nuevo y por diferencia de pesada obtenemos la masa de dicho producto. Al final de la experiencia, cuando se vuelven a alcanzar las condiciones de equilibrio iniciales (cero experimental), se extrae la célula laboratorio y se pesa de nuevo con el fin de comprobar, por diferencia de pesada, la cantidad del segundo componente que se mezcló con el primero.

Para la determinación de la entalpía molar de exceso se divide el valor obtenido del calor de la mezcla (Q) entre el número total de moles de la mezcla (n_{total}) conocido a partir de la masa de cada uno de los componentes de la misma y su masa molar, calculada haciendo uso de las tablas de la IUPAC correspondientes a los pesos moleculares:

$$H_m^E = \frac{Q}{n_{\text{total}}} \quad (3.28)$$

3.4 CALIBRADO DEL MICROCALORÍMETRO

Para determinar el calor desarrollado en una experiencia se utiliza la ecuación (3.27), lo que hace necesario conocer el valor de la constante de calibrado, C , que se obtiene realizando un calibrado del equipo previo. Este calibrado se puede llevar a cabo de diversas formas:

- Con un **calibrado eléctrico**, midiendo el calor producido por efecto Joule en una resistencia de valor determinado, cuando se hace pasar por ella una corriente eléctrica de intensidad conocida, durante un largo período de tiempo (calibrado estático), o suministrando la misma corriente, durante un corto período de tiempo (calibrado dinámico).
- Mediante el uso de **mezclas standard**, cuyos efectos térmicos están perfectamente determinados y verificados en distintos laboratorios internacionales, según las normas de la IUPAC.
- Con la utilización de **patrones radiactivos** de largo período de semidesintegración, que suministran un flujo constante de calor independiente de la temperatura (calibrado estático).

Dado que nuestras experiencias se encuadran en el grupo de fenómenos térmicos cuasi-instantáneos, se ha empleado el calibrado dinámico por efecto Joule, habiéndose comprobado por medio de una mezcla estándar.

3.5 CALIBRADO ELÉCTRICO POR EFECTO JOULE

Dependiendo del modo en que se produce el flujo calorífico se pueden diferenciar dos formas de actuación en el sistema, medidas en régimen permanente (**figura 3.6**), caracterizado por un flujo constante y medidas en régimen variable (**figura 3.7**) cuando se producen fenómenos transitorios.

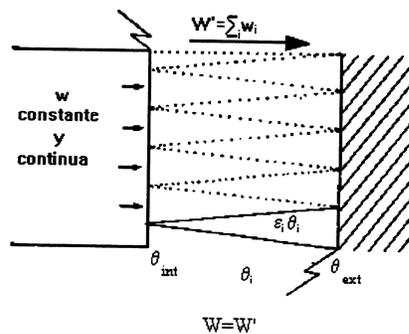


Figura 3.6.- Transferencia de calor a través de los termopares en régimen permanente.

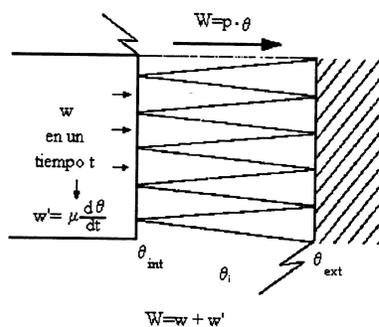


Figura 3.7.- Transferencia de calor a través de los termopares en régimen variable.

Para la realización del calibrado disponemos de dos células fabricadas por la casa SETARAM (Lyon, Francia) (**figura 3.8**) provistas en su interior de una resistencia eléctrica perfectamente conocida, cuyo valor no varía con la temperatura a lo largo del proceso de calibrado. De ambas resistencias, una se sitúa en la célula laboratorio (957.45Ω) conectada a la fuente de alimentación, y la otra en el interior de la célula testigo (957.95Ω) al objeto de que ambos recintos presenten la misma capacidad calorífica.

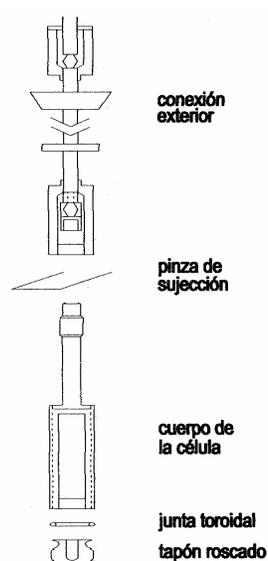


Figura 3.8.-Célula de calibrado.

Atendiendo a la duración del paso de corriente a través de la resistencia, se diferencian dos formas de calibrado:

– **Calibrado estático:** se basa en el desarrollo constante y continuo de una potencia en el interior de la célula, estableciéndose un régimen permanente de flujo entre la célula y el bloque calorimétrico a través de los hilos de los termopares, permaneciendo las temperaturas en todos los puntos constantes mientras la potencia no varíe. Para ello se selecciona en un generador una intensidad constante que mantenemos hasta que se

alcanzan las condiciones de régimen permanente de flujo. Se puede determinar la constante de calibrado a partir de la potencia en la célula ($W=I^2R$) y la fuerza electromotriz máxima, E_{\max} , midiendo la separación respecto del cero experimental, mediante un multímetro digital conectado al microcalorímetro.

– **Calibrado dinámico:** se realiza en régimen variable suministrando una potencia eléctrica en un tiempo corto. A partir de la ecuación (3.24) y usando las expresiones de $C = p/g$, y $\tau = \mu/p$, donde τ es la constante de tiempo del sistema, que se determina mediante calibrado, llegamos a la siguiente expresión:

$$W = C \left(E + \tau \frac{dE}{dt} \right) \quad (3.29)$$

integrando respecto al tiempo, el calor se puede expresar como:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} W dt = \left(C \int_{t_1}^{t_2} E dt \right) + C \tau (E_2 - E_1) \quad (3.30)$$

Si se permite que el proceso transcurra entre dos estados de equilibrio térmico de forma que el termograma vuelva a la línea base, (**figura 3.9**) se verifica que $\epsilon_2 = \epsilon_1$, quedando la ecuación anterior como:

$$Q = C \int_{t_1}^{t_2} E dt \quad (3.31)$$

donde el valor de la integral es el área comprendida entre la curva registrada y la prolongación de los ceros experimentales inicial y final.

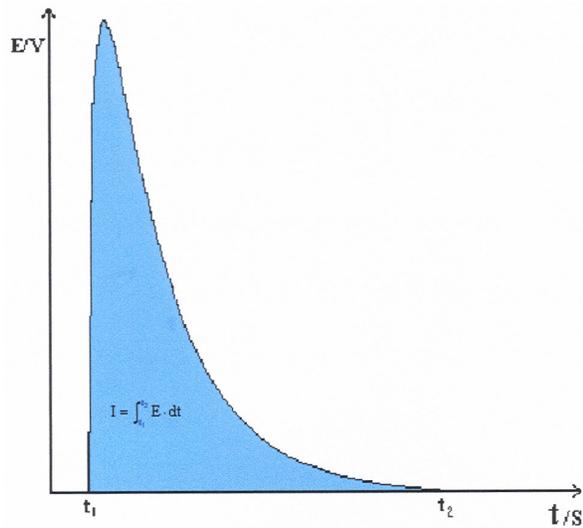


Figura 3.9.- Termograma en régimen variable

La experiencia demuestra que los fenómenos térmicos de corta duración se registran en calorimetría en forma de un pico agudo cuya ascendente es muy brusca, y la descendente más suave, de acuerdo con la ley de enfriamiento de Newton.

En nuestro caso se ha realizado un calibrado eléctrico en régimen dinámico.

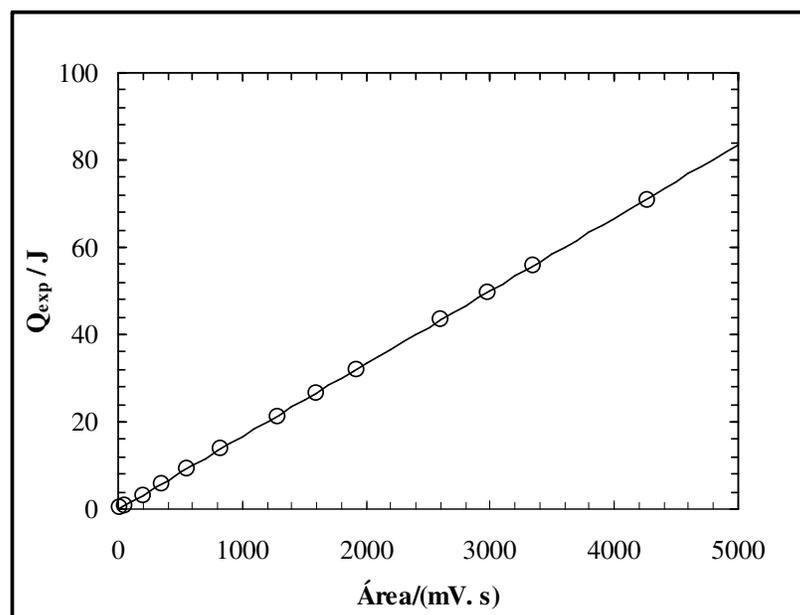
Para la determinación de la constante de calibrado se sigue el siguiente procedimiento: en la termopila laboratorio se introduce una célula de calibrado (**figura 3.8**) conectada a una fuente de intensidad constante. Una vez que el sistema alcance el equilibrio térmico (aproximadamente dos horas) se hace pasar a través de la resistencia laboratorio una corriente de intensidad I , durante un tiempo determinado (entre 10 segundos y dos minutos para evitar que se alcance el estado estacionario), disipándose de esta forma energía calorífica por efecto Joule. Esta corriente, perfectamente estabilizada y con una precisión de $1 \cdot 10^{-6}$ A es suministrada por una fuente de corriente y medida con un polímetro Fluke 45. Antes de alcanzar el régimen estacionario se interrumpe el paso de corriente de manera que la señal eléctrica de salida de la termopila disminuye, hasta alcanzar la prolongación del cero inicial (cero experimental). Una vez alcanzado, el

sistema de adquisición de datos permite conocer el valor de la integral de la ecuación (3.32) y como la energía suministrada por la resistencia viene determinada por la ley de Joule como $Q=I^2Rt$, podemos por la misma ecuación conocer el valor de la constante de calibrado, C . Realizamos la experiencia variando las intensidades y los tiempos de duración del paso de corriente y mediante el ajuste de los datos por el método de mínimos cuadrados, se obtiene la constante de calibrado del calorímetro, C .

Se ha elegido este método de calibrado debido a que los procesos de mezcla producen termogramas en régimen variable. Los valores de las áreas proporcionadas por el sistema de adquisición de datos, los calores suministrados y el ajuste de los datos por el método de los mínimos cuadrados se recogen en la tabla 3.1. En la **figura 3.10** se representan los puntos experimentales y la recta de regresión obtenida. La recta de regresión que obtenemos responde a la ecuación (3.27), donde, A , representa el área dada por el ordenador y, C es la constante del calibrado.

Tabla 3.1 Resultados experimentales del calibrado dinámico por efecto Joule a 298.15 K

Área (mV·s)	Q_{exp} (J)	Q_{cal} (J)
19	0.330	0.237
55	0.784	0.837
200	3.179	3.255
353	5.638	5.807
554	9.198	9.158
821	13.696	13.611
1284	21.280	21.332
1597	26.572	26.551
1920	32.086	31.938
2597	43.303	43.227
2975	49.498	49.531
3342	55.694	55.651
4263	70.897	71.010

**Figura 3.10.-** Recta de regresión para el calibrado dinámico a 298.15 K

Coefficiente de regresión: $R = 0.99998$

Desviación estándar: $s = 9.18 \cdot 10^{-2}$

Constante de calibrado: $C = 0.016676 \text{ J} \cdot \text{mV}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

3.6 COMPROBACIÓN DEL CALIBRADO MEDIANTE MEZCLAS ESTÁNDAR

Los resultados a los que se llegó con el calibrado eléctrico, son comprobados determinando experimentalmente las entalpías molares de exceso del sistema patrón recomendado por la IUPAC (Marsh, 1987), ciclohexano + hexano a 298.15 K y presión atmosférica.

Para ello se han determinado las entalpías molares de exceso para este sistema, a diferentes concentraciones, comparando los resultados con los obtenidos mediante la ecuación de Gill (1972):

$$H_m^E / J \cdot \text{mol}^{-1} = x(1-x) \left[866.1 - 249.4(1-2x) + 97.0(1-2x)^2 - 31.8(1-2x)^3 \right] \quad (3.32)$$

siendo:

–x: fracción molar del ciclohexano.

Los resultados obtenidos presentan desviaciones menores del 1% respecto a los obtenidos con la ecuación anterior.

Los valores experimentales también fueron comparados con la ecuación propuesta por la IUPAC (Marsh, 1987):

$$H_m^E / J \cdot \text{mol}^{-1} = x(1-x) \left[864.59 + 249.92(1-2x) + 98.12(1-2x)^2 + 31.65(1-2x)^3 \right] \quad (3.33)$$

donde:

–x: fracción molar de hexano.

Las desviaciones son similares a las observadas para la ecuación de Gill.

CAPÍTULO

4

VOLÚMENES DE EXCESO: SU DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL

Como hemos indicado, cuando se produce la mezcla de dos o más líquidos, no reaccionantes, se originan alteraciones en las magnitudes físicas de los componentes puros que pueden afectar a las magnitudes termodinámicas en la que aquellas intervienen.

En el caso particular de la densidad, que es una de las magnitudes físicas más utilizadas para caracterizar las sustancias puras, y además, es el factor determinante para el cálculo de otras magnitudes físicas derivadas. Tal como sucede con el volumen molar de mezcla, en donde se reflejan los cambios en las fuerzas intermoleculares que provocan alteraciones en la mayor o menor ocupación de moléculas de un determinado volumen, provocando una desviación de la idealidad.

Según lo visto, en el capítulo 2, el volumen molar de exceso de una mezcla de líquidos, se define como:

$$V_m^E = V_{mezcla} - \sum_i^N x_i V_i^* \quad (4.1)$$

en donde:

- x_i : fracción molar del líquido i .
- V_i^* : volumen molar del líquido i .
- V_{mezcla} : volumen molar real de la mezcla.

Dada la relación existente entre la densidad, ρ , de una sustancia, su masa y el volumen ocupado:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (4.2)$$

el volumen de exceso se puede expresar en función de las densidades medidas de los componentes puros y de sus mezclas, mediante la ecuación:

$$V^E = \sum_i^N x_i M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (4.3)$$

siendo:

- x_i : es la fracción molar del líquido i .
- M_i : masa molecular del líquido i .
- ρ_i : su respectiva densidad.
- ρ : densidad de la mezcla.

Si el volumen de exceso, desde el punto de vista microscópico, depende fundamentalmente de las interacciones existentes entre las moléculas de los líquidos, y estas interacciones pueden detectarse por medidas de la densidad de las mezclas y de los componentes puros, es evidente que esta técnica podría facilitarnos información en torno a las transformaciones producidas a nivel microscópico.

También el estudio de los volúmenes de exceso nos permitirá analizar posibles empaquetamientos y acoplamientos de las moléculas de los distintos componentes, pudiéndose observar la aparición de posibles impedimentos de tipo estérico que puedan aportar datos de interés a otras magnitudes termodinámicas de los sistemas estudiados.

En este tipo de sistemas, mezclas no reaccionantes, son diversos los factores que influyen en la aparición de los cambios indicados, considerándose que es una combinación de tales factores la causante del efecto final analizado, destacando entre ellos:

- ◆ *Diferencia en la forma, tamaño y polaridad de las moléculas.*
- ◆ *Cambios en la estructura y orientación de las moléculas.*
- ◆ *Formación o ruptura de nuevas asociaciones moleculares.*
- ◆ *Modificación de las fuerzas intermoleculares existentes.*

Para llevar a cabo la determinación de los volúmenes de mezcla se pueden emplear dos métodos distintos:

- **Métodos indirectos:** se basan en la medida de la densidad de los líquidos puros, así como la de sus mezclas a diferentes concentraciones. Dichas medidas se pueden efectuar siguiendo distintas técnicas experimentales como las picnométricas, (Jiménez, 1971; Bauer y Lewin, 1971 y Macurdy, 1971) y las densimétricas de oscilación mecánica, requiriendo ambas un riguroso control de la temperatura y desgasificación de los productos.
- **Métodos directos:** en los que se mide el volumen que ocupa una mezcla y se compara con el ocupado por cantidades conocidas de los distintos líquidos mezclados. Para ello se usan dos tipos de dilatómetros, que operan a temperatura constante:
 - ◆ *Simples*, que miden un único valor de volumen de mezcla para cada composición, destacando los de Duncan *et al.*, 1966; Orwoll y Flory, 1967 a y b; Battino, 1971 y el de Dickinson y McLure, 1975.
 - ◆ *Dilución continua*, que permiten realizar medidas continuas a diferentes concentraciones, destacando entre ellos los de Stokes *et al.*, 1970; Tanaka *et al.*, 1975 y Kumarán *et al.*, 1977, 1982 y 1983.

4.1 DENSÍMETRO DE OSCILACIÓN MECÁNICA

De las técnicas anteriormente mencionadas se ha empleado para este trabajo, debido a su sencillez y a los buenos resultados que permite obtener, la técnica indirecta de la densimetría de oscilación mecánica para llevar a cabo la determinación experimental del volumen molar de exceso. El principio de funcionamiento de esta técnica está basado en las leyes que rigen el movimiento armónico simple y ha sido analizado por diversos investigadores Kratky, 1969; Handa *et al.*, 1979 y 1981; Takenaka *et al.*, 1980, y consiste en medir el período natural de vibración de un tubo que contiene el líquido cuya densidad se quiere conocer, y que es función de la masa del tubo y de la masa del líquido que contiene en su interior. El oscilador es un tubo hueco con forma de diapasón construido con un material sólido e inerte. La dirección de oscilación es perpendicular al plano, eliminándose así posibles vibraciones elípticas que pudieran surgir, a la vez que se facilita la operación de llenado y limpieza del aparato.

El primer densímetro basado en estas ideas fue diseñado por Kratky *et al.* (1969, 1973), el cual usaba como vibrador un tubo de vidrio vacío de Duran 50, en forma de “U”. Posteriormente, en 1974, Picker *et al.* diseñaron un densímetro con el mismo principio, pero el oscilador era un tubo hueco de acero inoxidable en forma de V, capaz de alcanzar el equilibrio térmico más rápidamente que el vidrio. Para medidas analíticas, Henning *et al.* (1973), diseñaron un densímetro que permite obtener medidas automáticamente. Un densímetro basado en el de Kratky ha sido comercializado por la casa Anton Paar (Graz, Austria), y uno de sus modelos, el 60/602, se ha empleado para llevar a cabo nuestras medidas. Este densímetro que permite determinar volúmenes molares de exceso por medio de la medida indirecta de las densidades de mezcla, ofrece múltiples ventajas, como son:

- Posibilidad de trabajar en régimen estático o dinámico
- Pequeño volumen de muestra requerido
- Amplio intervalo de temperaturas de operación
- Alta precisión en la medida
- Fácil manejo

- Rapidez en la medida
- Visualización digital del período
- Escaso mantenimiento

4.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO

El densímetro utilizado es de la casa Anton Paar y consta de dos módulos: el DMA-60 y el DMA-602, separados con el fin de mejorar la termostatación de la célula (figuras 4.1 y 4.2). La resolución proporcionada por el conjunto es de $1.5 \cdot 10^{-6} \text{ g cm}^{-3}$, permitiendo hacer medidas en un intervalo de temperatura de -10 a 70°C y un intervalo de presiones de hasta 10 bar.



Figura 4.1.-Componentes del densímetro

El módulo DMA-60 es la parte electrónica del equipo y su misión consiste en proporcionar la excitación necesaria para que el tubo y su contenido, del módulo DMA-602, vibren en resonancia con su periodo natural de oscilación, en dirección perpendicular al plano que contiene al tubo. Además, calcula su período de oscilación analizando el

tiempo que precisa para realizar un número determinado de oscilaciones preseleccionadas. Este módulo lleva incorporada una unidad de proceso que es la encargada de interpretar la señal de salida de la célula de medida, indicando en forma digital, con seis cifras decimales, el valor obtenido para el período de oscilación.

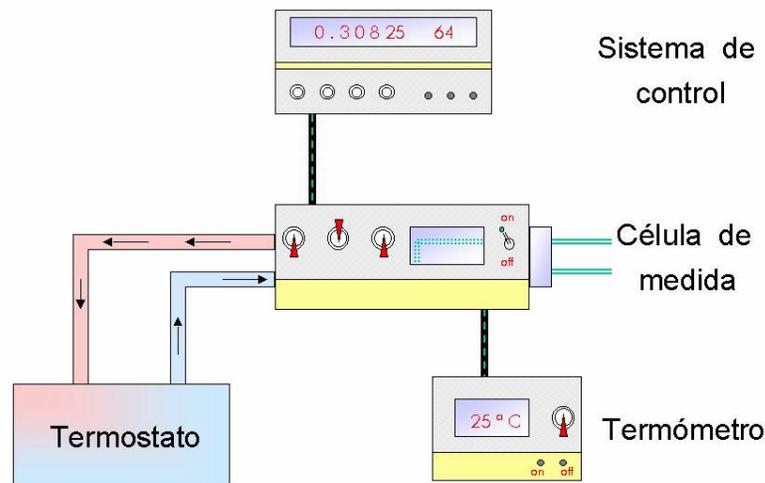


Figura 4.2.- Esquema del densímetro Anton Paar 60/602

El módulo DMA-602 está formado por un tubo vibrante, que contiene el líquido cuya densidad queremos conocer (**figura 4.3**). Este tubo es de vidrio borosilicatado y tiene forma de “U”. Se encuentra situado en el interior de un cilindro con doble pared de vidrio, fijado a este por ambos extremos y estando rígidamente montado en un bloque de metal pesado que representa la contramasa del oscilador; este bloque dispone, por la parte frontal de una protección desmontable que nos permite observar el llenado del tubo, comprobando la existencia o no de burbujas en el interior del líquido, causantes de errores. El espacio comprendido entre el oscilador y la pared interna del cilindro está ocupado por un gas de alta conductividad térmica, que facilita el equilibrio térmico entre la mezcla y el líquido de

termostatación (agua) que fluye a través de la doble pared del cilindro de vidrio. El agua, que circula entre la doble capa del cilindro de la célula, se mantiene a la temperatura de trabajo mediante el empleo de un termostato Schott Geräte, modelo CT 1450, que facilita un flujo de agua a una temperatura constante con una precisión de 0.01 K y con un caudal de líquido de aproximadamente 6 L/min. De esta forma se consigue que el líquido al cual se le vaya a determinar la densidad, esté a la temperatura deseada durante el proceso de medida.

A su vez, en el interior del cilindro con doble pared, hay un tubo capilar abierto al exterior y de 2 mm de diámetro, por el que se introduce la sonda de un termómetro para conocer la temperatura a la que se encuentra el líquido de medida. El termómetro empleado es el modelo DT 100-30 de la casa Anton Paar, el cual ofrece una precisión de 0,01K.

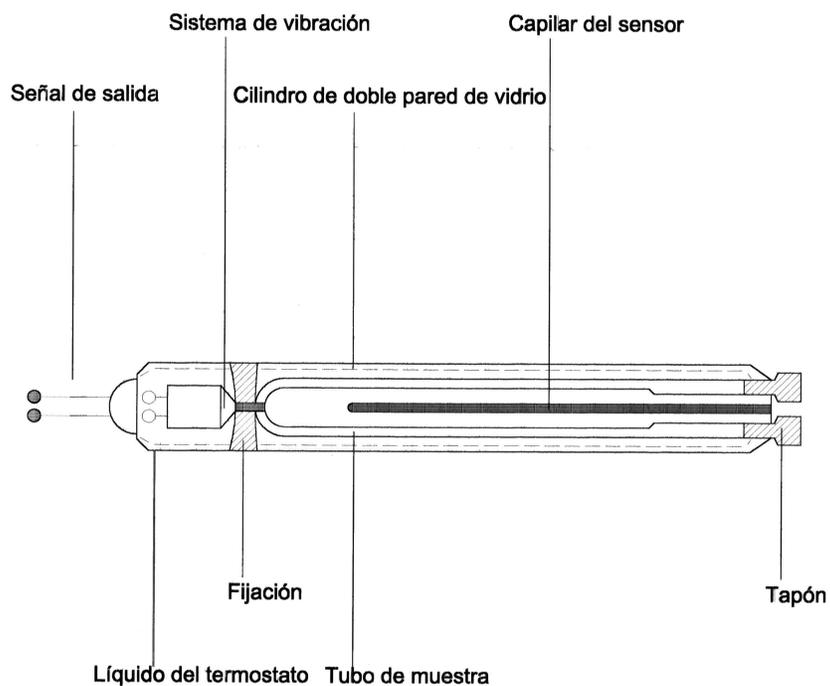


Figura 4.3.- Célula de medida del densímetro

Para realizar el proceso de medida, se inyecta por uno de los extremos del tubo de vidrio borosilicatado en forma de U, la mezcla o bien el líquido puro utilizando para ello una jeringuilla de polipropileno-polietileno de 2 mL, y posteriormente se cierran ambos extremos con tapones de teflón. Tras un período de reposo, la parte eléctrica del equipo suministra una excitación electrónica, de amplitud constante, al oscilador, que entra en vibración hasta conseguir resonancia entre dicha excitación y la vibración propia del tubo en U. En el momento en que el frecuencímetro indica valor constante del período se considera la medida acabada. Se procede a efectuar diversas medidas del período, para asegurarnos que no hay irregularidades, dentro de un error permitido.

Finalizado el proceso de medida, el líquido se extrae con una jeringuilla y se limpia el tubo haciendo pasar por el mismo un líquido volátil como el etanol. Una vez que se retira, se seca su interior haciendo pasar una corriente de aire, procedente de una bomba de presión, hasta que esté perfectamente seco, comprobando que el período del aire se mantiene constante.

4.3 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

El principio de funcionamiento del equipo se basa en considerar que el comportamiento del tubo en U, con su contenido, es equivalente al de un oscilador formado por una masa m suspendida de un muelle elástico con una constante k , que englobaría las correspondientes constantes del tubo y del líquido.

Al separar el oscilador de su posición de equilibrio, una elongación x , este tiende a restituirse, originándose una fuerza recuperadora de sentido contrario a la elongación.

Dicha fuerza puede expresarse como:

$$F = -k x \quad (4.4)$$

siendo k , el módulo de elasticidad del sistema. La ecuación del movimiento del sistema, utilizando la ley de Newton, vendrá dada por:

$$m \frac{d^2 x}{dt^2} = -kx \quad \Longleftrightarrow \quad m \frac{d^2 x}{dt^2} + kx = 0 \quad (4.5)$$

donde,

– m : masa del sistema

– t : tiempo

Esta es la ecuación del movimiento de un oscilador armónico simple cuya solución nos expresa una relación sinusoidal entre x y t . La frecuencia angular o pulsación ($\omega = 2\pi\nu$) viene dada por:

$$\omega = \left(\frac{k}{m} \right)^{1/2} \quad (4.6)$$

Teniendo en cuenta la relación entre el período, T , y la frecuencia obtenemos finalmente:

$$T = 2\pi \left(\frac{m}{k} \right)^{1/2} \quad (4.7)$$

El oscilador varía la excitación hasta entrar en resonancia con la frecuencia natural de la célula del densímetro, esta frecuencia es la cantidad medida experimentalmente por el contador.

Para medir la densidad de un líquido, suponemos un sistema equivalente representado por un cuerpo hueco de masa M y volumen V , suspendido de un resorte de constante elástica k ; esta constante engloba los valores correspondientes a las constantes del tubo y del líquido (módulos de Young, de rigidez y de compresibilidad). La masa m utilizada en las expresiones anteriores es la masa total del sistema (líquido + tubo), por lo tanto estará formada por dos contribuciones: la masa del tubo vacío que llamaremos M y la

masa del líquido que introducimos que se puede representar por ρV , siendo ρ la densidad del líquido y V el volumen del mismo, o de forma equivalente el volumen interno del tubo. Es decir:

$$m = M + \rho V \quad (4.8)$$

De este modo podemos expresar:

$$T = 2\pi \left(\frac{M + \rho V}{k} \right)^{1/2} \quad (4.9)$$

ecuación que, elevada al cuadrado conduce a:

$$T^2 = 4\pi^2 \left(\frac{M + \rho V}{k} \right) \quad (4.10)$$

Dado que los valores de M y de V permanecen constantes, observamos que el cuadrado del período es linealmente proporcional a la densidad, ρ . Si agrupamos constantes y definimos A y B como:

$$A = \frac{4\pi^2 V}{k} \quad \text{y} \quad B = \frac{4\pi^2 M}{k} \quad (4.11)$$

podemos escribir finalmente la siguiente relación entre el período y la densidad,

$$T^2 = A\rho + B \quad (4.12)$$

o bien, llamando D al inverso de A :

$$\rho = (T^2 - B)D \quad (4.13)$$

que constituye la ecuación fundamental del densímetro de oscilación mecánica.

Las constantes A y B se determinan mediante el calibrado del densímetro.

4.4 CALIBRADO

El calibrado del densímetro se realiza a partir de unas sustancias cuyas densidades son perfectamente conocidas a la temperatura de trabajo. La finalidad del mismo es calcular las constantes A y B, anteriormente definidas, y de esta forma conocer la densidad de los líquidos a estudiar.

Para la realización del calibrado se han empleado como líquidos patrón agua Milli-Q y heptano a la temperatura de 298.15 K.

Se ha elegido el agua por ser un patrón recomendado por la IUPAC, mientras que el heptano se escogió por los buenos resultados obtenidos en la medida de sus densidades, que coinciden con los publicados por diferentes autores, como es el caso de Grolier *et al.*(1984).

A continuación se muestran los valores de las densidades de las sustancias empleadas para el calibrado a la temperatura de 298.15 K:

$$\rho_{\text{agua}} = 0.997043 \text{ g cm}^{-3}$$

$$\rho_{\text{heptano}} = 0.679511 \text{ g cm}^{-3}$$

Aplicando la ecuación (4.12) a las sustancias patrón, se obtiene el siguiente sistema de ecuaciones:

$$T_{\text{agua}}^2 = A\rho_{\text{agua}} + B \quad (4.14)$$

$$T_{\text{heptano}}^2 = A\rho_{\text{heptano}} + B \quad (4.15)$$

Resolviendo este sistema, se obtienen las constantes A y B:

$$A = \frac{T_{\text{agua}}^2 - T_{\text{heptano}}^2}{\rho_{\text{agua}} - \rho_{\text{heptano}}} \quad (4.16)$$

$$B = T_{\text{agua}}^2 - A\rho_{\text{agua}} \quad (4.17)$$

Así conociendo ambas constantes, se puede determinar la densidad de la muestra problema empleando la siguiente ecuación:

$$\rho = \frac{T_x^2 - B}{A} \quad (4.18)$$

en donde, T_x es el período del líquido problema.

4.5 MÉTODO OPERATIVO

De acuerdo con lo indicado, pretendemos realizar el cálculo de volúmenes molares de exceso de mezclas, tanto binarias como ternarias, lo que requiere medidas experimentales precisas de densidades, tanto de los componentes puros como de sus respectivas mezclas. En este último caso es necesaria la preparación previa de las mezclas que, según sean binarias o ternarias, seguirán un protocolo específico.

a) Mezclas binarias:

Para la preparación de las mezclas binarias, desgasificamos los componentes a mezclar haciendo uso de un baño de ultrasonidos, taramos frascos de vidrio de unos 10 ml, perfectamente limpios, y con sumo cuidado introducimos los líquidos separadamente, pesándolos con una balanza Mettler AT201, con una resolución de $1 \cdot 10^{-5}$ g. El orden de pesada de estos componentes está vinculado a la mayor o menor toxicidad/volatilidad que presentan, siendo el más tóxico/volátil el que se añade en último lugar. Realizadas las

pesadas, los frascos se cierran con tapones de rosca y juntas de teflón, sellando los mismos con parafilm M al objeto de evitar posibles pérdidas por evaporación, que producirían cambios en la fracción molar de las mezclas.

Para medir su densidad se introduce el líquido problema en la célula del densímetro por el extremo inferior, en contra de la gravedad, haciendo uso de una jeringuilla de polipropileno-polietileno de 2 cm^3 , cuyo émbolo se empuja con la ayuda de un dispositivo provisto de un tornillo de paso de rosca muy pequeño. De esta manera se consigue que el líquido se introduzca en la célula lentamente, lo que permite que moje perfectamente las paredes de la misma y dificulta que se formen microburbujas, las cuales introducirían un error en los resultados. Para la perfecta visualización de esta operación, el densímetro está equipado de una bombilla que permite observar el tubo a través de una mirilla situada en la parte frontal del aparato. Una vez lleno el tubo, se cierra primero su rama superior, y una vez retirada la jeringuilla, la rama inferior. Se apaga la luz del tubo y por último se cierra la mirilla de la célula. Cuando se alcanza el equilibrio térmico, se pone en funcionamiento el frecuencímetro y se lee el período de oscilación correspondiente reiteradas veces, con el fin de asegurarnos que no hay irregularidades hasta que el valor se repita dentro del rango de error. Acabado el proceso de medida, extraemos el líquido con ayuda de una jeringuilla y se limpia el interior del tubo con un líquido volátil, que en nuestro caso es el etanol. Posteriormente se hace pasar una corriente de aire a presión hasta que esté perfectamente seco, comprobando que el período del aire se mantiene constante.

Para realizar el cálculo de los volúmenes molares de exceso a partir de las densidades obtenidas, se hace uso de la ecuación (4.3), que ha sido mencionada en la introducción de este capítulo.

b) Mezclas ternarias:

A la hora de determinar el volumen de exceso de mezclas ternarias se utiliza una técnica similar a la descrita para mezclas binarias. Para ello se preparan previamente mezclas de dos componentes de fracciones molares conocidas y definidas dentro de un amplio intervalo de concentraciones, de forma que el número de puntos obtenidos sea

suficientemente elevado para poder reflejar con garantía los resultados experimentales. Estas disoluciones de dos componentes se tratan como un único componente, de tal forma que se opera como si de un sistema binario se tratase, mezclando estas disoluciones con el tercer componente y formándose las mezclas pseudobinarias.

También pueden prepararse las mezclas de forma aleatoria. La técnica consiste en mezclar los tres componentes de forma aleatoria y al mismo tiempo, escogiendo para ello un amplio intervalo de concentraciones. La forma de operar es la siguiente: primero se añade y se pesa el componente 1, a continuación se realiza la misma operación con el componente 2 y por último se procedería igual con el componente 3.

En nuestro laboratorio, a la hora de llevar a cabo la determinación de los valores experimentales de los sistemas ternarios se siguen ambas técnicas de trabajo. El uso de ambas técnicas es debido a que de esta manera observando los resultados obtenidos, se podría sacar en conclusión cual de ellas ofrece mejores resultados pero principalmente se han seguido ambas técnicas para adquirir el dominio de las mismas.

En el presente trabajo, se ha utilizado la técnica de las mezclas pseudobinarias, añadiendo a la mezcla de propanoato de propilo + hexano de concentraciones conocidas, un tercer componente, etilbenceno. Se han preparado 6 mezclas binarias de propanoato de propilo + hexano a concentraciones aproximadamente de 0.15; 0.30; 0.45; 0.60; 0.75 y 0.90 de fracción molar del primer componente.

En los otros sistemas de estudio, es decir, los formados por propanoato de propilo + hexano + o-xileno, propanoato de propilo + hexano + m-xileno y propanoato de propilo + hexano + p-xileno, se obtuvieron los datos experimentales para el sistema ternario haciendo mezclas aleatorias.

5

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LOS CAMBIOS DEL INDICE DE REFRACCIÓN DE MEZCLA

La velocidad de propagación de una onda electromagnética en la materia es diferente de su velocidad en el vacío. La razón es que cuando una onda electromagnética se propaga en una sustancia, incluso cuando no existen cargas libres o corrientes eléctricas, el campo electromagnético de la onda induce oscilaciones en las partículas cargadas de los átomos o moléculas, las cuales a su vez, emiten ondas secundarias o dispersas. Estas ondas interfieren con la onda principal originándose una onda resultante. Así, cuando la radiación electromagnética atraviesa un límite entre dos medios, cambia su velocidad de propagación. Si la radiación incidente no es perpendicular al límite, también cambia su dirección. De esta forma, se puede definir el índice de refracción absoluto de una sustancia como el cociente de la velocidad de las ondas electromagnéticas en el vacío, c , y en una sustancia, v . El símbolo recomendado por la IUPAC (1969) es n , de forma que:

$$n = \frac{c}{v} \quad (5.1)$$

Dado que la velocidad de la luz en cualquier medio es siempre menor que en el vacío, el índice de refracción será un número siempre mayor que la unidad.

El índice de refracción es función tanto de la temperatura de la muestra como de la longitud de onda del rayo incidente. Generalmente se utilizan las líneas D_1 y D_2 del sodio (589.0 y 589.6 nm, respectivamente), de forma que cuando la longitud de onda empleada es de 589.26 nm se suele simbolizar como n_D .

El índice de refracción de mezcla es una magnitud útil a la hora de describir las propiedades de los materiales con respecto a las ondas electromagnéticas, y por lo tanto para caracterizar sustancias y calcular otras propiedades físicas de las mismas, como la constante dieléctrica. La determinación de la desviación del índice de refracción en las mezclas, con respecto a los valores de los componentes puros, nos sirve asimismo para caracterizar la no idealidad de las mismas.

5.1 REFRACTÓMETROS

Los refractómetros son instrumentos que emplean las propiedades ondulatorias de la luz para estudiar las propiedades de distintos tipos de muestras atravesadas por rayos luminosos. Estos instrumentos basan su funcionamiento en el estudio de la refracción de la luz, un fenómeno fácilmente observable cuando la luz pasa de un medio a otro.

El término con el que se designa al instrumento destinado a la medida del índice de refracción, se popularizó en el último tercio del siglo XIX gracias a los trabajos de varios autores, entre los que destaca el alemán Ernst Abbe que colaboró con el fabricante de instrumentos Carl Zeiss.

Existen diferentes tipos de refractómetros, entre los más utilizados se encuentran los siguientes:

- *Refractómetro de Abbe*. Su funcionamiento está basado en el estudio del ángulo límite en el que se produce la reflexión total del rayo que atraviesa los prismas y la muestra entre ellos. Está construido para realizar la operación de medida con comodidad y rapidez. Además presenta la ventaja de que se requieren cantidades pequeñas de muestra.
- *Refractómetro de Pulfrich*. Al igual que el refractómetro anterior se fundamentan en el estudio del ángulo límite. Es muy útil para llevar a cabo medidas del índice de refracción de muestras sólidas y líquidas. Este refractómetro opera con luz

monocromática del sodio y se emplea cuando se quiere que la precisión sea mayor que con el refractómetro Abbe.

- *Refractómetros de Jamin y Rayleigh*. Son dos tipos generales de refractómetros de interferencias, en los que se obtiene el índice de refracción mediante el empleo de medidas interferométricas, en las cuales se divide un haz de luz en dos partes, una de las cuales sigue una trayectoria de índice de refracción conocida y la otra pasa por la sustancia cuyo índice de refracción quiere medirse. Los dos tipos de refractómetros se basan en los mismos principios y difieren en la forma de dividir el haz luminoso y recombinarlo para la interferencia. Se emplean para gases y vapores aunque es posible emplear métodos interferométricos para sólidos y líquidos.

5.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO

En el presente trabajo, la medida de los índices de refracción de los compuestos puros y de las mezclas a estudiar se realizó empleando un refractómetro digital ATAGO RX-1000 fabricado en Japón, cuyo aspecto exterior se muestra en la **figura 5.1**.

El equipo consta de:

- Depósito del prisma: ha sido realizado en forma de cono truncado para que al depositar la muestra vierta siempre sobre el prisma que está en el centro del depósito, y al mismo tiempo para evitar que salpique o se derrame algo del líquido de la muestra cuando se deposita. Está construido en acero inoxidable resistente a la corrosión.
- Prisma. Es de zafiro, presentando de esta forma gran dureza y mayor resistencia a las ralladuras y a la corrosión de su superficie. Un haz de luz colimado incide en la superficie del prisma y sobre la muestra para detectar su índice de refracción.

– Pantalla. Posee una amplia pantalla de cristal líquido en donde se muestran todos los datos de las operaciones, como temperatura de medida, resultados de las mediciones, etc. Mediante un microprocesador se controlan los valores de las medidas, presentándose en dicha pantalla el valor del índice de refracción con una precisión de ± 0.0001 a la longitud de onda de la línea D del sodio. La temperatura a la que se encuentra la muestra posee una precisión de 0.1°C .

– Teclado. Mediante el mismo se controlan diversas funciones del refractómetro, como su puesta a cero, comienzo de las medidas, selección del modo de medida e introducción de datos de conversión.

– Tapa del prisma. El refractómetro consta de una tapa acrílica que mantiene cubierto y protegido el prisma cuando no se está utilizando.



Figura 5.1.- Refractómetro ATAGO RX-1000

La superficie del prisma del refractómetro está termostatazada por una corriente de agua que procede de un baño termostático PolyScience 9101 que facilita un flujo de agua a una temperatura constante y con una precisión de 0.01°C. Mediante la termostatazación del prisma se consigue que la muestra esté a la temperatura deseada a la hora de hacer la medida.

El intervalo de medida para el índice de refracción en el refractómetro ATAGO RX-1000 es de 1.3250 a 1.5400.

5.3 CALIBRADO

El calibrado del refractómetro ATAGO RX-1000 es rápido y sencillo. Consiste en cubrir el prisma con unas gotas de agua, en nuestro caso se emplea *agua Milli-Q* y una vez que el agua y el prisma han alcanzado la temperatura de trabajo, se pulsa la tecla “ZERO”, de tal manera que transcurridos unos quince segundos el refractómetro queda calibrado. A continuación se limpia, empleando para ello etanol, y se seca la superficie del prisma donde se ha depositado el agua, así de esta manera el equipo queda preparado para realizar las medidas.

5.4 MÉTODO OPERATIVO

Para llevar a cabo el cálculo de los cambios del índice de refracción de mezcla de un sistema hace falta conocer previamente el índice de refracción de los componentes puros que lo forman así como de un conjunto de mezclas de diferente fracción molar a una determinada temperatura.

La preparación de las mezclas tanto binarias como ternarias se realiza de la misma forma que para la determinación de los volúmenes molares de exceso.

Las medidas del índice de refracción de mezcla han sido realizadas paralelamente a las medidas de densidad, es decir, una vez introducidos los líquidos en el densímetro y obtenido el dato del período, se extraen con ayuda de una jeringuilla y se introducen en el refractómetro. Este método agiliza enormemente las medidas pues, por una parte, la preparación de una única mezcla permite obtener datos de las dos magnitudes diferentes, con el consecuente ahorro de tiempo y reactivos, mientras que por otra parte, al realizarse ambas medidas a la misma temperatura, la mezcla introducida en el refractómetro está ya a una temperatura muy próxima a la de medida, alcanzada previamente en el densímetro. Este hecho, además de reducir notablemente el tiempo empleado en la medida, contribuye a aumentar la exactitud de la misma, pues se disminuye el tiempo de exposición de dicha mezcla a la atmósfera, reduciéndose las posibles pérdidas por evaporación que modificarían la concentración de la misma al tratarse, en muchos casos, de mezclas de compuestos con volatilidades muy diferentes. De todos modos, para evitar en la medida de lo posible dicha evaporación, así como la adsorción de vapor de agua, se cubren los líquidos, cuyo índice de refracción queremos determinar, con un tapón de plástico durante el tiempo que dura la medida.

Las muestras se depositan en el prisma empleando jeringuillas de polipropileno-polietileno. Una vez que el prisma alcanza la temperatura de medida se pulsa la tecla “*START*” y aproximadamente quince segundos después la pantalla muestra el valor del índice de refracción y la temperatura a la que se encuentra el prisma.

El cálculo de los cambios del índice de refracción de mezcla, Δn_D , se realiza utilizando la siguiente expresión:

$$\Delta n_D = n_{D,mezcla} - \sum_{i=1}^N (x_i n_{D,i}) \quad (5.2)$$

siendo:

- $n_{D,mezcla}$: índice de refracción de la mezcla.
- x_i : fracciones molares de cada uno de los componentes de la mezcla.
- $n_{D,i}$: índice de refracción de los componentes puros de la mezcla.
- N : número de componentes que forman la mezcla.

6

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VARIACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLA

Cuando se tienen en cuenta los efectos superficiales, es evidente que cada fase no es homogénea en toda su extensión. Así en un sistema compuesto por dos fases existe una región denominada interfase que se encuentra entre la zona de contacto y en la cual interaccionan las moléculas de ambas fases. Esto provoca que haya una diferencia en magnitud entre las fuerzas moleculares que se encuentran en el seno de cada una de esas fases y la interacción de las fuerzas moleculares que actúan en la interfase, originando lo que se conoce como tensión interfacial.

Todos los objetos que se encuentran a nuestro alrededor están rodeados de una interfase o superficie que puede ser líquido-líquido, gas-líquido, sólido-líquido o gas-sólido. De aquí radica la importancia del estudio de la tensión interfacial, para poder comprender el comportamiento de las propiedades interfaciales en diversas áreas tales como: el secado y humidificación de telas, las interacciones interfaciales en membranas de células biológicas, la dispersión del crudo, etc. Es por ello que la tensión interfacial y superficial constituyen la fuerza impulsora en los fenómenos capilares, por lo que es importante definir las y saber como medirlas.

Los líquidos, al contrario que los gases, no tienden a ocupar todo el espacio que les rodea, esto es debido a que sus moléculas están retenidas unas en las proximidades de las otras por fuerzas de atracción molecular, denominadas para un mismo cuerpo *fuerzas de cohesión*.

Estas fuerzas atractivas originan en el interior de un líquido presiones muy elevadas sobre cualquier superficie curva imaginaria o real colocada en su interior. Debido a la existencia de dichas fuerzas, la superficie libre de los líquidos, o bien la superficie de separación de dos líquidos no miscibles, goza de una serie de propiedades que nos conducen a pensar que los líquidos se comportan como si estuviesen envueltos por una membrana contráctil muy fina.

El hecho más notable a que dan lugar las fuerzas atractivas moleculares es que los líquidos tienden a tomar formas en las que su superficie sea mínima, como por ejemplo en el caso de las gotas de lluvia.

Para interpretar estos hechos es necesario admitir que en los líquidos existen fuerzas atractivas entre sus moléculas, fuerzas que aumentan con la proximidad de las moléculas, pero que disminuyen rápidamente cuando se hacen mayores las distancias que las separan.

Si consideramos un líquido puro en equilibrio con su vapor, como se muestra en la siguiente figura,

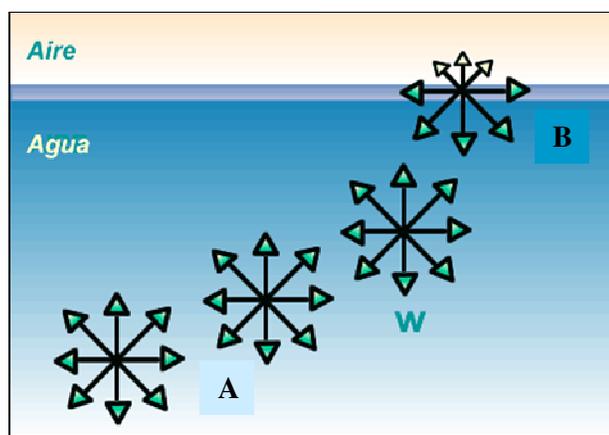


Figura 6.1. Fuerzas en el seno de un líquido

en el interior de las fases líquido o gas, las moléculas se encuentran sometidas a fuerzas intermoleculares, responsables de su estado de agregación, y que actúan globalmente de forma isotrópica; obviamente en el gas la densidad es mucho más baja que en el líquido y se puede considerar que la interacción entre las moléculas es prácticamente despreciable. La situación en la interfase es más compleja: las fuerzas que actúan sobre una molécula (B) situada en ella son, como se observa en la figura anterior, asimétricas. En la dirección perpendicular a la interfase existirá, por tanto, una resultante neta que atrae las moléculas hacia el interior de la fase más densa, el líquido. Debido a esto, si queremos llevar una molécula (A) desde el seno del líquido hasta la interfase hay que realizar un trabajo para vencer esta resultante, el cual quedará almacenado en la superficie del líquido en forma de energía potencial, al mismo tiempo que se habrá incrementado la superficie del líquido al aportar allí nuevas moléculas.

Experimentalmente se comprueba que para aumentar la superficie de un sistema hay que efectuar un trabajo, sobre el mismo, y que es proporcional al incremento de área superficial, dA_s ,

$$dW = \sigma dA_s \quad (6.1)$$

en donde σ es la constante de proporcionalidad y recibe el nombre de “*tensión interfacial*” y es siempre positiva e independiente del área. Cuando una de las fases es líquida y la otra gaseosa, σ recibe el nombre de “*tensión superficial*”. En el SI, la unidad de tensión superficial es el $N \cdot m^{-1}$, aunque también se expresa en $J \cdot m^{-2}$.

A la hora de llevar a cabo medidas de la tensión superficial, hay un amplio número de métodos a seguir, así algunos de los más empleados son:

- Método del ascenso capilar
- Métodos de caída:
 - Método del volumen de gota
 - Método del peso de la gota

- Método del anillo de Du Noüy
- Método de la placa de Wilhelmy
- Métodos basados en la forma de gotas o burbujas estáticas:
 - Método de la gota colgante
 - Método de la burbuja
- Métodos dinámicos:
 - Métodos de caudal
 - Método de la burbuja de máxima presión
- Método de flujo
- Método de ondas capilares

De todos estos métodos, hemos empleado uno de los métodos de caída, en concreto el método del volumen de gota, pudiéndose considerar el método del estalagmómetro como el precursor de esta técnica. Ha de mencionarse que el estudio de tensiones superficiales es una técnica reciente en nuestro laboratorio, por lo que el presente trabajo sobre las mismas resulta novedoso y pionero en cuanto a la realización tanto de tesis de licenciatura como de tesis doctorales.

6.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO

La tensión superficial de los líquidos puros y de sus mezclas se ha medido por el método del volumen de gota utilizando un tensiómetro LAUDA TVT1, el cual se muestra en la **figura 6.2**:



Figura 6.2.- Tensiómetro LAUDA TVT1

La base teórica de la técnica del volumen de gota se remonta a los estudios en este campo realizados por Thomas Lohnstein (1906(a), 1906(b), 1907, 1908, 1913) que permitieron durante muchos años la realización de medidas basadas en este fundamento mediante dispositivos manuales realizados en los propios laboratorios (Carrol *et al.*, 1985; Doyle *et al.*, 1989 y Miller *et al.*, 1990).

En la actualidad se ha automatizado dicho método, estando ya disponible la versión comercial con la que se ha realizado este trabajo.

Un esquema de un tensiómetro automático de volumen de gota se muestra en la **figura 6.3:**

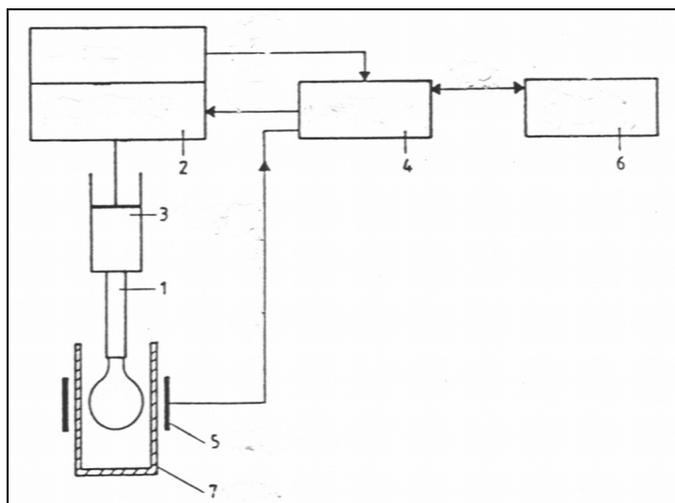


Figura 6.3.- Esquema del tensiómetro

Las gotas se forman en la punta de un capilar (1) por medio de un sistema dosificador automático (2) a través de una jeringa (3), que es controlado por un microprocesador (4). Un sensor fotoelectrónico (5) colocado debajo del capilar permite registrar el momento exacto en el que la gota se desprende del capilar. El sistema está conectado a un ordenador (6), lo que permite elegir el modo de medida así como la velocidad del motor, al mismo tiempo que registra los datos de volumen y tiempo de formación de las gotas medidas para su posterior interpretación. Las gotas desprendidas del capilar son recogidas en una cubeta (7). La temperatura del conjunto puede ser controlada a lo largo de un amplio intervalo.

Teniendo en cuenta la precisión del sistema de dosificación, así como de la jeringa, el volumen puede ser medido con una precisión total de hasta 0.01 μL . El control de temperatura de la jeringa y de la cubeta se realiza a través de un baño de agua conectado a un termostato, lo que permite regularla con un error menor de 0.1°C. Los capilares usados en las medidas son agujas cilíndricas de acero y están disponibles en varios diámetros.

De forma general, este método presenta una serie de ventajas frente a otros métodos comerciales:

- Fácil manejo.
- Aplicable en un amplio intervalo de temperaturas.
- Aplicable a interfases líquido-líquido y líquido-gas sin modificaciones en el sistema ni efectos de mojados distorsionantes como los observados en el método de los anillos o del plato (Lunkenheimer *et al.* (1981)).
- Se necesita muy poca cantidad de muestra.

6.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

El principio de la técnica consiste en la determinación exacta del volumen de una gota formada en el extremo de un capilar. Para ello se emplea un sistema de dosificación de alta precisión.

Cuando la gota se forma en el extremo del capilar, aparece un balance de fuerzas entre la fuerza de la gravedad y la tensión superficial. Esto se expresa según la ley de Tate:

$$P = Mg = V \Delta\rho g = 2\pi r_{\text{cap}} \sigma \quad (6.2)$$

siendo:

- P: peso de la gota.
- r_{cap} : radio del capilar en el que se ha formado la gota.
- σ : tensión superficial.
- V: volumen de la gota formada.
- $\Delta\rho$: diferencia de densidades entre ambas fases.
- g: aceleración de la gravedad.

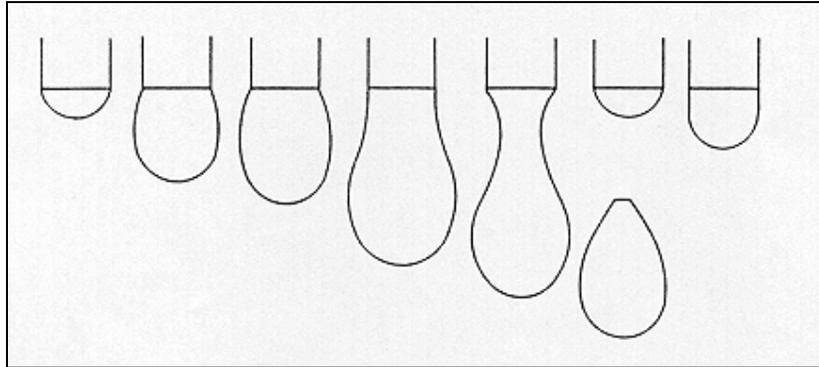


Figura 6.4.- Diferentes etapas en la formación de una gota

La ley de Tate se cumpliría si el comportamiento de la gota fuera ideal, es decir, si su forma al desprenderse del capilar fuera esférica. Sin embargo, esto no ocurre nunca. La gota no se desprende exactamente en el extremo del capilar, sino que forman un cuello, tal y como se puede ver en la **figura 6.4**, por lo que es necesario introducir un factor de corrección, f , de tal forma que la ecuación (6.2) queda de la siguiente manera:

$$\sigma = \frac{V \Delta \rho g}{2 \pi r_{\text{cap}} f} \quad (6.3)$$

El problema que se plantea ahora es el cálculo del factor de corrección. Para explicarlo se define el coeficiente a del capilar:

$$a = \sqrt{\frac{2 \sigma}{\Delta \rho g}} \quad (6.4)$$

Sustituyendo el valor de a en la ecuación (6.3), obtenemos:

$$a^2 = \frac{V}{\pi r_{\text{cap}} f} \quad (6.5)$$

Así pues, en un principio Lohnstein (1906 (a), 1906 (b), 1907, 1908 y 1913) calculó los factores de corrección en función de los coeficientes de cada capilar (a) y de su radio (r_{cap}). Su modelo físico consideraba que la gota residual después del desprendimiento tenía el mismo ángulo de contacto que la gota justo antes de caer. Con posterioridad, en sus trabajos Freud y Harkins (1929) y Hartland y Srinivasan (1974), demostraron la exactitud de los cálculos de Lohnstein y los mejoraron. Wilkinson (1972) demostró que los factores de corrección se pueden presentar de la forma $\frac{r_{\text{cap}}}{a} = f\left(\frac{r_{\text{cap}}}{V^{1/3}}\right)$, de tal forma que basándose en sus datos experimentales (Wilkinson, 1972) y en los de Harkins *et al.* (1919), llegó a la siguiente expresión polinómica:

$$\frac{r_{\text{cap}}}{a} = z \{ A + z [B + z (C + z D)] \} + E \quad (6.6)$$

donde z viene dado por:

$$z = \frac{r_{\text{cap}}}{V^{1/3}} \quad (6.7)$$

y obteniendo los siguientes valores para cada uno de los coeficientes:

$$A = 0.50832$$

$$B = 1.5257$$

$$C = -1.2462$$

$$D = 0.60642$$

$$E = -0.0115$$

En la **figura 6.5**, se puede observar la validez de dichos coeficientes, ya que se ajustan perfectamente a los valores experimentales en el intervalo estudiado.

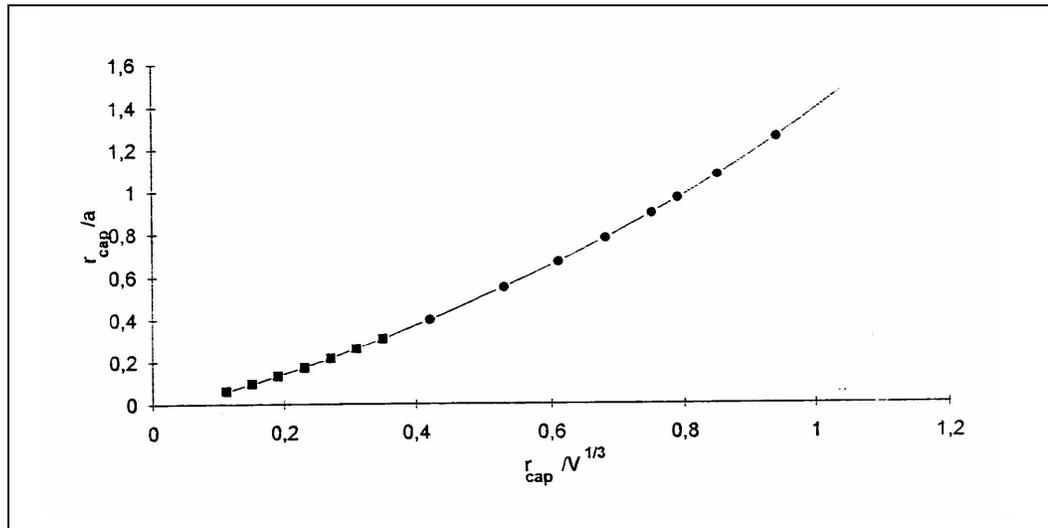


Figura 6.5.- • datos experimentales de Harkins y Brown; ▪ datos experimentales de Wilkinson; - curva calculada por la ecuación (6.2)

Ya se puede calcular la tensión interfacial despejando σ de la ecuación (6.4):

$$\sigma = \frac{a^2 \Delta \rho g}{2} \quad (6.8)$$

Resumiendo, los pasos que sigue el software de TVT1 para calcular la tensión superficial de una mezcla o líquido puro dado, son:

1. Mide el volumen de gota.
2. Calcula el valor de z según la ecuación (6.7).
3. A través de la ecuación (6.6) y de los coeficientes A, B, C, D y E llega a un valor de la constante del capilar para cada volumen de gota.
4. Conociendo el valor de a calcula el valor de la tensión superficial a partir de la ecuación (6.8)

De este modo, el principio de funcionamiento de la técnica del volumen de gota es la medida del volumen de una gota que se desprende de un capilar con sección circular. El volumen de gota se calcula a partir del recorrido del émbolo, es decir, el sistema lo que mide es la longitud recorrida por el émbolo en el tiempo de formación de la gota.

El tensiómetro de volumen de gota permite hacer medidas en tres modos fundamentales:

- *MODO CUASIESTÁTICO*: Es aplicable únicamente a sistemas que contengan material activo que adsorba en la interfase. Debido a esta adsorción, la tensión interfacial disminuye con la edad de la interfase. Se forma rápidamente una gota de un determinado volumen en el extremo del capilar. Este volumen debe ser menor que el volumen crítico de la gota de acuerdo a la tensión interfacial de esta en el momento de su formación. A medida que va aumentando la adsorción en la superficie de la gota la tensión interfacial va disminuyendo, hasta alcanzar un valor tal para que el volumen de la gota formada se corresponda con el volumen crítico, momento en el cual la gota se desprenderá del capilar, quedando registrado en el sistema este tiempo. Posteriormente se analizan los resultados, obteniéndose la dependencia de la tensión interfacial con el tiempo.
- *MODO DINÁMICO*: Este método de medida se basa en la formación de gotas crecientes a distintas velocidades. El sistema de dosificación alimenta en continuo al capilar hasta que la gota se desprende, quedando registrado en el sistema tanto el volumen de la gota como el tiempo empleado. Se realiza la experiencia a distintas velocidades de alimentación de la muestra, obteniéndose como resultado distintos valores de tensión interfacial en función de la velocidad de formación de la gota. Este sistema de medida tiene sentido en los sistemas en los que es de esperar que la tensión interfacial de la muestra varíe en

función de la edad de la interfase, bien por la presencia de sustancias surfactantes o por la sospecha de que en el líquido a medir pudieran existir impurezas que indujeran este tipo de comportamiento.

- **MODO ESTÁNDAR:** En este modo se va a medir el tiempo que tarda en desprenderse una gota a una velocidad determinada, ya que simplemente no se esperan cambios en la tensión interfacial de la muestra a distintas edades de la interfase. Las sucesivas medidas a realizar se llevarán a cabo bajo las mismas condiciones de medida (optimizándolas previamente) y únicamente para comprobar la reproducibilidad de los resultados. Este será el modo seleccionado cuando se deseen realizar medidas de tensión interfacial de sustancias puras o mezclas en ausencia de sustancias surfactantes.

6.3 CALIBRADO

Cuando se trabaja con esta técnica aparecen distintas opciones, controlables desde el software, que van a permitir regular las condiciones de medida. El objetivo de nuestro estudio consiste en medir la tensión superficial (líquido-aire) de mezclas de sustancias orgánicas no electrolíticas, por lo tanto es necesario determinar las condiciones óptimas de trabajo para llevar a cabo las medidas. Para ello vamos a analizar las variables más importantes:

1. **Modo de medida:** se ha elegido el modo estándar, ya que no es de esperar la presencia de sustancias surfactantes en este tipo de muestras que justificarían trabajar o bien en modo dinámico o bien en modo cuasiestático.
2. **Tiempo de formación de la gota:** se han realizado pruebas a distintos tiempos de formación de gota, o dicho de otra forma, a distintas velocidades de dosificación, y se ha llegado a la conclusión de que el valor del tiempo de

formación de gota de $0.60 \text{ s}/\mu\text{L}$ es el más indicado para llevar a cabo la realización de nuestras medidas. Cabe resaltar que hay un intervalo aconsejado en función del volumen de la jeringa con la que se lleva a cabo el análisis. Así, para una jeringa de 1 mL, la cual, como veremos a continuación, resulta ser la más apropiada para este tipo de análisis, el intervalo recomendado de uso es: $0.29 - 72.14 \text{ s}/\mu\text{L}$, con lo que se puede observar que el valor de $0.60 \text{ s}/\mu\text{L}$ es de los más bajos permitidos.

3. **Volumen de la jeringa:** después de realizadas diferentes pruebas con las distintas jeringas y bajo idénticas condiciones de medida, hemos llegado a la conclusión de que la elección de la jeringa no va a influir significativamente en el valor de la medida. Dentro de todas las posibles (5.00; 2.50; 1.00; 0.50 y 0.25 mL) se elige la jeringa de 1 mL, ya que en una jeringa más pequeña sería necesario recargarla a mitad del análisis para realizar el número de medidas deseado y, por otra parte, el usar una jeringa mayor supondría aumentar el error relativo cometido, ya que cuanto mayor sea la jeringa menor es el recorrido que tiene que realizar el émbolo para desplazar el mismo volumen de líquido. Por lo tanto, se ha optado por una solución intermedia que compense ambos factores contrapuestos.
4. **Radio del capilar:** se ha utilizado un capilar de 1.385 mm de radio. De cualquier manera, y siempre que el radio del capilar esté perfectamente determinado, cabe esperar que un pequeño cambio de capilar no afecte significativamente al valor de la medida.
5. **Número de ciclos:** es el número de veces que el sistema repite la medida, de tal manera que al final obtenemos un valor promedio. Se ha decidido trabajar con 7 ciclos (siendo los permitidos de 1 a 13), puesto que se ha comprobado que son suficientes para asegurar la calidad de la medida sin alargar excesivamente el tiempo de análisis.
6. **Número de gotas por ciclo:** es el número de gotas que deja caer el sistema antes de darnos un solo valor. El rango permitido es de 3 a 14 gotas. Se decidió trabajar con sólo 3 gotas debido a que la precisión no aumentaría significativamente al introducir un número mayor y además el número de

ciclos escogido es lo suficientemente alto como para asegurar una reproducibilidad satisfactoria.

7. **Modo de formación de la gota:** existen dos opciones de formación de la gota, una de ellas consiste en que la velocidad de formación de la gota sea constante a lo largo de todo el análisis (en adelante “modo de volumen constante”) y la otra en la que el sistema de dosificación está programado de modo que la velocidad final justo antes del desprendimiento de la gota es aproximadamente 20 veces menor que la inicial (en adelante “modo de reducción”). El modo con reducción elimina los efectos hidrodinámicos causados por el modelo de flujo de la muestra a altas velocidades de formación de la gota. Por lo tanto, y como era de esperar, se obtuvieron resultados similares trabajando en el modo con reducción a los que se obtienen por el modo de velocidad constante a bajas velocidades, es decir, cuando los efectos hidrodinámicos son apenas perceptibles. Por el contrario, los resultados obtenidos con ambos modos de medida difieren significativamente cuando se parte de velocidades de formación de gota elevadas, siendo en estos casos más aconsejable usar el método con reducción. En el presente trabajo se ha empleado el método con reducción para realizar todas las medidas.

Para comprobar que todas las variables anteriormente mencionadas habían sido ajustadas adecuadamente se ha hecho un calibrado con agua, benceno y heptano, todos ellos líquidos de referencia recomendados por la IUPAC (1987). Como resultado se han reproducido los valores de la tensión superficial de dichos líquidos patrones satisfactoriamente.

6.4 MÉTODO OPERATIVO

En primer lugar se lleva a cabo la medida de la tensión superficial de los líquidos puros con los que se van a realizar las mezclas tanto binarias como ternarias. Posteriormente se preparan las mezclas a estudiar siguiendo el mismo procedimiento que el empleado en las otras magnitudes. Se van a preparar aproximadamente 3 mL de cada mezcla, los cuales se introducirán en la jeringuilla, dejando termostatar el dispositivo durante 20 minutos aproximadamente, con el fin de asegurarnos que la celda de medida haya alcanzado la temperatura de trabajo.

Es importante mencionar la limpieza tanto del equipo como la de los frascos empleados para preparar las mezclas, ya que de ella depende en gran medida la obtención de buenos resultados. Para ello se lavan la jeringuilla y la cubeta con etanol y a continuación se secan empleando una bomba de aire. Los frascos también requieren una minuciosa limpieza consistente en dejarlos todo un día con mezcla crómica con el fin de eliminar cualquier resto orgánico que pudiera influir en la determinación de la tensión superficial.

El cálculo de la variación de la tensión superficial de mezcla se realiza por medio de la siguiente ecuación:

$$\delta\sigma = \sigma_{mez} - \sum_i^N x_i \sigma_i \quad (6.9)$$

siendo:

- σ_{mez} : la tensión superficial de mezcla.
- x_i : fracción molar del componente i .
- σ_i : tensión superficial del componente i .

Al igual que en el caso de los volúmenes de exceso, las mezclas ternarias han sido preparadas mediante mezclas aleatorias.

CAPÍTULO

7

DETERMINACIÓN EXPERIMENTAL DE LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD DE MEZCLA

La viscosidad es una propiedad de transporte que además de tener importantes aplicaciones tecnológicas, también es de gran utilidad para el estudio de la estructura de los líquidos.

Se define la viscosidad como el rozamiento interno en un fluido, que es consecuencia de las fuerzas de contacto existentes entre los elementos del mismo fluido, y que se oponen al deslizamiento de un elemento respecto al otro.

La viscosidad es también una magnitud importante a la hora de determinar interacciones de tipo físico y la estructura de los líquidos, pues su valor depende de las interacciones intermoleculares. Cuanto mayor sea la importancia de estas interacciones, mayor será la viscosidad porque las moléculas se encuentran más asociadas entre sí, dificultándose el desplazamiento de unas respecto a otras.

El símbolo recomendado por la ISO (1979) y la IUPAC (1979) para la viscosidad (a veces expresada como viscosidad dinámica) es η .

La unidad para la viscosidad en el Sistema Internacional es el pascal por segundo (Pa·s) y en el sistema cegesimal se expresa en gramos partido por centímetro y segundo ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$)

Se dice que un fluido tiene una viscosidad de 1 Pa·s cuando al aplicar una fuerza tangencial de 1 newton sobre una superficie de 1 m² de un plano infinito que está separado

1 metro de un plano paralelo, se produce un desplazamiento del primero con una velocidad de $1 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ con respecto al segundo, siempre que el espacio entre estos planos esté lleno de fluido y el flujo del fluido sea laminar.

La viscosidad cinemática es el cociente entre la viscosidad, η , y la densidad, ρ . El símbolo recomendado por la ISO (1979) y la IUPAC (1979) es ν .

$$\nu = \frac{\eta}{\rho} \quad (7.1)$$

La unidad de la viscosidad cinemática en el Sistema Internacional es $\text{m}^2\cdot\text{s}^{-1}$, donde $1 \text{ m}^2\cdot\text{s}^{-1}$ es la viscosidad cinemática de un fluido que tiene una viscosidad de $1 \text{ Pa}\cdot\text{s}$ y una densidad de $1 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$.

Hay gran variedad de métodos que pueden usarse para medir la viscosidad en líquidos. Los métodos más usados para la medida de la viscosidad de líquidos se pueden clasificar de la siguiente forma:

1. VISCOSÍMETROS CAPILARES

* TIPO FLUJO GRAVITATORIO

- Viscosímetros Ostwald modificados
- Viscosímetros de nivel suspendido
- Viscosímetros de flujo reverso

* TIPO FLUJO A PRESIÓN

- Viscosímetros de alta presión
- Viscosímetros de proceso

2. VISCOSÍMETROS DE CUERPO DESCENDENTE

- Viscosímetros en los que el cuerpo desciende verticalmente, normalmente una bola
- Viscosímetros en los que una bola rueda por un tubo inclinado
- Viscosímetros de bola forzada

3. VISCOSÍMETROS ROTACIONALES

- Viscosímetros de cilindro coaxial
- Viscosímetros de cono-plato
- Viscosímetros de plato

El viscosímetro empleado en este trabajo es un viscosímetro Ubbelohde que pertenece al grupo de los viscosímetros de Ostwald modificados en los que se mide el tiempo que tarda un volumen conocido de líquido en fluir a través de un capilar de dimensiones conocidas, bajo una diferencia de presión fija. La dificultad de este método radica en que es necesario aplicar correcciones para varios efectos cinéticos que ocurren en el extremo inferior capilar. Por ello es imprescindible el calibrado del viscosímetro.

7.1 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO UTILIZADO

Para la medida de las variaciones de la viscosidad de un proceso de mezcla se han de determinar, por un lado, las viscosidades cinemáticas de los componentes puros y de las mezclas, y por otro las densidades de los mismos compuestos y sus mezclas. Las viscosidades cinemáticas se midieron con un viscosímetro automático tipo Ubbelohde, de la marca Schott-Geräte que tiene una resolución de $5 \cdot 10^{-4} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. Las densidades se han medido utilizando un densímetro Anton Paar DMA 60/602 descrito anteriormente en el capítulo de los volúmenes molares de exceso.

El equipo (**figura 7.1**) está formado por los siguientes elementos: una unidad de medida AVS-440, una unidad de lavado AVS-24, dos unidades de termostatación CT-52 y CK-300, y los capilares Ubbelohde para los distintos intervalos de medida.

La unidad de medida AVS-440 es la encargada de dar la orden de ejecución de las medidas al viscosímetro. En la parte frontal posee el teclado de programación, la impresora, y un visor del tiempo de paso de líquido por el viscosímetro. En la parte posterior se encuentran una serie de conexiones de entrada y salida a través de las cuales se ejecutan las órdenes previamente programadas. Con la programación se puede seleccionar el tipo de medida que se puede realizar, es decir, medidas absolutas, relativas, de tiempos, etc.; también se puede indicar el número de lecturas, introducir las correspondientes constantes, identificar la muestra, modificar el tiempo necesario para alcanzar el equilibrio térmico, especificar la tolerancia para el valor medio, y ordenar el comienzo y fin del programa.

Las características de esta unidad son:

- ◆ Tiempo de medida desde 0.01 a 9999.99 segundos.
- ◆ Exactitud en la medida del tiempo: $\pm 0.01\%$
- ◆ Posibilidad de tiempo de atemperamiento programable de 0 a 99 minutos
- ◆ Número de mediciones programables de 1 a 999
- ◆ Corrección/determinación adicional: Corrección de Hagenbach, HC
- ◆ Determinaciones estadísticas: desviación estándar. Rechazo de resultados erróneos
- ◆ Salida de datos por impresora

La unidad de lavado AVS-24, permite la limpieza de los viscosímetros capilares, actuando de forma automática en combinación con la unidad AVS-440 o de forma manual. Tiene varios programas de lavado, los cuales se diferencian entre sí por la intensidad de la limpieza, que a su vez dependerá de la naturaleza del líquido problema.



Figura 7.1 .- Componentes del viscosímetro

Las unidades de termostatación son equipos adicionales que permiten mantener constante la temperatura del baño. El módulo CT-52, es de paredes planas y transparentes, y permite trabajar en un intervalo de temperatura que va desde los 10°C hasta los 60°C, garantizando una desviación de la temperatura de ± 0.01 K. En esta unidad se introducen los tubos capilares durante la medida. La unidad CK-300 es un refrigerador de flujo continuo para la refrigeración del líquido del baño termostático CT-52.

Los viscosímetros de tipo Ubbelohde (**figura 7.2**) están diseñados para que el líquido fluya por un capilar (7) debido a la acción de la gravedad. Existen en el mercado tubos para varios intervalos de viscosidad, la diferencia entre ellos radica en la sección del capilar por el que fluye el líquido.

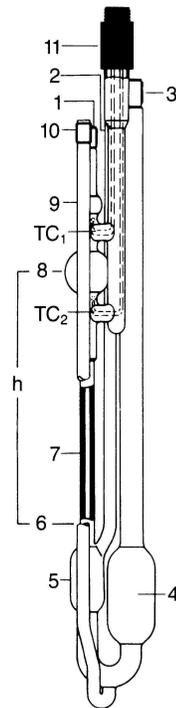


Figura 7.2.- Viscosímetro Ubbelohde

En general el viscosímetro está formado por cuatro tubos (1, 2, 3 y 10). El líquido asciende por el tubo (1), desde el depósito (4) hasta que se llena el bulbo (8) por encima del sensor de conductividad térmica (TC1), una vez sobrepasado este nivel el líquido cae por acción de la gravedad y la unidad AVS-440 mide el tiempo que tarda en pasar el menisco del líquido desde el sensor (TC1) hasta el sensor inferior (TC2). El volumen de líquido necesario para que se llene el bulbo (8) es de unos 20 mL.

Durante la medida el viscosímetro está sumergido en el baño termostático CT-52, asegurando así una temperatura constante del líquido cuya viscosidad se quiere medir. La temperatura del agua del baño termostático se mide con un termómetro Anton Paar DT 100-30.

7.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

El fundamento físico de este equipo se basa en la medida del tiempo que tarda en pasar un volumen fijo de un líquido a través de un capilar. Esta es una medida directa expresada en la ley de Hagen-Poiseuille:

$$\nu = K t \quad (7.2)$$

Donde ν es la viscosidad cinemática dada en mm^2s^{-1} ; K es la constante del tubo que depende de la temperatura y el capilar, de la longitud y el área del capilar, del volumen del líquido y de la presión de la columna del líquido sobre el fondo del capilar; t es el tiempo que tarda en pasar un volumen conocido de líquido a través del capilar.

La ecuación (7.2) se puede deducir a partir de la definición de viscosidad:

$$F = \eta A \frac{dv}{dr} \quad (7.3)$$

donde F es la fuerza necesaria para comunicar a un fluido un gradiente de velocidad dv/dr sobre una superficie A , paralela a la dirección de flujo, y η la constante de proporcionalidad llamada *viscosidad o coeficiente de viscosidad*.

Dado que las medidas de viscosidad se realizan normalmente con un fluido que se desplaza por un tubo de sección transversal circular, la ecuación anterior se puede escribir como:

$$(p_2 - p_1) \pi r^2 = \eta 2 \pi r L \frac{dv}{dr} \quad (7.4)$$

siendo:

- $(p_2 - p_1)$: diferencia de presión entre los extremos del tubo de longitud L
- r : radio del tubo

– dv/dr : gradiente de velocidad a una distancia r del eje

Agrupando los términos e integrando se llega a la siguiente expresión:

$$v = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta L} (R^2 - r^2) \quad (7.5)$$

Para escribirla en función del caudal de líquido, Q , se multiplican los dos miembros de la ecuación por el área transversal del tubo:

$$v dA = \frac{(p_1 - p_2)}{4\eta L} 2\pi r dr (R^2 - r^2) \quad (7.6)$$

Integrando:

$$Q = \frac{\pi \Delta p}{8\eta L} R^4 \quad (7.7)$$

Esta es la ecuación de la *ley de Poiseuille*. Teniendo en cuenta que el caudal también se puede expresar como:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (7.8)$$

siendo V el volumen que fluye en un tiempo t .

Combinando las ecuaciones (7.7) y (7.8) se puede escribir:

$$\eta = \frac{R^4 \pi \Delta p}{8VL} t = K' t \quad (7.9)$$

Como la viscosidad y la viscosidad cinemática están relacionadas por la densidad, ecuación (7.1), se llega a la ley de Hagen Poiseuille, ecuación (7.2).

El tiempo de caída está influido por el diámetro del tubo y por su forma, por ello, la ecuación (7.2) se corrige introduciendo el factor de corrección de Hagenbach, HC:

$$v = K(t - HC) \quad (7.10)$$

7.3 CALIBRADO

El cálculo de la constante K de la ecuación (7.10) se obtiene calibrando el tubo del viscosímetro a la temperatura de trabajo. Para el calibrado se utiliza un líquido de viscosidad conocida.

Para la determinación de la viscosidad cinemática de los sistemas a estudiar se utilizó un tubo TC 542 03 para viscosidades cinemáticas comprendidas entre 0.5 y 3 mm²s⁻¹. Para el calibrado de dicho tubo se ha utilizado agua Milli Q, debido a que el agua es una sustancia de referencia internacional recomendada por la IUPAC (Marsh, 1987).

El factor de corrección de Hagenbach es introducido de forma automática por la unidad de medida AVS-440.

7.4 MÉTODO OPERATIVO

Para poder determinar la variación de la viscosidad de mezcla es necesario realizar la medida de las viscosidades cinemáticas y la de las densidades tanto de los componentes puros como de sus mezclas. La determinación de las densidades se realizó empleando el densímetro de oscilación mecánica usado en la determinación de los volúmenes molares de exceso. La viscosidad cinemática se determinó con el viscosímetro Ubbelohde descrito anteriormente.

La preparación de las mezclas binarias se hace empleando frascos de vidrio Pyrex de 25 mL con cierre de tapón de rosca de plástico y junta de teflón. La cantidad de cada sustancia añadida a cada una de las mezclas se determina por pesada empleando una balanza Mettler AT201 con una resolución de 10^{-5} g.

Los patrones de calibrado, los líquidos puros y las mezclas se introducen en el viscosímetro empleando una sonda que se sumerge en el frasco de vidrio que los contiene. La unidad AVS-24 realiza la aspiración del líquido por la sonda. Posteriormente se programa la unidad AVS-440 seleccionando la forma de medida, la constante, el número de muestra, la temperatura, el tipo de tubo empleado (para que aplique el factor de corrección de Hagenbach), el tiempo de atemperamiento, la desviación estándar máxima que debe haber entre las medidas y el número de medidas que debe de realizar.

El cálculo de la variación de la viscosidad de mezcla se hace por medio de la ecuación:

$$\Delta\eta = v_{mezcla} \rho_{mezcla} - \sum_{i=1}^N (x_i v_i \rho_i) \quad (7.11)$$

donde:

- $\Delta\eta$: variación de la viscosidad de la mezcla
- v_{mezcla} : viscosidad cinemática de la mezcla
- ρ_{mezcla} : densidad de la mezcla
- x_i : fracción molar de cada uno de los componentes de la mezcla
- v_i : viscosidad cinemática de cada uno de los componentes puros de la mezcla
- ρ_i : densidad de los componentes puros de la mezcla
- N: número de componentes que forman la mezcla

8

RESULTADOS EXPERIMENTALES

8.1 TRATAMIENTO DE DATOS

El tratamiento de los datos experimentales obtenidos es de gran importancia dentro de nuestra investigación, ya que es donde se pone de manifiesto la correlación existente entre los mismos.

Como ya se comentó, se han realizado medidas de densidades, entalpías, tensiones superficiales, índices de refracción y viscosidades a distintas concentraciones con el fin de obtener una representación fiable para todo el intervalo de las mismas. Como resultaría prácticamente imposible realizar estas medidas para todas las composiciones, temperaturas y presiones, es necesario emplear ecuaciones de ajuste que reproduzcan los datos experimentales de forma puramente analítica y con la mayor precisión posible.

Para los sistemas binarios, los resultados experimentales obtenidos para los volúmenes de exceso, las entalpías de exceso, la variación de la tensión superficial, el cambio del índice de refracción y la variación de la viscosidad han sido ajustados mediante la expresión polinómica propuesta por Redlich-Kister (1948), cuya expresión general es:

$$Q_{ij}^E = x_i x_j \sum_{p=1}^N A_p (2x_i - 1)^{p-1} \quad (8.1)$$

donde:

- Q_{ij}^E : propiedad física de exceso de forma general.
- x_i y x_j : fracciones molares de los componentes i y j , respectivamente.

- A_p : coeficientes de ajuste.
- N : número de parámetros.

Los coeficientes A_p , se obtienen por ajuste de los datos experimentales a una función polinómica de grado variable utilizando el método de mínimos cuadrados mediante un programa informático elaborado para este fin. La selección del número de parámetros se realiza empleando el test F del término adicional (Bevington *et al.*, 1992), tomando como criterio el que presente menor desviación estándar.

La desviación estándar se obtiene mediante la expresión:

$$s(Q^E) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Q_{i,\text{exp}}^E - Q_{i,\text{cal}}^E)^2}{N - n}} \quad (8.2)$$

siendo:

- N : número de puntos de cada sistema.
- n : número de parámetros de ajuste.

Para el estudio de las mezclas ternarias, han sido propuestos varios métodos para predecir los valores de las propiedades físicas mencionadas anteriormente a partir de los datos experimentales disponibles y de los parámetros de ajuste de los distintos sistemas binarios. El método más sencillo asumiría que no hay efectos ternarios, con lo cual los volúmenes molares de exceso, las variaciones de la tensión superficial y los cambios de los índices de refracción sería el resultado de la suma de los constituyentes binarios en cada caso.

Sin embargo, se suele adicionar un término de interacción ternario para correlacionar los datos experimentales, obteniéndose así un comportamiento mucho más regular en las desviaciones de los puntos respecto a las ecuaciones de ajuste, partiendo siempre de la información proporcionada por las mezclas binarias.

Para correlacionar los datos experimentales de los volúmenes molares de exceso, de las variaciones de la tensión superficial y de los cambios del índice de refracción de mezcla, de todos los sistemas ternarios hemos empleado la siguiente ecuación de ajuste:

$$Q_{123}^E = Q_{\text{bin}}^E + \Delta Q_{123} \quad (8.3)$$

siendo:

- Q_{123}^E : propiedad física de exceso de la mezcla ternaria.
- Q_{bin}^E : contribución binaria a la propiedad física de exceso ternaria.
- ΔQ_{123} : representa la denominada “contribución ternaria”.

Los dos términos que constituyen la ecuación anterior pueden escribirse como:

$$Q_{\text{bin}}^E = Q_{12}^E + Q_{13}^E + Q_{23}^E \quad (8.4)$$

siendo Q_{12}^E , Q_{13}^E y Q_{23}^E los excesos y variaciones binarias de las distintas propiedades físicas para los tres componentes (dos a dos).

El segundo término de la ecuación (8.3) es la “contribución ternaria” que se expresa en función de la composición ternaria de la mezcla:

$$\Delta Q_{123} = Q_{123}^E - Q_{\text{bin}}^E \quad (8.5)$$

$$\Delta Q_{123} = x_1 x_2 x_3 \Delta_{123} \quad (8.6)$$

donde:

- x_1 , x_2 y x_3 : fracciones molares de cada componente de la mezcla.

A la hora de definir el término Δ_{123} para los distintos sistemas ternarios estudiados empleamos la expresión propuesta por Cibulka (1982), a excepción de los

sistemas de los cambios del índice de refracción de mezcla de los xilenos, que presenta la siguiente forma:

$$\Delta_{123} = B_1 + B_2x_1 + B_3x_2 \quad (8.7)$$

siendo:

- B_1 , B_2 y B_3 : parámetros de ajuste del polinomio calculados por el método de mínimos cuadrados usando el algoritmo de optimización no lineal debido a Marquardt (1963).

Combinando las ecuaciones (8.3), (8.6) y (8.7) llegamos a la siguiente expresión:

$$Q_{123}^E = Q_{\text{bin}}^E + x_1x_2x_3(B_1 + B_2x_1 + B_3x_2) \quad (8.8)$$

En el caso de los cambios del índice de refracción de los sistemas ternarios que contienen como tercer componente al xileno (en cualquiera de sus formas isoméricas) se ha empleado la expresión propuesta por Morris *et al.* (1975), o Nagata y Tamura (1990), que en nuestro caso presenta la siguiente forma:

$$\Delta_{123} / RT = B_0 - B_1x_1 - B_2x_2 - B_3x_1^2 - B_4x_2^2 \quad (8.9)$$

La representación de las distintas magnitudes de exceso ternarias y sus correspondientes contribuciones ternarias se ha realizado en diagramas triangulares, también llamados Diagramas de Gibbs, tal y como se muestra en la **figura 8.1**, en los que se representa todo el intervalo de concentraciones de la mezcla ternaria. Cada uno de los lados del triángulo representa una de las mezclas binarias, correspondiendo cada uno de los vértices a uno de los componentes puros de la mezcla. La forma de determinar la composición de una mezcla es trazando una recta paralela al lado opuesto que representa el componente puro del que queremos conocer su composición dentro de la mezcla. Las propiedades termodinámicas se representan mediante isolíneas, que unen puntos de distintas concentraciones e igual valor de la magnitud física objeto de estudio.

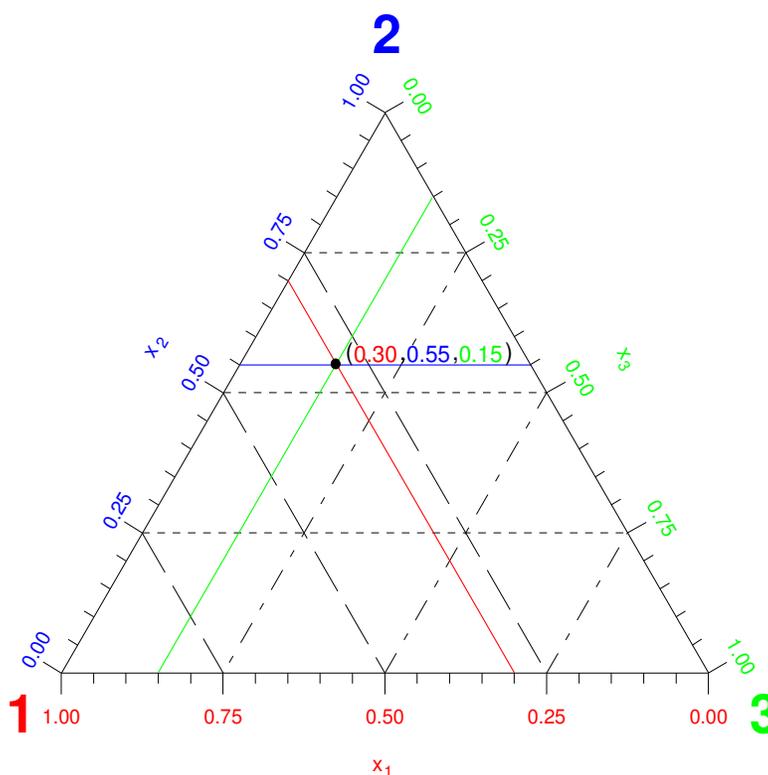


Figura 8.1. –Diagrama ternario

Antes de pasar a los apartados de los resultados experimentales, ha de mencionarse que tanto las entalpías molares de exceso, los volúmenes molares de exceso, los cambios en el índice de refracción de mezcla y la variación de la viscosidad de mezcla del sistema binario $\{x \text{ Propanoato de propilo} + (1-x) \text{ hexano}\}$ han sido estudiados con anterioridad en nuestro laboratorio y los resultados obtenidos se encuentran en parte publicados (Casas *et al.*, 1998 y 2000), o recogidos dentro de la Tesis Doctoral de H. Casas (2000). Dado que estas medidas se han realizado recientemente, se tomaron dichos valores para la realización de este trabajo. Tal circunstancia se refleja en las tablas 8.6, 8.18, 8.31 y 8.52 al señalar los parámetros A_p correspondientes al sistema.

8.2 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LAS ENTALPÍAS MOLARES DE EXCESO

En este apartado se muestran los resultados experimentales de las entalpías molares de exceso de los sistemas binarios que componen este trabajo a la temperatura de 298.15 K y presión atmosférica, a excepción del sistema **{x Propanoato de propilo + (1-x) hexano}**, como ya se mencionó con anterioridad, de acuerdo con la siguiente relación de tablas y figuras:

Tabla 8.1. Relación de tablas y figuras de los sistemas binarios

SISTEMA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + etilbenceno	8.2	8.2
Hexano + etilbenceno	8.2	8.3
Propanoato de propilo + o-xileno	8.3	8.4
Hexano + o-xileno	8.3	8.5
Propanoato de propilo + m-xileno	8.4	8.6
Hexano + m-xileno	8.4	8.7
Propanoato de propilo + p-xileno	8.5	8.8
Hexano + p-xileno	8.5	8.9

En las tablas de la 8.2 a la 8.5 se muestran los valores obtenidos experimentalmente (H_m^E) y los que se obtienen mediante la ecuación de ajuste de Redlich-Kister, ecuación (8.1), ($H_{m,cal}^E$). La tabla 8.6 muestra los parámetros A_p , correspondientes a los ajustes teóricos de cada uno de los sistemas binarios estudiados, junto con sus desviaciones estándar.

Tabla 8.2. Entalpías molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$H_m^E/\text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E/\text{J mol}^{-1}$	x	$H_m^E/\text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E/\text{J mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) etilbenceno					
0.1017	-28.2	-28.4	0.5488	-60.4	-62.1
0.1627	-43.3	-42.8	0.5949	-57.3	-57.2
0.1903	-47.7	-48.4	0.6391	-52.9	-51.8
0.2575	-59.3	-59.3	0.6582	-51.3	-49.2
0.3164	-65.4	-65.6	0.7038	-40.5	-42.8
0.3792	-69.8	-68.8	0.7579	-35.0	-34.8
0.4086	-69.8	-69.2	0.8136	-26.7	-26.4
0.4515	-68.8	-68.5	0.8700	-19.4	-18.0
0.4899	-66.3	-66.7	0.9210	-9.0	-10.8
0.5127	-64.3	-65.2			
x Hexano + (1-x) etilbenceno					
0.0676	139.8	140.0	0.4574	525.0	523.2
0.1292	243.2	247.9	0.5661	507.5	510.1
0.1788	323.3	321.4	0.6483	474.0	468.1
0.2010	351.0	350.5	0.7211	395.8	408.7
0.2571	409.9	413.7	0.8007	315.9	320.6
0.3086	455.3	459.0	0.8559	247.5	245.8
0.3715	501.9	498.0	0.8753	223.2	216.9
0.4034	517.9	511.1	0.9091	169.0	163.4

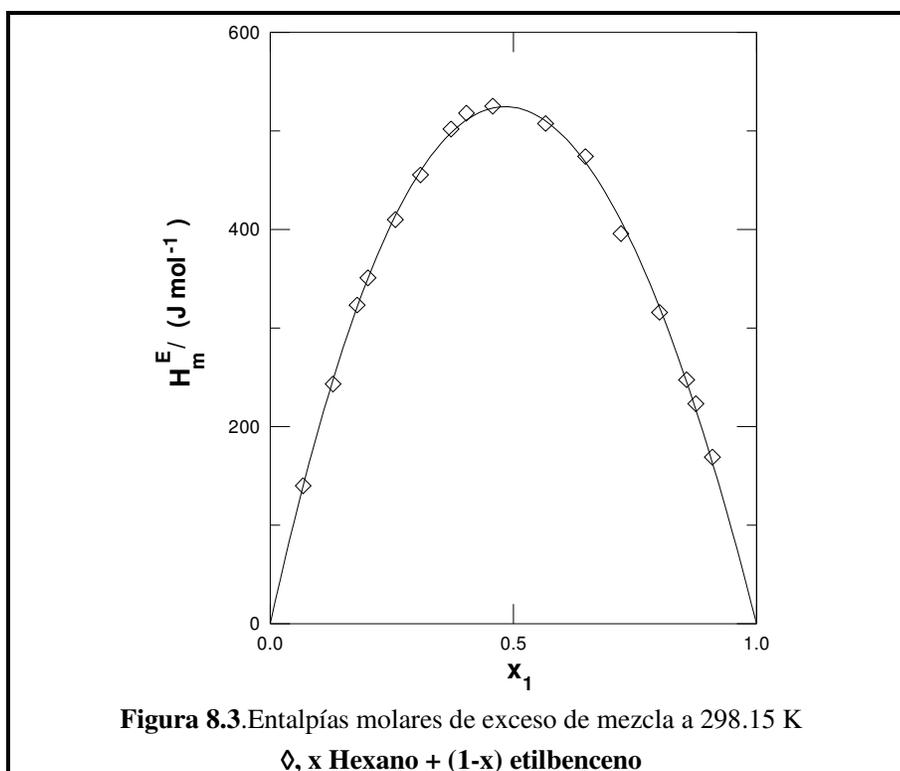
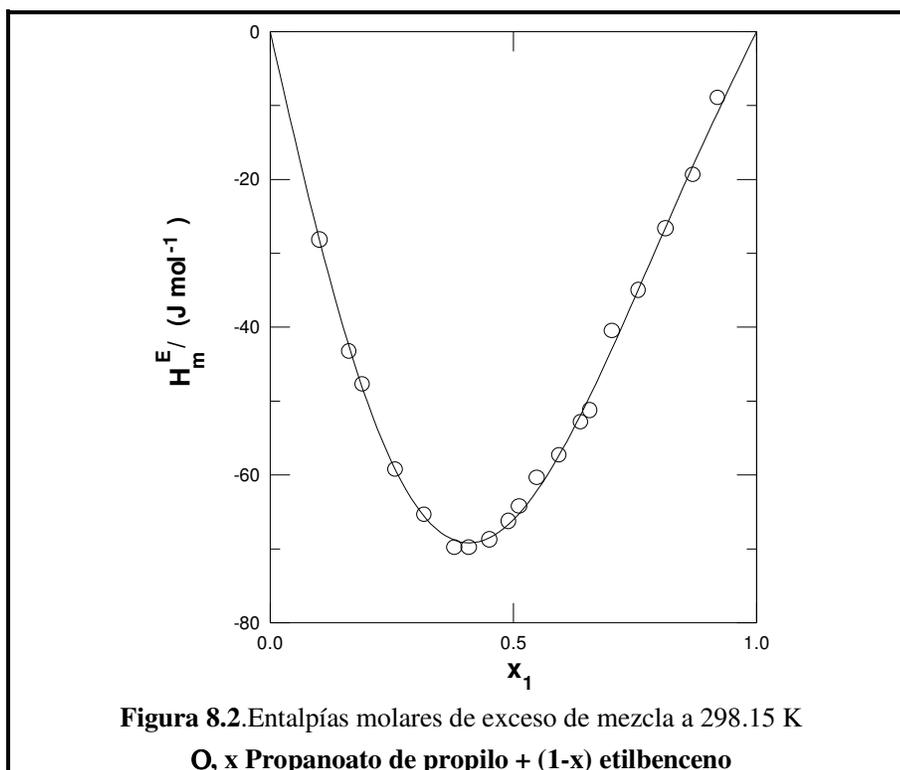


Tabla 8.3. Entalpías molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$H_m^E / \text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E / \text{J mol}^{-1}$	x	$H_m^E / \text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E / \text{J mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) o-xileno					
0.0305	-9.7	-8.6	0.5266	-71.8	-71.8
0.1012	-26.4	-26.9	0.5473	-71.3	-70.8
0.1586	-39.8	-39.9	0.5990	-68.0	-67.3
0.2023	-47.1	-48.4	0.6217	-65.2	-65.2
0.2316	-53.6	-53.5	0.6618	-59.9	-60.8
0.289	-60.8	-59.1	0.7648	-45.4	-45.8
0.3170	-65.1	-65.0	0.8245	-34.7	-35.1
0.3582	-68.7	-68.8	0.9192	-17.5	-16.4
0.4001	-71.3	-71.4	0.9694	-6.6	-6.2
0.4255	-71.7	-72.3			
x Hexano + (1-x) o-xileno					
0.0666	103.2	101.3	0.5937	410.5	415.6
0.0881	136.2	133.4	0.6631	391.2	390.1
0.1581	230.6	228.9	0.6997	374.0	369.7
0.2014	270.8	278.8	0.7369	350.7	343.5
0.2492	319.3	324.7	0.8125	267.7	271.6
0.3030	370.7	365.1	0.8614	208.3	211.5
0.3710	408.0	400.3	0.8942	165.3	165.8
0.4732	424.8	424.9	0.9762	42.7	38.2
0.5531	416.7	423.4			

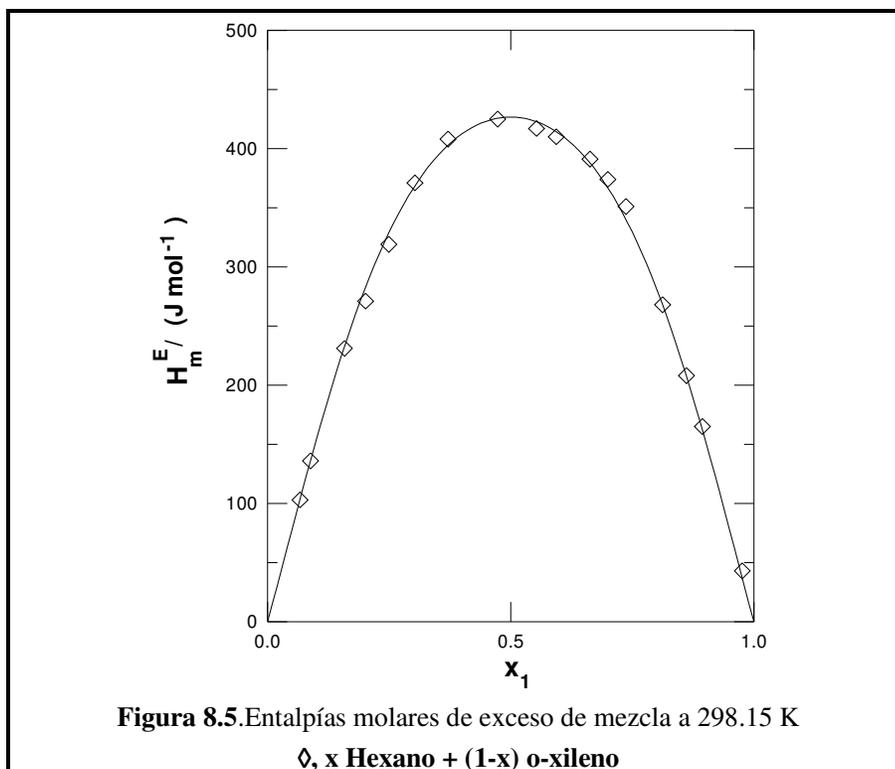
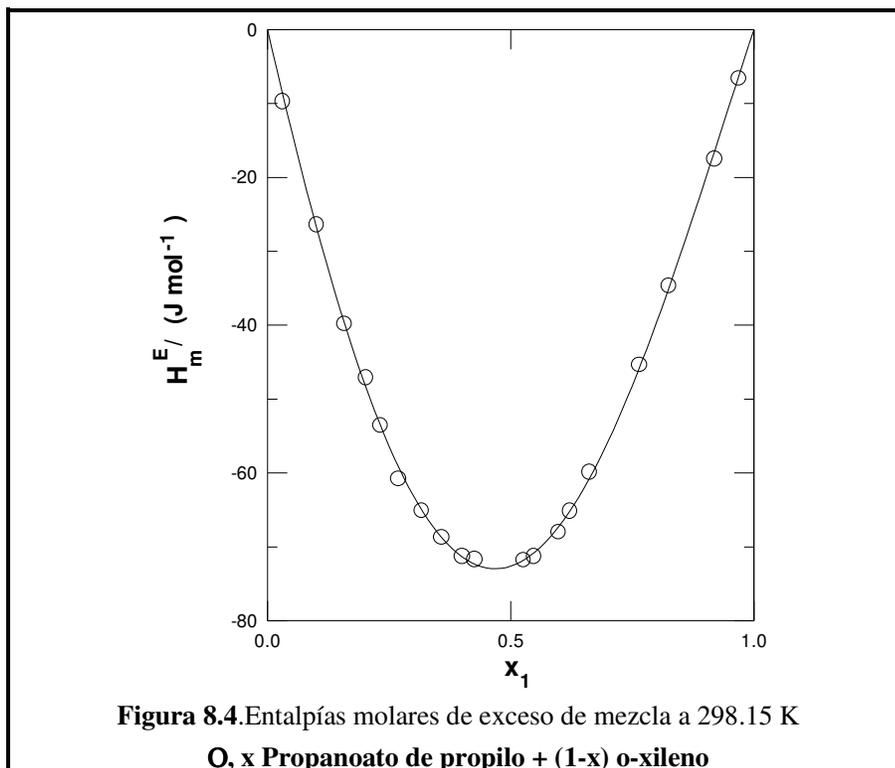


Tabla 8.4. Entalpías molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$H_m^E / \text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E / \text{J mol}^{-1}$	x	$H_m^E / \text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E / \text{J mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) m-xileno					
0.0773	-18.7	-19.3	0.6587	-48.1	-47.6
0.0975	-24.1	-23.5	0.6872	-45.0	-44.2
0.1378	-31.3	-31.2	0.7099	-41.1	-41.3
0.1696	-37.3	-36.6	0.7679	-32.3	-33.3
0.2505	-48.4	-48.2	0.8160	-26.9	-26.5
0.3158	-54.6	-55.0	0.8561	-20.0	-20.8
0.4081	-59.3	-60.3	0.8668	-18.4	-19.3
0.4828	-59.5	-60.6	0.9040	-14.7	-14.0
0.5498	-58.3	-57.7	0.9191	-12.2	-11.9
0.5863	-56.1	-55.0	0.9408	-8.7	-8.8
0.6238	-51.6	-51.5	0.9571	-6.7	-6.5
x Hexano + (1-x) m-xileno					
0.0644	93.6	87.9	0.5438	363.7	365.9
0.1006	139.1	135.8	0.6193	338.5	340.0
0.1602	203.3	208.4	0.7014	296.7	298.1
0.2094	258.8	260.0	0.7299	282.8	280.5
0.2481	292.9	294.3	0.8090	220.0	222.9
0.3105	333.3	337.0	0.8437	196.1	193.0
0.3819	369.9	366.7	0.9217	107.2	111.3
0.4148	378.6	373.7	0.9770	46.5	36.6
0.4584	377.8	377.0			

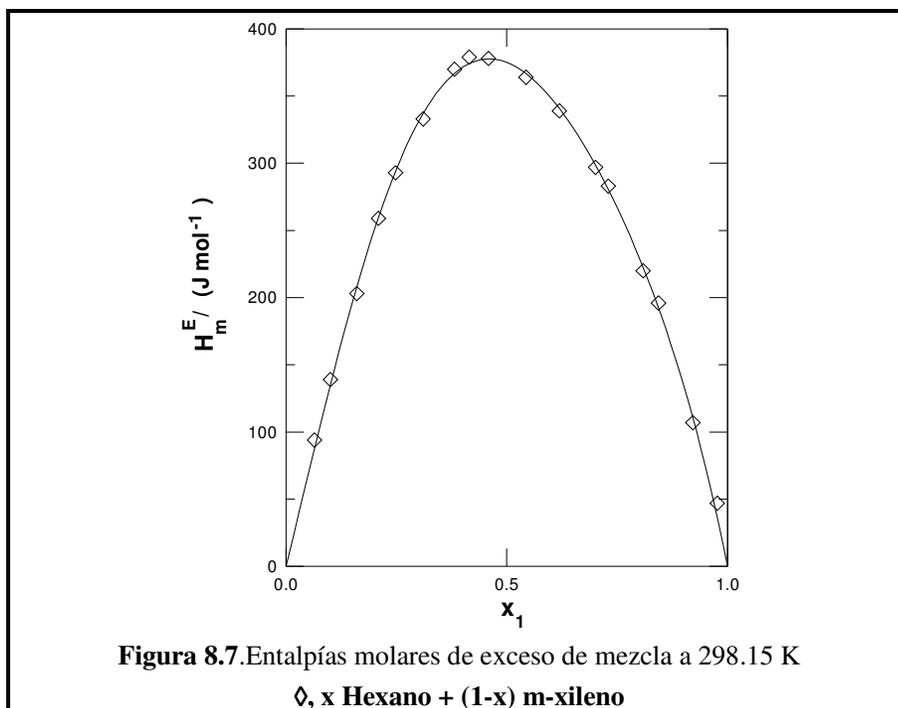
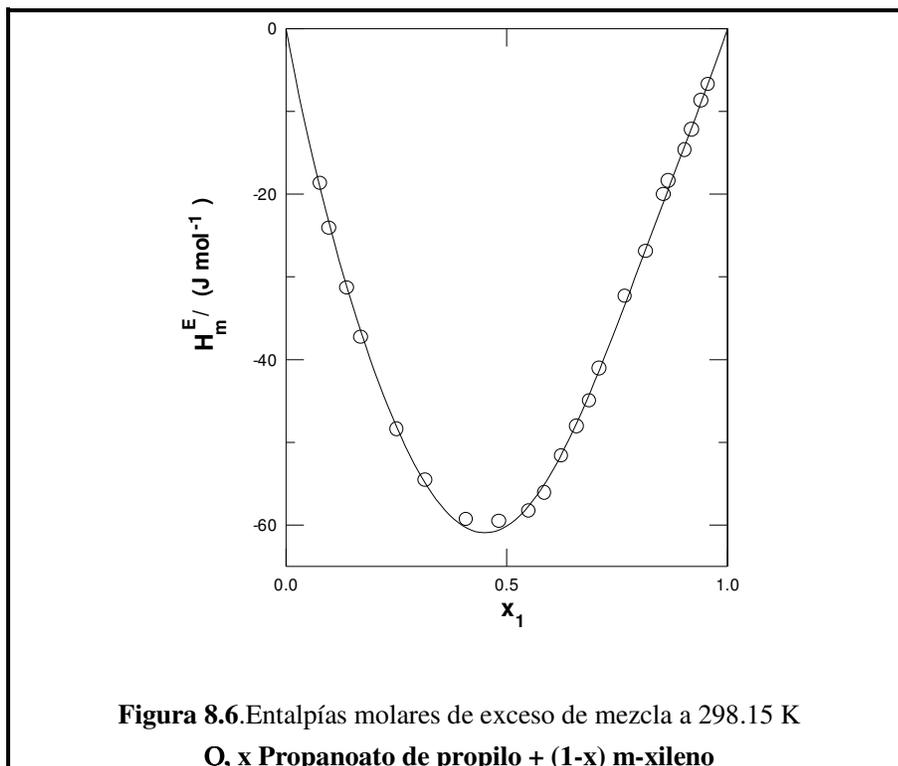


Tabla 8.5 Entalpías molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$H_m^E / \text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E / \text{J mol}^{-1}$	x	$H_m^E / \text{J mol}^{-1}$	$H_{m,\text{cal}}^E / \text{J mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) p-xileno					
0.0767	-32.9	-33.0	0.6039	-90.6	-89.7
0.0926	-39.9	-39.0	0.6797	-77.4	-77.9
0.1741	-63.7	-65.2	0.6979	-74.7	-74.5
0.1922	-70.3	-70.0	0.7219	-68.4	-69.7
0.2456	-82.5	-82.0	0.8067	-50.2	-50.8
0.3125	-92.0	-92.8	0.8315	-45.9	-44.7
0.3794	-99.8	-99.0	0.9048	-24.7	-25.8
0.4634	-100.3	-100.6	0.9574	-14.1	-11.6
0.5355	-97.3	-97.0			
x Hexano + (1-x) p-xileno					
0.0490	61.1	60.5	0.5119	315.3	311.6
0.1005	122.1	119.8	0.5739	294.1	299.6
0.1572	176.5	177.6	0.6162	284.7	287.2
0.2049	220.6	218.9	0.6239	287.5	284.5
0.2750	264.1	266.0	0.6552	267.8	272.8
0.2780	262.4	267.7	0.7851	210.8	206.3
0.3810	306.7	306.7	0.8181	186.2	184.2
0.3896	310.2	308.5	0.9177	97.4	99.6
0.4147	314.3	312.4	0.9463	67.0	68.8
0.4277	317.2	313.7			

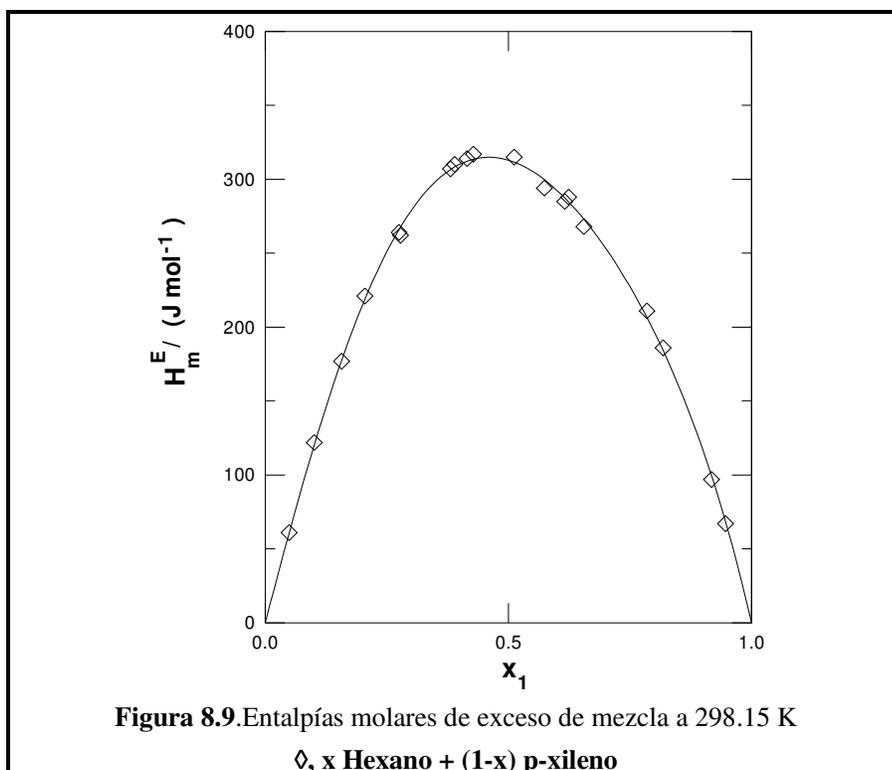
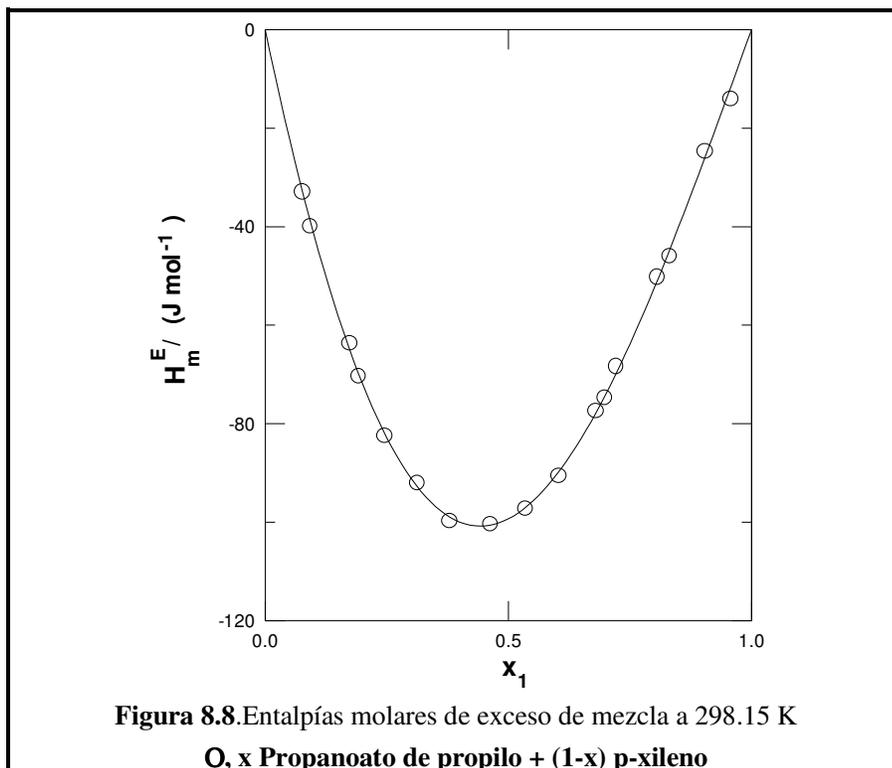


Tabla 8.6 Coeficientes de correlación A_p para el ajuste de las entalpías molares de exceso binarias, $H_m^E / \text{J mol}^{-1}$, utilizando la ecuación (8.1), y desviaciones estándar, $s / \text{J mol}^{-1}$.

SISTEMA	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	s
Propanoato de propilo + hexano^a	3353	-214.0	0	-1013	1085	7
Propanoato de propilo + etilbenceno	-264.2	132.5	51.16	-53.06		1
Hexano + etilbenceno	2096	-144.5				5
Propanoato de propilo + o-xileno	-290.5	43.75	46.18			8
Hexano + o-xileno	1707	0	321.2	0	-500.0	6
Propanoato de propilo + m-xileno	-240.5	65.46	83.98	0	-68.32	7
Hexano + m-xileno	1500	-255.9	0	411.8		4
Propanoato de propilo + p-xileno	-397.2	101.5	24.18			1
Hexano + p-xileno	1252	-198.8	95.46	286.7		3

^aH. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez. *J. Chem. Eng. Data* **2000**, 45, 445-449.

8.3 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS VOLÚMENES MOLARES DE EXCESO

A la hora de calcular los volúmenes molares de exceso, es necesario el previo conocimiento de las densidades tanto de los líquidos a estudiar como de sus mezclas. A continuación se muestra una tabla con los valores, tanto experimentales como bibliográficos, de las densidades de los líquidos cuestión de estudio a la temperatura de 298.15 K y presión atmosférica. Al mismo tiempo se puede observar la pureza y procedencia de los mismos.

Tabla 8.7 Origen, pureza y densidad de las sustancias empleadas a la temperatura de 298.15K

SUSTANCIA	ORIGEN	PUREZA	$\rho / \text{g cm}^{-3}$	
			Exp.	Bibliog.
Propanoato de propilo	Sigma-Aldrich	> 99%		0.87553 ^a
			0.87553	0.87555 ^b
				0.87549 ^c
Hexano	Fluka	$\geq 99.5\%$	0.65470	0.65471 ^d
Etilbenceno	Fluka	$\geq 99\%$	0.86237	0.86253 ^c
o-xileno	Fluka	$\geq 99\%$	0.87489	0.8759 ^d
m-xileno	Fluka	$\geq 99\%$	0.85978	0.8600 ^d
p-xileno	Fluka	$\geq 99\%$	0.85651	0.85661 ^c

^aH. Casas, L. Segade, O. Cabeza, C. Franjo, E. Jiménez. *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 651-656.

^bJ. Ortega, M. Vidal, F. J. Toledo-Marante, J. Plácido. *J. Chem. Thermodynamics*, **1999**, 31, 1025-1044.

^cR. Tanaka, S. Toyama, S. Murakami. *J. Chem. Thermodynamics*, **1986**, 18, 63-73.

^dTRC *Thermodynamic Tables Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, The Texas A&M University System, College Station, 1995.*

^eJ. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Organic solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, Vol. II, Techniques of Chemistry, 4^a ed., Wiley, **1986**, New York.

A continuación se detalla la relación de las tablas y figuras que muestran los resultados experimentales de los volúmenes molares de exceso obtenidos.

Tabla 8.8. Relación de tablas y figuras de los sistemas binarios

SISTEMA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + etilbenceno	8.10	8.10
Hexano + etilbenceno	8.10	8.11
Propanoato de propilo + o-xileno	8.12	8.14
Hexano + o-xileno	8.12	8.15
Propanoato de propilo + m-xileno	8.14	8.18
Hexano + m-xileno	8.14	8.19
Propanoato de propilo + p-xileno	8.16	8.22
Hexano + p-xileno	8.16	8.23

Tabla 8.9. Relación de tablas y figuras de los sistemas ternarios

SISTEMA	TERNARIO		CONTRIBUCIÓN TERNARIA	
	TABLA	FIGURA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno	8.11	8.12	8.11	8.13
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno	8.13	8.16	8.13	8.17
Propanoato de propilo + hexano + m-xileno	8.15	8.20	8.15	8.21
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno	8.17	8.24	8.17	8.25

En las tablas 8.10, 8.12, 8.14 y 8.16 se muestran los valores obtenidos experimentalmente (V_m^E) y los que se obtienen mediante la ecuación de ajuste de Redlich-Kister, ecuación (8.1), ($V_{m,cal}^E$). La tabla 8.18 muestra los parámetros A_p , correspondientes a los ajustes teóricos de cada uno de los sistemas binarios estudiados, junto con sus desviaciones estándar.

Las tablas 8.11, 8.13, 8.15 y 8.17 contienen los valores experimentales ($V_{m,123}^E$) y los valores que se obtienen aplicando la expresión de Cibulka, ecuación (8.3), ($V_{m,123,cal}^E$). Los coeficientes B_i y sus respectivas desviaciones estándar figuran en la tabla 8.19.

Tabla 8.10. Densidades y volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) etilbenceno							
0.0429	0.86308	-0.017	-0.017	0.5861	0.87081	-0.082	-0.083
0.1195	0.86434	-0.044	-0.044	0.6381	0.87145	-0.078	-0.077
0.1742	0.86520	-0.060	-0.060	0.6786	0.87192	-0.071	-0.071
0.2658	0.86665	-0.079	-0.078	0.7352	0.87258	-0.063	-0.062
0.3144	0.86728	-0.085	-0.085	0.7851	0.87313	-0.052	-0.053
0.4052	0.86852	-0.091	-0.091	0.8379	0.87373	-0.043	-0.043
0.4467	0.86907	-0.091	-0.091	0.8897	0.87429	-0.031	-0.031
0.5269	0.87008	-0.087	-0.088	0.9406	0.87497	-0.016	-0.018
x Hexano + (1-x) etilbenceno							
0.0377	0.85416	-0.023	-0.019	0.5263	0.75058	-0.169	-0.172
0.0757	0.84589	-0.037	-0.040	0.5869	0.73813	-0.169	-0.167
0.1514	0.82961	-0.078	-0.080	0.6792	0.71917	-0.155	-0.152
0.2084	0.81747	-0.108	-0.107	0.7304	0.70875	-0.143	-0.140
0.2472	0.80922	-0.129	-0.123	0.7833	0.69801	-0.122	-0.123
0.2899	0.80013	-0.139	-0.139	0.7965	0.69536	-0.115	-0.119
0.3467	0.78815	-0.156	-0.155	0.8889	0.67682	-0.080	-0.078
0.4205	0.77263	-0.164	-0.168	0.9323	0.66814	-0.053	-0.052
0.4810	0.76003	-0.169	-0.172				

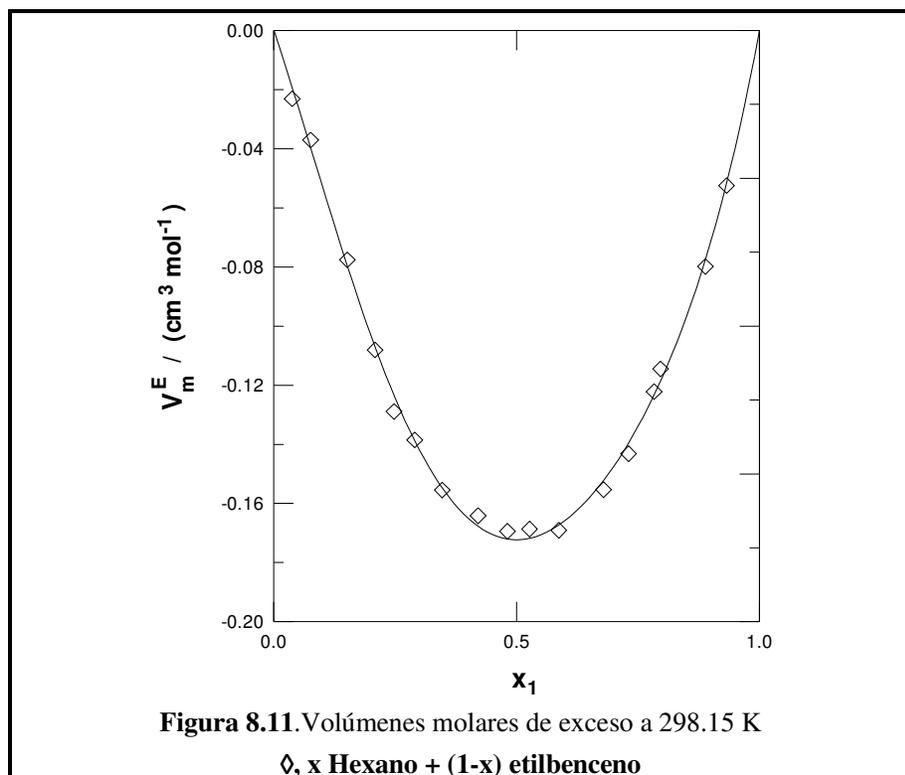
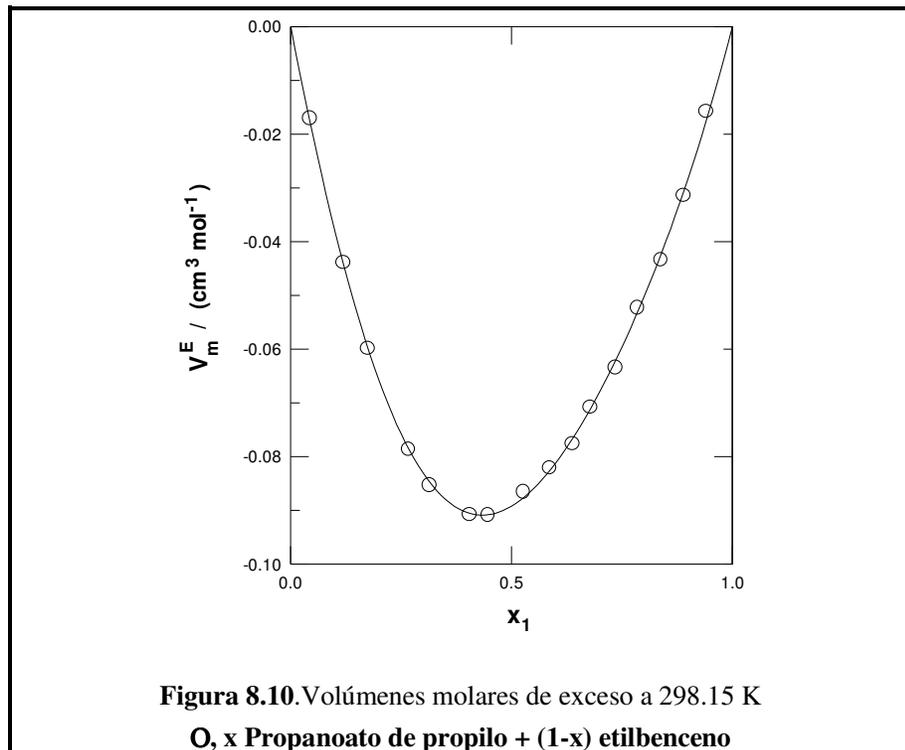


Tabla 8.11 Densidades y volúmenes molares de exceso del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123\text{ cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + (1-x_1-x_2) etilbenceno				
0.0108	0.0615	0.84924	-0.044	-0.036
0.0188	0.1069	0.83964	-0.079	-0.062
0.0360	0.2044	0.81890	-0.103	-0.108
0.0531	0.3013	0.79858	-0.122	-0.133
0.0721	0.4095	0.77613	-0.121	-0.133
0.0809	0.4592	0.76606	-0.139	-0.121
0.0913	0.5182	0.75383	-0.094	-0.099
0.1094	0.6209	0.73296	-0.045	-0.035
0.0230	0.0535	0.85114	-0.038	-0.036
0.0364	0.0848	0.84468	-0.069	-0.056
0.0714	0.1662	0.82772	-0.098	-0.097
0.1081	0.2515	0.81001	-0.106	-0.119
0.1451	0.3376	0.79247	-0.094	-0.113
0.1626	0.3783	0.78422	-0.083	-0.098
0.1846	0.4295	0.77383	-0.053	-0.069
0.2200	0.5120	0.75738	-0.015	0.007
0.2590	0.6026	0.73907	0.126	0.138
0.0324	0.0397	0.85436	-0.044	-0.032
0.0520	0.0638	0.84948	-0.062	-0.050
0.1065	0.1307	0.83594	-0.095	-0.091
0.1597	0.1961	0.82284	-0.110	-0.111
0.2145	0.2633	0.80949	-0.111	-0.107
0.2393	0.2938	0.80327	-0.072	-0.095
0.2725	0.3345	0.79525	-0.053	-0.069
0.3287	0.4035	0.78160	0.018	0.007
0.3873	0.4755	0.76741	0.129	0.140
0.0431	0.0286	0.85692	-0.038	-0.031

Tabla 8.11 (continuación)

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123}^E \text{ cal}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
0.0735	0.0488	0.85307	-0.060	-0.050
0.1440	0.0957	0.84408	-0.087	-0.086
0.2123	0.1410	0.83541	-0.096	-0.105
0.2914	0.1935	0.82539	-0.084	-0.105
0.5146	0.3417	0.79732	0.084	0.096
0.0551	0.0174	0.85955	-0.037	-0.030
0.0902	0.0285	0.85775	-0.057	-0.047
0.1805	0.0570	0.85303	-0.089	-0.081
0.2732	0.0863	0.84812	-0.099	-0.101
0.3665	0.1157	0.84311	-0.087	-0.104
0.4085	0.1290	0.84092	-0.085	-0.099
0.4629	0.1462	0.83818	-0.096	-0.085
0.5591	0.1765	0.83285	-0.029	-0.038
0.6589	0.2081	0.82750	0.032	0.052
0.0696	0.0068	0.86207	-0.036	-0.030
0.1135	0.0111	0.86186	-0.053	-0.047
0.2174	0.0214	0.86130	-0.087	-0.077
0.3194	0.0314	0.86060	-0.095	-0.094
0.4352	0.0427	0.85975	-0.095	-0.098
0.4837	0.0475	0.85937	-0.091	-0.095
0.5528	0.0543	0.85878	-0.075	-0.086
0.6643	0.0652	0.85786	-0.055	-0.059
0.7809	0.0767	0.85683	-0.021	-0.008

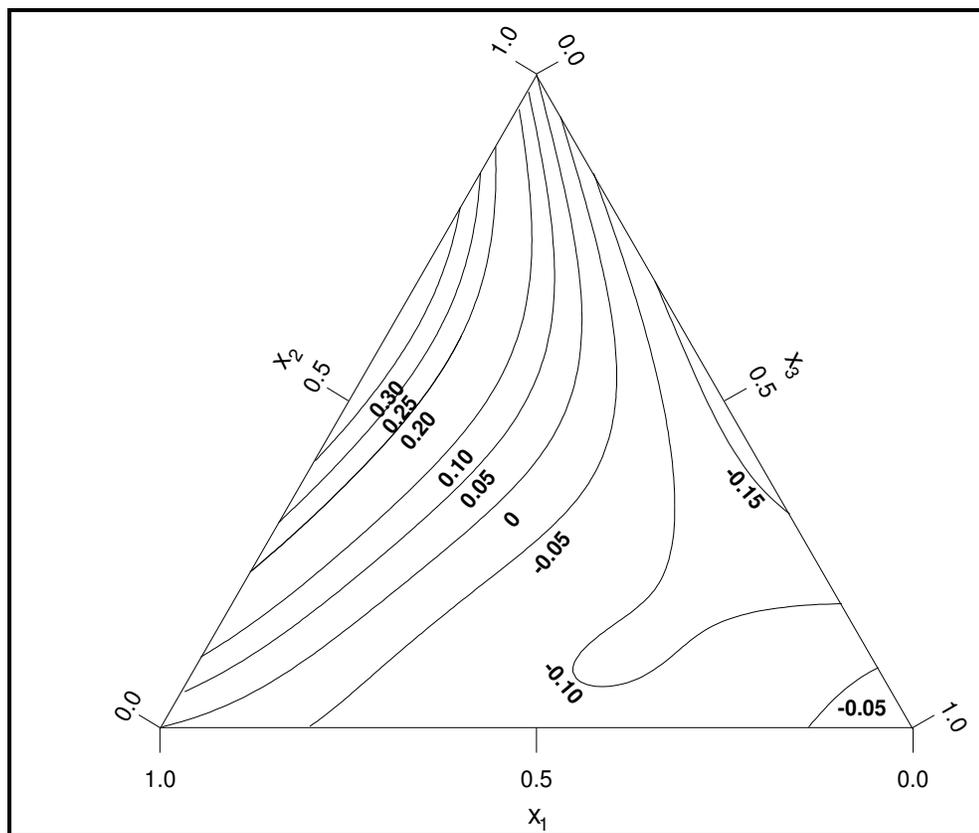


Figura 8.12 Isolíneas de volumen molar de exceso, $V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

$x_1 = 0.37$	$x_2 = 0.62$	$V_{m,123,\max}^E = 0.3438 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.50$	$V_{m,123,\min}^E = -0.1723 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

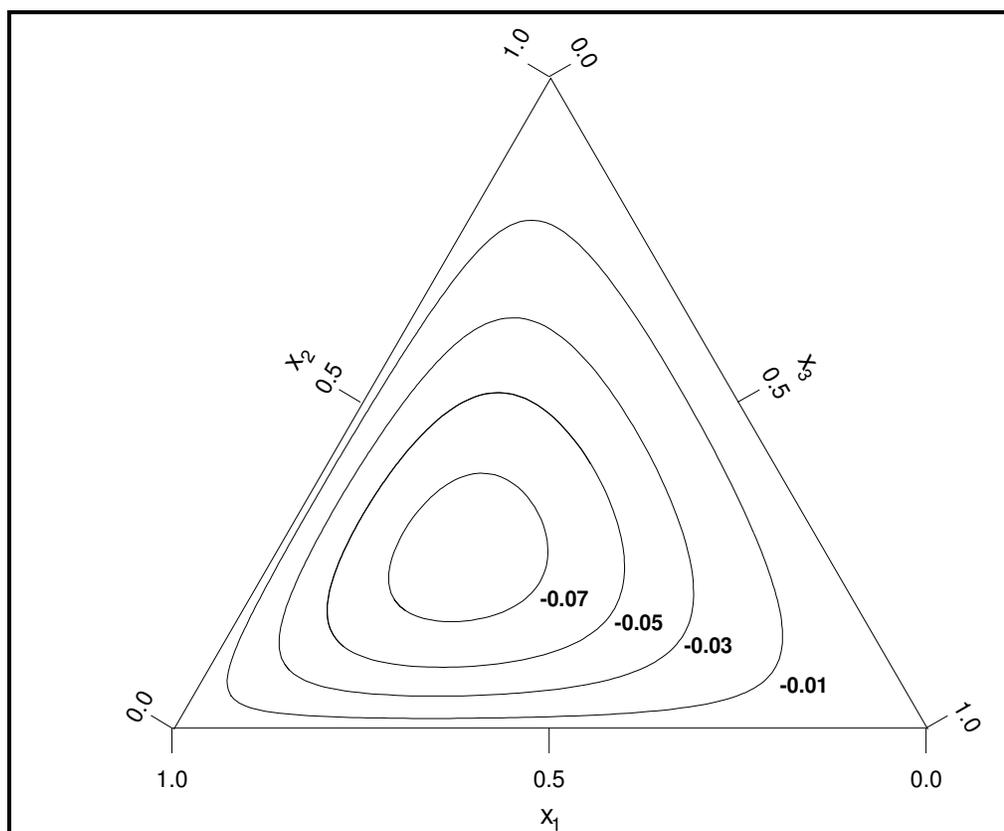


Figura 8.13 Isolíneas de la contribución ternaria al volumen molar de exceso, $(V_{m,123}^E - V_{m,bin}^E)/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

$x_1 = 0.44$	$x_2 = 0.29$	$(V_{m,123}^E - V_{m,bin}^E)_{\min} = -0.0829\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
--------------	--------------	--

Tabla 8.12 Densidades y volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) o-xileno							
0.0407	0.87508	-0.024	-0.024	0.5390	0.87616	-0.141	-0.144
0.1159	0.87539	-0.062	-0.062	0.5894	0.87617	-0.138	-0.138
0.1657	0.87558	-0.084	-0.084	0.6315	0.87614	-0.131	-0.131
0.2118	0.87572	-0.101	-0.101	0.6850	0.87610	-0.122	-0.119
0.2590	0.87585	-0.116	-0.116	0.7405	0.87602	-0.107	-0.104
0.3323	0.87599	-0.131	-0.133	0.7845	0.87592	-0.088	-0.090
0.3830	0.87610	-0.143	-0.141	0.8381	0.87582	-0.070	-0.070
0.4323	0.87613	-0.144	-0.145	0.8899	0.87570	-0.049	-0.049
0.4875	0.87617	-0.147	-0.146	0.9423	0.87556	-0.024	-0.027
x Hexano + (1-x) o-xileno							
0.0391	0.86589	-0.045	-0.055	0.5721	0.74666	-0.357	-0.361
0.0987	0.85250	-0.143	-0.131	0.6220	0.73574	-0.344	-0.347
0.1537	0.83996	-0.191	-0.192	0.6715	0.72494	-0.321	-0.326
0.2043	0.82867	-0.261	-0.240	0.7274	0.71284	-0.291	-0.293
0.2999	0.80706	-0.312	-0.310	0.7817	0.70112	-0.248	-0.252
0.3516	0.79553	-0.345	-0.336	0.8301	0.69073	-0.205	-0.208
0.4179	0.78069	-0.354	-0.359	0.8836	0.67936	-0.158	-0.152
0.5283	0.75625	-0.361	-0.368	0.9335	0.66874	-0.094	-0.092

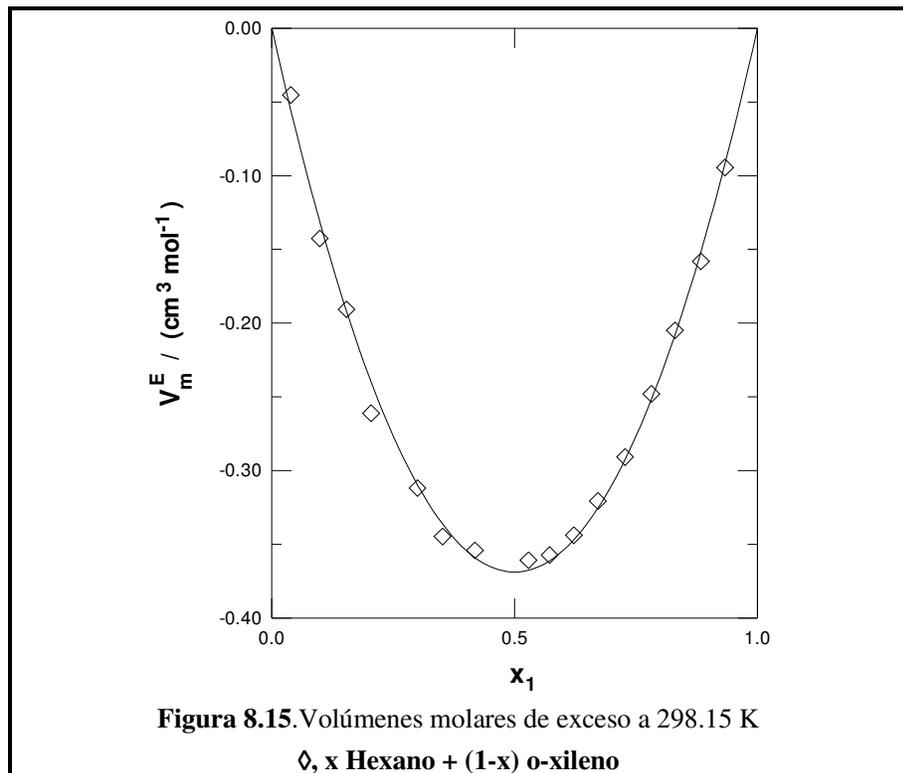
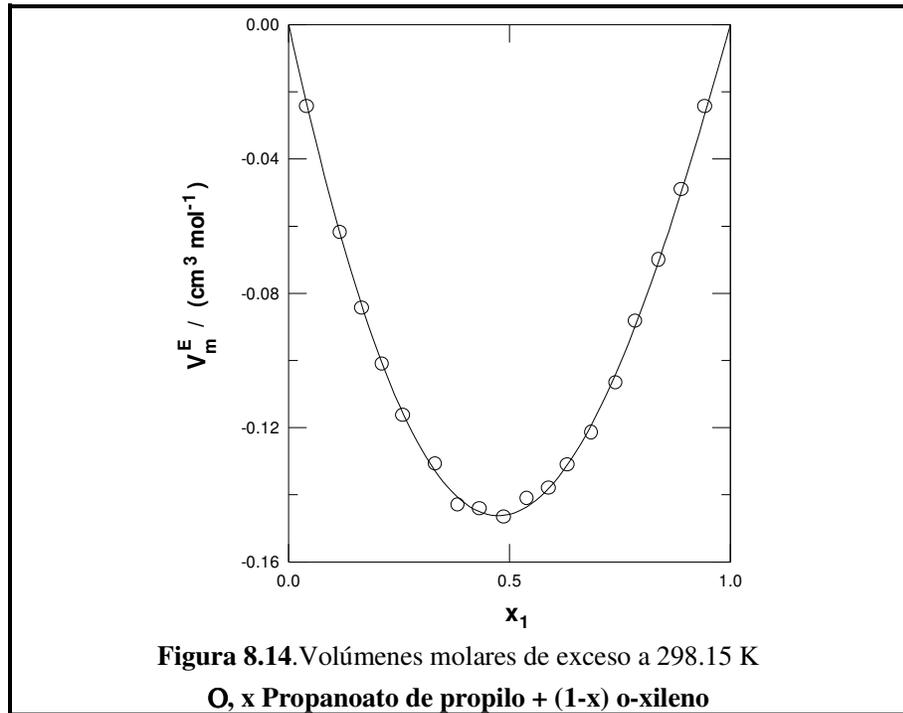


Tabla 8.13 Densidades y volúmenes molares de exceso del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123\text{ cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno				
0.8440	0.0661	0.86076	0.011	0.015
0.7521	0.0797	0.85784	-0.026	-0.016
0.6618	0.0674	0.86074	-0.082	-0.071
0.6673	0.1615	0.83930	0.022	0.028
0.6694	0.2445	0.82058	0.125	0.134
0.5868	0.0653	0.86123	-0.103	-0.102
0.5925	0.1607	0.83950	-0.024	-0.022
0.5930	0.2393	0.82165	0.070	0.063
0.5968	0.3180	0.80401	0.179	0.169
0.5123	0.0686	0.86059	-0.138	-0.124
0.5066	0.2430	0.82096	-0.018	-0.004
0.4985	0.4132	0.78271	0.205	0.198
0.4201	0.0626	0.86182	-0.144	-0.145
0.4197	0.1599	0.83966	-0.120	-0.119
0.4215	0.2386	0.82190	-0.085	-0.074
0.4211	0.3373	0.79966	0.006	0.012
0.4249	0.4124	0.78290	0.097	0.104
0.4210	0.4914	0.76531	0.213	0.211
0.3436	0.0684	0.86032	-0.139	-0.154
0.3406	0.1662	0.83806	-0.139	-0.153
0.3413	0.2404	0.82128	-0.116	-0.129
0.3370	0.3277	0.80170	-0.079	-0.081
0.3472	0.4130	0.78260	0.014	0.007
0.3302	0.5785	0.74599	0.200	0.200
0.2477	0.4915	0.76510	-0.056	-0.046
0.2538	0.5807	0.74536	0.069	0.067
0.2535	0.6589	0.72823	0.182	0.181

Tabla 8.13 (continuación)

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123}^E \text{ cal}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
0.1749	0.0701	0.85961	-0.141	-0.147
0.1684	0.1600	0.83917	-0.193	-0.199
0.1703	0.2312	0.82305	-0.211	-0.221
0.1711	0.3322	0.80044	-0.226	-0.222
0.1682	0.4965	0.76372	-0.141	-0.155
0.0934	0.0804	0.85696	-0.130	-0.139
0.1006	0.1466	0.84192	-0.184	-0.195
0.0708	0.5072	0.76123	-0.291	-0.281
0.0721	0.5847	0.74403	-0.227	-0.244
0.0753	0.6630	0.72708	-0.195	-0.182
0.0737	0.7397	0.71025	-0.095	-0.111
0.0754	0.8390	0.68890	0.025	0.017

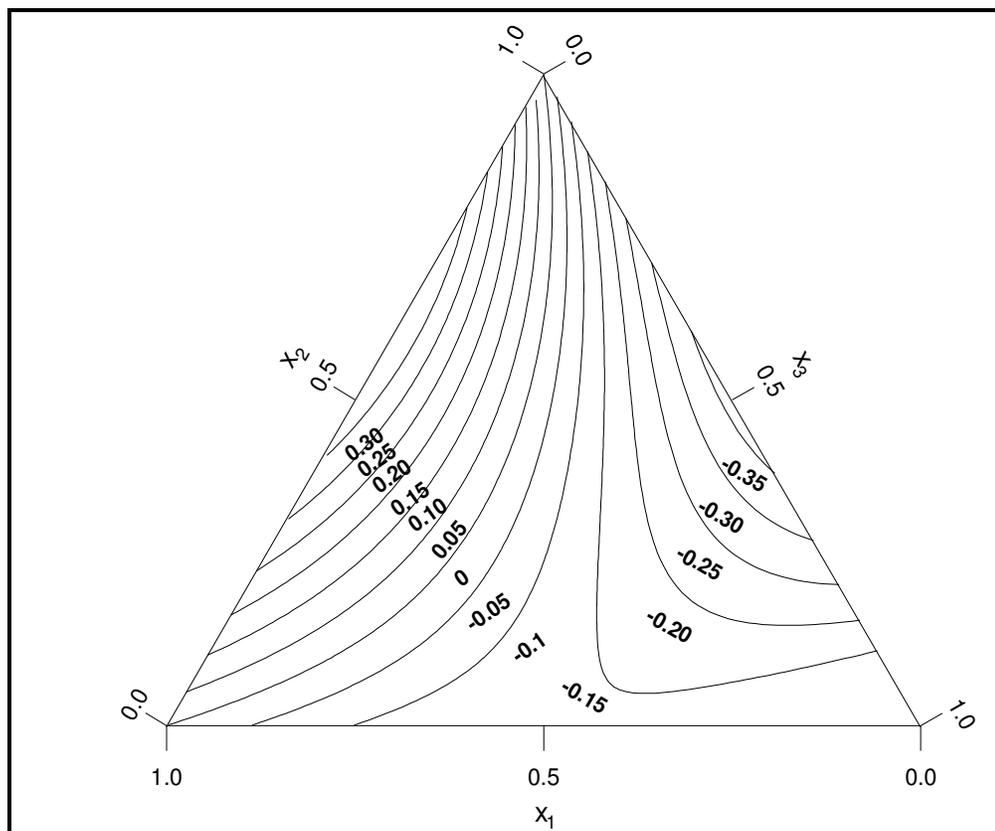


Figura 8.16 Isolíneas de volumen molar de exceso, $V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno

$x_1 = 0.38$	$x_2 = 0.61$	$V_{m,123,\text{max}}^E = 0.3442 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.50$	$V_{m,123,\text{min}}^E = -0.3689 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

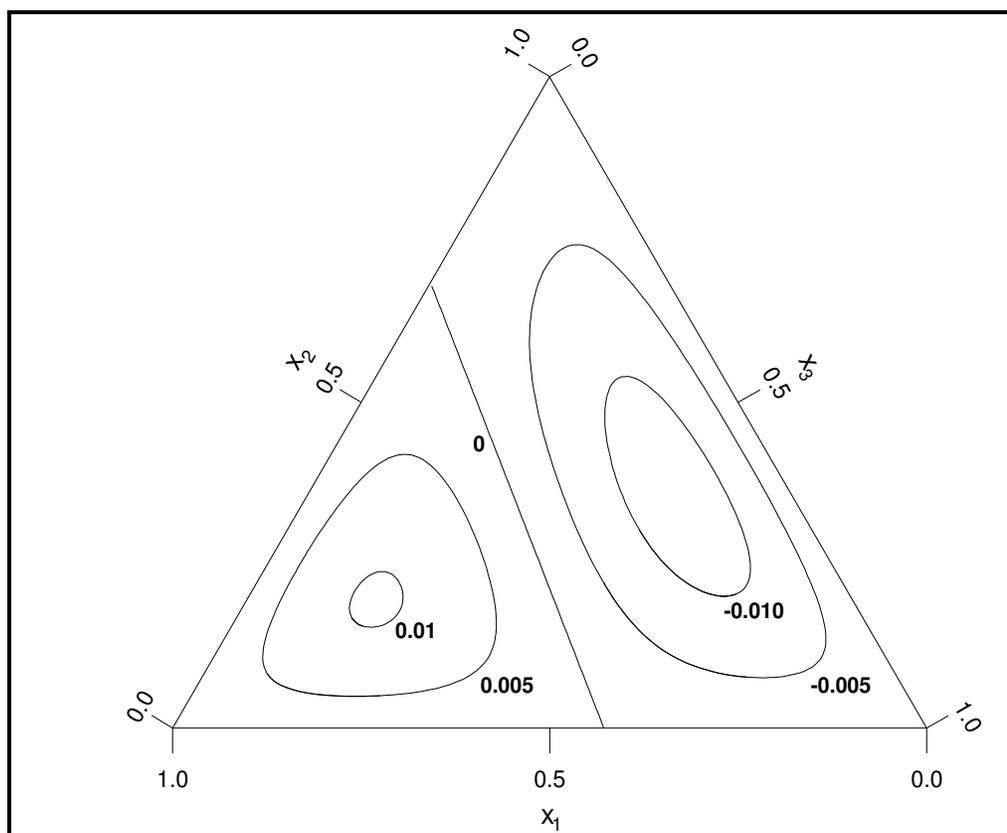


Figura 8.17 Isolíneas de la contribución ternaria al volumen molar de exceso, $(V_{m,123}^E - V_{m,bin}^E)/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno

$x_1=0.63$	$x_2=0.20$	$(V_{m,123}^E - V_{m,bin}^E)_{\max} = 0.0103 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
$x_1=0.15$	$x_2=0.36$	$(V_{m,123}^E - V_{m,bin}^E)_{\min} = -0.0119 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

Tabla 8.14 Densidades y volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) m-xileno							
0.0482	0.86064	-0.017	-0.016	0.5421	0.86900	-0.065	-0.064
0.1236	0.86205	-0.038	-0.037	0.5887	0.86969	-0.060	-0.060
0.1711	0.86290	-0.048	-0.047	0.6358	0.87040	-0.054	-0.055
0.2186	0.86374	-0.056	-0.055	0.6907	0.87119	-0.049	-0.049
0.2693	0.86461	-0.061	-0.062	0.7418	0.87192	-0.041	-0.042
0.3156	0.86539	-0.065	-0.066	0.7921	0.87265	-0.034	-0.034
0.3903	0.86662	-0.068	-0.069	0.8367	0.87329	-0.028	-0.027
0.4436	0.86747	-0.068	-0.068	0.9041	0.87420	-0.016	-0.016
0.4925	0.86823	-0.068	-0.067	0.9438	0.87475	-0.009	-0.009
x Hexano + (1-x) m-xileno							
0.0431	0.85057	-0.039	-0.041	0.5167	0.75198	-0.252	-0.252
0.0825	0.84228	-0.077	-0.078	0.5833	0.73831	-0.242	-0.244
0.1572	0.82664	-0.142	-0.137	0.6294	0.72897	-0.232	-0.232
0.2093	0.81569	-0.170	-0.170	0.6769	0.71932	-0.217	-0.215
0.2575	0.80559	-0.191	-0.195	0.7318	0.70821	-0.193	-0.191
0.2997	0.79680	-0.211	-0.213	0.7817	0.69813	-0.163	-0.165
0.3563	0.78503	-0.234	-0.231	0.8329	0.68789	-0.136	-0.136
0.4278	0.77024	-0.248	-0.247	0.8914	0.67622	-0.101	-0.101
0.4830	0.75886	-0.251	-0.252	0.9446	0.66565	-0.062	-0.061

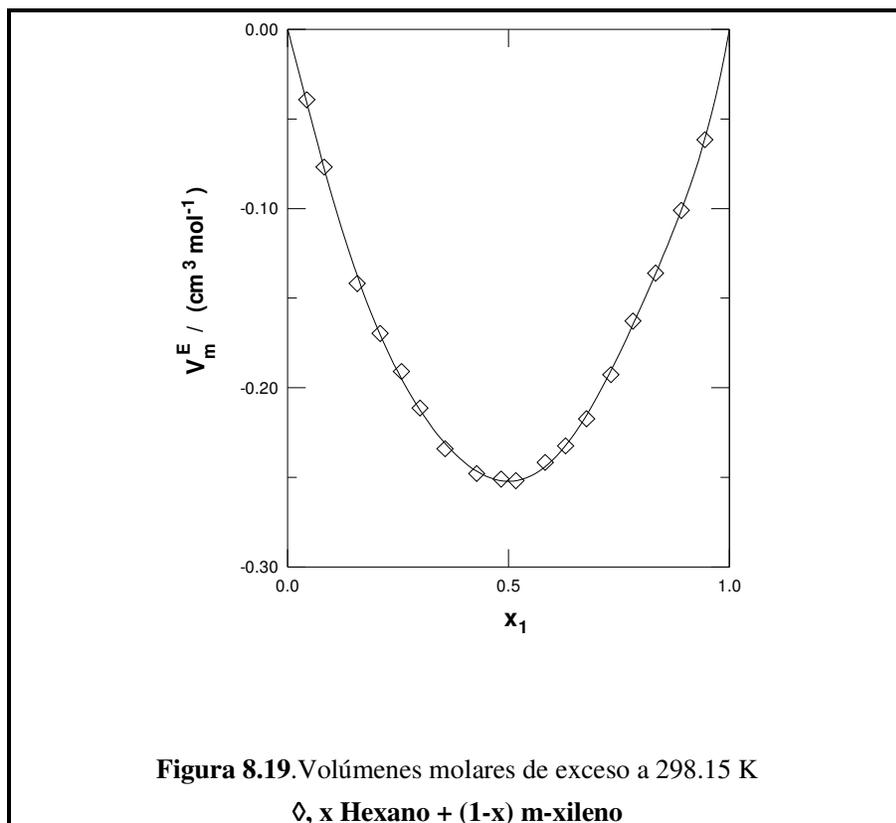
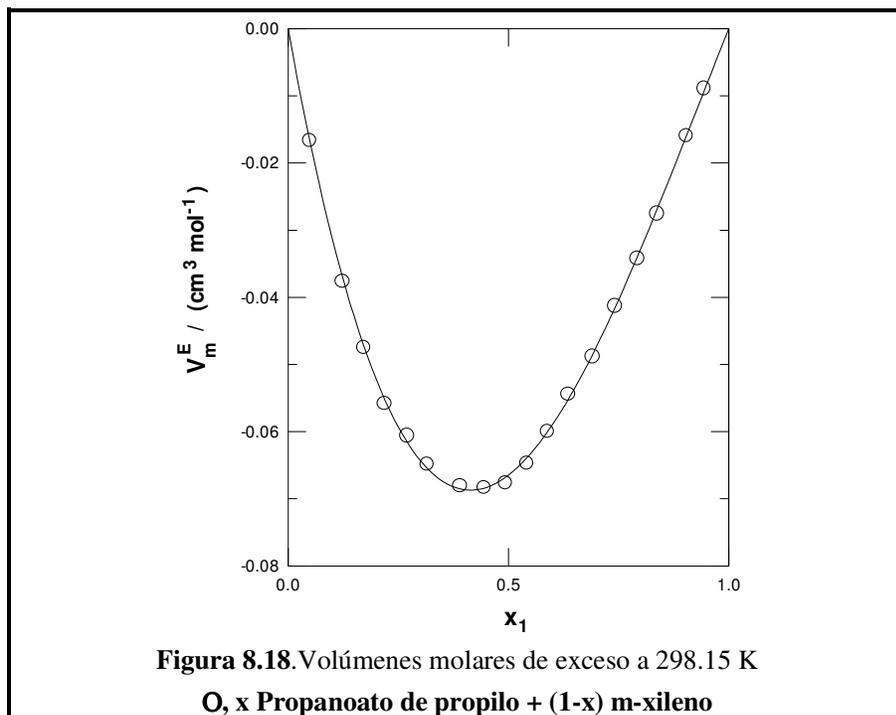


Tabla 8.15 Densidades y volúmenes molares de exceso del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123\text{ cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + (1-x_1-x_2) m-xileno				
0.8500	0.0658	0.85970	0.046	0.047
0.7714	0.0625	0.85927	0.022	0.026
0.7554	0.1607	0.83831	0.113	0.119
0.6939	0.0652	0.85752	0.009	0.011
0.6764	0.1589	0.83750	0.078	0.090
0.6762	0.2387	0.82067	0.171	0.166
0.5934	0.0626	0.85656	-0.014	-0.014
0.5948	0.1654	0.83476	0.071	0.064
0.5956	0.2406	0.81904	0.125	0.128
0.6055	0.3107	0.80453	0.210	0.202
0.5210	0.0639	0.85516	-0.030	-0.029
0.4985	0.1563	0.83524	0.016	0.019
0.4988	0.2365	0.81835	0.073	0.072
0.5070	0.4100	0.78233	0.248	0.237
0.4322	0.0647	0.85358	-0.049	-0.047
0.4274	0.1557	0.83427	-0.020	-0.010
0.4227	0.2355	0.81739	0.020	0.029
0.4271	0.3106	0.80179	0.068	0.080
0.4240	0.4108	0.78083	0.165	0.162
0.3392	0.0576	0.85357	-0.060	-0.062
0.3979	0.1752	0.82966	-0.019	-0.014
0.3427	0.3229	0.79781	0.021	0.024
0.3407	0.4041	0.78086	0.081	0.076
0.3374	0.5799	0.74467	0.235	0.248
0.2546	0.0616	0.85129	-0.065	-0.071
0.2515	0.1547	0.83158	-0.078	-0.076
0.2555	0.2447	0.81275	-0.072	-0.064

Tabla 8.15 (continuación)

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123}^E \text{ cal}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
0.2513	0.3342	0.79399	-0.051	-0.042
0.2557	0.4128	0.77772	-0.006	-0.002
0.2525	0.4913	0.76139	0.052	0.047
0.2548	0.5863	0.74190	0.141	0.135
0.2531	0.6671	0.72534	0.231	0.224
0.1765	0.0677	0.84862	-0.070	-0.076
0.1774	0.1627	0.82858	-0.097	-0.100
0.1799	0.3319	0.79318	-0.090	-0.099
0.1741	0.4043	0.77811	-0.088	-0.086
0.1744	0.5709	0.74372	0.015	0.003
0.1807	0.7374	0.70991	0.181	0.174
0.0945	0.0835	0.84384	-0.082	-0.084
0.0969	0.1599	0.82785	-0.127	-0.122
0.0775	0.2433	0.80996	-0.154	-0.156
0.0729	0.3299	0.79178	-0.163	-0.176
0.0758	0.4200	0.77316	-0.168	-0.177
0.0743	0.5840	0.73944	-0.130	-0.137
0.0733	0.6652	0.72283	-0.082	-0.093
0.0775	0.7582	0.70412	-0.015	-0.017
0.0777	0.8416	0.68737	0.060	0.057

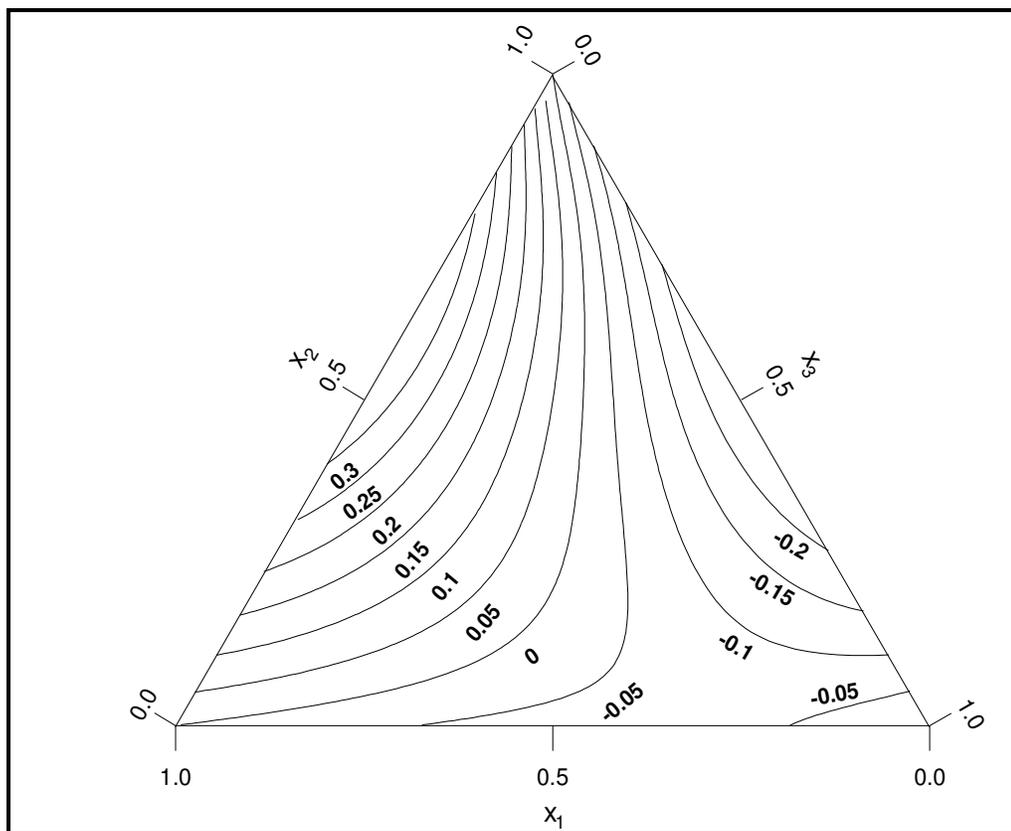


Figura 8.20 Isolíneas de volumen molar de exceso, $V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno

$x_1 = 0.38$	$x_2 = 0.61$	$V_{m,123,\text{max}}^E = 0.3482 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.50$	$V_{m,123,\text{min}}^E = -0.2522 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

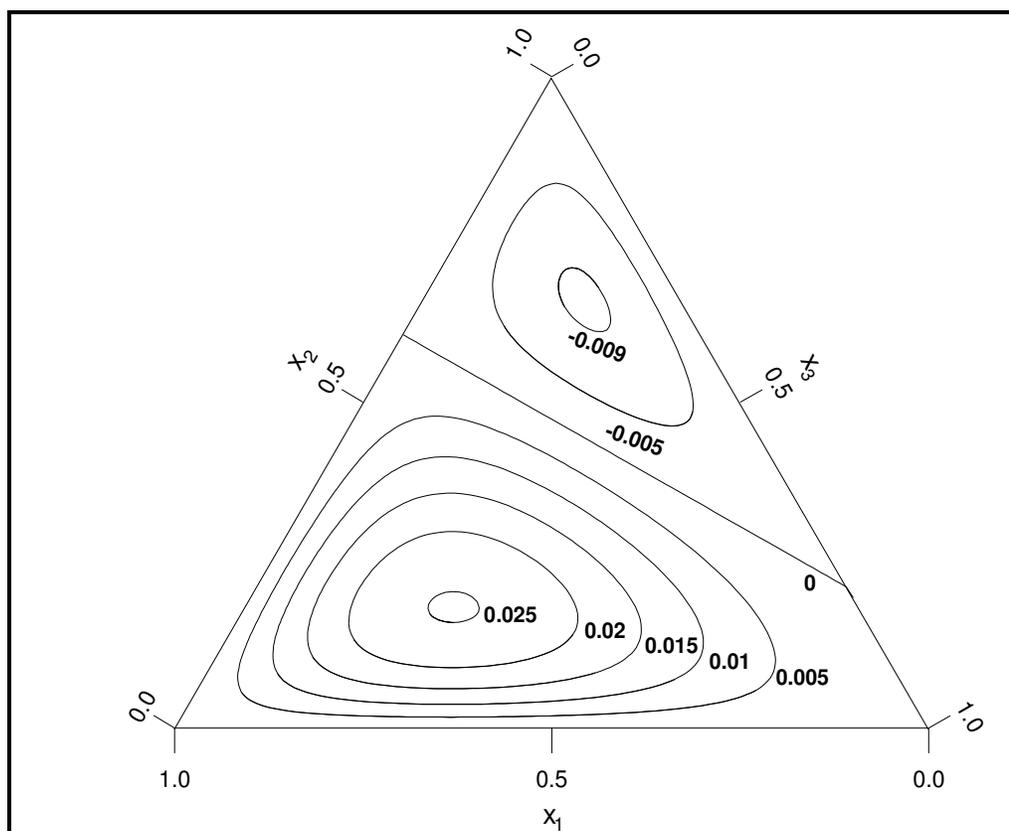


Figura 8.21 Isolíneas de la contribución ternaria al volumen molar de exceso, $(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno

$x_1 = 0.54$	$x_2 = 0.18$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{max}} = 0.0253 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0.13$	$x_2 = 0.66$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{min}} = -0.0094 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

Tabla 8.16 Densidades y volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	x	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,\text{cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) p-xileno							
0.1243	0.85942	-0.061	-0.063	0.5874	0.86882	-0.128	-0.129
0.1722	0.86054	-0.084	-0.082	0.6426	0.86980	-0.122	-0.120
0.2192	0.86156	-0.099	-0.099	0.6892	0.87060	-0.111	-0.111
0.2642	0.86252	-0.110	-0.112	0.7414	0.87147	-0.099	-0.098
0.3148	0.86359	-0.122	-0.123	0.7934	0.87231	-0.082	-0.084
0.3688	0.86469	-0.131	-0.131	0.8381	0.87303	-0.068	-0.069
0.4374	0.86606	-0.138	-0.136	0.8925	0.87388	-0.049	-0.049
0.4931	0.86710	-0.136	-0.136	0.9487	0.87473	-0.026	-0.025
0.5394	0.86795	-0.133	-0.134				
x Hexano + (1-x) p-xileno							
0.0393	0.84842	-0.049	-0.047	0.5404	0.74602	-0.266	-0.267
0.0869	0.83863	-0.097	-0.098	0.5836	0.73732	-0.259	-0.260
0.1535	0.82496	-0.157	-0.156	0.6380	0.72641	-0.245	-0.245
0.2080	0.81378	-0.195	-0.194	0.6903	0.71594	-0.226	-0.226
0.3063	0.79359	-0.238	-0.242	0.7872	0.69669	-0.180	-0.176
0.3524	0.78421	-0.256	-0.256	0.8297	0.68825	-0.150	-0.149
0.4333	0.76775	-0.273	-0.270	0.8952	0.67528	-0.095	-0.099
0.4867	0.75693	-0.273	-0.272	0.9417	0.66619	-0.056	-0.058

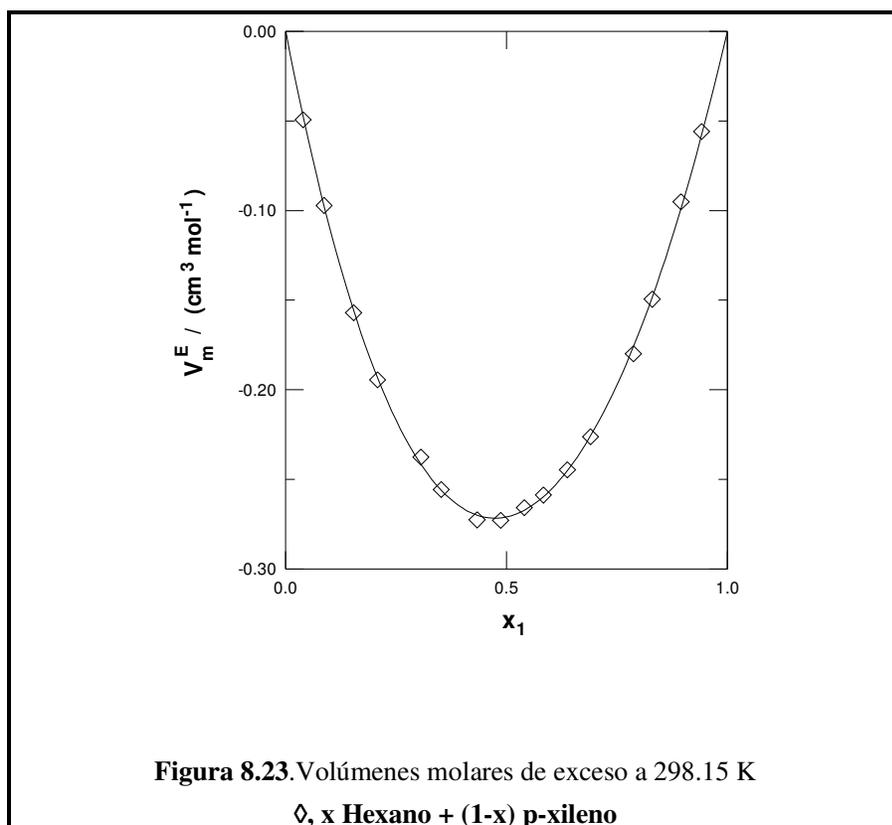
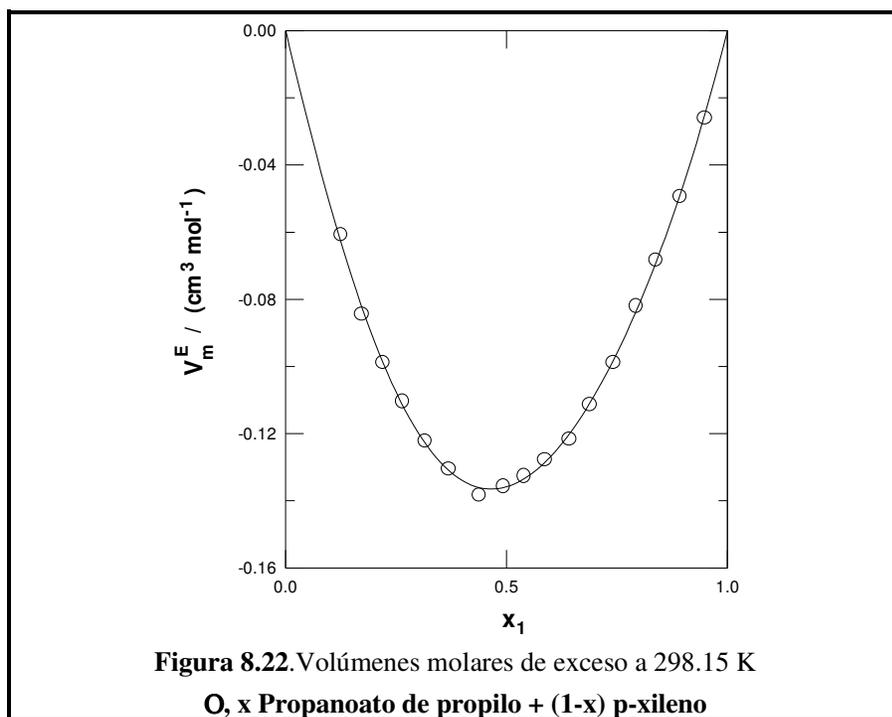


Tabla 8.17 Densidades y volúmenes molares de exceso del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123\text{ cal}}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno				
0.8516	0.0662	0.85948	0.026	0.024
0.7688	0.0655	0.85834	-0.021	-0.014
0.7501	0.1656	0.83707	0.092	0.101
0.6754	0.0635	0.85718	-0.059	-0.054
0.6781	0.1614	0.83673	0.043	0.054
0.6785	0.2403	0.82032	0.139	0.151
0.5960	0.0597	0.85661	-0.090	-0.086
0.5999	0.1389	0.84017	-0.038	-0.014
0.6021	0.2343	0.82026	0.076	0.090
0.6089	0.3109	0.80451	0.172	0.189
0.5193	0.0669	0.85368	-0.101	-0.105
0.4949	0.1687	0.83181	-0.021	-0.047
0.4999	0.2376	0.81770	0.018	0.017
0.5050	0.4112	0.78191	0.223	0.223
0.4217	0.0643	0.85252	-0.143	-0.129
0.4254	0.1528	0.83399	-0.090	-0.094
0.4254	0.2329	0.81742	-0.053	-0.042
0.4342	0.2959	0.80451	0.009	0.020
0.4345	0.4053	0.78193	0.127	0.139
0.3434	0.0621	0.85133	-0.133	-0.139
0.3493	0.1565	0.83186	-0.130	-0.126
0.3507	0.2352	0.81544	-0.079	-0.091
0.3384	0.3217	0.79736	-0.038	-0.043
0.3415	0.3970	0.78206	-0.001	0.026
0.3394	0.5793	0.74463	0.229	0.240
0.2534	0.0638	0.84911	-0.132	-0.141
0.2484	0.1537	0.83034	-0.142	-0.159

Tabla 8.17 (continuación)

x_1	x_2	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$	$V_{m,123}^E \text{ cal}/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$
0.2590	0.2361	0.81347	-0.128	-0.146
0.2530	0.3318	0.79357	-0.091	-0.111
0.2570	0.4851	0.76226	0.012	0.010
0.2508	0.5838	0.74205	0.103	0.106
0.2549	0.6637	0.72608	0.185	0.215
0.1691	0.0637	0.84729	-0.119	-0.130
0.1752	0.1587	0.82773	-0.149	-0.173
0.1744	0.2361	0.81171	-0.155	-0.184
0.1808	0.3311	0.79229	-0.143	-0.166
0.1783	0.4002	0.77804	-0.118	-0.141
0.1771	0.4818	0.76146	-0.078	-0.094
0.1718	0.5707	0.74331	-0.020	-0.031
0.1794	0.6685	0.72367	0.091	0.081
0.1786	0.7422	0.70888	0.169	0.169
0.0933	0.0651	0.84527	-0.099	-0.112
0.0985	0.1421	0.82946	-0.141	-0.167
0.0739	0.2243	0.81220	-0.208	-0.204
0.0782	0.3248	0.79169	-0.232	-0.225
0.0728	0.4186	0.77223	-0.203	-0.224
0.0777	0.5841	0.73871	-0.137	-0.159
0.0774	0.6601	0.72340	-0.086	-0.112
0.0773	0.7502	0.70544	-0.032	-0.039
0.0799	0.8352	0.68848	0.076	0.054

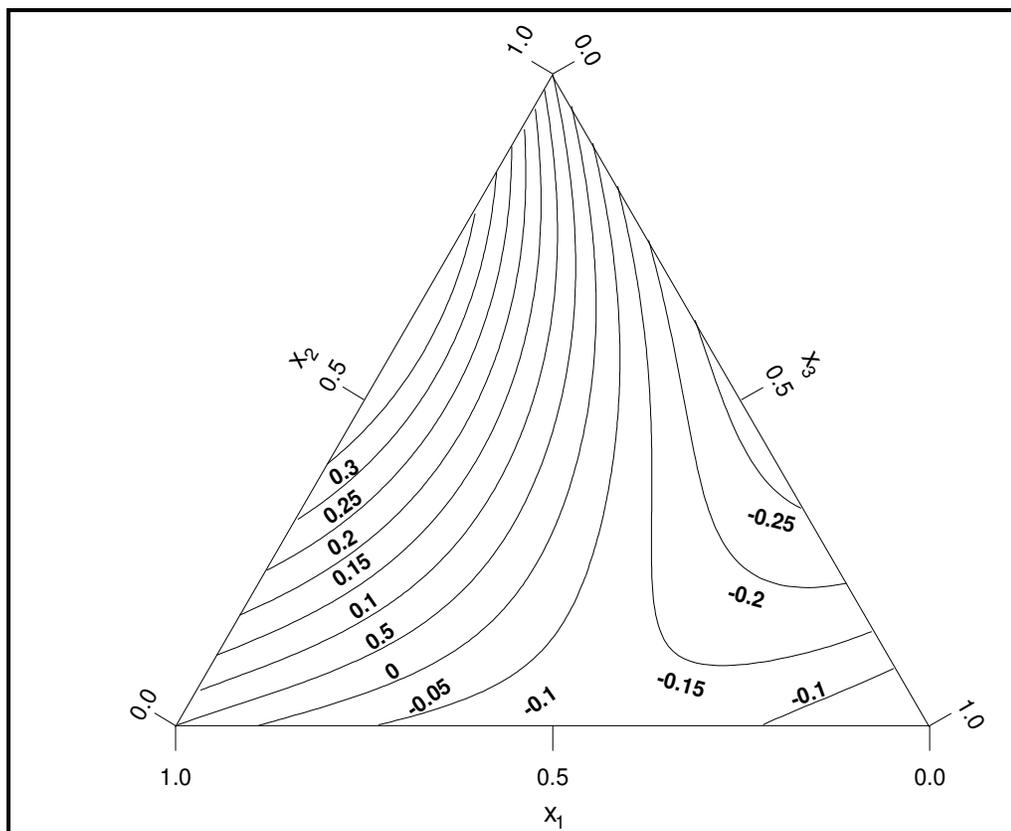


Figura 8.24 Isolíneas de volumen molar de exceso, $V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno

$x_1 = 0.38$	$x_2 = 0.61$	$V_{m,123,\text{max}}^E = 0.3474 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.47$	$V_{m,123,\text{min}}^E = -0.2717 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

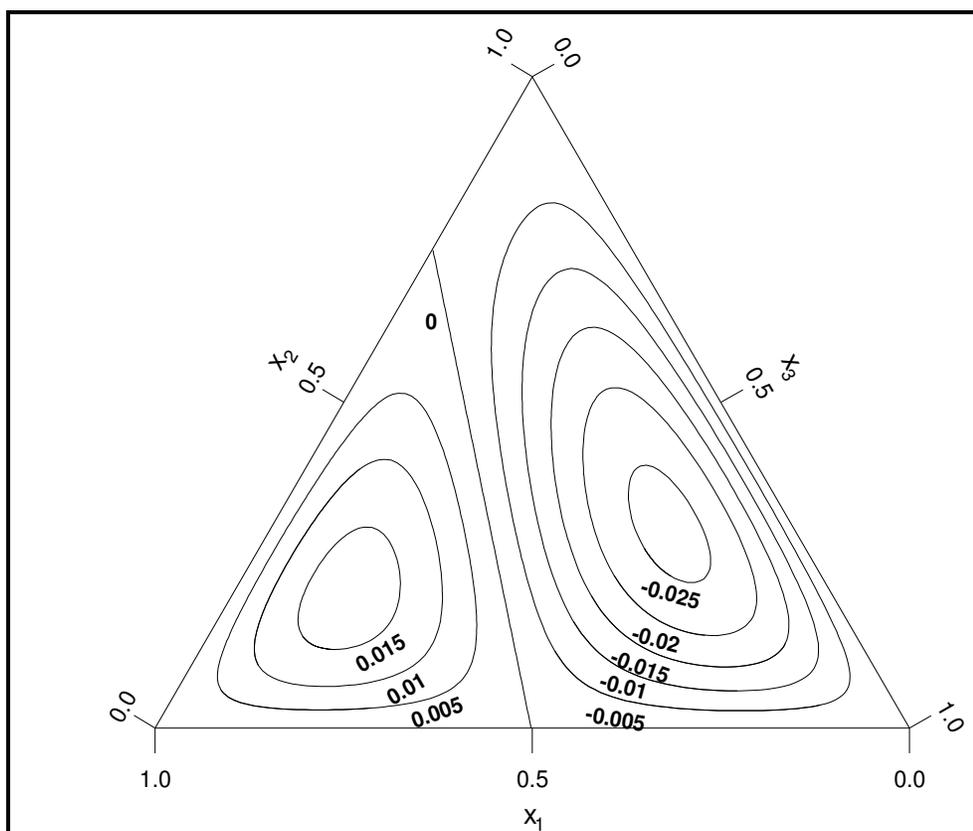


Figura 8.25 Isolíneas de la contribución ternaria al volumen molar de exceso, $(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno

$x_1 = 0.64$	$x_2 = 0.21$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{max}} = 0.0174 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0.16$	$x_2 = 0.31$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{min}} = -0.0265 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$

Tabla 8.18 Coeficientes de correlación A_p para el ajuste de los volúmenes molares de exceso binarios, $V_m^E / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, utilizando la ecuación (8.1), y desviaciones estándar, $s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

SISTEMA	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	s
Propanoato de propilo + hexano^a	1.366	-0.652	0.300				0.005
Propanoato de propilo + etilbenceno	0.357	0.098	-0.017	-0.047			0.001
Hexano + etilbenceno	-0.689	0	0	-0.202			0.003
Propanoato de propilo + o-xileno	-0.583	0.065	0.047				0.002
Hexano + o-xileno	-1.475						0.008
Propanoato de propilo + m-xileno	-0.266	0.101					0.001
Hexano + m-xileno	-1.009	0	0.128	0.368	-0.287	-0.615	0.002
Propanoato de propilo + p-xileno	-0.543	0.077	0	-0.060			0.001
Hexano + p-xileno	-1.084	0.105	-0.085				0.002

^a H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 756-762.

Tabla 8.19 Coeficientes de correlación B_i para el ajuste de los volúmenes molares de exceso ternarios, $V_{m,123}^E / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, utilizando la ecuación (8.3), y desviaciones estándar, $s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$.

SISTEMA	B_1	B_2	B_3	s
Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno	-0.719	-3.362	-0.723	0.012
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno	-0.882	2.058	0.338	0.009
Propanoato de propilo + hexano + m-xileno	0.354	1.612	-1.641	0.007
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno	-2.096	4.177	1.348	0.016

8.4 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LOS CAMBIOS DEL ÍNDICE DE REFRACCIÓN DE MEZCLA.

Al igual que se hizo en el caso de los volúmenes molares de exceso, en la siguiente tabla se muestran los valores experimentales y bibliográficos de los índices de refracción de los líquidos empleados, a 298.15 K y presión atmosférica, así como su origen y pureza.

Tabla 8.20 Origen, pureza e índice de refracción de las sustancias empleadas a la temperatura de 298.15K

SUSTANCIA	n_D	
	Exp.	Bibliog.
Propanoato de propilo	1.3906	1.3920 ^a
Hexano	1.3722	1.37226 ^b
Etilbenceno	1.4930	1.4932 ^b
o-xileno	1.5021	1.5029 ^c
m-xileno	1.4945	1.49464 ^b
p-xileno	1.4930	1.49325 ^b

^aTRC *Thermodynamic Tables Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, The Texas A&M University System, College Station, 1995.*

^bJ. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Organic solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, Vol. II, *Tecniques of Chemistry*, 4^a ed., Wiley, **1986**, New York.

^cT. E. Daubert, R. P. Danner. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*; Hemisphere Publishing Corporation. Bristol, PA, **1989**.

La relación de tablas y figuras correspondientes a los resultados experimentales obtenidos se muestran en las siguientes tablas:

Tabla 8.21. Relación de tablas y figuras de los sistemas binarios

SISTEMA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + etilbenceno	8.23	8.26
Hexano + etilbenceno	8.23	8.27
Propanoato de propilo + o-xileno	8.25	8.30
Hexano + o-xileno	8.25	8.31
Propanoato de propilo + m-xileno	8.27	8.34
Hexano + m-xileno	8.27	8.35
Propanoato de propilo + p-xileno	8.29	8.38
Hexano + p-xileno	8.29	8.39

Tabla 8.22. Relación de tablas y figuras de los sistemas ternarios

SISTEMA	TERNARIO		CONTRIBUCIÓN TERNARIA	
	TABLA	FIGURA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno	8.24	8.28	8.24	8.29
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno	8.26	8.32	8.26	8.33
Propanoato de propilo + hexano + m-xileno	8.28	8.36	8.28	8.37
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno	8.30	8.40	8.30	8.41

La tabla 8.31 recoge los parámetros A_p , correspondientes a los ajustes teóricos de cada uno de los sistemas binarios estudiados, junto con sus desviaciones estándar. De la misma forma en la tabla 8.32 aparecen los parámetros B_i y las desviaciones estándar.

Tabla 8.23 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$	x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$
x Propanoato de propilo + (1-x) etilbenceno							
0.0429	1.4884	-0.0003	-0.0003	0.5861	1.4309	-0.0022	-0.0021
0.1195	1.4799	-0.0010	-0.0010	0.6381	1.4257	-0.0021	-0.0020
0.1742	1.4740	-0.0013	-0.0014	0.6786	1.4217	-0.0019	-0.0019
0.2175	1.4691	-0.0016	-0.0016	0.7851	1.4113	-0.0014	-0.0014
0.2219	1.4688	-0.0016	-0.0016	0.8379	1.4062	-0.0011	-0.0011
0.2658	1.4639	-0.0018	-0.0018	0.8897	1.4012	-0.0008	-0.0008
0.3144	1.4590	-0.0019	-0.0020	0.9399	1.3963	-0.0006	-0.0005
0.4052	1.4495	-0.0021	-0.0021	0.9406	1.3961	-0.0005	-0.0005
0.4467	1.4452	-0.0022	-0.0022				
x Hexano + (1-x) etilbenceno							
0.0377	1.4882	-0.0002	-0.0003	0.5737	1.4218	-0.0019	-0.0019
0.0757	1.4833	-0.0006	-0.0005	0.6792	1.4092	-0.0017	-0.0017
0.1514	1.4738	-0.0009	-0.0010	0.7304	1.4032	-0.0015	-0.0015
0.2042	1.4671	-0.0012	-0.0012	0.7833	1.3971	-0.0013	-0.0013
0.2472	1.4617	-0.0014	-0.0014	0.8310	1.3916	-0.0010	-0.0011
0.2899	1.4564	-0.0016	-0.0016	0.8889	1.3849	-0.0007	-0.0008
0.4725	1.4340	-0.0019	-0.0019	0.9323	1.3799	-0.0005	-0.0005

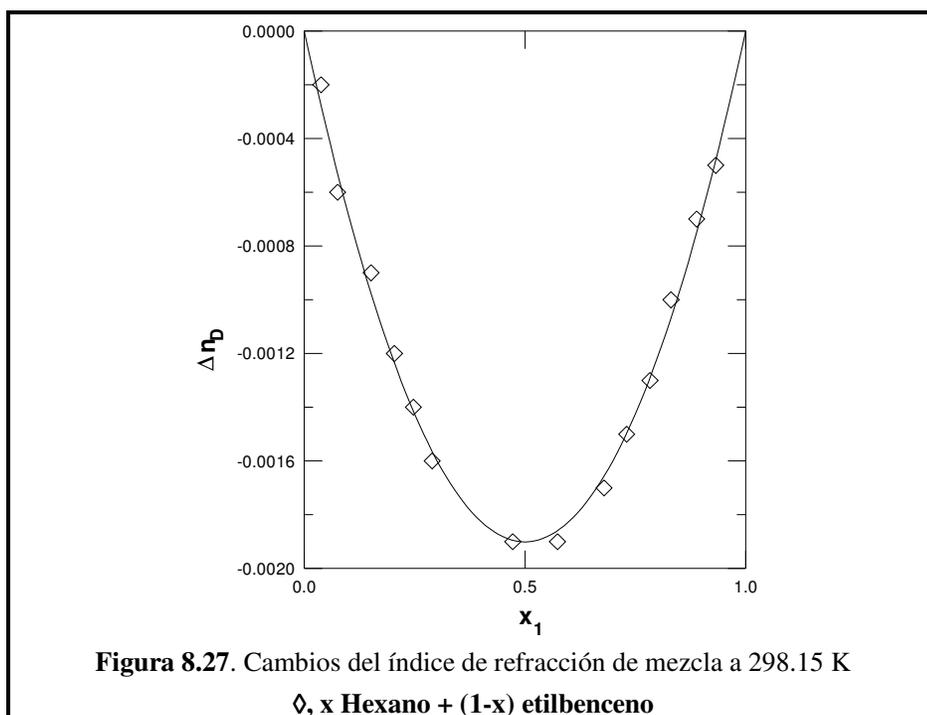
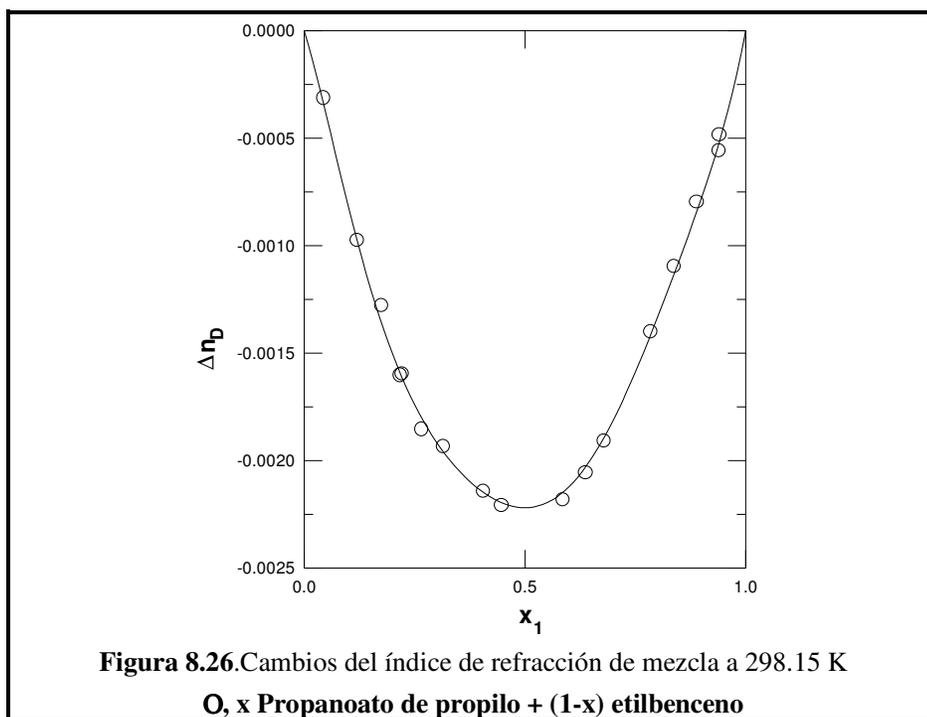


Tabla 8.24 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno				
0.0108	0.0615	1.4840	-0.0004	-0.0005
0.0188	0.1069	1.4774	-0.0007	-0.0008
0.0721	0.4095	1.4344	-0.0017	-0.0018
0.0809	0.4592	1.4274	-0.0018	-0.0019
0.0913	0.5182	1.4190	-0.0020	-0.0019
0.1094	0.6209	1.4052	-0.0016	-0.0018
0.0230	0.0535	1.4839	-0.0002	-0.0005
0.0364	0.0848	1.4783	-0.0006	-0.0008
0.0714	0.1662	1.4643	-0.0012	-0.0013
0.1081	0.2515	1.4501	-0.0014	-0.0016
0.1451	0.3376	1.4353	-0.0020	-0.0018
0.1626	0.3783	1.4287	-0.0019	-0.0019
0.1846	0.4295	1.4203	-0.0019	-0.0019
0.2200	0.5120	1.4068	-0.0018	-0.0019
0.0324	0.0397	1.4845	-0.0003	-0.0005
0.0520	0.0638	1.4792	-0.0007	-0.0007
0.1065	0.1307	1.4649	-0.0013	-0.0013
0.1597	0.1961	1.4512	-0.0017	-0.0016
0.2145	0.2633	1.4373	-0.0018	-0.0017
0.2393	0.2938	1.4308	-0.0021	-0.0018
0.2725	0.3345	1.4226	-0.0020	-0.0019
0.3287	0.4035	1.4087	-0.0018	-0.0019
0.0431	0.0286	1.4845	-0.0005	-0.0005
0.0735	0.0488	1.4788	-0.0007	-0.0008
0.1440	0.0957	1.4653	-0.0013	-0.0013
0.2123	0.1410	1.4524	-0.0017	-0.0016
0.3252	0.2159	1.4314	-0.0021	-0.0018

Tabla 8.24 (continuación)

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
0.3639	0.2417	1.4244	-0.0021	-0.0019
0.4414	0.2931	1.4104	-0.0019	-0.0019
0.5146	0.3417	1.3975	-0.0015	-0.0016
0.0551	0.0174	1.4846	-0.0006	-0.0005
0.0902	0.0285	1.4793	-0.0009	-0.0008
0.1805	0.0570	1.4662	-0.0013	-0.0014
0.2732	0.0863	1.4530	-0.0015	-0.0017
0.3665	0.1157	1.4395	-0.0019	-0.0019
0.4085	0.1290	1.4335	-0.0020	-0.0019
0.4629	0.1462	1.4260	-0.0019	-0.0019
0.5591	0.1765	1.4125	-0.0018	-0.0018
0.6589	0.2081	1.3992	-0.0011	-0.0014
0.0696	0.0068	1.4844	-0.0006	-0.0006
0.1135	0.0111	1.4792	-0.0007	-0.0010
0.3194	0.0314	1.4544	-0.0020	-0.0019
0.4352	0.0427	1.4410	-0.0022	-0.0020
0.4837	0.0475	1.4356	-0.0021	-0.0021
0.5528	0.0543	1.4278	-0.0020	-0.0020
0.6643	0.0652	1.4155	-0.0016	-0.0017
0.7809	0.0767	1.4027	-0.0011	-0.0011

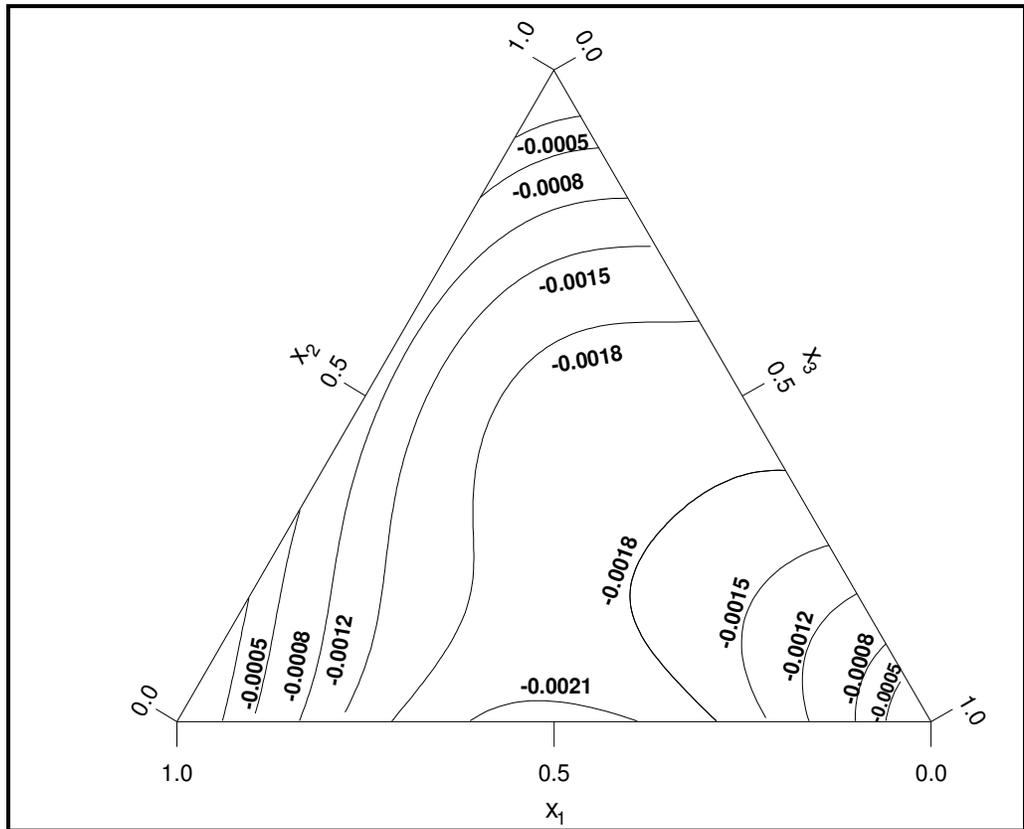


Figura 8.28 Isolíneas del cambio del índice de refracción de mezcla, $\Delta n_{D,123}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

$x_1 = 0.5$	$x_2 = 0$	$\Delta n_{123, \min} = -0.0022$
-------------	-----------	----------------------------------

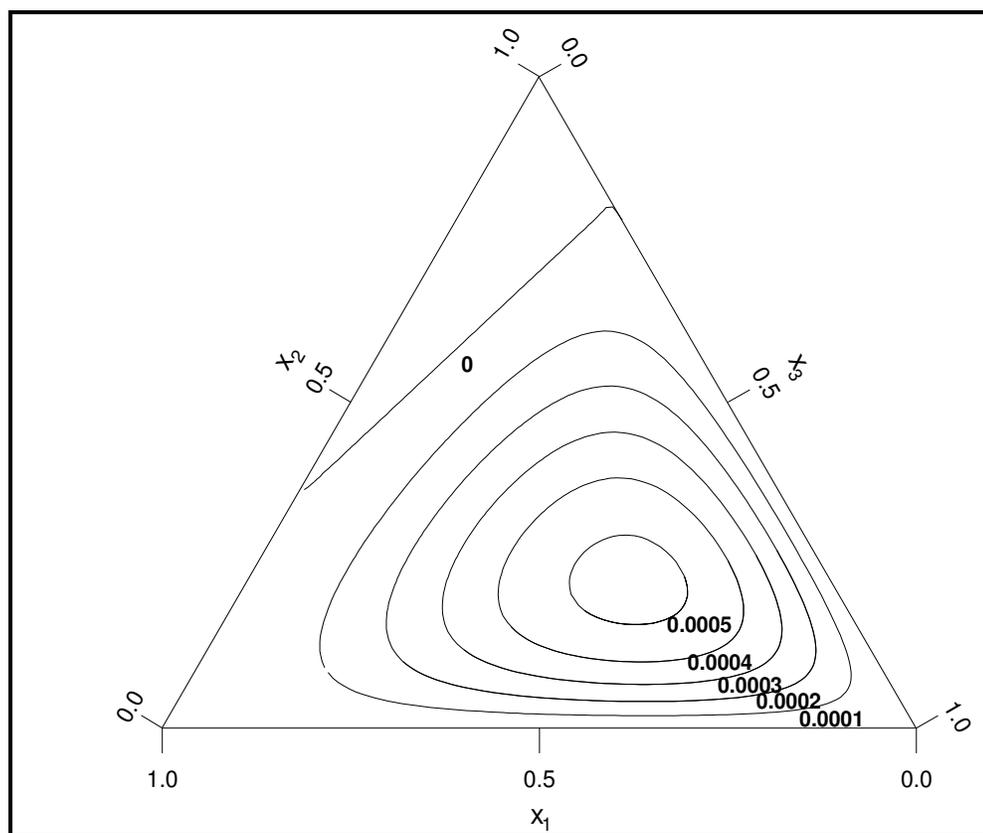


Figura 8.29 Isolíneas de la contribución ternaria al cambio del índice de refracción de mezcla, $(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

$x_1 = 0.25$	$x_2 = 0.22$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{max} = 0.0006$
$x_1 = 0.23$	$x_2 = 0.70$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{min} = -0.0001$

Tabla 8.25 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$	x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$
x Propanoato de propilo + (1-x) o-xileno							
0.0407	1.4973	-0.0002	-0.0003	0.5390	1.4394	-0.0026	-0.0026
0.1159	1.4883	-0.0008	-0.0009	0.5894	1.4339	-0.0025	-0.0025
0.1657	1.4823	-0.0012	-0.0012	0.6315	1.4293	-0.0024	-0.0024
0.2118	1.4768	-0.0016	-0.0015	0.6850	1.4235	-0.0022	-0.0022
0.2590	1.4712	-0.0019	-0.0018	0.7405	1.4175	-0.0020	-0.0020
0.3323	1.4628	-0.0022	-0.0022	0.7845	1.4129	-0.0017	-0.0017
0.3830	1.4569	-0.0024	-0.0024	0.8381	1.4073	-0.0014	-0.0013
0.4323	1.4513	-0.0025	-0.0025	0.8899	1.4019	-0.0010	-0.0009
0.4875	1.4451	-0.0026	-0.0026	0.9423	1.3966	-0.0004	-0.0005
x Hexano + (1-x) o-xileno							
0.0351	1.4973	-0.0002	-0.0002	0.5646	1.4267	-0.0020	-0.0020
0.0551	1.4946	-0.0003	-0.0003	0.6081	1.4211	-0.0020	-0.0020
0.1059	1.4879	-0.0006	-0.0006	0.6659	1.4137	-0.0019	-0.0019
0.2106	1.4736	-0.0012	-0.0012	0.7239	1.4063	-0.0018	-0.0018
0.2636	1.4664	-0.0015	-0.0014	0.8221	1.3940	-0.0014	-0.0013
0.3036	1.4611	-0.0016	-0.0016	0.8658	1.3886	-0.0011	-0.0011
0.4609	1.4403	-0.0020	-0.0020	0.9245	1.3814	-0.0007	-0.0007
0.5203	1.4325	-0.0020	-0.0020				

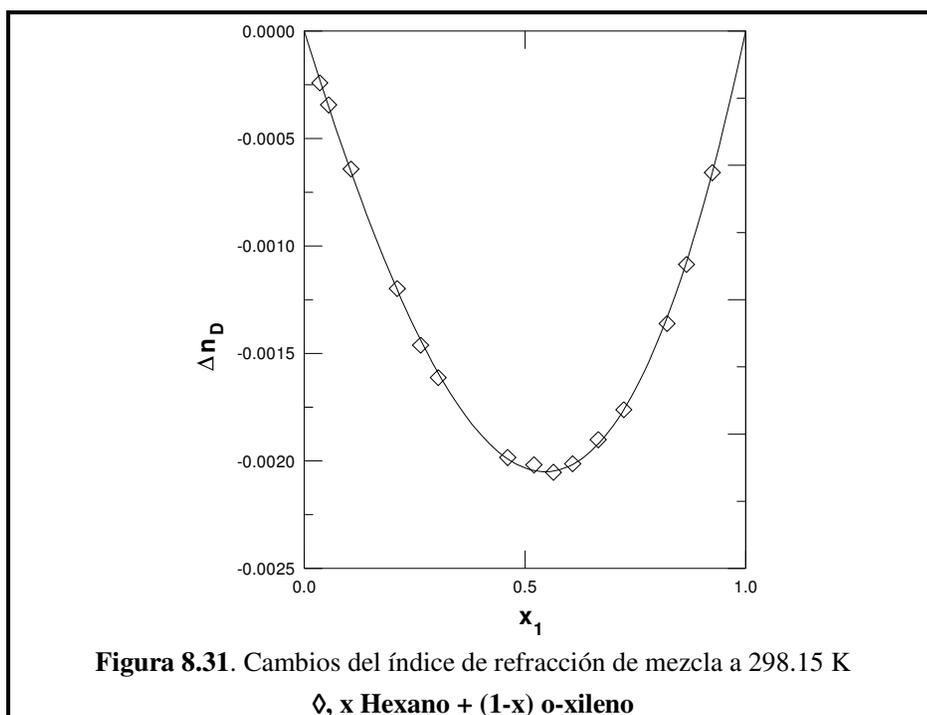
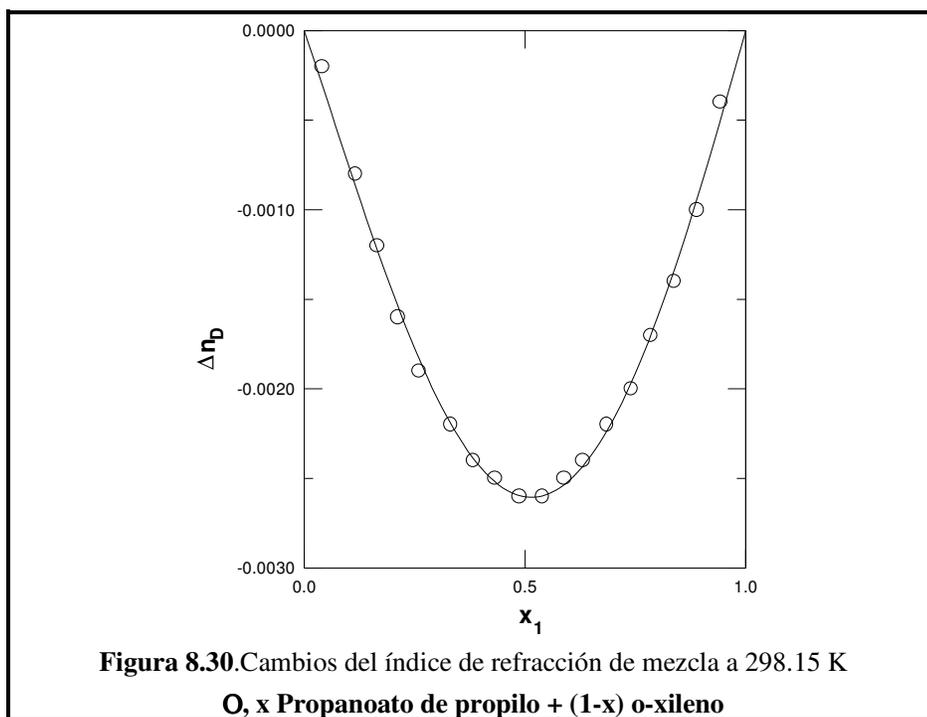


Tabla 8.26 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno				
0.8440	0.0661	1.3985	-0.0007	-0.0006
0.7521	0.0797	1.4062	-0.0014	-0.0012
0.7589	0.1539	1.3964	-0.0009	-0.0008
0.6618	0.0674	1.4175	-0.0019	-0.0020
0.6673	0.1615	1.4051	-0.0015	-0.0016
0.6694	0.2445	1.3946	-0.0010	-0.0013
0.5868	0.0653	1.4258	-0.0024	-0.0025
0.5925	0.1607	1.4134	-0.0016	-0.0022
0.5930	0.2393	1.4031	-0.0016	-0.0021
0.5968	0.3180	1.3931	-0.0009	-0.0017
0.5123	0.0686	1.4334	-0.0027	-0.0026
0.5025	0.1621	1.4226	-0.0025	-0.0026
0.5066	0.2430	1.4119	-0.0020	-0.0026
0.5128	0.3184	1.4017	-0.0014	-0.0025
0.4985	0.4132	1.3913	-0.0013	-0.0022
0.4201	0.0626	1.4445	-0.0027	-0.0025
0.4197	0.1599	1.4319	-0.0027	-0.0025
0.4215	0.2386	1.4217	-0.0025	-0.0026
0.4211	0.3373	1.4094	-0.0020	-0.0028
0.4249	0.4124	1.3996	-0.0015	-0.0028
0.4210	0.4914	1.3899	-0.0013	-0.0024
0.3436	0.0684	1.4526	-0.0024	-0.0021
0.3406	0.1662	1.4401	-0.0025	-0.0020
0.3413	0.2404	1.4305	-0.0024	-0.0021
0.3370	0.3277	1.4197	-0.0024	-0.0023
0.3472	0.4130	1.4078	-0.0020	-0.0026
0.3435	0.4904	1.3987	-0.0013	-0.0027

Tabla 8.26 (continuación)

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
0.3302	0.5785	1.3890	-0.0010	-0.0024
0.2613	0.0854	1.4598	-0.0021	-0.0014
0.2699	0.1605	1.4491	-0.0021	-0.0013
0.2465	0.2385	1.4415	-0.0022	-0.0010
0.2464	0.3335	1.4291	-0.0023	-0.0012
0.2488	0.4067	1.4200	-0.0017	-0.0016
0.2477	0.4915	1.4087	-0.0016	-0.0020
0.2538	0.5807	1.3967	-0.0014	-0.0023
0.2535	0.6589	1.3868	-0.0012	-0.0021
0.1749	0.0701	1.4717	-0.0019	-0.0008
0.1703	0.2312	1.4513	-0.0019	-0.0002
0.1711	0.3322	1.4377	-0.0023	-0.0003
0.1745	0.4046	1.4279	-0.0023	-0.0006
0.1682	0.4965	1.4169	-0.0021	-0.0010
0.1720	0.5841	1.4052	-0.0016	-0.0016
0.1756	0.7396	1.3852	-0.0012	-0.0017
0.0934	0.0804	1.4801	-0.0012	-0.0003
0.1006	0.1466	1.4703	-0.0016	-0.0001
0.0950	0.2529	1.4571	-0.0017	0.0000
0.0721	0.5847	1.4163	-0.0016	-0.0010
0.0753	0.6630	1.4060	-0.0012	-0.0012
0.0737	0.7397	1.3965	-0.0012	-0.0013
0.0754	0.8390	1.3838	-0.0009	-0.0011

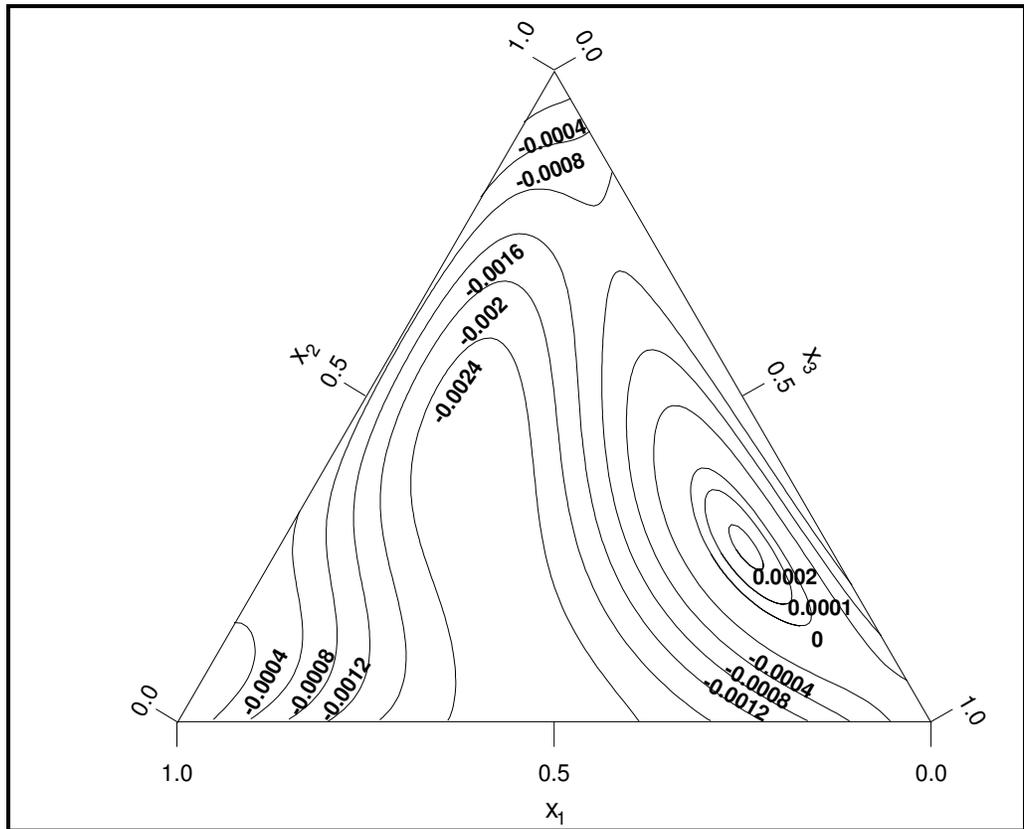


Figura 8.32 Isolíneas del cambio del índice de refracción de mezcla, $\Delta n_{D,123}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno

$x_1 = 0.11$	$x_2 = 0.27$	$\Delta n_{123, \max} = 0.0002$
$x_1 = 0.41$	$x_2 = 0.40$	$\Delta n_{123, \min} = -0.0026$

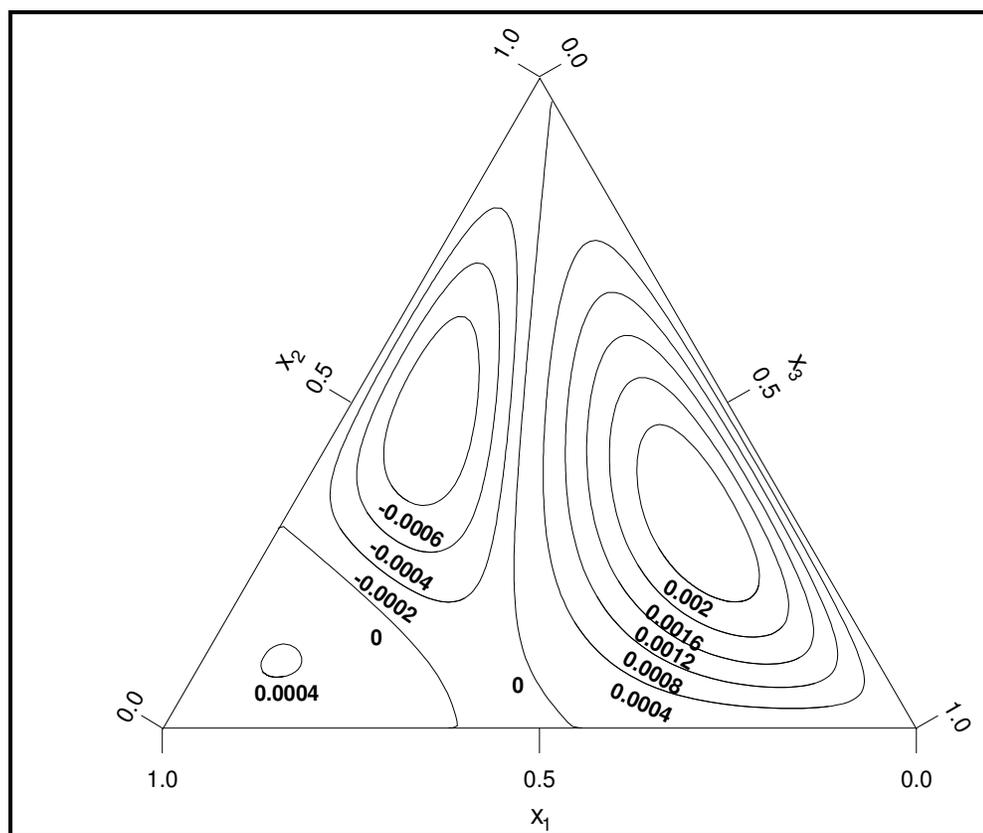


Figura 8.33 Isolíneas de la contribución ternaria al cambio del índice de refracción de mezcla, $(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno

$x_1 = 0.13$	$x_2 = 0.32$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{max} = 0.0024$
$x_1 = 0.40$	$x_2 = 0.48$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{min} = -0.0008$

Tabla 8.27 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$	x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$
x Propanoato de propilo + (1-x) m-xileno							
0.0448	1.4894	-0.0003	-0.0003	0.5421	1.4358	-0.0023	-0.0023
0.1176	1.4814	-0.0008	-0.0008	0.5906	1.4308	-0.0022	-0.0022
0.1702	1.4756	-0.0011	-0.0012	0.6442	1.4254	-0.0020	-0.0021
0.2173	1.4704	-0.0014	-0.0014	0.7474	1.4151	-0.0016	-0.0016
0.3134	1.4599	-0.0019	-0.0019	0.7982	1.4101	-0.0014	-0.0013
0.3923	1.4515	-0.0021	-0.0022	0.8483	1.4052	-0.0011	-0.0010
0.4461	1.4458	-0.0022	-0.0023	0.8942	1.4008	-0.0007	-0.0007
0.4902	1.4412	-0.0023	-0.0023	0.9522	1.3952	-0.0003	-0.0003
x Hexano + (1-x) m-xileno							
0.0431	1.4891	-0.0001	-0.0002	0.5167	1.4300	-0.0015	-0.0015
0.0830	1.4840	-0.0004	-0.0004	0.5798	1.4223	-0.0014	-0.0014
0.1562	1.4748	-0.0007	-0.0007	0.6769	1.4106	-0.0013	-0.0013
0.2093	1.4682	-0.0009	-0.0009	0.7318	1.4040	-0.0012	-0.0012
0.2997	1.4569	-0.0012	-0.0012	0.8329	1.3920	-0.0009	-0.0009
0.3521	1.4502	-0.0013	-0.0013	0.8836	1.3860	-0.0007	-0.0007
0.4276	1.4409	-0.0014	-0.0014	0.9325	1.3803	-0.0004	-0.0004

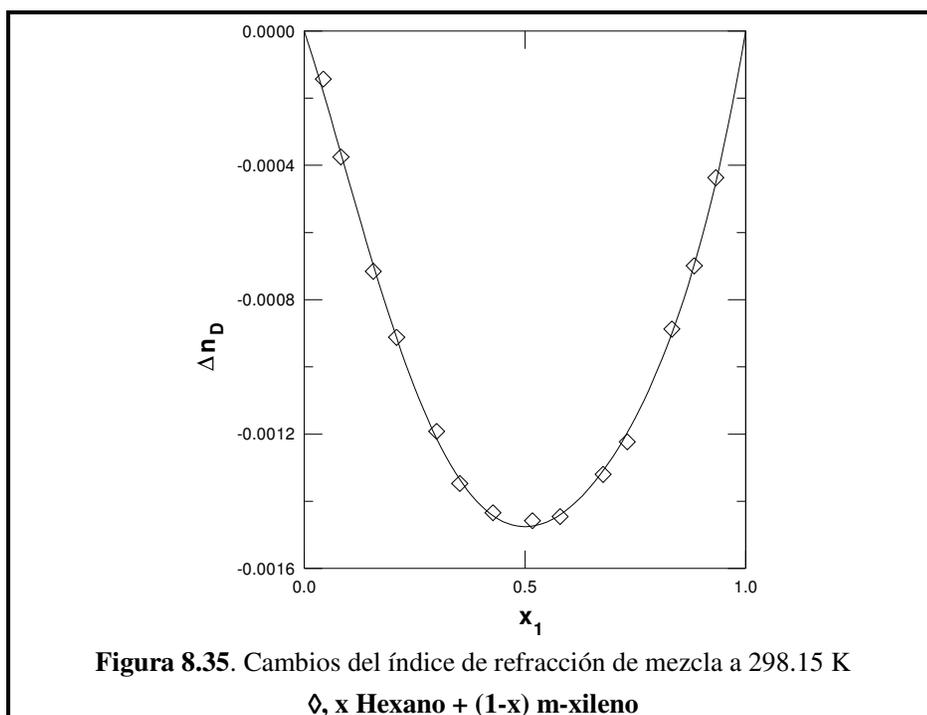
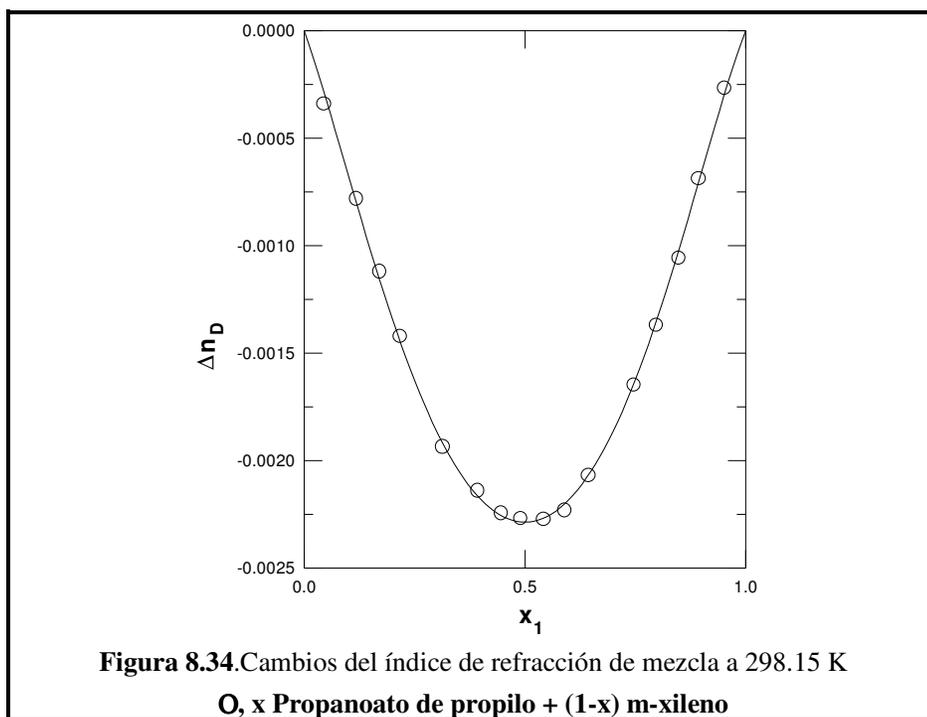


Tabla 8.28 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno				
0.8500	0.0658	1.3971	-0.0011	-0.0002
0.7714	0.0625	1.4052	-0.0015	-0.0012
0.7554	0.1607	1.3953	-0.0011	0.0003
0.6939	0.0652	1.4125	-0.0020	-0.0026
0.6764	0.1589	1.4033	-0.0015	-0.0009
0.6762	0.2387	1.3937	-0.0014	0.0004
0.5934	0.0626	1.4229	-0.0023	-0.0044
0.5948	0.1654	1.4107	-0.0018	-0.0026
0.5956	0.2406	1.4016	-0.0017	-0.0006
0.6055	0.3107	1.3923	-0.0014	0.0002
0.5210	0.0639	1.4301	-0.0025	-0.0053
0.4985	0.1563	1.4213	-0.0024	-0.0047
0.4988	0.2365	1.4116	-0.0022	-0.0025
0.5156	0.3121	1.4010	-0.0019	-0.0007
0.5070	0.4100	1.3904	-0.0015	-0.0005
0.4322	0.0647	1.4392	-0.0025	-0.0057
0.4274	0.1557	1.4287	-0.0024	-0.0055
0.4227	0.2355	1.4196	-0.0022	-0.0034
0.4271	0.3106	1.4101	-0.0021	-0.0017
0.4240	0.4108	1.3984	-0.0019	-0.0009
0.4319	0.4812	1.3894	-0.0015	-0.0012
0.3392	0.0576	1.4500	-0.0022	-0.0052
0.3979	0.1752	1.4294	-0.0024	-0.0051
0.3427	0.3229	1.4173	-0.0022	-0.0016
0.3407	0.4041	1.4077	-0.0021	-0.0010
0.3456	0.4902	1.3974	-0.0014	-0.0016
0.3374	0.5799	1.3871	-0.0016	-0.0023

Tabla 8.28 (continuación)

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
0.2546	0.0616	1.4584	-0.0021	-0.0043
0.2555	0.2447	1.4357	-0.0023	-0.0024
0.2513	0.3342	1.4254	-0.0021	-0.0007
0.2557	0.4128	1.4153	-0.0022	-0.0003
0.2525	0.4913	1.4066	-0.0016	-0.0010
0.2548	0.5863	1.3947	-0.0017	-0.0026
0.2531	0.6671	1.3853	-0.0014	-0.0031
0.1765	0.0677	1.4664	-0.0014	-0.0031
0.1777	0.2319	1.4459	-0.0017	-0.0013
0.1799	0.3319	1.4330	-0.0022	0.0003
0.1741	0.4043	1.4250	-0.0020	0.0008
0.1769	0.4892	1.4145	-0.0018	0.0001
0.1744	0.5709	1.4047	-0.0019	-0.0013
0.1846	0.6768	1.3914	-0.0012	-0.0033
0.1807	0.7374	1.3844	-0.0013	-0.0034
0.0945	0.0835	1.4732	-0.0013	-0.0016
0.0969	0.1599	1.4634	-0.0015	-0.0012
0.0775	0.2433	1.4553	-0.0014	-0.0000
0.0729	0.3299	1.4450	-0.0016	0.0008
0.0758	0.4200	1.4335	-0.0018	0.0011
0.0732	0.5131	1.4223	-0.0019	0.0005
0.0743	0.5840	1.4136	-0.0018	-0.0003
0.0733	0.6652	1.4041	-0.0015	-0.0015
0.0775	0.7582	1.3926	-0.0012	-0.0027
0.0777	0.8416	1.3828	-0.0008	-0.0025

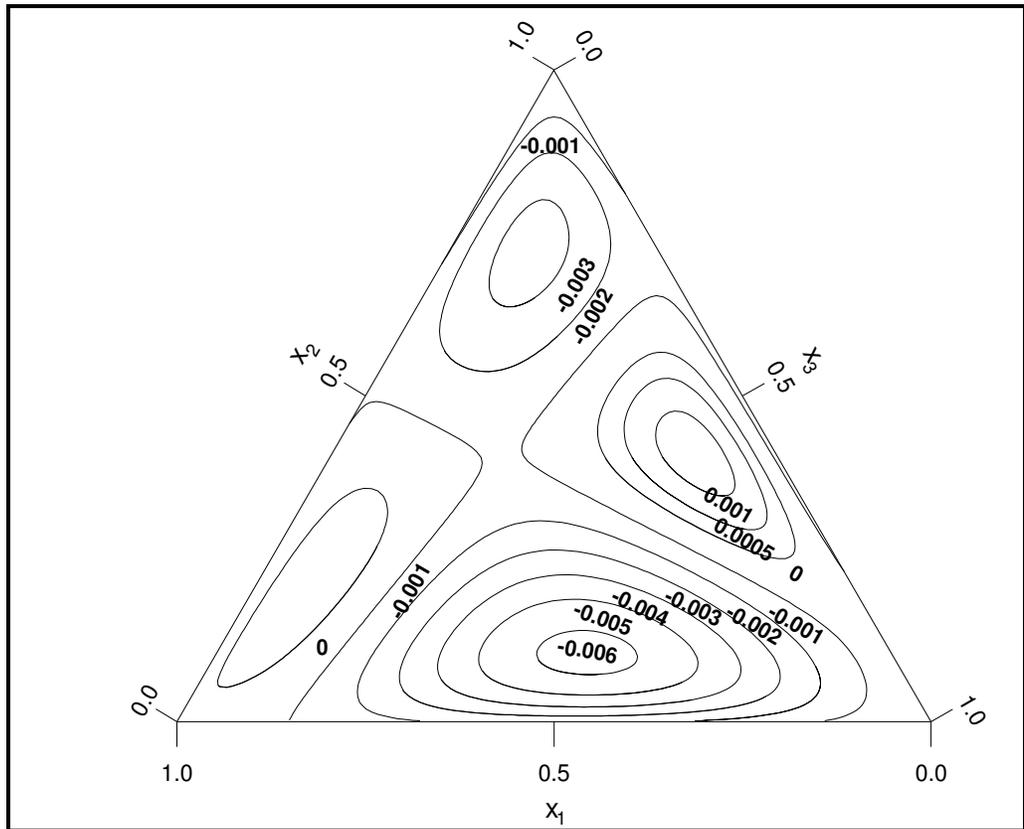


Figura 8.36 Isolíneas del cambio del índice de refracción de mezcla, $\Delta n_{D,123}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno

$x_1 = 0.11$	$x_2 = 0.41$	$\Delta n_{123,\max} = 0.0013$
$x_1 = 0.41$	$x_2 = 0.10$	$\Delta n_{123,\min} = -0.0062$

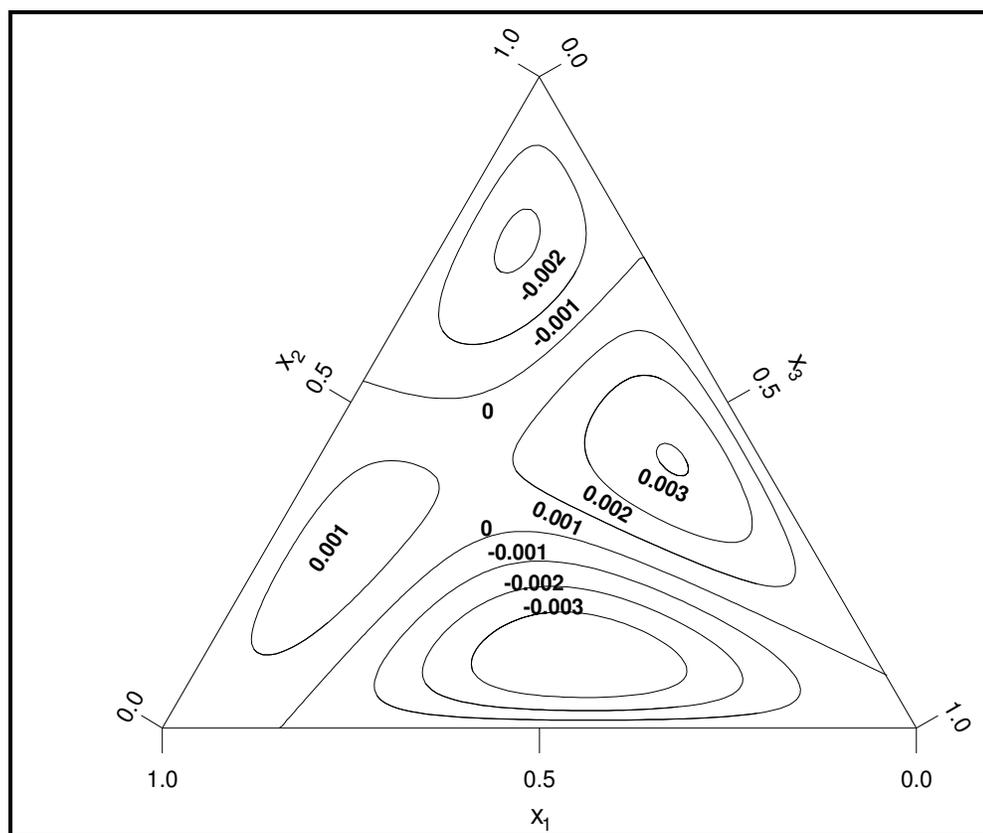


Figura 8.37 Isolíneas de la contribución ternaria al cambio del índice de refracción de mezcla, $(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno

$x_1 = 0.12$	$x_2 = 0.41$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{\max} = 0.0032$
$x_1 = 0.40$	$x_2 = 0.10$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{\min} = -0.0039$

Tabla 8.29 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$	x	n_D	Δn_D	$\Delta n_{D,cal}$
x Propanoato de propilo + (1-x) p-xileno							
0.0489	1.4877	-0.0003	-0.0003	0.5376	1.4360	-0.0020	-0.0020
0.1243	1.4795	-0.0008	-0.0008	0.5874	1.4309	-0.0020	-0.0020
0.1722	1.4744	-0.0010	-0.0010	0.6426	1.4253	-0.0019	-0.0019
0.2192	1.4693	-0.0013	-0.0012	0.6892	1.4206	-0.0018	-0.0018
0.2642	1.4645	-0.0014	-0.0014	0.7414	1.4154	-0.0017	-0.0017
0.3148	1.4592	-0.0016	-0.0016	0.7934	1.4103	-0.0015	-0.0014
0.3637	1.4540	-0.0018	-0.0018	0.8381	1.4060	-0.0012	-0.0012
0.4374	1.4463	-0.0019	-0.0019	0.8925	1.4007	-0.0009	-0.0009
0.4931	1.4405	-0.0020	-0.0020	0.9487	1.3954	-0.0005	-0.0005
x Hexano + (1-x) p-xileno							
0.0393	1.4881	-0.0002	-0.0001	0.5836	1.4213	-0.0013	-0.0013
0.0869	1.4822	-0.0003	-0.0003	0.6366	1.4150	-0.0013	-0.0013
0.1535	1.4740	-0.0005	-0.0005	0.6903	1.4085	-0.0012	-0.0012
0.2080	1.4673	-0.0006	-0.0007	0.7398	1.4027	-0.0012	-0.0012
0.2567	1.4613	-0.0008	-0.0008	0.7872	1.3971	-0.0010	-0.0010
0.3524	1.4495	-0.0010	-0.0010	0.8297	1.3921	-0.0009	-0.0009
0.4333	1.4395	-0.0012	-0.0012	0.8952	1.3844	-0.0006	-0.0006
0.4853	1.4332	-0.0012	-0.0012	0.9417	1.3791	-0.0004	-0.0004

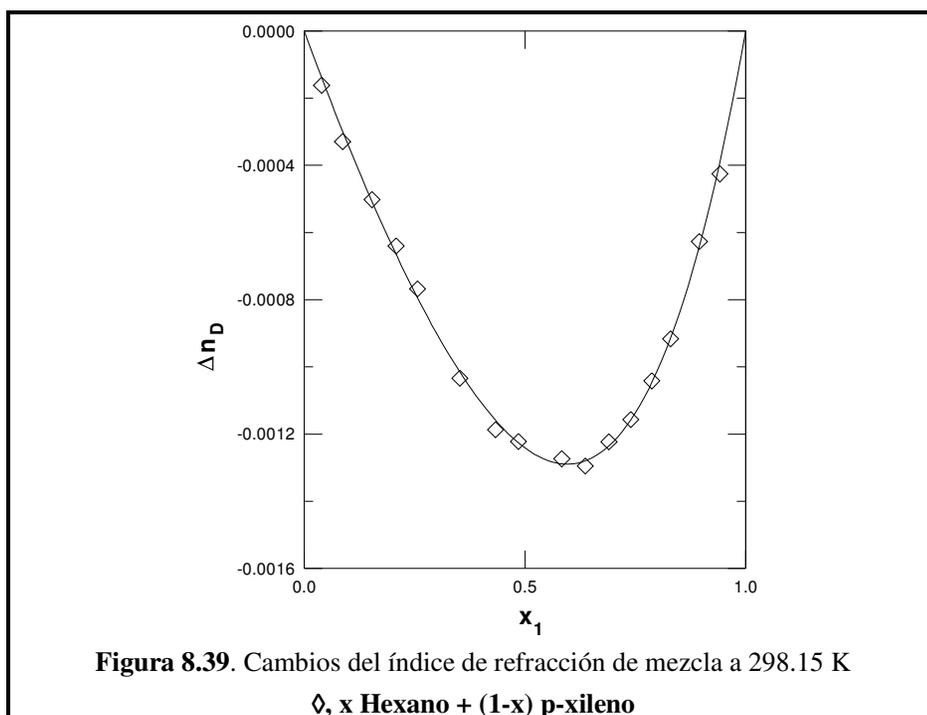
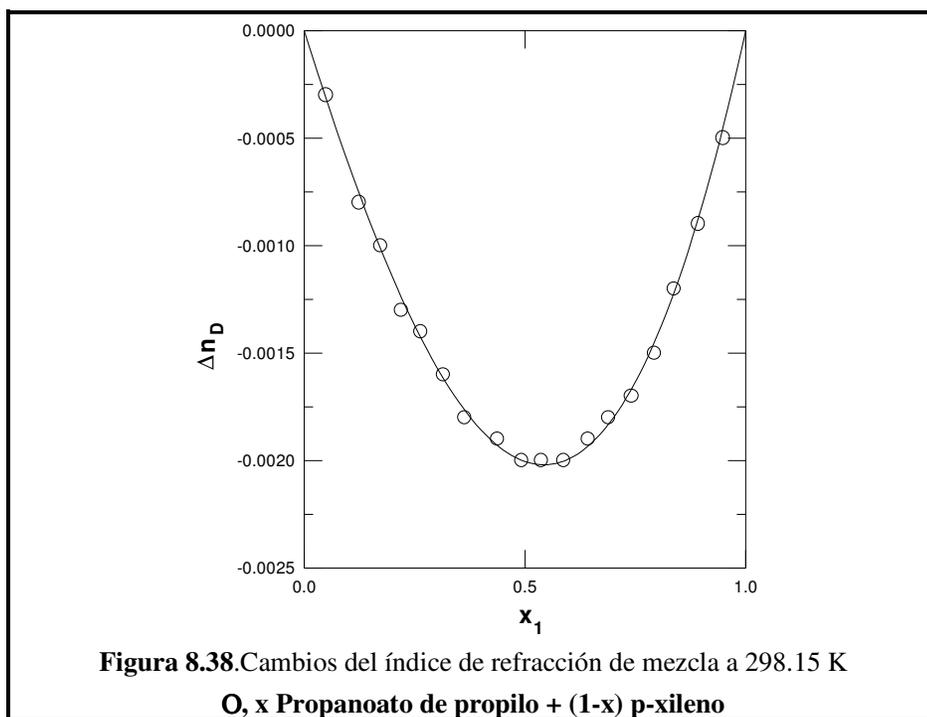


Tabla 8.30 Índices de refracción y cambios del índice de refracción de mezcla del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno				
0.8516	0.0662	1.3970	-0.0008	-0.0001
0.7688	0.0655	1.4051	-0.0013	-0.0009
0.7501	0.1656	1.3953	-0.0009	0.0003
0.6754	0.0635	1.4145	-0.0017	-0.0022
0.6781	0.1614	1.4027	-0.0014	-0.0004
0.6785	0.2403	1.3934	-0.0011	0.0004
0.5960	0.0597	1.4229	-0.0019	-0.0032
0.5999	0.1389	1.4132	-0.0016	-0.0022
0.6021	0.2343	1.4017	-0.0014	-0.0003
0.6089	0.3109	1.3919	-0.0012	0.0002
0.5193	0.0669	1.4297	-0.0021	-0.0040
0.4949	0.1687	1.4201	-0.0019	-0.0034
0.4999	0.2376	1.4116	-0.0016	-0.0019
0.5165	0.3148	1.4005	-0.0016	-0.0005
0.5050	0.4112	1.3904	-0.0013	-0.0003
0.4217	0.0643	1.4401	-0.0020	-0.0044
0.4254	0.1528	1.4289	-0.0021	-0.0044
0.4254	0.2329	1.4194	-0.0019	-0.0030
0.4342	0.2959	1.4111	-0.0017	-0.0017
0.4345	0.4053	1.3979	-0.0017	-0.0007
0.4290	0.4873	1.3889	-0.0014	-0.0008
0.3434	0.0621	1.4484	-0.0020	-0.0042
0.3493	0.1565	1.4364	-0.0020	-0.0046
0.3507	0.2352	1.4267	-0.0020	-0.0034
0.3384	0.3217	1.4176	-0.0020	-0.0019
0.3415	0.3970	1.4083	-0.0018	-0.0012
0.3531	0.4835	1.3968	-0.0017	-0.0011

Tabla 8.30 (continuación)

x_1	x_2	$n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123}$	$\Delta n_{D,123,cal}$
0.3394	0.5793	1.3869	-0.0015	-0.0015
0.2534	0.0638	1.4578	-0.0016	-0.0036
0.2530	0.3318	1.4250	-0.0020	-0.0015
0.2549	0.4050	1.4163	-0.0017	-0.0010
0.2570	0.4851	1.4064	-0.0017	-0.0010
0.2508	0.5838	1.3953	-0.0015	-0.0016
0.2549	0.6637	1.3856	-0.0012	-0.0019
0.1691	0.0637	1.4667	-0.0013	-0.0025
0.1752	0.1587	1.4544	-0.0015	-0.0028
0.1744	0.2361	1.4449	-0.0017	-0.0020
0.1808	0.3311	1.4328	-0.0017	-0.0009
0.1783	0.4002	1.4248	-0.0016	-0.0004
0.1771	0.4818	1.4149	-0.0018	-0.0004
0.1718	0.5707	1.4049	-0.0016	-0.0010
0.1794	0.6685	1.3927	-0.0012	-0.0019
0.1786	0.7422	1.3841	-0.0010	-0.0020
0.0933	0.0651	1.4746	-0.0010	-0.0015
0.0985	0.1421	1.4645	-0.0013	-0.0016
0.0739	0.2243	1.4572	-0.0012	-0.0009
0.0782	0.3248	1.4443	-0.0015	-0.0004
0.0728	0.4186	1.4336	-0.0014	-0.0001
0.0777	0.5841	1.4131	-0.0014	-0.0006
0.0774	0.6601	1.4039	-0.0015	-0.0011
0.0773	0.7502	1.3936	-0.0009	-0.0016
0.0799	0.8352	1.3834	-0.0006	-0.0016

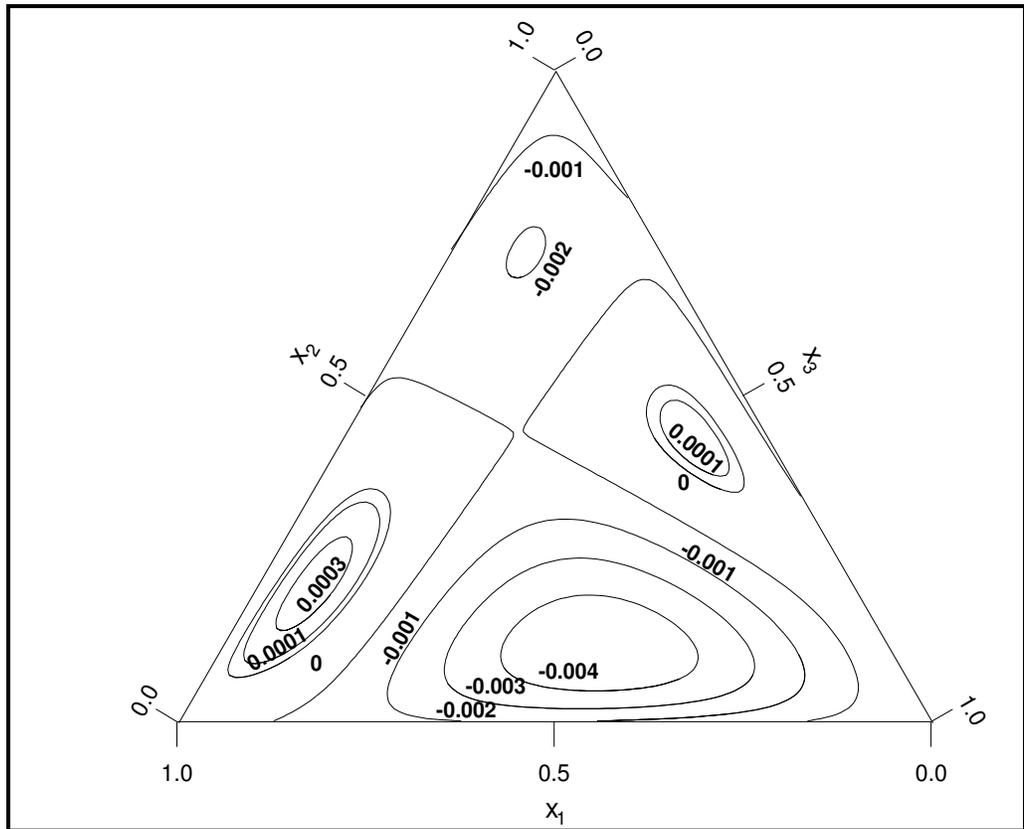


Figura 8.40 Isolíneas del cambio del índice de refracción de mezcla, $\Delta n_{D,123}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno

$x_1 = 0.71$	$x_2 = 0.21$	$\Delta n_{123, \max} = 0.0004$
$x_1 = 0.39$	$x_2 = 0.11$	$\Delta n_{123, \min} = -0.0048$

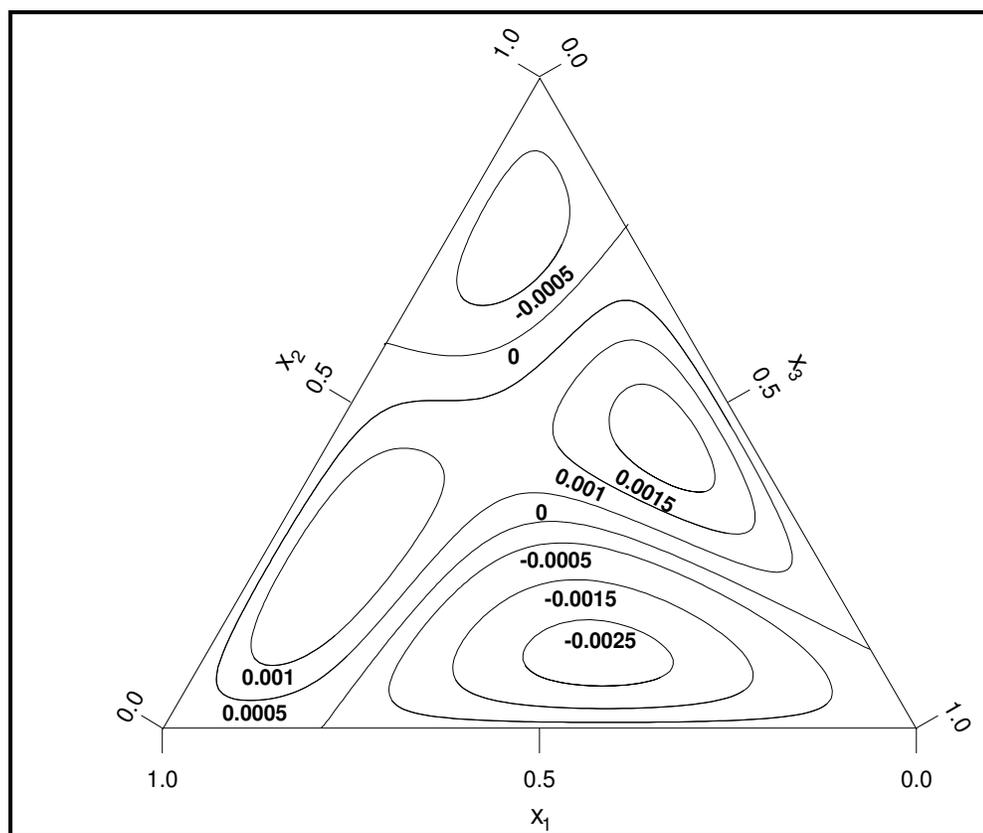


Figura 8.41 Isolíneas de la contribución ternaria al cambio del índice de refracción de mezcla, $(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno

$x_1 = 0.11$	$x_2 = 0.44$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{\max} = 0.0018$
$x_1 = 0.37$	$x_2 = 0.11$	$(\Delta n_{D,123} - \Delta n_{D,bin})_{\min} = -0.0029$

Tabla 8.31 Coeficientes de correlación A_p para el ajuste de los cambios del índice de refracción de mezclas binarias, Δn_D , utilizando la ecuación (8.1), y desviaciones estándar, s.

SISTEMA	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	s
Propanoato de propilo + hexano ^a	-0.0042	0.0015					0.00003
Propanoato de propilo + etilbenceno	-0.0089	0	0	0.0050	0	-0.0071	0.00004
Hexano + etilbenceno	-0.0076						0.0001
Propanoato de propilo + o-xileno	-0.0104	-0.0008	0.0023				0.0001
Hexano + o-xileno	-0.0081	-0.0015					0.00002
Propanoato de propilo + m-xileno	-0.0092	0	0.0014	0	0.0021	0.0003	0.00003
Hexano + m-xileno	-0.0059	0	0	-0.0019			0.00002
Propanoato de propilo + p-xileno	-0.0080	-0.0014					0.00003
Hexano + p-xileno	-0.0050	-0.0019	-0.0006				0.00002

^a H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 756-762.

Tabla 8.32 Coeficientes de correlación B_i para el ajuste de los cambios del índice de refracción de mezclas ternarias, $\Delta n_{D,123}$, y desviaciones estándar, s.

SISTEMA	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	s
Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno	0.0407	-0.0391	-0.0518			0.0001
SISTEMA	B_1	B_2	B_3	B_4	B_5	s
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno	0.2127	-0.8172	0.0380	0.7689	-0.2663	0.0009
Propanoato de propilo + hexano + m-xileno	-0.1288	-1.2657	1.9801	1.6738	-2.4909	0.0017
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno	-0.1339	-0.8067	1.3010	1.2388	-1.4646	0.0011

8.5 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA VARIACIÓN DE LA TENSIÓN SUPERFICIAL DE MEZCLA.

Siguiendo el mismo esquema empleado en los apartados anteriores, a continuación se muestra una tabla que recoge los valores tanto experimentales como bibliográficos de la tensión superficial de los productos empleados a 298.15 K y presión atmosférica, y también el origen y pureza de los mismos.

Tabla 8.33 Origen, pureza y tensión superficial de las sustancias empleadas a la temperatura de 298.15K

SUSTANCIA	$\sigma / \text{mN m}^{-1}$	
	Exp.	Bibliog.
Propanoato de propilo	24.10	24.21 ^a
Hexano	17.91	17.90 ^b
Etilbenceno	28.28	28.48 ^b
o-xileno	29.27	29.49 ^b
m-xileno	28.03	28.10 ^b
p-xileno	27.70	27.76 ^b

^a J. J. Jasper. *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1972**, 1, 841-1009.

^b TRC *Thermodynamic Tables Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center, The Texas A&M University System, College Station, 1995.*

La relación de las tablas y figuras correspondientes a los resultados obtenidos se incluye a continuación.

Tabla 8.34. Relación de tablas y figuras de los sistemas binarios

SISTEMA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + hexano	8.36	8.42
Propanoato de propilo + etilbenceno	8.36	8.43
Hexano + etilbenceno	8.36	8.44
Propanoato de propilo + o-xileno	8.38	8.47
Hexano + o-xileno	8.38	8.48
Propanoato de propilo + m-xileno	8.40	8.51
Hexano + m-xileno	8.40	8.52
Propanoato de propilo + p-xileno	8.42	8.55
Hexano + p-xileno	8.42	8.56

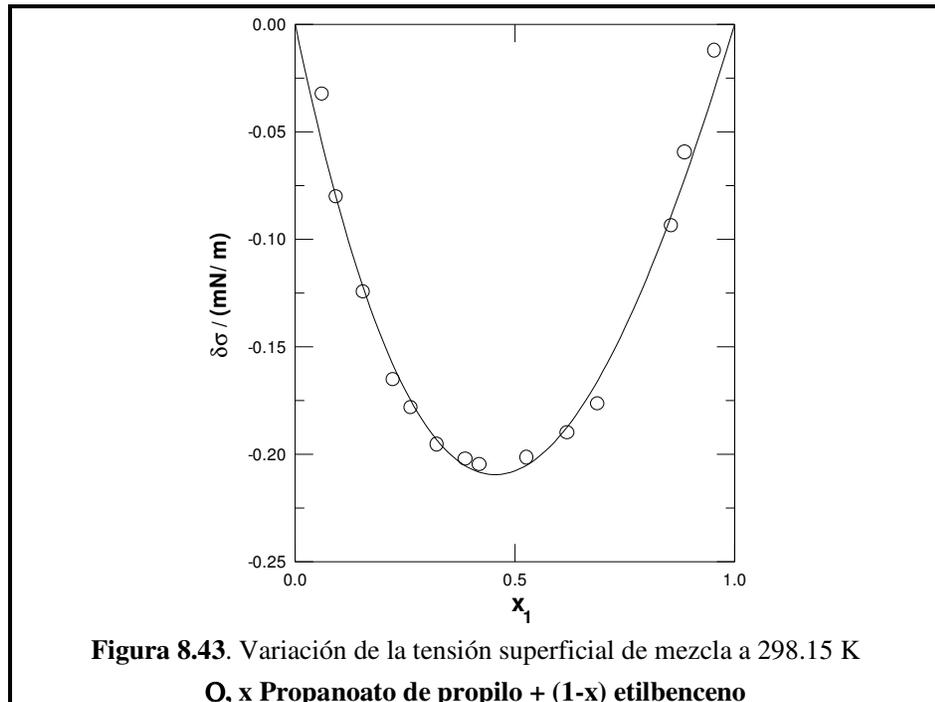
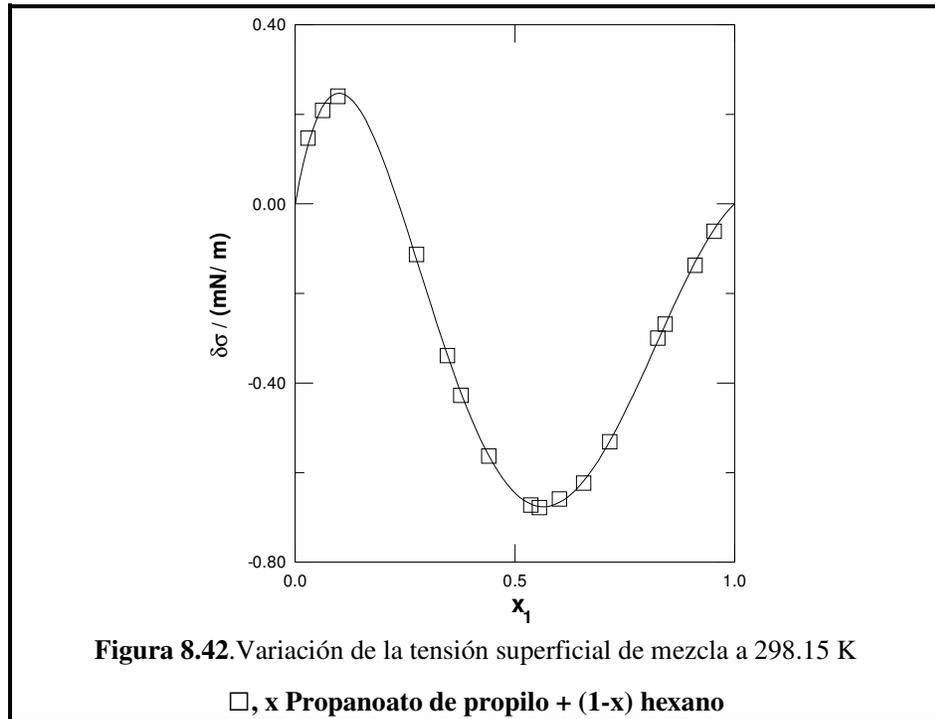
Tabla 8.35. Relación de tablas y figuras de los sistemas ternarios

SISTEMA	TERNARIO		CONTRIBUCIÓN TERNARIA	
	TABLA	FIGURA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno	8.37	8.45	8.37	8.46
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno	8.39	8.49	8.39	8.50
Propanoato de propilo + hexano + m-xileno	8.41	8.53	8.41	8.54
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno	8.43	8.57	8.43	8.58

En la tabla 8.44 se muestran los parámetros A_p , correspondientes a los ajustes teóricos de cada uno de los sistemas binarios estudiados, junto con sus desviaciones estándar. De la misma manera en la tabla 8.45 aparecen los parámetros B_i y las desviaciones estándar.

Tabla 8.36 Tensiones y variación de la tensión superficial de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$	x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) hexano							
0.0290	18.23	0.15	0.13	0.5560	20.67	-0.68	-0.68
0.0621	18.50	0.21	0.22	0.6016	20.97	-0.66	-0.67
0.0973	18.75	0.24	0.25	0.6565	21.35	-0.62	-0.62
0.2761	19.50	-0.11	-0.12	0.7156	21.81	-0.53	-0.53
0.3464	19.71	-0.34	-0.34	0.8250	22.72	-0.30	-0.31
0.3770	19.81	-0.43	-0.42	0.8420	22.85	-0.27	-0.27
0.4403	20.07	-0.56	-0.56	0.9099	23.41	-0.14	-0.13
0.5363	20.56	-0.67	-0.67	0.9532	23.75	-0.06	-0.06
x Propanoato de propilo + (1-x) etilbenceno							
0.0607	27.99	-0.03	-0.05	0.4192	26.32	-0.20	-0.21
0.0928	27.81	-0.08	-0.08	0.5266	25.88	-0.20	-0.20
0.1553	27.50	-0.12	-0.12	0.6193	25.50	-0.19	-0.19
0.2227	27.18	-0.16	-0.16	0.6879	25.23	-0.18	-0.17
0.2628	27.00	-0.18	-0.17	0.8558	24.61	-0.09	-0.09
0.3229	26.73	-0.19	-0.19	0.8869	24.51	-0.06	-0.07
0.3876	26.46	-0.20	-0.20	0.9541	24.28	-0.01	-0.03
x Hexano + (1-x) etilbenceno							
0.0545	27.18	-0.43	-0.43	0.5315	21.44	-1.30	-1.28
0.0821	26.81	-0.62	-0.59	0.5589	21.17	-1.27	-1.26
0.1526	25.84	-0.91	-0.90	0.6752	20.26	-1.01	-1.04
0.2099	25.07	-1.06	-1.07	0.6879	20.15	-0.99	-1.00
0.2419	24.58	-1.13	-1.14	0.7529	19.73	-0.76	-0.80
0.3766	23.00	-1.28	-1.30	0.8542	18.96	-0.46	-0.42
0.4020	22.81	-1.29	-1.31	0.8821	18.79	-0.34	-0.32
0.4645	22.13	-1.33	-1.32	0.9515	18.33	-0.07	-0.09
0.5071	21.67	-1.33	-1.30				



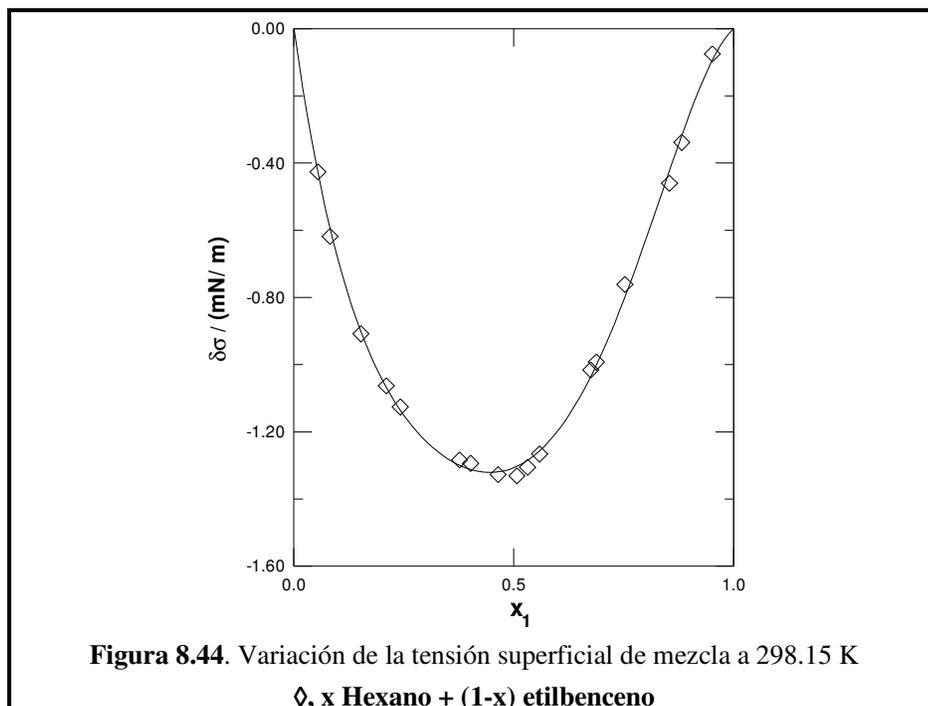


Tabla 8.37 Tensiones y variación de la tensión superficial del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno				
0.7907	0.1284	23.51	-0.14	-0.16
0.6755	0.0724	24.59	-0.11	-0.12
0.6783	0.1428	23.84	-0.12	-0.14
0.5855	0.0801	24.89	-0.11	-0.14
0.5865	0.1441	24.19	-0.14	-0.14
0.5982	0.2214	23.23	-0.26	-0.21
0.6187	0.3061	22.10	-0.42	-0.40
0.4993	0.1475	24.53	-0.13	-0.16
0.5049	0.2298	23.54	-0.25	-0.19
0.4953	0.3222	22.57	-0.30	-0.27
0.5223	0.3995	21.50	-0.46	-0.45
0.4264	0.0899	25.37	-0.20	-0.20
0.4297	0.1452	24.79	-0.18	-0.19
0.4442	0.2948	23.12	-0.25	-0.23
0.4193	0.3982	22.09	-0.31	-0.29
0.3535	0.1924	24.56	-0.25	-0.25
0.3357	0.3032	23.53	-0.21	-0.28
0.3178	0.4235	22.32	-0.24	-0.29
0.3349	0.4784	21.65	-0.27	-0.28
0.2623	0.3933	22.79	-0.31	-0.36
0.2706	0.4628	22.10	-0.25	-0.31
0.2684	0.5457	21.21	-0.29	-0.25
0.2688	0.6476	20.27	-0.17	-0.15
0.1597	0.0752	26.48	-0.35	-0.38
0.1689	0.1084	26.04	-0.41	-0.44
0.1635	0.2430	24.49	-0.58	-0.59
0.1646	0.4032	22.78	-0.63	-0.57

Tabla 8.37 (continuación)

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
0.1662	0.4635	22.20	-0.58	-0.53
0.1645	0.5815	21.20	-0.36	-0.37
0.1677	0.6417	20.67	-0.26	-0.23
0.1710	0.7425	19.88	0.02	0.01
0.1001	0.0737	26.68	-0.42	-0.44
0.0975	0.1432	25.77	-0.62	-0.63
0.0975	0.2950	25.77	-0.75	-0.81
0.0999	0.3975	22.87	-0.87	-0.81
0.0966	0.4767	22.18	-0.76	-0.78
0.0943	0.5573	21.46	-0.65	-0.68
0.0965	0.6416	20.72	-0.50	-0.49
0.0989	0.7145	20.19	-0.26	-0.28

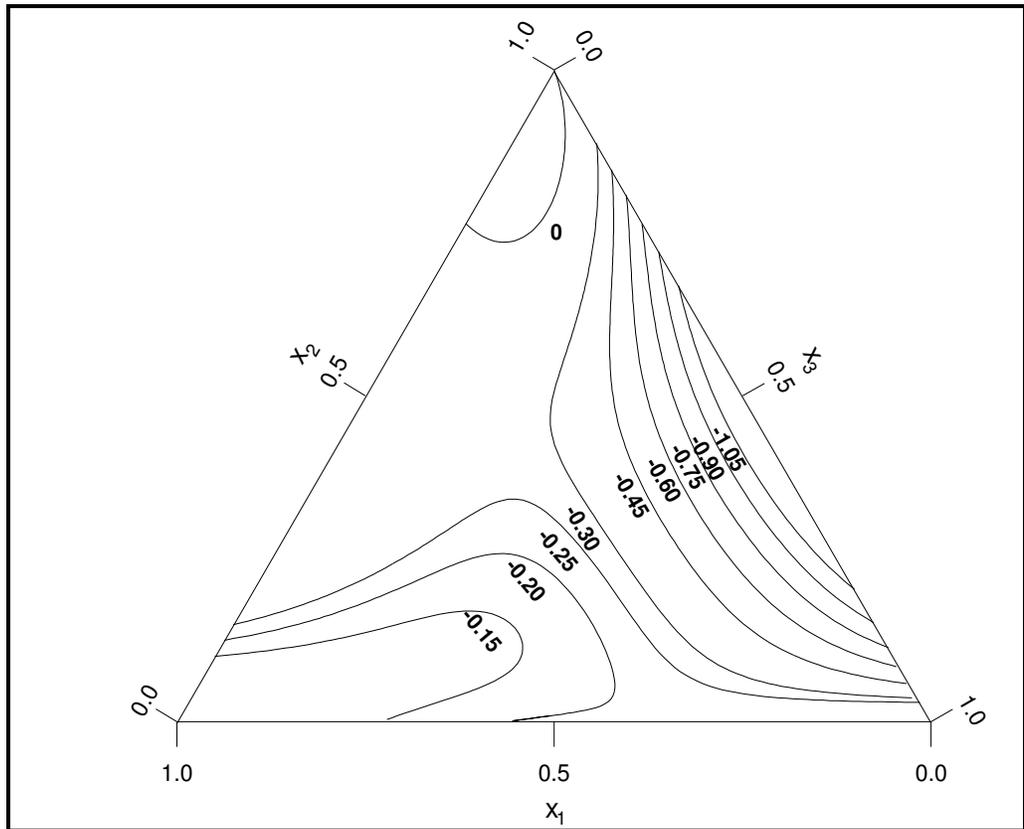


Figura 8.45 Isolíneas del cambio de la variación de la tensión superficial de mezcla, $\delta\sigma_{123}$, a 298.15 K del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

$x_1 = 0.10$	$x_2 = 0.89$	$\delta\sigma_{123,\max} = 0.2304 \text{ mN m}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.45$	$\delta\sigma_{123,\min} = -1.3214 \text{ mN m}^{-1}$

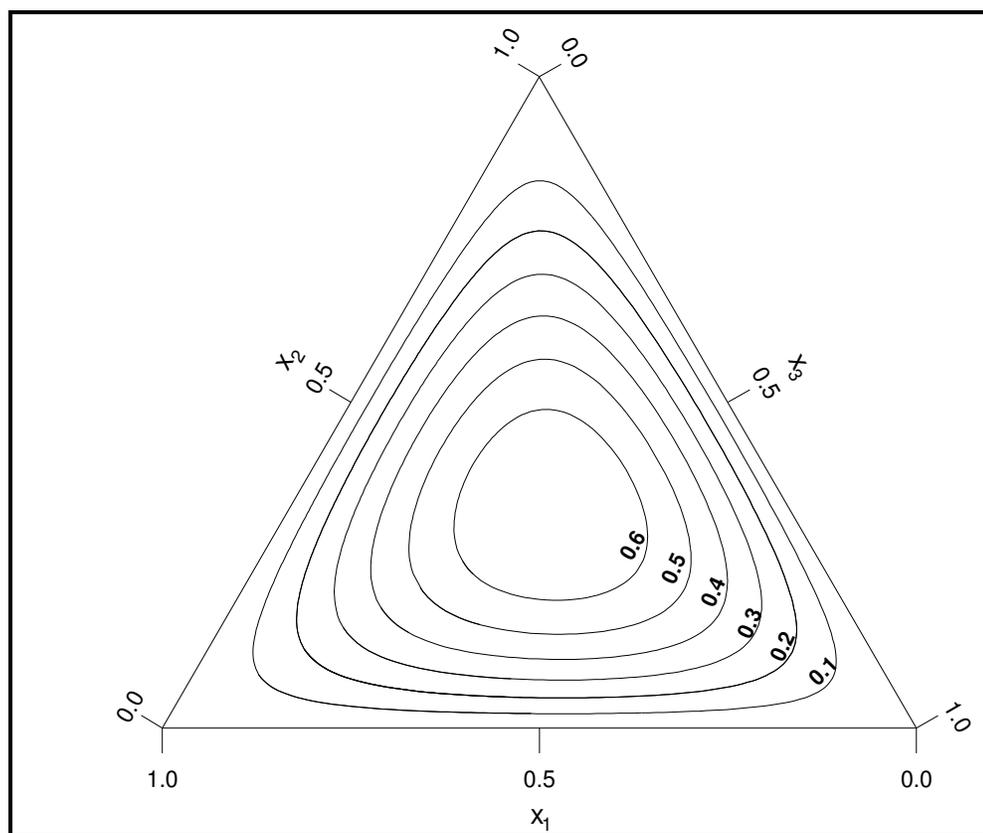


Figura 8.46 Isolíneas de la contribución ternaria a la variación de la tensión superficial de mezcla, $(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

$x_1 = 0.32$	$x_2 = 0.33$	$(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})_{max} = 0.6991 \text{ mN m}^{-1}$
--------------	--------------	--

Tabla 8.38 Tensiones y variación de la tensión superficial de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$	x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) o-xileno							
0.0587	28.88	-0.09	-0.09	0.5170	26.29	-0.31	-0.31
0.0915	28.67	-0.13	-0.13	0.5814	25.98	-0.29	-0.29
0.1548	28.27	-0.20	-0.20	0.6503	25.64	-0.27	-0.26
0.2236	27.86	-0.26	-0.26	0.6829	25.49	-0.25	-0.25
0.2531	27.68	-0.28	-0.28	0.7507	25.18	-0.21	-0.21
0.3216	27.30	-0.31	-0.31	0.7823	25.03	-0.19	-0.20
0.3862	26.96	-0.32	-0.32	0.8909	24.54	-0.13	-0.13
0.4212	26.77	-0.32	-0.32	0.9636	24.23	-0.05	-0.06
0.4836	26.46	-0.32	-0.32				
x Hexano + (1-x) o-xileno							
0.0474	28.51	-0.23	-0.24	0.4536	22.45	-1.67	-1.67
0.1254	27.18	-0.67	-0.68	0.4913	22.06	-1.63	-1.63
0.1551	26.67	-0.84	-0.84	0.5729	21.30	-1.46	-1.44
0.2030	25.88	-1.09	-1.09	0.6012	21.09	-1.35	-1.35
0.2379	25.30	-1.27	-1.25	0.6762	20.54	-1.04	-1.04
0.3032	24.34	-1.49	-1.49	0.7338	20.15	-0.78	-0.78
0.3482	23.70	-1.62	-1.60	0.8549	19.28	-0.27	-0.26
0.4058	23.00	-1.66	-1.68	0.9584	18.39	0.01	-0.01

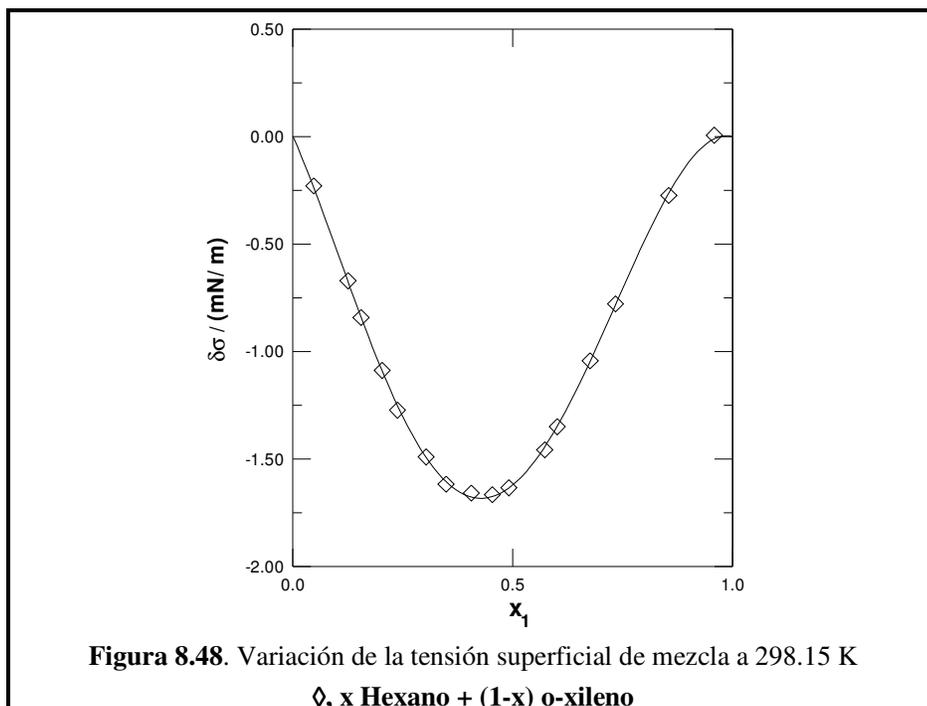
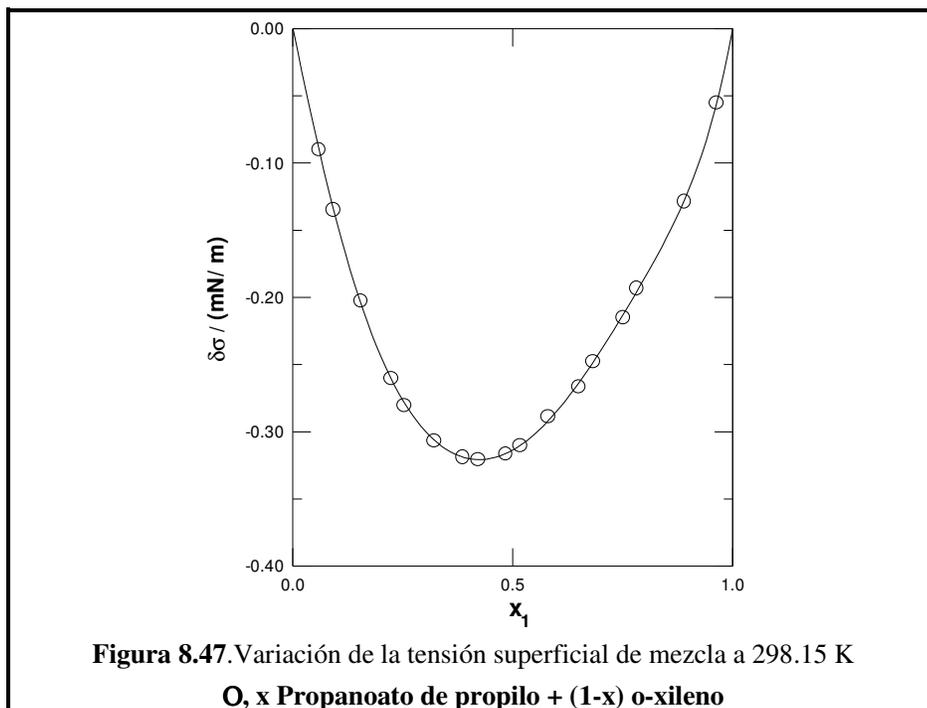


Tabla 8.39 Tensiones y variación de la tensión superficial del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno				
0.7951	0.1199	23.41	-0.38	-0.35
0.6780	0.1400	23.68	-0.50	-0.56
0.7150	0.1946	22.82	-0.54	-0.51
0.6177	0.1214	24.05	-0.65	-0.64
0.6555	0.1627	23.35	-0.68	-0.61
0.6332	0.2811	22.13	-0.67	-0.62
0.5458	0.0984	24.63	-0.70	-0.70
0.5486	0.1844	23.46	-0.88	-0.80
0.5336	0.2741	22.56	-0.84	-0.78
0.5501	0.3617	21.73	-0.59	-0.67
0.4499	0.0356	26.01	-0.52	-0.53
0.4760	0.0498	25.68	-0.57	-0.59
0.4382	0.2339	23.39	-0.95	-0.98
0.4180	0.4022	21.79	-0.75	-0.73
0.4336	0.4824	20.94	-0.61	-0.57
0.3352	0.1489	24.91	-0.94	-1.03
0.3552	0.2881	23.14	-1.02	-1.08
0.3547	0.3743	22.30	-0.89	-0.90
0.3396	0.4689	21.50	-0.68	-0.65
0.3492	0.5654	20.61	-0.43	-0.39
0.2741	0.3874	22.47	-0.98	-1.03
0.2653	0.5540	21.12	-0.49	-0.46
0.3001	0.6059	20.53	-0.30	-0.28
0.1543	0.0767	26.98	-0.62	-0.68
0.1676	0.1409	25.89	-0.91	-1.01
0.1715	0.5638	21.38	-0.60	-0.65
0.1651	0.6578	20.68	-0.26	-0.25

Tabla 8.39 (continuación)

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
0.1698	0.7512	19.91	0.05	0.08
0.0964	0.4634	22.28	-1.23	-1.31
0.0977	0.5734	21.37	-0.88	-0.90
0.1018	0.6313	21.03	-0.54	-0.61
0.0926	0.7261	20.39	-0.16	-0.21
0.0982	0.8222	19.57	0.14	0.15

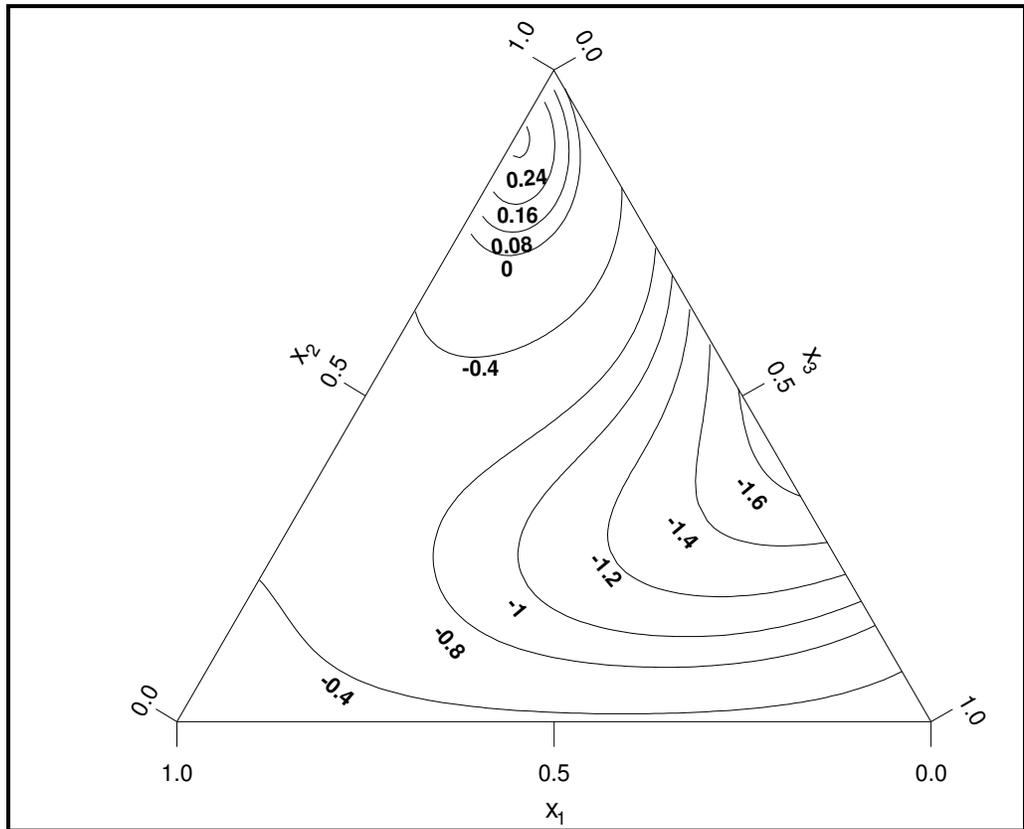


Figura 8.49 Isolíneas del cambio de la variación de la tensión superficial de mezcla, $\delta\sigma_{123}$, a 298.15 K del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno

$x_1 = 0.10$	$x_2 = 0.89$	$\delta\sigma_{123,\max} = 0.2478 \text{ mN m}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.43$	$\delta\sigma_{123,\min} = -1.6826 \text{ mN m}^{-1}$

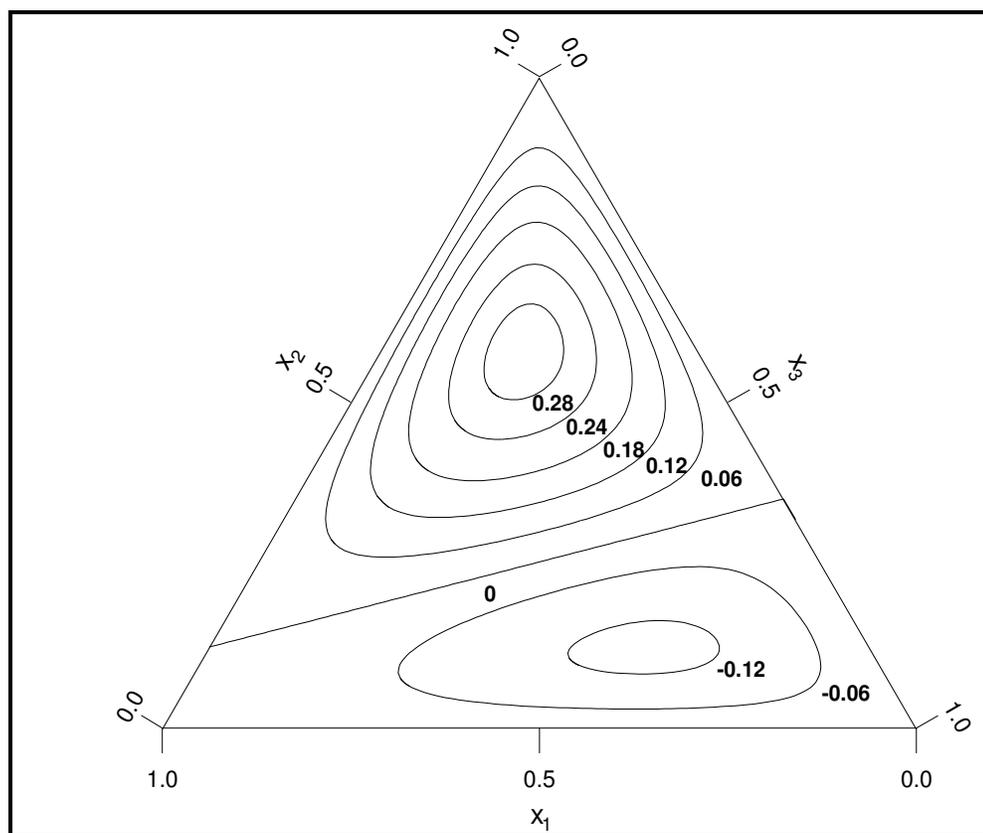


Figura 8.50 Isolíneas de la contribución ternaria a la variación de la tensión superficial de mezcla, $(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ o-xileno

$x_1 = 0.23$	$x_2 = 0.58$	$(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})_{max} = 0.2981 \text{ mN m}^{-1}$
$x_1 = 0.30$	$x_2 = 0.12$	$(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})_{min} = -0.1310 \text{ mN m}^{-1}$

Tabla 8.40 Tensiones y variación de la tensión superficial de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$	x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) m-xileno							
0.0621	27.69	-0.10	-0.09	0.4215	26.07	-0.31	-0.30
0.0989	27.50	-0.14	-0.14	0.6132	25.34	-0.28	-0.28
0.1636	27.19	-0.20	-0.20	0.7485	24.86	-0.23	-0.23
0.2293	26.88	-0.25	-0.25	0.7827	24.74	-0.21	-0.21
0.2608	26.74	-0.26	-0.26	0.8542	24.52	-0.15	-0.15
0.3264	26.45	-0.29	-0.29	0.8896	24.41	-0.12	-0.12
x Hexano + (1-x) m-xileno							
0.0522	27.13	-0.36	-0.36	0.5086	21.50	-1.38	-1.38
0.0797	26.69	-0.53	-0.54	0.5677	21.01	-1.27	-1.28
0.1442	25.66	-0.91	-0.90	0.6431	20.41	-1.11	-1.11
0.2008	24.85	-1.14	-1.15	0.6771	20.15	-1.03	-1.02
0.2281	24.48	-1.23	-1.24	0.7418	19.70	-0.82	-0.82
0.3075	23.50	-1.42	-1.42	0.7668	19.54	-0.72	-0.73
0.3603	22.91	-1.47	-1.47	0.8545	18.99	-0.39	-0.39
0.4106	22.39	-1.48	-1.47	0.8802	18.83	-0.29	-0.28
0.4174	22.33	-1.47	-1.47	0.9600	18.29	-0.02	-0.03

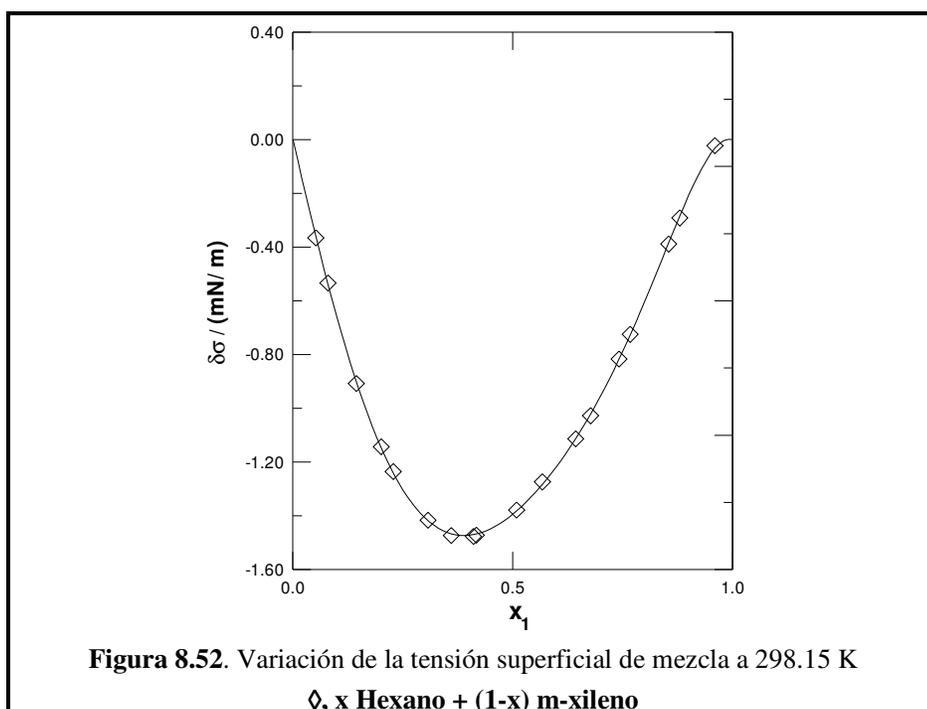
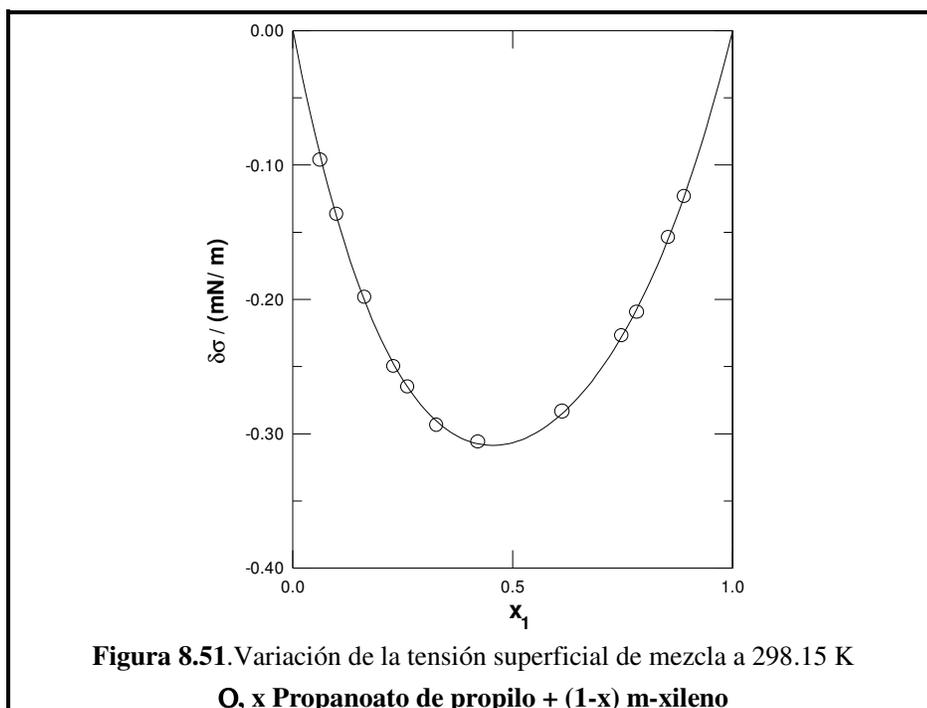


Tabla 8.41 Tensiones y variación de la tensión superficial del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno				
0.8633	0.0568	23.89	-0.18	-0.18
0.7393	0.0871	23.92	-0.32	-0.36
0.7758	0.1526	23.06	-0.37	-0.37
0.6640	0.1544	23.34	-0.52	-0.52
0.6909	0.2289	22.42	-0.57	-0.54
0.5722	0.0833	24.43	-0.51	-0.51
0.5925	0.1537	23.54	-0.60	-0.60
0.5769	0.2436	22.60	-0.69	-0.69
0.4917	0.0824	24.70	-0.57	-0.56
0.5110	0.1206	24.21	-0.59	-0.64
0.4903	0.2463	22.81	-0.80	-0.79
0.5103	0.3050	22.15	-0.79	-0.78
0.5030	0.4116	21.15	-0.74	-0.74
0.4207	0.0851	24.90	-0.61	-0.61
0.4353	0.1269	24.35	-0.69	-0.70
0.4394	0.2002	23.43	-0.85	-0.81
0.4795	0.2398	22.93	-0.79	-0.80
0.4170	0.4056	21.44	-0.85	-0.83
0.4362	0.4839	20.73	-0.69	-0.70
0.3576	0.1166	24.71	-0.73	-0.73
0.3319	0.2294	23.48	-0.93	-0.95
0.3522	0.2843	22.79	-0.98	-0.96
0.3343	0.4800	21.06	-0.80	-0.80
0.3607	0.5604	20.34	-0.60	-0.59
0.2296	0.5140	21.09	-0.84	-0.85
0.2713	0.1406	24.63	-0.91	-0.84
0.2645	0.2183	23.76	-1.02	-1.01

Tabla 8.41 (continuación)

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
0.2613	0.3146	22.77	-1.05	-1.07
0.2734	0.3780	22.10	-1.03	-1.02
0.2629	0.4824	21.23	-0.88	-0.88
0.2782	0.5399	20.75	-0.72	-0.72
0.2644	0.6613	19.90	-0.40	-0.35
0.1607	0.1508	24.95	-0.92	-0.92
0.1668	0.2234	24.07	-1.04	-1.10
0.1701	0.2783	23.37	-1.17	-1.17
0.1634	0.4118	22.08	-1.14	-1.14
0.1704	0.4620	21.61	-1.07	-1.06
0.1613	0.5846	20.71	-0.77	-0.78
0.1709	0.6375	20.31	-0.59	-0.59
0.1635	0.7612	19.57	-0.12	-0.11
0.0974	0.2347	24.09	-1.18	-1.18
0.0958	0.2995	23.37	-1.25	-1.28
0.0968	0.4515	21.87	-1.21	-1.22
0.1024	0.5282	21.22	-1.06	-1.06
0.1106	0.6165	20.54	-0.81	-0.81
0.0926	0.7321	19.83	-0.43	-0.44
0.1017	0.8161	19.33	-0.04	-0.04

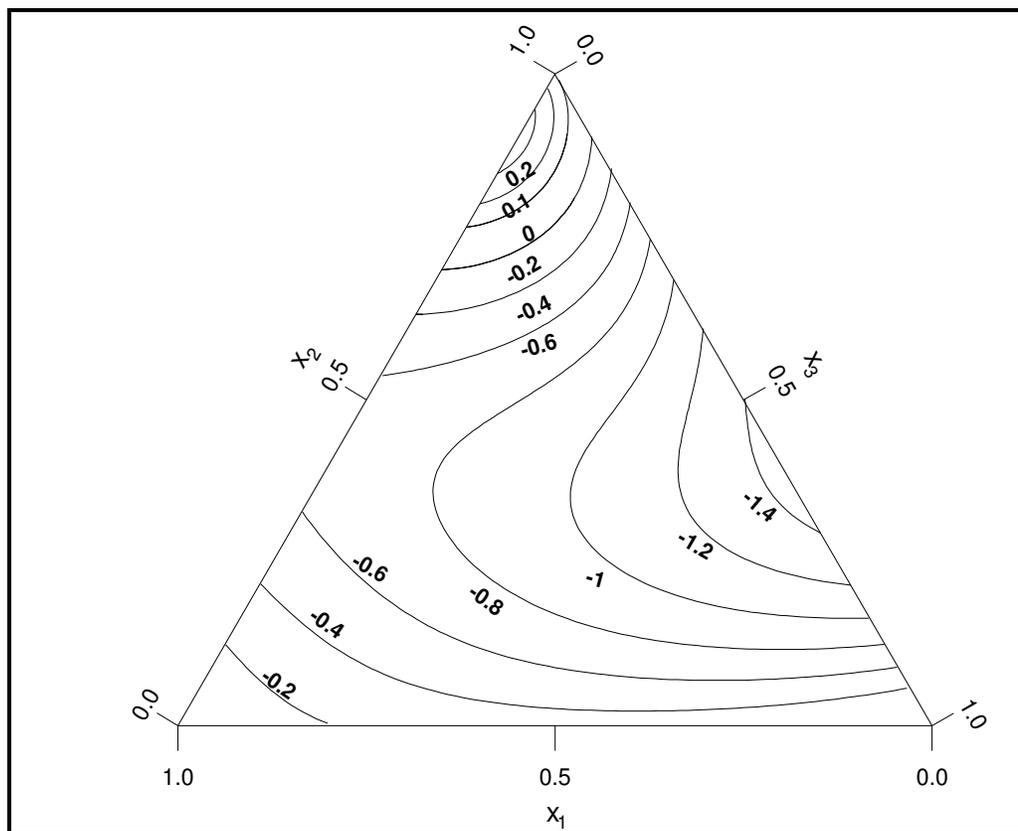


Figura 8.53 Isolíneas del cambio de la variación de la tensión superficial de mezcla, $\delta\sigma_{123}$, a 298.15 K del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno

$x_1 = 0.10$	$x_2 = 0.89$	$\delta\sigma_{123,\max} = 0.2221 \text{ mN m}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.39$	$\delta\sigma_{123,\min} = -1.4734 \text{ mN m}^{-1}$

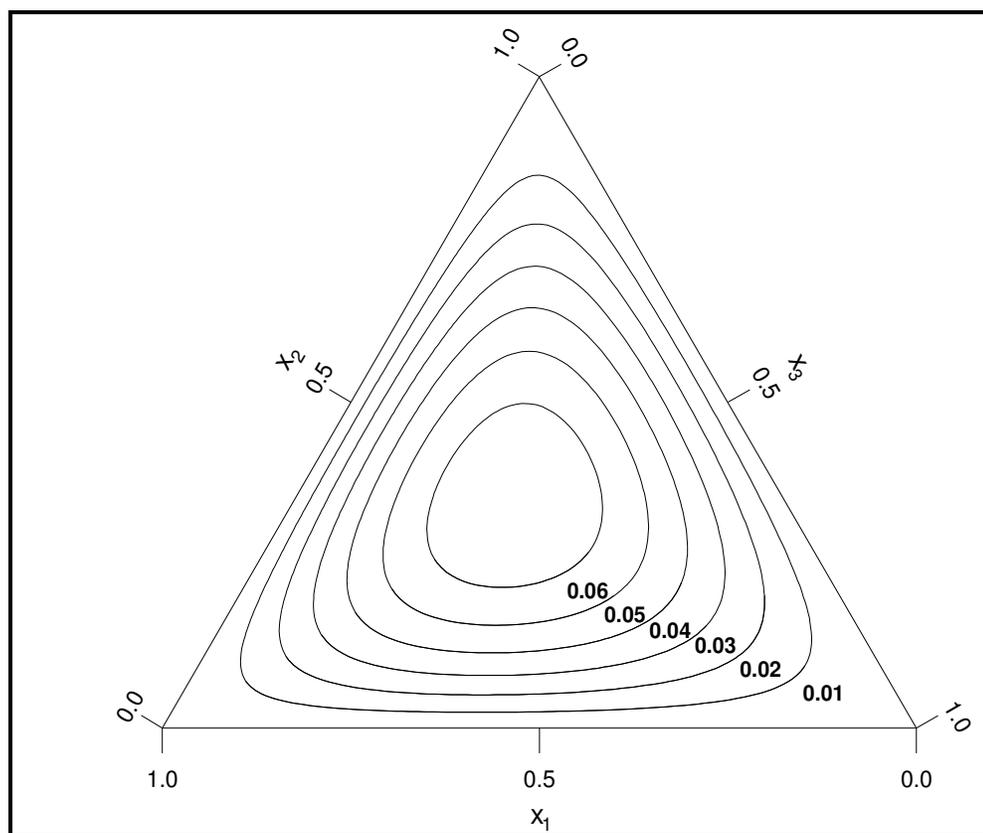


Figura 8.54 Isolíneas de la contribución ternaria a la variación de la tensión superficial de mezcla, $(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ m-xileno

$x_1 = 0.36$	$x_2 = 0.35$	$(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})_{max} = 0.0687 \text{ mN m}^{-1}$
--------------	--------------	--

Tabla 8.42 Tensiones y variación de la tensión superficial de los sistemas binarios a 298.15 K

x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$	x	$\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x Propanoato de propilo + (1-x) p-xileno							
0.0610	27.46	-0.02	-0.02	0.5211	25.71	-0.12	-0.12
0.0898	27.35	-0.03	-0.03	0.5809	25.51	-0.10	-0.10
0.1545	27.09	-0.05	-0.05	0.6209	25.38	-0.09	-0.09
0.2219	26.82	-0.08	-0.08	0.6846	25.18	-0.06	-0.06
0.2558	26.69	-0.09	-0.09	0.7187	25.07	-0.04	-0.05
0.3257	26.42	-0.10	-0.11	0.7976	24.82	-0.01	-0.01
0.3880	26.19	-0.12	-0.12	0.8562	24.63	0.01	0.01
0.4204	26.07	-0.12	-0.12	0.8779	24.56	0.02	0.01
0.4851	25.84	-0.12	-0.12	0.9544	24.29	0.02	0.02
x Hexano + (1-x) p-xileno							
0.0535	26.84	-0.33	-0.33	0.4920	21.59	-1.30	-1.30
0.0718	26.58	-0.41	-0.43	0.5267	21.29	-1.25	-1.26
0.1265	25.76	-0.70	-0.69	0.6034	20.67	-1.12	-1.12
0.1341	25.66	-0.73	-0.73	0.6394	20.39	-1.05	-1.04
0.3083	23.45	-1.23	-1.23	0.6877	20.07	-0.90	-0.91
0.3397	23.10	-1.27	-1.28	0.7826	19.41	-0.62	-0.62
0.3990	22.47	-1.33	-1.32	0.8126	19.22	-0.52	-0.52
0.4670	21.81	-1.32	-1.31	0.8798	18.79	-0.29	-0.30

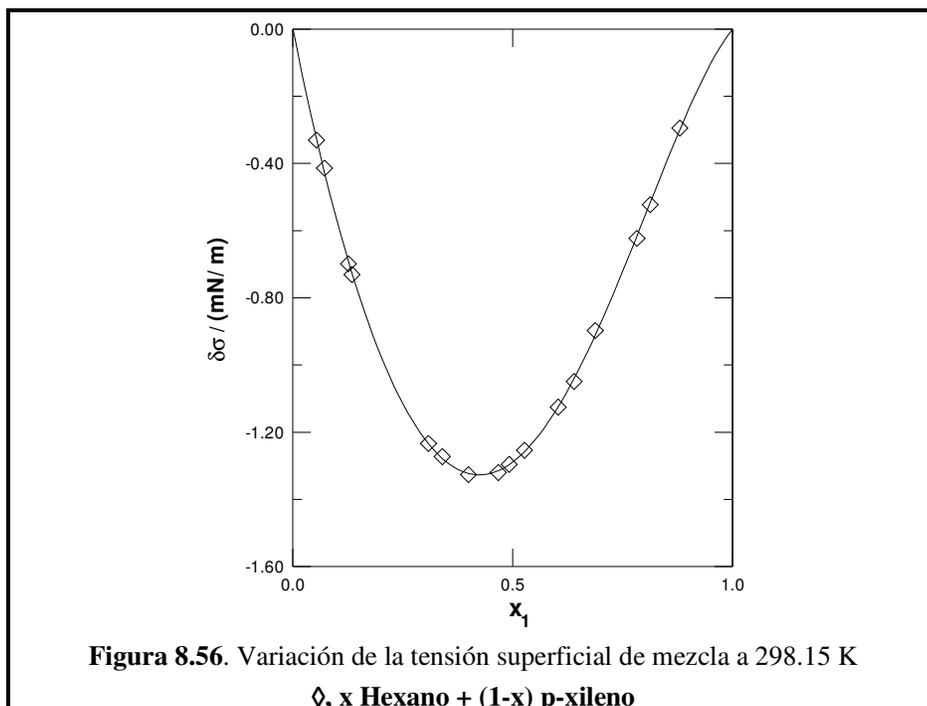
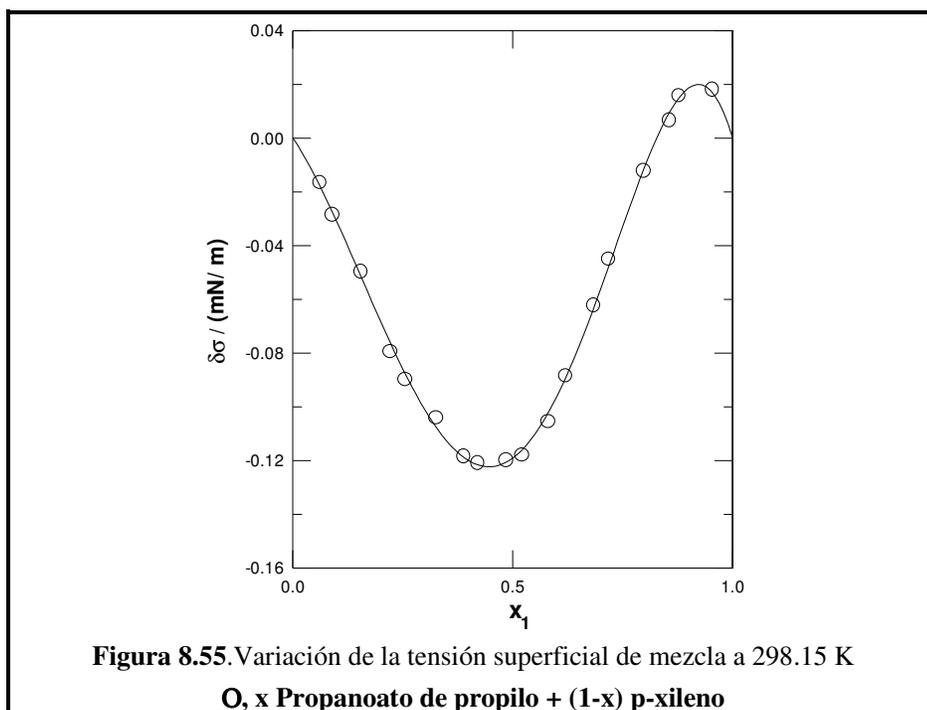


Tabla 8.43 Tensiones y variación de la tensión superficial del sistema ternario a 298.15 K

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno				
0.8630	0.0593	23.83	-0.18	-0.16
0.7445	0.0791	23.89	-0.36	-0.36
0.7684	0.1453	23.12	-0.39	-0.41
0.6602	0.0854	23.95	-0.54	-0.49
0.6786	0.1353	23.33	-0.60	-0.57
0.6970	0.2136	22.51	-0.59	-0.56
0.6055	0.1445	23.44	-0.67	-0.70
0.6056	0.2122	22.67	-0.77	-0.73
0.5998	0.3209	21.70	-0.70	-0.67
0.5030	0.2445	22.65	-0.84	-0.87
0.5188	0.2898	22.15	-0.85	-0.81
0.5024	0.4186	21.10	-0.69	-0.65
0.4313	0.1469	23.78	-0.93	-0.90
0.4723	0.1344	23.84	-0.85	-0.84
0.4300	0.3140	22.17	-0.91	-0.88
0.4178	0.4000	21.55	-0.73	-0.71
0.3279	0.0784	25.02	-0.73	-0.67
0.3342	0.1370	24.27	-0.88	-0.92
0.3523	0.1989	23.51	-0.98	-1.03
0.3806	0.3369	22.14	-0.89	-0.88
0.3441	0.4761	21.21	-0.59	-0.56
0.3889	0.5210	20.69	-0.51	-0.48
0.2649	0.1434	24.49	-0.85	-0.93
0.2781	0.1690	24.13	-0.91	-1.00
0.2760	0.2959	22.80	-1.00	-1.05
0.2536	0.3942	22.09	-0.84	-0.88
0.2686	0.4825	21.38	-0.63	-0.60

Tabla 8.43 (continuación)

x_1	x_2	$\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123}/\text{mN m}^{-1}$	$\delta\sigma_{123,\text{cal}}/\text{mN m}^{-1}$
0.2727	0.5609	20.89	-0.34	-0.35
0.2670	0.6557	20.19	-0.13	-0.14
0.1582	0.0773	25.82	-0.55	-0.59
0.1604	0.2418	23.66	-1.09	-1.11
0.1668	0.2897	23.18	-1.08	-1.12
0.1618	0.4112	22.18	-0.92	-0.97
0.1728	0.4492	21.88	-0.80	-0.85
0.1633	0.7601	19.75	0.07	0.10
0.0897	0.1593	24.98	-0.84	-0.90
0.0897	0.2358	23.98	-1.09	-1.10
0.0951	0.2854	23.43	-1.14	-1.15
0.0915	0.3987	22.39	-1.08	-1.12
0.0983	0.4590	21.90	-0.95	-1.00
0.0930	0.5469	21.26	-0.75	-0.78
0.0946	0.6493	20.57	-0.43	-0.44
0.0944	0.7218	20.08	-0.21	-0.19
0.0947	0.8147	19.50	0.11	0.09

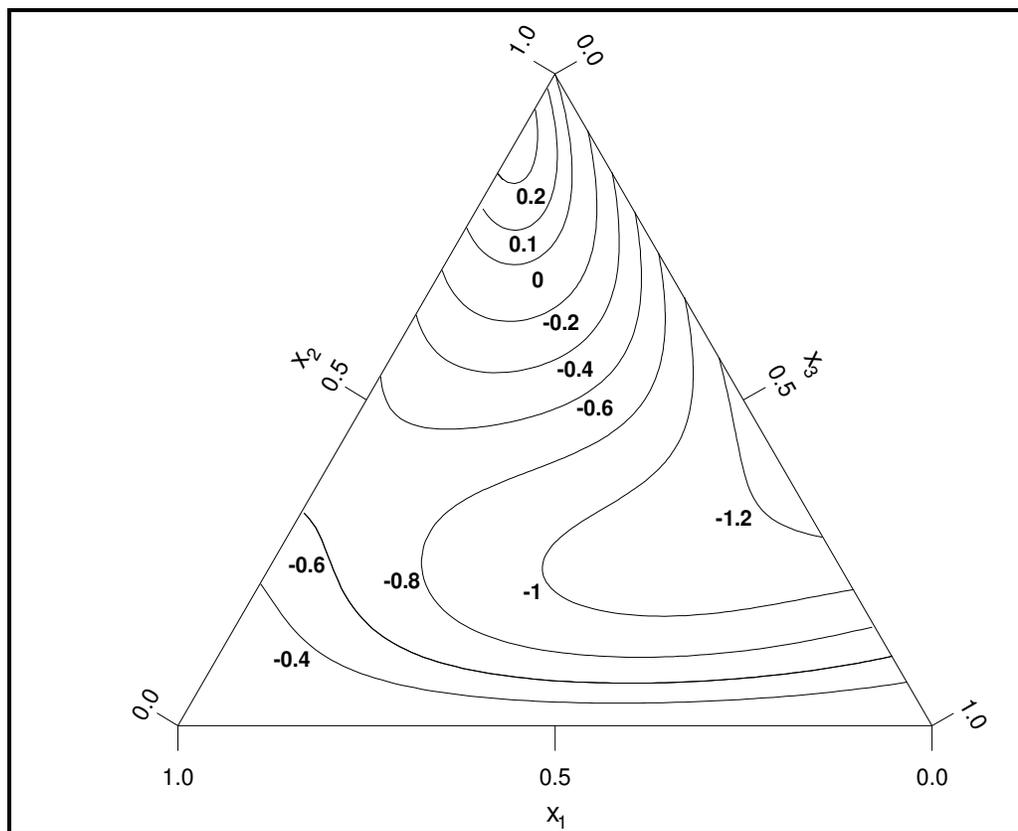


Figura 8.57 Isolíneas del cambio de la variación de la tensión superficial de mezcla, $\delta\sigma_{123}$, a 298.15 K del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno

$x_1 = 0.10$	$x_2 = 0.89$	$\delta\sigma_{123,\max} = 0.2396 \text{ mN m}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.42$	$\delta\sigma_{123,\min} = -1.3268 \text{ mN m}^{-1}$

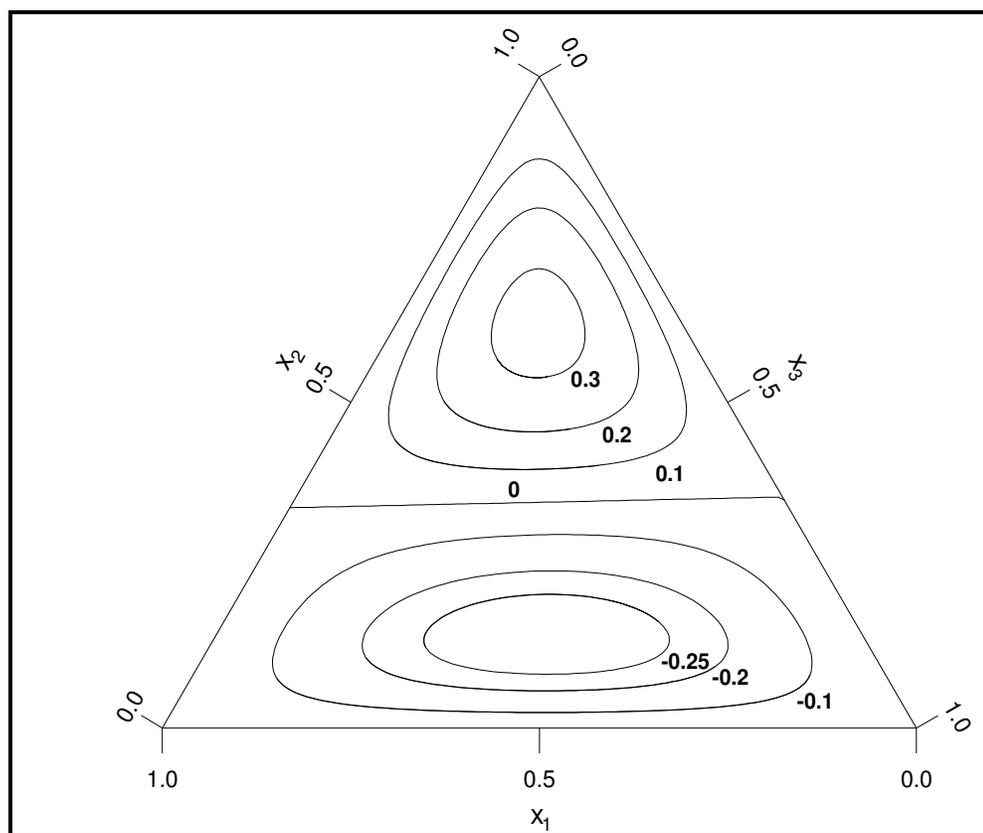


Figura 8.58 Isolíneas de la contribución ternaria a la variación de la tensión superficial de mezcla, $(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})$ a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ p-xileno

$x_1 = 0.19$	$x_2 = 0.62$	$(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})_{max} = 0.3342 \text{ mN m}^{-1}$
$x_1 = 0.42$	$x_2 = 0.14$	$(\delta\sigma_{123}-\delta\sigma_{bin})_{min} = -0.2917 \text{ mN m}^{-1}$

Tabla 8.44 Coeficientes de correlación A_p para el ajuste de la variación de la tensión superficial de mezclas binarias, $\delta\sigma / \text{mN m}^{-1}$, utilizando la ecuación (8.1), y desviaciones estándar, $s / \text{mN m}^{-1}$.

SISTEMA	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	s
Propanoato de propilo + hexano	-2.58	-1.92	4.88	-1.31			0.01
Propanoato de propilo + etilbenceno	-0.83	0.15					0.01
Hexano + etilbenceno	-5.22	1.07	0	3.03			0.02
Propanoato de propilo + o-xileno	-1.25	0.37	-0.13	0	-0.32	-0.43	0.002
Hexano + o-xileno	-6.42	3.38	4.47	-0.81			0.01
Propanoato de propilo + m-xileno	-1.23	0.18	-0.28				0.002
Hexano + m-xileno	-5.58	2.67	-0.78	0	3.03	1.16	0.01
Propanoato de propilo + p-xileno	-0.48	0.24	0.64	0.16			0.002
Hexano + p-xileno	-5.16	1.97	1.02	0.51			0.01

Tabla 8.45 Coeficientes de correlación B_i para el ajuste de la variación de la tensión superficial de mezclas ternarias, $\delta\sigma_{123} / \text{mN m}^{-1}$, utilizando la ecuación (8.3) y desviaciones estándar, $s / \text{mN m}^{-1}$.

SISTEMA	B_1	B_2	B_3	s
Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno	17.26	1.05	2.10	0.03
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno	-14.35	10.60	40.82	0.05
Propanoato de propilo + hexano + m-xileno	1.08	1.21	1.04	0.02
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno	-19.59	1.37	55.25	0.04

8.6 RESULTADOS EXPERIMENTALES DE LA VARIACIÓN DE LA VISCOSIDAD DE MEZCLA.

En el siguiente apartado se muestran tanto los valores experimentales como las correspondientes representaciones gráficas de los sistemas binarios que constituyen este trabajo a excepción del sistema binario {**x Propanoato de propilo + (1-x) hexano**} como ya se mencionó al inicio de este capítulo.

Al igual que se ha venido haciendo en el resto de apartados a continuación, se muestra una tabla con los valores experimentales y bibliográficos de la viscosidad de los productos empleados a 298,15 K y presión atmosférica, al mismo tiempo que se puede observar su origen y pureza.

Tabla 8.46 Origen, pureza y viscosidad de las sustancias empleadas a la temperatura de 298.15K

SUSTANCIA	η / mPa s	
	Exp.	Bibliog.
Propanoato de propilo	0.6410	0.6409 ^a
Hexano	0.2973	0.2968 ^b
Etilbenceno	0.6369	0.6373 ^c
o-xileno	0.7506	0.754 ^b
m-xileno	0.5830	0.581 ^c
		0.579 ^b
p-xileno	0.5999	0.603 ^b

^a T. E. Daubert, R. P. Danner, *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*; Hemisphere Publishing Corporation: Bristol, PA, **1989**.

^bTRC *Thermodynamic Tables Hydrocarbons. Thermodynamic Research Center*, The Texas A&M University System, College Station, **1995**.

^cJ. A. Riddick, W. B. Bunger, T. K. Sakano. *Organic solvents, Physical Properties and Methods of Purification*, Vol. II, *Tecniques of Chemistry*, 4^a ed., Wiley, **1986**, New York.

A continuación se muestra la relación de tablas y figuras correspondientes a los resultados obtenidos

Tabla 8.47. Relación de tablas y figuras de los sistemas binarios

SISTEMA	TABLA	FIGURA
Propanoato de propilo + etilbenceno	8.48	8.59
Hexano + etilbenceno	8.48	8.60
Propanoato de propilo + o-xileno	8.49	8.61
Hexano + o-xileno	8.49	8.62
Propanoato de propilo + m-xileno	8.50	8.63
Hexano + m-xileno	8.50	8.64
Propanoato de propilo + p-xileno	8.51	8.65
Hexano + p-xileno	8.51	8.66

En la tabla 8.52 se recogen los parámetros A_p , correspondientes a los ajustes teóricos de cada uno de los sistemas binarios cuestión de estudio, junto con sus desviaciones estándar.

Tabla 8.48 Viscosidades y variación de la viscosidad de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	η /mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{cal}$ / mPa s	x	η /mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{cal}$ / mPa s
x Propanoato de propilo + (1-x) etilbenceno							
0.0547	0.6316	-0.0020	-0.0017	0.5201	0.6245	-0.0078	-0.0079
0.1014	0.6294	-0.0041	-0.0029	0.5774	0.6247	-0.0075	-0.0078
0.2623	0.6278	-0.0053	-0.0062	0.6389	0.6244	-0.0076	-0.0073
0.3649	0.6253	-0.0075	-0.0074	0.7343	0.6255	-0.0063	-0.0062
0.3918	0.6248	-0.0079	-0.0076	0.8357	0.6269	-0.0046	-0.0043
0.4734	0.6248	-0.0077	-0.0079				
x Hexano + (1-x) etilbenceno							
0.0437	0.6071	-0.0149	-0.0162	0.5429	0.3761	-0.0764	-0.0767
0.0884	0.5751	-0.0317	-0.0316	0.5916	0.3654	-0.0706	-0.0711
0.1830	0.5169	-0.0578	-0.0585	0.6534	0.3527	-0.0623	-0.0625
0.2262	0.4791	-0.0686	-0.0677	0.7050	0.3426	-0.0548	-0.0544
0.2774	0.4672	-0.0755	-0.0759	0.7644	0.3326	-0.0447	-0.0444
0.3283	0.4450	-0.0809	-0.0813	0.8090	0.3250	-0.0372	-0.0366
0.3784	0.4234	-0.0849	-0.0839	0.8882	0.3130	-0.0223	-0.0223
0.4359	0.4047	-0.0842	-0.0839	0.9478	0.3046	-0.0104	-0.0109
0.4880	0.3902	-0.0809	-0.0814				

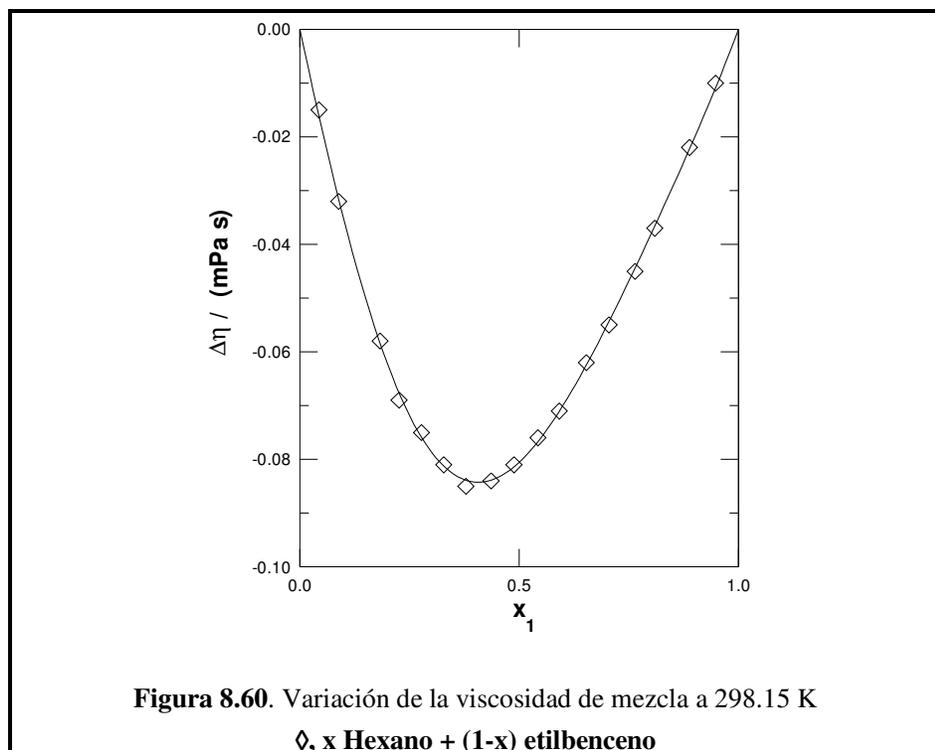
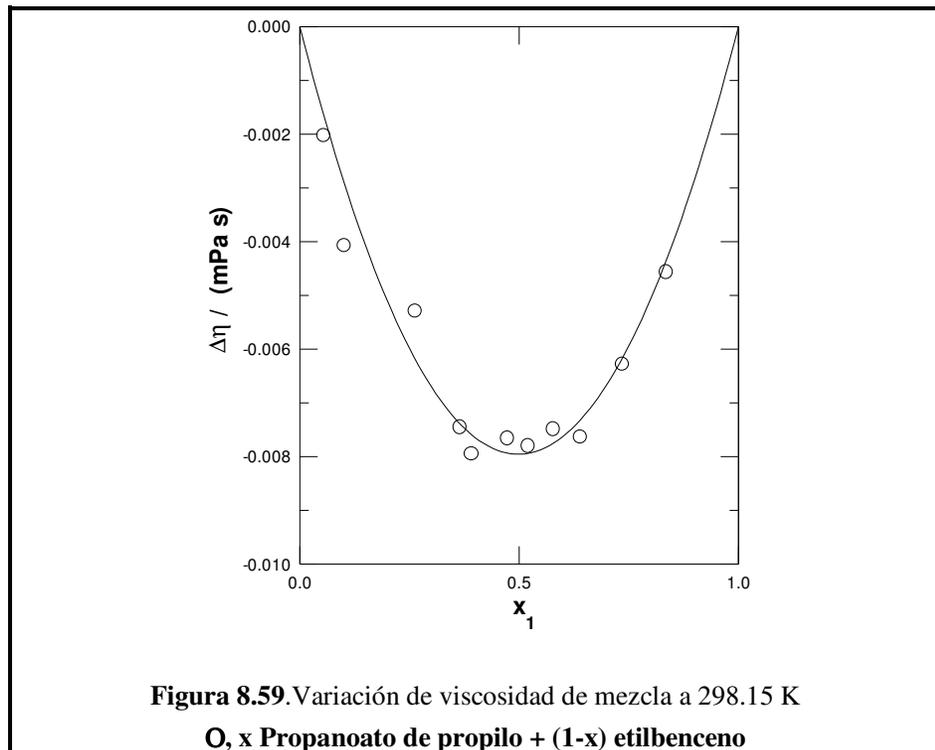


Tabla 8.49 Viscosidades y variación de la viscosidad de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	η / mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{cal}$ / mPa s	x	η / mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{cal}$ / mPa s
x Propanoato de propilo + (1-x) o-xileno							
0.0465	0.7485	-0.0008	-0.0009	0.4754	0.6883	-0.0078	-0.0079
0.1067	0.7399	-0.0020	-0.0022	0.5369	0.6804	-0.0081	-0.0081
0.1201	0.7369	-0.0025	-0.0024	0.5813	0.6750	-0.0079	-0.0081
0.1574	0.7323	-0.0033	-0.0032	0.5825	0.6748	-0.0081	-0.0081
0.2616	0.7174	-0.0053	-0.0052	0.7509	0.6553	-0.0067	-0.0066
0.3256	0.7084	-0.0063	-0.0063	0.7921	0.6510	-0.0058	-0.0058
0.3551	0.7045	-0.0066	-0.0067	0.8397	0.6461	-0.0048	-0.0048
0.3589	0.7038	-0.0067	-0.0067	0.8873	0.6415	-0.0035	-0.0036
0.4054	0.6972	-0.0076	-0.0073	0.9071	0.6394	-0.0031	-0.0030
0.4675	0.6894	-0.0077	-0.0078				
x Hexano + (1-x) o-xileno							
0.0520	0.678	-0.0397	-0.0407	0.5100	0.4031	-0.1147	-0.1144
0.1413	0.5944	-0.0924	-0.0893	0.5856	0.3816	-0.1014	-0.1016
0.2482	0.5239	-0.1145	-0.1195	0.6351	0.3711	-0.0918	-0.0919
0.2901	0.4930	-0.1264	-0.1248	0.6753	0.3632	-0.0814	-0.0834
0.3550	0.4620	-0.1279	-0.1275	0.7858	0.3344	-0.0600	-0.0581
0.4004	0.4425	-0.1269	-0.1261	0.8317	0.3264	-0.0473	-0.0468
0.4815	0.4126	-0.1193	-0.1183	0.9014	0.3140	-0.0280	-0.0286

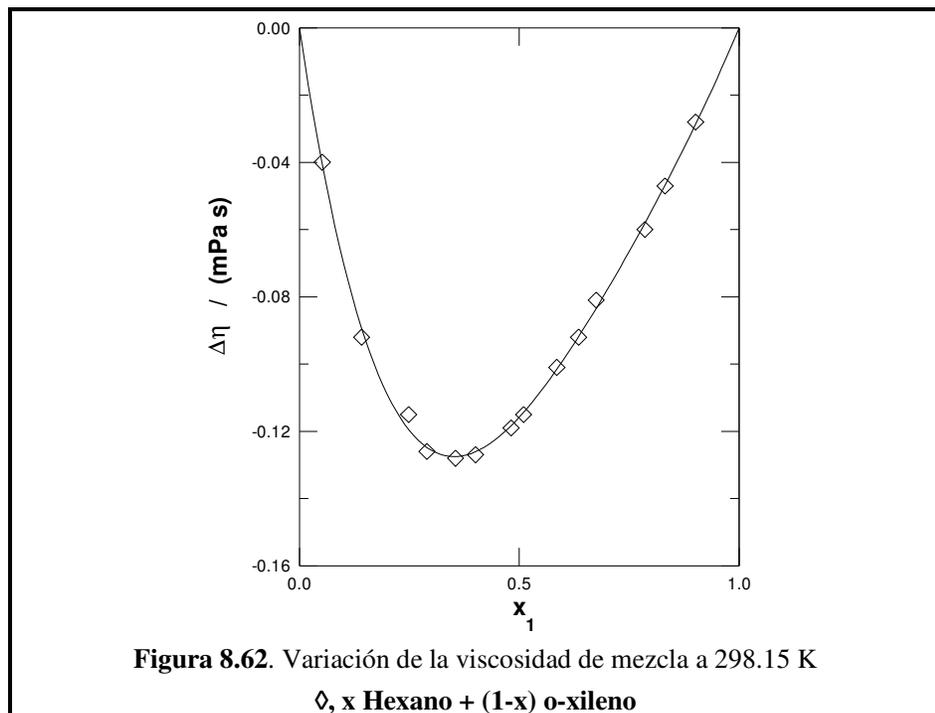
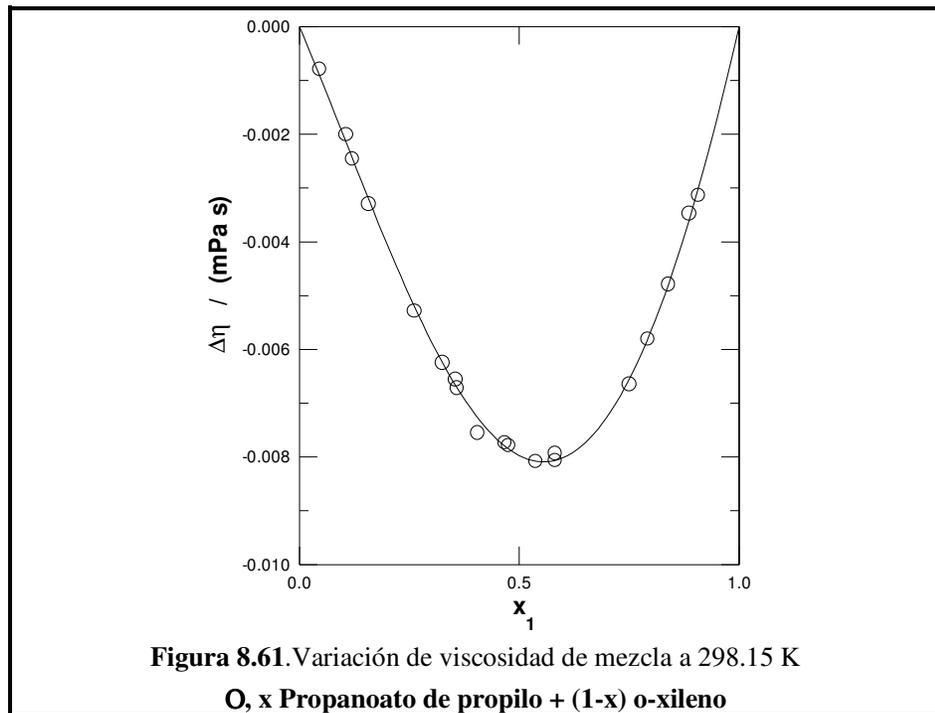


Tabla 8.50 Viscosidades y variación de la viscosidad de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	η /mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{\text{cal}}$ / mPa s	x	η /mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{\text{cal}}$ / mPa s
x Propanoato de propilo + (1-x) m-xileno							
0.1612	0.5896	-0.0013	-0.0013	0.6843	0.6132	-0.0028	-0.0026
0.2606	0.5938	-0.0019	-0.0020	0.7962	0.6194	-0.0019	-0.0019
0.3735	0.5987	-0.0024	-0.0025	0.8439	0.6222	-0.0014	-0.0016
0.4158	0.6003	-0.0029	-0.0027	0.8963	0.6249	-0.0012	-0.0011
0.5237	0.6056	-0.0027	-0.0029				
x Hexano + (1-x) m-xileno							
0.1329	0.4984	-0.0839	-0.0836	0.6430	0.3513	-0.0633	-0.0627
0.1519	0.4896	-0.0865	-0.0869	0.6663	0.3473	-0.0597	-0.0595
0.2717	0.4418	-0.0949	-0.0939	0.7190	0.3389	-0.0507	-0.0518
0.3390	0.4221	-0.0925	-0.0928	0.8049	0.3238	-0.0371	-0.0368
0.4303	0.3978	-0.0868	-0.0874	0.8730	0.3175	-0.0213	-0.0218
0.4480	0.3935	-0.0852	-0.0859	0.9278	0.3115	-0.0096	-0.0091
0.5734	0.3652	-0.0730	-0.0719				

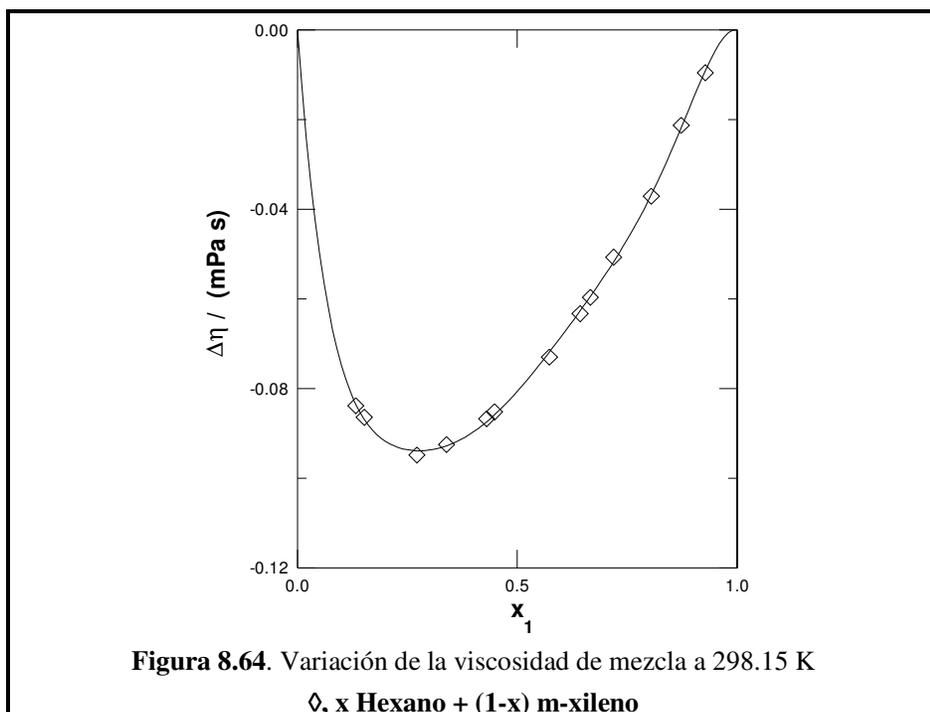
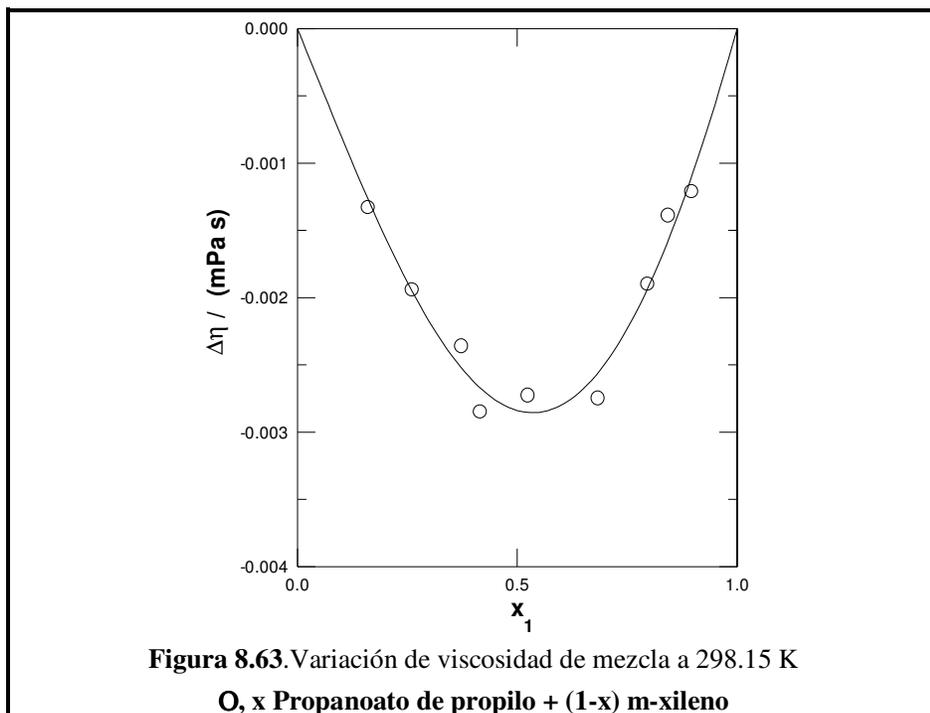


Tabla 8.51. Viscosidades y variación de la viscosidad de mezcla de los sistemas binarios a 298.15 K

x	η / mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{\text{cal}}$ / mPa s	x	η / mPa s	$\Delta\eta$ / mPa s	$\Delta\eta_{\text{cal}}$ / mPa s
x Propanoato de propilo + (1-x) p-xileno							
0.0542	0.6007	-0.0009	-0.009	0.5252	0.6108	-0.0055	-0.0052
0.1629	0.6029	-0.0021	-0.0022	0.6706	0.6153	-0.0055	-0.0056
0.2554	0.6046	-0.0032	-0.0032	0.7177	0.6169	-0.0054	-0.0055
0.3135	0.6061	-0.0036	-0.0037	0.7543	0.6182	-0.0052	-0.0053
0.3580	0.6068	-0.0043	-0.0041	0.8469	0.6218	-0.0047	-0.0043
0.4679	0.6098	-0.0047	-0.0049	0.8909	0.6243	-0.0034	-0.0034
x Hexano + (1-x) p-xileno							
0.0423	0.5660	-0.0212	-0.0210	0.5620	0.3654	-0.0645	-0.0641
0.1073	0.5235	-0.0440	-0.0441	0.6427	0.3502	-0.0553	-0.0555
0.2137	0.4702	-0.0651	-0.0654	0.7455	0.3324	-0.0419	-0.0418
0.2956	0.4378	-0.0727	-0.0724	0.7909	0.3256	-0.0349	-0.0350
0.3769	0.4119	-0.0740	-0.0740	0.8792	0.3130	-0.0208	-0.0208
0.4201	0.3998	-0.0730	-0.0731	0.9599	0.3024	-0.0070	-0.0071
0.5355	0.3717	-0.0662	-0.0664				

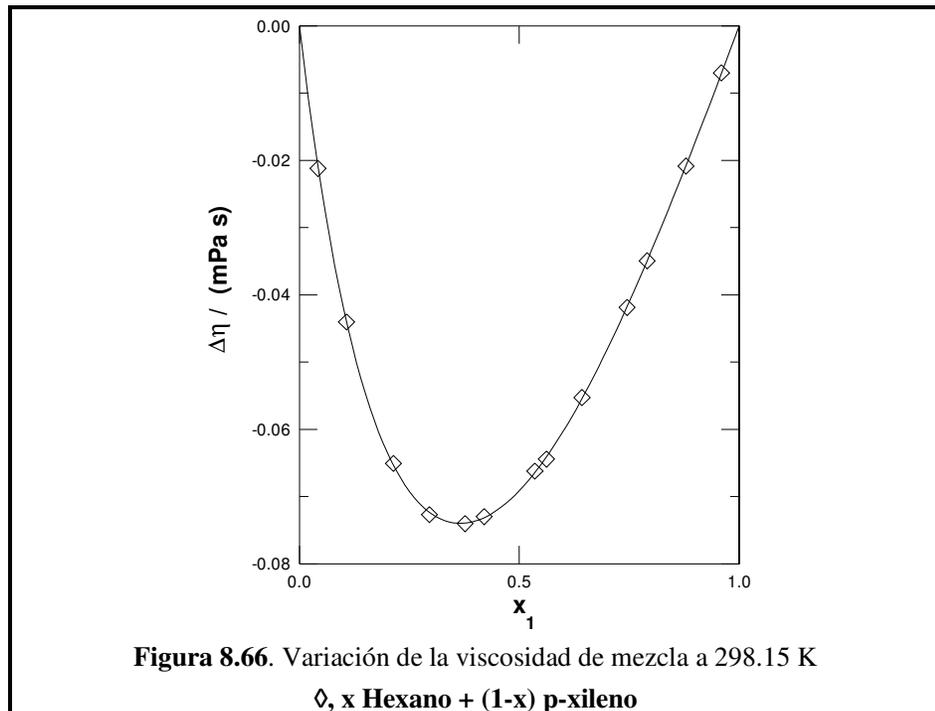
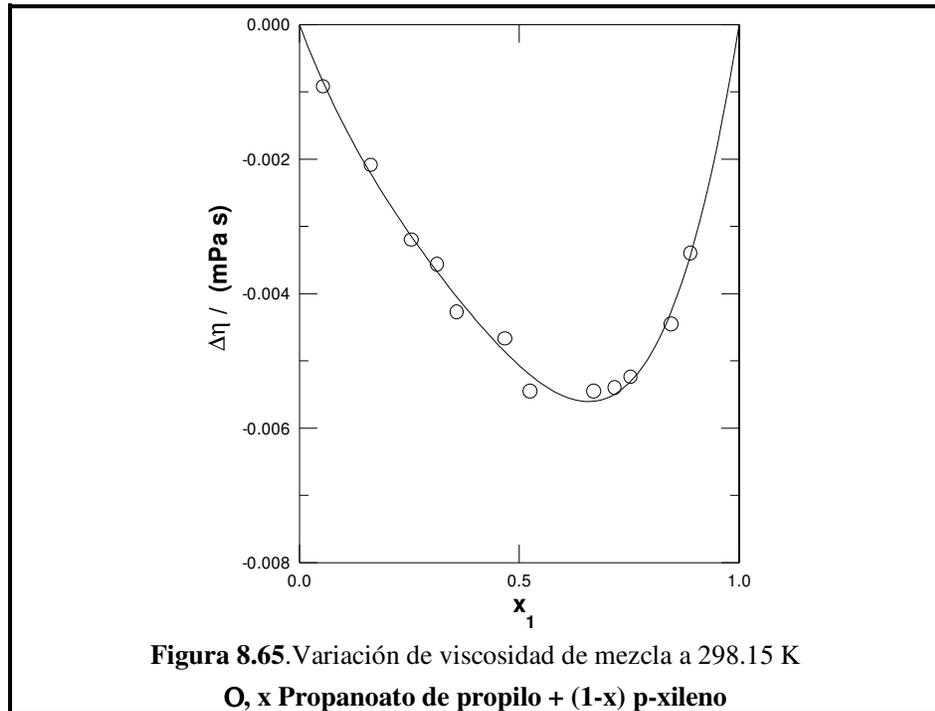


Tabla 8.52 Coeficientes de correlación A_p para el ajuste de la variación de la viscosidad de mezclas binarias, $\Delta\eta$ / mPa s, utilizando la ecuación (8.1), y desviaciones estándar, s / mPa s.

SISTEMA	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	s
Propanoato de propilo + hexano^a	-0.235	-0.134	-0.172				0.0016
Propanoato de propilo + etilbenceno	-0.0318	0.0002					0.0005
Hexano + etilbenceno	-0.3222	0.1512	0.0222	-0.0714			0.0008
Propanoato de propilo + o-xileno	-0.0319	-0.0083	0.0043				0.0001
Hexano + o-xileno	-0.4633	0.2838	-0.1348				0.0019
Propanoato de propilo + m-xileno	-0.0114	-0.0019	0.0015				0.0001
Hexano + m-xileno	-0.3227	0.2206	-0.1628	0	-0.1824	0.4684	0.0008
Propanoato de propilo + p-xileno	-0.0203	-0.0119	-0.0089				0.0001
Hexano + p-xileno	-0.2765	0.1368	-0.0633	0.0535	-0.0305		0.0003

^a H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. *J. Chem. Eng. Data* **1998**, 43, 756-762.

9

DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS

9.1 INTRODUCCIÓN

Los sistemas estudiados son mezclas de compuestos orgánicos, no electrolíticos, en estado líquido y que no reaccionan químicamente entre sí. Las propiedades tanto de los compuestos como de sus mezclas dependen de las interacciones intermoleculares que se producen. Estas interacciones dependen de factores estructurales y de factores energéticos. Todo proceso de mezcla va acompañado de una ruptura de estructuras y la posterior formación de otras nuevas. Es por este motivo que el conocimiento termodinámico de estos procesos y del proceso energético global, suministra información precisa sobre la naturaleza e intensidad de dichos enlaces, es decir, información sobre las distintas fuerzas intermoleculares presentes en el seno de la mezcla líquida.

A continuación haremos una breve descripción del tipo de interacciones moleculares que deben ser consideradas.

El enlace covalente es la unión que explica el mantenimiento de la unidad estructural de un compuesto orgánico. Además de este enlace intramolecular se pueden dar interacciones entre las moléculas, que son mucho más débiles que los enlaces covalentes, pero que a menudo son las responsables de las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. Este tipo de interacciones intermoleculares son de especial importancia en el estado sólido y en el estado líquido, situaciones en las que las moléculas están en íntimo contacto. Los puntos de fusión, de ebullición y las solubilidades de los compuestos orgánicos muestran los efectos de estas fuerzas.

Hay varios tipos principales de interacciones intermoleculares que hacen que las moléculas se asocien para formar sólidos y líquidos:

❖ *Fuerzas electrostáticas*, que se producen entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes, cuadripolos y multipolos de orden superior.

Las fuerzas de Van der Waals son fuerzas intermoleculares de tipo electrostático que se establecen tanto entre moléculas polares como no polares. Además son fuerzas de atracción intermolecular que actúan entre dipolos, sean éstos permanentes o inducidos. Su valor oscila entre 0.1 y 35 KJ/mol.

❖ *Fuerzas de inducción*, van a tener lugar entre un dipolo permanente (o cuadripolo) y un dipolo inducido, es decir, un dipolo inducido en una molécula con electrones polarizables.

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 de ellas está cerca del extremo negativo de la otra.

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.

❖ *Fuerzas de dispersión y de repulsión*, que se dan entre moléculas no polares. Un ejemplo de ellas son las fuerzas de dispersión de London.

En las moléculas no polares, 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.

A una molécula que no tiene momento dipolar permanente, sin embargo, cuando se le 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 solo 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.

❖ *Fuerza específicas (químicas)*, que son las responsables de asociaciones y solvataciones, es decir, de la formación de enlaces químicos muy débiles. Los enlaces de hidrógeno y los complejos de transferencia de carga son los mejores ejemplos de este tipo de fuerzas.

El enlace de hidrógeno no es un enlace verdadero sino una forma especialmente fuerte de atracción entre dipolos. Un átomo de hidrógeno puede participar en un puente de hidrógeno si está unido a oxígeno, nitrógeno o flúor, porque los enlaces O-H, N-H, y F-H están muy polarizados dejando al átomo de hidrógeno con una carga parcial positiva. Este átomo de hidrógeno tiene una gran afinidad hacia electrones no compartidos y forma agregados intermoleculares con los electrones no compartidos de los átomos de oxígeno, nitrógeno y flúor.

Aunque el enlace de hidrógeno es una forma de atracción intermolecular, es mucho más débil que un enlace covalente normal. La energía de este tipo de interacción puede oscilar entre 8 y 40 KJ/mol. Este enlace de hidrógeno tiene un efecto importante sobre las propiedades físicas de los compuestos orgánicos.

Así las fuerzas intermoleculares influyen de la siguiente manera en las propiedades físicas de los compuestos orgánicos:

* *Punto de ebullición*. El punto de ebullición de un compuesto es la temperatura a la cual el compuesto líquido se convierte en gas. Para que un compuesto se vaporice, las fuerzas que mantienen las moléculas unidas unas a otras deben romperse. Esto significa que el punto de ebullición de un compuesto depende de la atracción entre las moléculas, de manera que si las moléculas se mantienen unidas por interacciones fuertes, se necesitará

mucha energía para separar las moléculas unas de otras y el compuesto tendrá el punto de ebullición muy alto. Por otra parte, si las fuerzas intermoleculares son débiles, se necesitará una cantidad de energía relativamente baja para separar las moléculas unas de otras, y el compuesto tendrá el punto de ebullición bajo.

Los alcanos constituidos por moléculas apolares, tienen puntos de ebullición relativamente bajos porque las atracciones intermoleculares se deben a la interacción entre dipolos inducidos (fuerzas de dispersión de London), y este tipo de interacciones son de carácter débil. Las fuerzas de dispersión de London son proporcionales a la superficie de contacto entre las moléculas lo que explica que los alcanos formados por moléculas lineales (mayor superficie de contacto) tenga mayores puntos de ebullición que sus isómeros formados por moléculas ramificadas (menor superficie de contacto).

Los puntos de ebullición de los éteres, ésteres, haluros de alquilo, y en general de las moléculas con heteroátomos, son más altos que los de los hidrocarburos de similar peso molecular debido a la presencia de interacciones intermoleculares dipolo-dipolo, que son más intensas que las interacciones de London.

* *Punto de fusión.* Es la temperatura en que un sólido se convierte en líquido. El factor determinante del punto de fusión es el empaquetamiento de las moléculas en la red cristalina: cuanto mejor se ajusten al cristal mayor será la energía necesaria para romper la red, y por tanto, mayor será el punto de fusión.

Además de afectar a los puntos de ebullición y de fusión, las fuerzas intermoleculares determinan la solubilidad de los compuestos orgánicos.

9.2 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS DE LAS SUSTANCIAS EMPLEADAS

Las mezclas estudiadas en este trabajo están formadas por moléculas de propanoato de propilo, hexano, etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno.

A continuación se muestran las características químicas más importantes de las moléculas mencionadas, al tiempo que se representan figuras en perspectiva de confórmeros de dichas moléculas. En las figuras las esferas grises corresponden a los átomos de carbono, las azules a los átomos de hidrógeno y las rojas a los de oxígeno. El doble enlace del grupo carbonilo aparece en color gris, al igual que los enlaces C-C de los anillos aromáticos que son más fuertes que los enlaces sencillos C-C.

Propanoato de Propilo: es un éster, en el que el grupo principal es el carbonilo, donde el enlace C=O de este grupo está formado por un enlace σ y por un enlace π . El grupo carbonilo puede imaginarse formado por el recubrimiento de un orbital sp^2 del carbono con un orbital $2p_y$ del oxígeno, dando lugar al enlace σ , por otro lado el enlace π sería el formado por el recubrimiento lateral de los orbitales $2p_z$ del carbono y del oxígeno, de tal forma que queda un par de electrones no compartido en el orbital $2s$ del oxígeno y otro en el orbital $2p_x$.



Figura 9.1. Estructuras de la molécula de propanoato de propilo

Debido a la gran diferencia de electronegatividad entre el carbono y el oxígeno, se origina una contribución muy importante de una de las formas resonantes en las que el oxígeno es negativo y el carbono positivo.

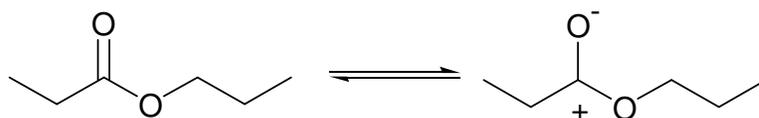


Figura 9.2. Formas resonantes del propanoato de propilo

Puesto que el átomo de oxígeno es más electronegativo que el átomo de carbono cada enlace C-O en el grupo carbonilo es polar. El átomo de oxígeno tiene una carga parcial negativa y el de carbono una carga parcial positiva (**figura 9.2**). Este es el motivo por el que las interacciones predominantes entre moléculas de propanoato de propilo son del tipo dipolo-dipolo.

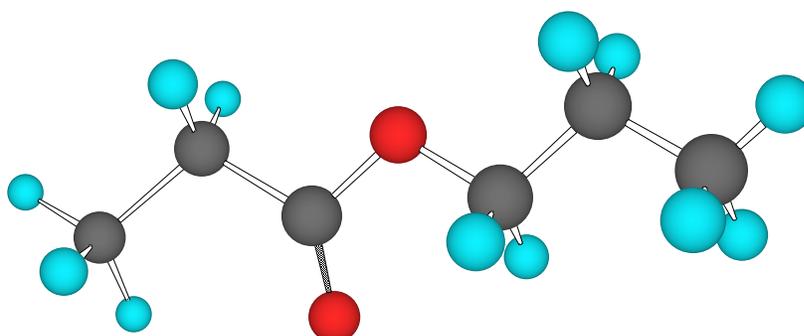


Figura 9.3. Esquema de una molécula de propanoato de propilo

Hexano, es un hidrocarburo lineal formado por seis átomos de carbono, donde cada átomo se une a un número suficiente de hidrógenos para dar un máximo de covalencia, por este motivo también se denomina hidrocarburo saturado.

La hibridación de los átomos de carbono es sp^3 , disponiéndose los cuatro orbitales enlazantes tetraédricamente. El enlace entre los carbonos es de tipo σ y se produce por un solapamiento frontal de un orbital sp^3 de un carbono con otro del carbono adyacente. Los

enlaces C-H se originan por el solapamiento entre los orbitales sp^3 del carbono y el orbital $1s$ del hidrógeno.

La rotación de los enlaces C-C de la cadena carbonada no es libre, está restringida por una barrera de energía, esto implica la existencia de conformeros que difieren únicamente en las ordenaciones rotacionales internas. Estos isómeros conformacionales se deben a impedimentos de tipo estérico que se producen en el interior de la cadena, por este motivo los alcanos son considerados elementos desestabilizadores del orden. De forma general, las barreras de energía para la rotación alrededor de un enlace sencillo son bajas y a temperatura ambiente las moléculas tienen suficiente energía térmica para remontarlas.

En los hidrocarburos las interacciones que tienen mayor importancia son las de tipo Van der Waals. Estas fuerzas de atracción tienen su origen en un efecto de correlación electrónica que también se denomina fuerzas de London o fuerzas de dispersión.

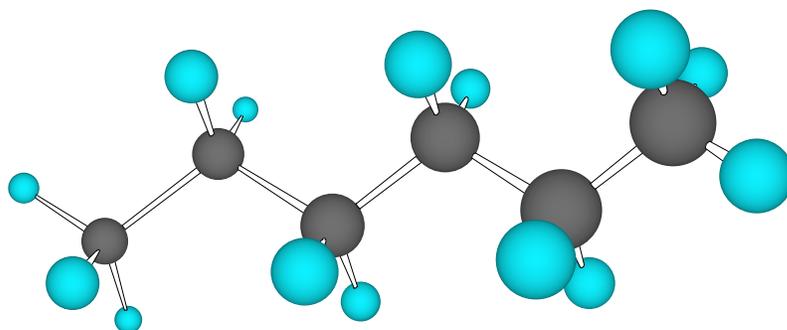


Figura 9.4. Esquema de una molécula de hexano

Etilbenceno, *o-Xileno*, *m-Xileno* y *p-Xileno*, son compuestos derivados del benceno, que es el compuesto aromático más sencillo y cuya fórmula empírica es C_6H_6 aunque su fórmula molecular indica un grado de insaturación elevado, el compuesto no presenta la reactividad típica de los hidrocarburos insaturados.

Vamos a describir brevemente la molécula de benceno, dado que el etilbenceno, o-xileno, m-xileno y p-xileno pertenecen a la serie homóloga del mismo.

El benceno está formado por un anillo donde cada átomo de carbono está enlazado a tres átomos utilizando orbitales sp^2 , así se combina con dos átomos de carbono adyacentes formándose un enlace σ , con un ángulo de 120° , y el otro orbital sp^2 se une con un orbital $1s$ del átomo de hidrógeno, formándose así seis enlaces C-H en el plano del anillo. El benceno es una molécula plana, en donde todos los carbonos e hidrógenos se encuentran en el mismo plano, a su vez, es una molécula simétrica.

A cada átomo de C aún le queda un electrón situado en un orbital p, formado por dos lóbulos, uno por encima y otro por debajo del plano del anillo. Este orbital puede solapar con el correspondiente de un carbono adyacente, permitiendo el apareamiento de los electrones y la formación de un enlace π adicional. Este solapamiento da como resultado nubes electrónicas π continuas con forma de rosca situadas una por encima y la otra por debajo del plano de los átomos.

La deslocalización de los electrones es la que estabiliza la molécula. Debido a esta deslocalización, los electrones π están más sueltos que los σ , por lo tanto, estos electrones π están especialmente disponibles para un reactivo que busca electrones.

Se pueden escribir dos estructuras resonantes para la molécula de benceno, tal como se muestra en la **figura 9.5**, las cuales explican la aromaticidad que presentan este tipo de compuestos.

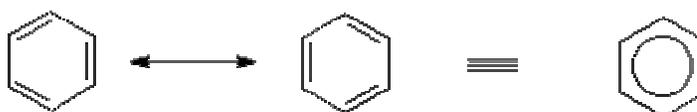


Figura 9.5. Estructuras resonantes del benceno

Muchos compuestos importantes no son estrictamente ni alifáticos ni aromáticos, sino que contienen tanto unidades alifáticas como aromáticas; los hidrocarburos de este tipo se denominan colectivamente arenos. Un ejemplo de ellos son los alquilbencenos como el etilbenceno, el o-xileno, el m-xileno y el p-xileno, que están formados por un anillo bencénico y una cadena o varias cadenas laterales alifáticas. La presencia de grupos CH_3 en la molécula de benceno va a determinar el comportamiento de estas sustancias, ya que distorsionan la nube de carga simétrica que existe sobre el benceno.

Los sustituyentes en un anillo aromático pueden producir varios efectos, además de un aumento de volumen molecular (puesto que cualquier sustituyente va a ser más voluminoso que el hidrógeno). Existen dos efectos principales que los sustituyentes pueden producir sobre la nube π aromática, uno de ellos es retirar carga y el otro es donar carga.

El grupo metilo actúa como dador de carga (**figura 9.6**), produciéndose un desplazamiento electrónico hacia el interior del anillo. El átomo de carbono de un grupo metilo, tiene una electronegatividad ligeramente superior al átomo de hidrógeno, por lo que adquiere una pequeña carga negativa y tiende a dar electrones a otro grupo, tal y como se muestra en la siguiente figura:

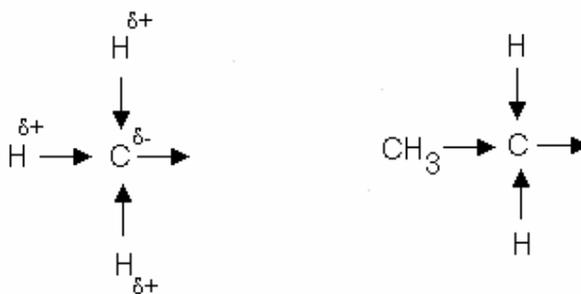


Figura 9.6. Efecto del grupo metilo como dador de carga

La tendencia de una sustancia de adquirir una carga positiva o negativa e inducir así una carga positiva o negativa en el resto de la molécula se conoce como efecto inductivo y es la causa de la polarización permanente de los enlaces.

Si nos fijamos en sus propiedades físicas, vemos que los puntos de ebullición y de fusión de los hidrocarburos aromáticos así como sus densidades son mayores que las de los correspondientes alifáticos como consecuencia del mayor carácter plano que presentan sus moléculas. Esto es debido a que como consecuencia de su estructura, el benceno y sus derivados tienden a ser más simétricos que los compuestos alifáticos similares, y por lo tanto, se empaquetan mejor en las estructuras cristalinas y tienen puntos de fusión más elevados. Como consecuencia de la estructura, los bencenos para disustituidos son más simétricos que los isómeros orto y meta, y por lo tanto se empaquetan mejor en los cristales y tienen puntos de fusión más elevados.

El *etilbenceno*, está constituido por una molécula de benceno en la que uno de los hidrógenos ha sido sustituido por un grupo (-CH₂-CH₃). El etilbenceno presenta un cierto momento dipolar ($\mu = 0.37$ D), al contrario que el benceno, que es apolar, presentando la carga negativa sobre el núcleo y la positiva sobre el grupo etilo.

A continuación se muestra un esquema de una molécula de etilbenceno:

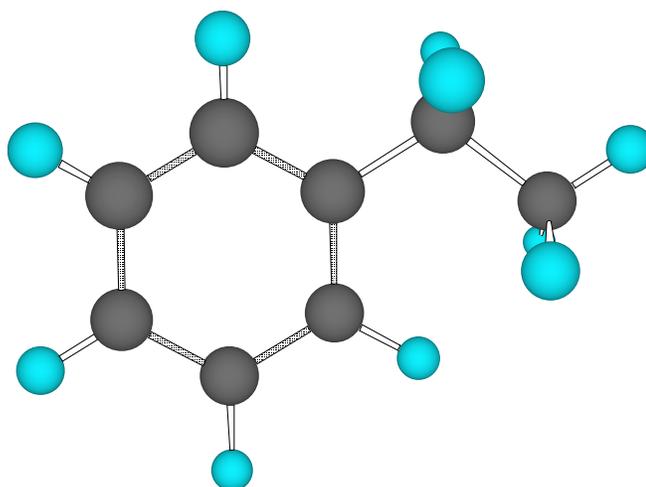


Figura 9.7. Esquema de una molécula de etilbenceno

El *o-xileno*, también llamado 1,2 dimetilbenceno, está formado por un anillo bencénico donde dos de sus hidrógenos han sido sustituidos por un grupo metilo ($-\text{CH}_3$), cada uno.

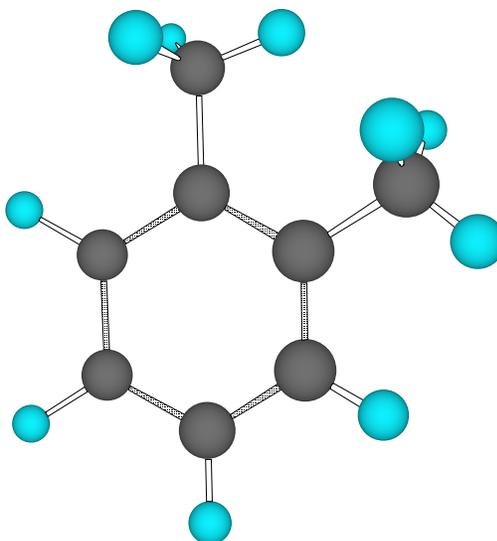


Figura 9.8. Esquema de una molécula de *o-xileno*

El *m-xileno*, también puede nombrarse como 1,3 dimetilbenceno, está constituido por una molécula de benceno a la que se le han sustituido los hidrógenos en posición 1 y 3 por un grupo CH_3 . Un esquema de esta molécula es el siguiente:

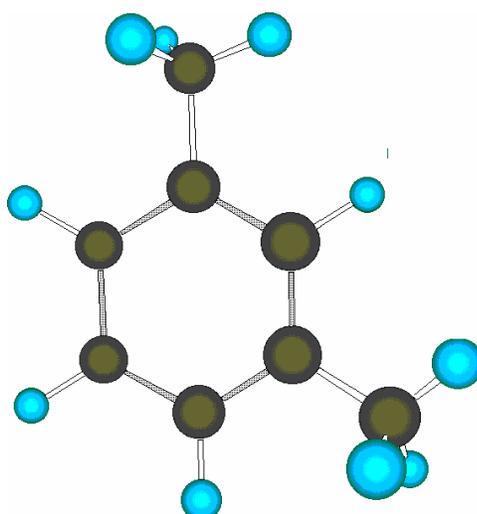


Figura 9.9. Esquema de una molécula de *m-xileno*

El *p-xileno*, o lo que es lo mismo el 1,4 dimetilbenceno, está formado por un anillo bencénico al que dos de sus hidrógenos, concretamente los situados en las posiciones 1 y 4, han sido sustituidos por un grupo metilo cada uno de ellos. Así la molécula de *p-xileno* presenta la siguiente forma:

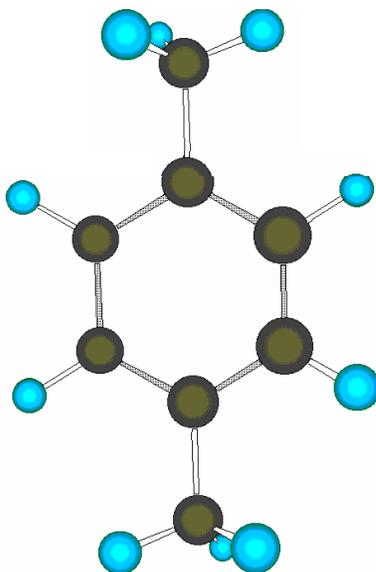


Figura 9.10. Esquema de una molécula de *p-xileno*

La presencia de más de un sustituyente sobre el anillo bencénico origina isomería de posición, de ahí que los compuestos se designen mediante el uso de los prefijos orto (o-), meta (m-) y para (p-) según sean las posiciones de los sustituyentes en el anillo. Debido a esta colocación de los sustituyentes la molécula puede presentar, o no, momento dipolar, así $\mu_{o-xileno}=0.45$ D y $\mu_{m-xileno}=0.30$ D, siendo más polar cuando las posiciones sustituidas son las orto y resultando ser apolar cuando la sustitución es en para.

9.3 ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

9.3.1 SISTEMAS BINARIOS

Se han determinado las siguientes propiedades físicas H_m^E , V_m^E , Δn_D , $\delta\sigma$ y $\Delta\eta$ a diferentes concentraciones y a la temperatura de 298.15 K y presión atmosférica.

A la hora de explicar los resultados experimentales obtenidos, y para facilitar su análisis, dentro de cada apartado dedicado a una propiedad física se presentarán las gráficas de los distintos sistemas cuestión de estudio

❖ Resultados experimentales de la entalpía molar de exceso:

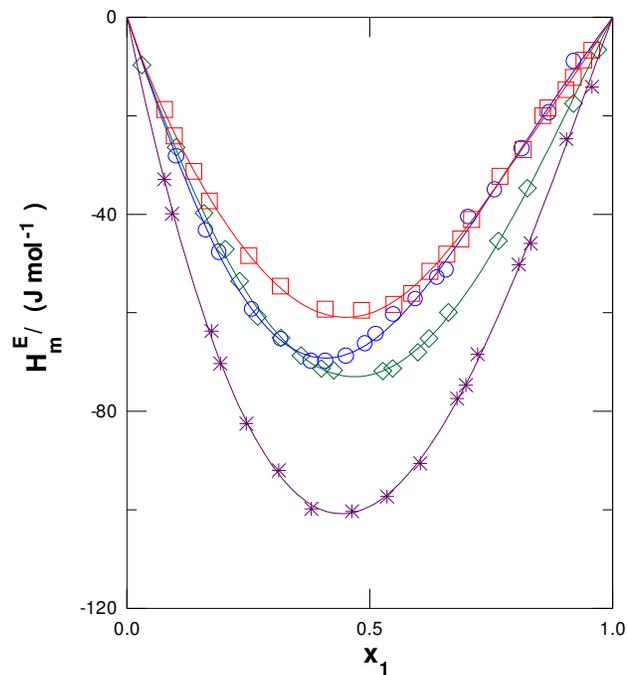


Figura 9.11.- Gráfica de las entalpías molares de exceso de los sistemas:

- Propanoato de propilo + etilbenceno
- ◇ Propanoato de propilo + o-xileno
- Propanoato de propilo + m-xileno
- * Propanoato de propilo + p-xileno

Los resultados obtenidos para las entalpías molares de exceso de los sistemas binarios **propanoato de propilo + etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno y + p-xileno** son todos valores bastante pequeños y negativos. Esto es debido principalmente, a la formación de complejos $n-\pi$ entre los electrones libres del oxígeno del grupo carboxilo del propanoato de propilo y la nube electrónica del anillo aromático (Grolier *et al.*, 1974).

El hecho de que sean negativos nos lleva a concluir que el estado final de la mezcla es menos energético que el inicial de los líquidos puros o lo que es lo mismo que las interacciones entre las moléculas de la mezcla son más fuertes que entre las moléculas de los compuestos puros.

Otro motivo que explica la exotermicidad de los resultados se debe a que aunque con la presencia del hidrocarburo aromático se rompen las interacciones dipolo-dipolo del éster aparecen otras del tipo dipolo-dipolo inducido entre el éster y el hidrocarburo aromático que son más fuertes que las que se rompen, resultando así la entalpía negativa.

En los sistemas aquí estudiados, observamos que las interacciones más fuertes serán para el p-xileno y por lo tanto la entalpía será la mayor, en valor absoluto. El resto de las mezclas tienen un valor más pequeño y muy próximo entre ellas, siendo casi el mismo en el caso del o-xileno y el etilbenceno y un poco más pequeño para el m-xileno. Esto lo podemos explicar, en cierto modo, por la colocación de los sustituyentes en el anillo aromático y por lo tanto por el impedimento estérico que favorecerá más o menos el acercamiento de otras moléculas. Así el más favorecido será el para, a continuación el orto y por último el meta. En el caso del etilbenceno, se encuentra situado entre el orto y el meta, aunque con valores muy similares. Esta situación intermedia se debe a que aunque el etilbenceno tiene un solo sustituyente es más voluminoso que un grupo metilo, produciendo impedimentos estéricos muy similares.

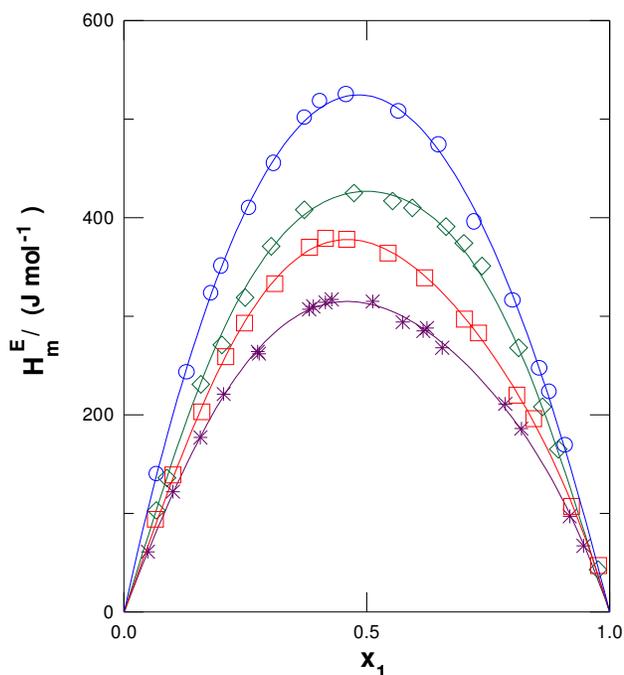


Figura 9.12.- Gráfica de las entalpías molares de exceso de los sistemas:

- Hexano + etilbenceno
- ◇ Hexano + o-xileno
- Hexano + m-xileno
- * Hexano + p-xileno

En el caso de los sistemas binarios **hexano + etilbenceno**, **+ o-xileno**, **+ m-xileno** y **+ p-xileno**, los resultados obtenidos son en todos los casos positivos, es decir, la situación final de mezcla será más energética que la inicial. Estos valores, se supone que son debidos a la ruptura de las asociaciones existentes tanto en el etilbenceno como en el orto, meta y para-xileno al interponerse el hexano entre las distintas moléculas de hidrocarburo aromático, de forma similar a lo observado en el caso del benceno (H. Casas, tesis doctoral, 2000) y del 1,2-diclorobenceno y 1,3 diclorobenceno (M. Mato, tesis doctoral, 1999).

Dentro de los resultados obtenidos para la entalpía molar de exceso, es el sistema con etilbenceno el que presenta un valor más alto para la misma. En el caso de los

xilenos los valores siguen un orden de mayor a menor: orto, meta y para. Este comportamiento podría ser debido a que al ser la molécula de hexano, apolar, tendrá mayor afinidad, y por lo tanto valores menores en la entalpía, con aquellas moléculas que sean apolares o muy poco polares. Si tenemos en cuenta que el $\mu_{p\text{-xileno}} \approx 0$ y que el $\mu_{m\text{-xileno}} < \mu_{o\text{-xileno}}$, será lógico esperar que el valor más pequeño de la entalpía molar de exceso sea con el p-xileno, luego con el m-xileno y el mayor con el o-xileno.

Si comparamos los valores de los sistemas aquí medidos con los del sistema hexano + benceno (Casas *et al.*, 2000) observamos que el valor más alto es para esta mezcla y que existe una gran diferencia entre sus valores y los del etilbenceno y los xilenos. Esto es debido a que cuando se produce la alquilación del anillo bencénico se reduce la fracción aromática de las moléculas y en consecuencia se produce una disminución en los valores de la entalpía molar de exceso (Cannas *et al.*, 1998). Por este mismo motivo se puede explicar la diferencia entre los valores de los xilenos y del etilbenceno debido a que en el etilbenceno se introduce un solo grupo alquílico y en los xilenos se introducen dos, por lo tanto, se observa un valor más pequeño en los xilenos porque hay más alquilación.

Asimismo, los sistemas hexano + o-xileno (Paz Andrade *et al.*, 1970 b) y hexano + m-xileno (Paz Andrade *et al.*, 1970 c) han sido previamente estudiados. Una comparación entre nuestros valores experimentales y los publicados en referidos trabajos, no conducen a diferencias significativas entre ambos casos. Así para la fracción molar de $x = 0.5$ el error porcentual entre nuestros valores experimentales y los publicados es de un 5 % para el sistema con o-xileno y de un 3 % para el caso del m-xileno.

❖ **Resultados experimentales del volumen molar de exceso:**

Los valores obtenidos para los volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios del **propanoato de propilo + etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno y + p-xileno** son todos negativos, de forma general esto se debe al mejor empaquetamiento de las moléculas.

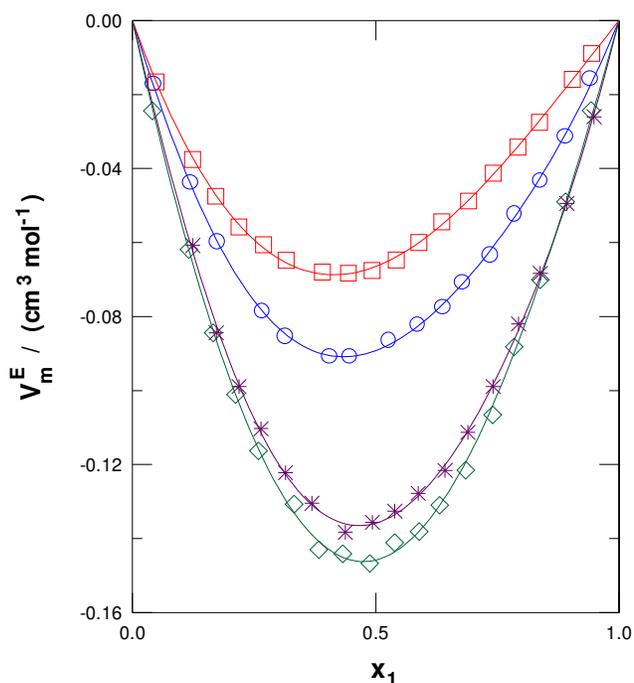


Figura 9.13.- Gráfica de los volúmenes molares de exceso de los sistemas:

- Propanoato de propilo + etilbenceno
- ◇ Propanoato de propilo + o-xileno
- Propanoato de propilo + m-xileno
- * Propanoato de propilo + p-xileno

Si tenemos en cuenta el significado físico del volumen molar de exceso, los resultados obtenidos pueden explicarse por la acción de dos diferentes e independientes mecanismos físicos. Primero, la modificación del empaquetamiento molecular como consecuencia de los distintos tamaños y formas de los componentes moleculares y segundo, la existencia de nuevas interacciones moleculares cuando los dos componentes de la muestra se ponen en contacto.

Este tipo de sistemas (éster + hidrocarburo aromático), están caracterizados por interacciones de transferencia de carga entre la nube de electrones π del hidrocarburo aromático y el par solitario del grupo carboxílico del propanoato de propilo, formándose así complejos $n-\pi$ (Grolier *et al.*, 1974). La introducción de un grupo

etilo o dos grupos metilo en el anillo bencénico suministra a la nube de electrones π mayor labilidad (inestabilidad, que puede desplazarse fácilmente de un lado hacia otro) (Aralaguppi *et al.*, 1992), lo que va a producir interacciones más fuertes que con el benceno (Casas *et al.*, 1998). Al mismo tiempo la posibilidad de interacción entre el átomo de hidrógeno del anillo aromático con el par de electrones libres del grupo carboxílico puede dar lugar a la formación de un débil enlace de hidrógeno (Nath *et al.*, 1983)

Las interacciones del tipo dipolo-dipolo en el propanoato de propilo disminuyen apareciendo otras nuevas del tipo dipolo-dipolo inducido debidas al carácter polar del propanoato de propilo y a la baja o nula polaridad de los hidrocarburos aromáticos, que pueden mostrar ligera polarizabilidad, induciendo débiles dipolos temporales cuando ambas moléculas se ponen en contacto. Esto se ve reflejado por los momentos dipolares de los diferentes compuestos, así a mayor momento mayor serán las interacciones y por lo tanto se producirá un mejor empaquetamiento y en consecuencia una mayor disminución en el volumen. Debido a esto se observa que los volúmenes molares de exceso más pequeños son para el orto ($\mu = 0.45$ D), después para el etilbenceno ($\mu = 0.37$ D) y por último para el meta ($\mu = 0.30$ D). En el caso del para no podemos observar este comportamiento pero el valor pequeño del volumen podría ser debido a que la colocación de los sustituyentes no ofrece muchos impedimentos estéricos favoreciendo así un mejor empaquetamiento.

Si comparamos los valores obtenidos para el sistema propanoato de propilo + p-xileno con los encontrados en la bibliografía, para dicho sistema, (Petrino *et al.*, 1995), se observa una plena coincidencia en la curva de ajuste de las densidades.

Si ahora estudiamos el comportamiento de los sistemas binarios del **hexano + eilbenceno**, + **o-xileno**, + **m-xileno** y + **p-xileno**, observamos que los volúmenes molares de exceso en todos los casos son negativos.

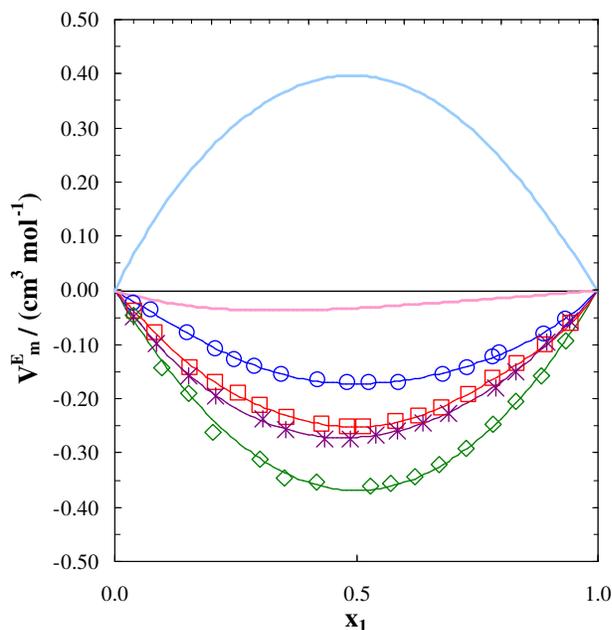


Figura 9.14.- Gráfica de los volúmenes molares de exceso de los sistemas:

- Hexano + etilbenceno
- ◇ Hexano + o-xileno
- Hexano + m-xileno
- * Hexano + p-xileno
- Hexano + benceno (Casas *et al.*, 1998)
- Hexano + tolueno (Cáceres Alonso *et al.*, 1983)

Si comparamos los resultados obtenidos con los sistemas hexano + benceno (Casas *et al.*, 1998) y hexano + tolueno (Cáceres Alonso *et al.*, 1983), observamos que la introducción de un grupo alifático en el anillo aromático, conduce a una disminución del valor del volumen molar de exceso. Cabe explicar este comportamiento en base a la singular disposición de las moléculas en el benceno líquido, que es especialmente ordenada y similar a la del sólido (Cáceres Alonso *et al.*, 1986). Asimismo, también se observa que aquellas mezclas de compuestos con anillos aromáticos “di-sustituídos” presentan un menor valor del volumen molar de

exceso que sus análogas con compuestos con anillos aromáticos “mono-sustituidos”, cuyos valores se encuentran a medio camino entre las primeras y la mezcla hexano + benceno. En consecuencia, los resultados parecen indicar que el número de átomos de carbono del grupo alifático del anillo aromático tiene una menor influencia en el valor del volumen molar de exceso, que el número de grupos alifáticos presentes en el anillo aromático (Cáceres Alonso *et al.*, 1983). El hecho de que sean las mezclas que contienen los distintos xilenos las que presentan menor valor del volumen molar de exceso, se puede explicar en base a una similar disposición molecular (disposición paralela) del hexano y los xilenos en estado puro (Cáceres Alonso *et al.*, 1986).

Para explicar el orden encontrado entre los tres xilenos cabe destacar que el p-xileno es uno de los más favorables para formar empaquetamientos (Díaz *et al.*, 2001), pero será mayor el empaquetamiento con el o-xileno debido a la existencia de fuerzas de carácter inductivo, que tendrán mayor efecto debido al mayor momento dipolar que presenta el o-xileno.

Por otro lado, si se comparan los sistemas del hexano con los encontrados en la bibliografía para los sistemas hexano + etilbenceno (Rice *et al.*, 1980), hexano + o-xileno (Cáceres Alonso *et al.*, 1982) y Chevalier *et al.*, 1990), hexano + m-xileno (Cáceres Alonso *et al.*, 1981) y hexano + p-xileno (Cáceres Alonso *et al.*, 1981 y Chevalier *et al.*, 1990), se observa que para la fracción molar de $x = 0.5$, el error entre los valores experimentales y los bibliográficos sería el siguiente: para el o-xileno 12%, para el m-xileno 24% y para el p-xileno 12%.

❖ **Resultados experimentales de la desviación del índice de refracción de mezcla:**

Las desviaciones en el índice de refracción de mezcla representan los cambios en el comportamiento óptico de las mezclas líquidas debidos a perturbaciones electrónicas durante el proceso de mezcla.

Los valores de los sistemas binarios presentados en este trabajo, **propanoato de propilo + etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno, y + p-xileno y hexano +**

etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno, y + p-xileno, son todos negativos y pequeños, y en sentido cualitativo esto implicaría que la perturbación de los orbitales moleculares es poco significativa.

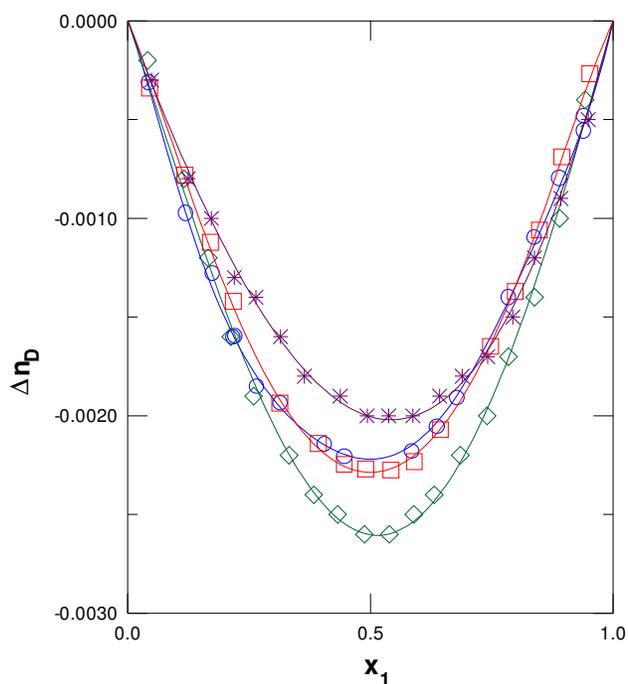


Figura 9.15.- Gráfica de los cambios del índice de refracción de mezcla de los sistemas:

- Propanoato de propilo + etilbenceno
- ◇ Propanoato de propilo + o-xileno
- Propanoato de propilo + m-xileno
- * Propanoato de propilo + p-xileno

Si comparamos los sistemas binarios del propanoato de propilo con los sistemas del hexano observamos que son los sistemas del propanoato de propilo los que presentan valores absolutos más elevados, esto es debido probablemente a la interacción que tiene lugar entre las moléculas del éster y las de los hidrocarburos aromáticos.

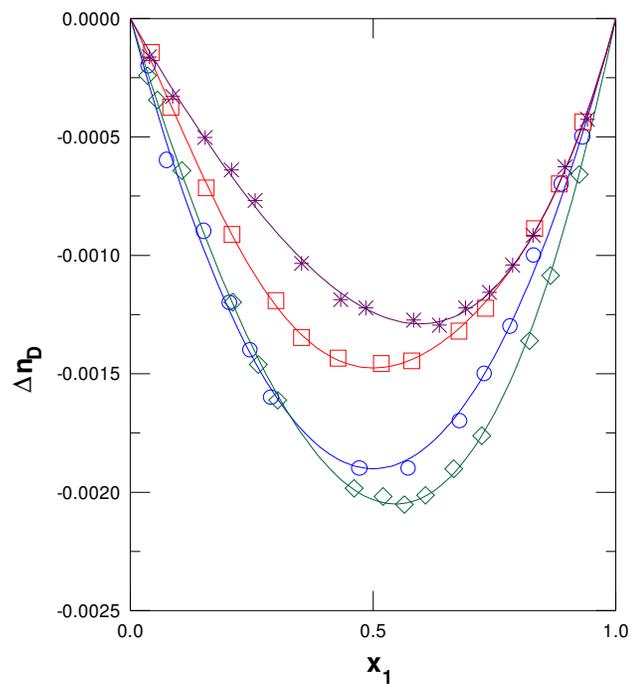


Figura 9.16.- Gráfica de los cambios del índice de refracción de mezcla de los sistemas:

- Hexano + etilbenceno
- ◇ Hexano + o-xileno
- Hexano + m-xileno
- * Hexano + p-xileno

❖ **Resultados experimentales de la variación de la tensión superficial:**

La determinación de la variación de la tensión superficial de una mezcla líquida nos aporta información acerca de la distribución de las moléculas entre el volumen interno del líquido y la interfase líquido-vapor, o lo que es lo mismo, sobre la tendencia que tiene uno de los componentes a adsorberse sobre la superficie del líquido, y que en la mayoría de los casos es el de menor tensión superficial (Reid *et al.*, 1987).

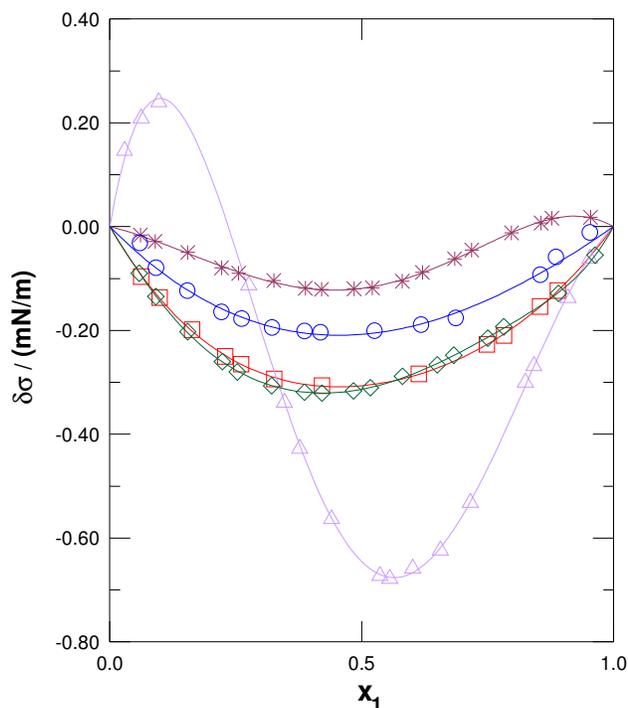


Figura 9.17.- Gráfica de la variación de la tensión superficial de mezcla de los sistemas:

- △ Propanoato de propilo + hexano
- Propanoato de propilo + etilbenceno
- ◇ Propanoato de propilo + o-xileno
- Propanoato de propilo + m-xileno
- * Propanoato de propilo + p-xileno

Los valores de la variación de la tensión superficial de los sistemas binarios **propanoato de propilo + hexano, + etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno y + p-xileno** presentados en este trabajo, son todos negativos excepto en el caso de los sistemas propanoato de propilo + hexano y propanoato de propilo + p-xileno donde en ambos casos presentan una curva de forma sigmoide. Así, la mezcla propanoato de propilo + hexano presenta valores positivos de la variación de la tensión superficial de mezcla para concentraciones ricas en hexano, y negativos a partir de fracciones molares para el propanoato de propilo superiores a 0.24. Se podría explicar este comportamiento en base a la distinta polaridad de ambas moléculas. De este modo, para altas concentraciones de hexano, las moléculas de propanoato de

propilo tienden a emigrar a la superficie por ser moléculas polares en un entorno apolar, y dado que el valor de la tensión superficial del éster en estado puro es superior a la del alcano, el valor observado para la variación de la tensión superficial de mezcla ha de ser en consecuencia positivo. A medida que aumenta la concentración del propanoato de propilo, la situación se invierte, de modo que será el hexano el que deba emigrar a la superficie para evitar en la medida de lo posible un ambiente cada vez más polar, y por lo tanto, la variación de la tensión superficial de mezcla tomará valores negativos. De forma análoga se podría explicar la curva sigmoideal obtenida para la variación de la tensión superficial de la mezcla propanoato de propilo + p-xileno, con la particularidad de que en este caso la tensión superficial del Propanoato de propilo es inferior a la del p-xileno, de ahí que el primer tramo de las misma presente valores de la variación de la tensión superficial de mezcla negativos, y en el segundo positivos.

Por otro lado, se observa que el valor de la variación de la tensión superficial de mezcla aumenta cuando la diferencia entre la tensión superficial de los componentes puros es mayor. Esto se cumple en todos los casos a excepción del etilbenceno. Así, tanto para los sistemas binarios del propanoato de propilo como del hexano, como se verá a continuación, cabría esperar que el valor más alto de la magnitud, en valor absoluto, fuese para el o-xileno, debido a la mayor diferencia que existe entre el valor de su tensión superficial y la de los otros dos compuestos (propanoato de propilo y hexano), observándose que esto se cumple en ambos casos.

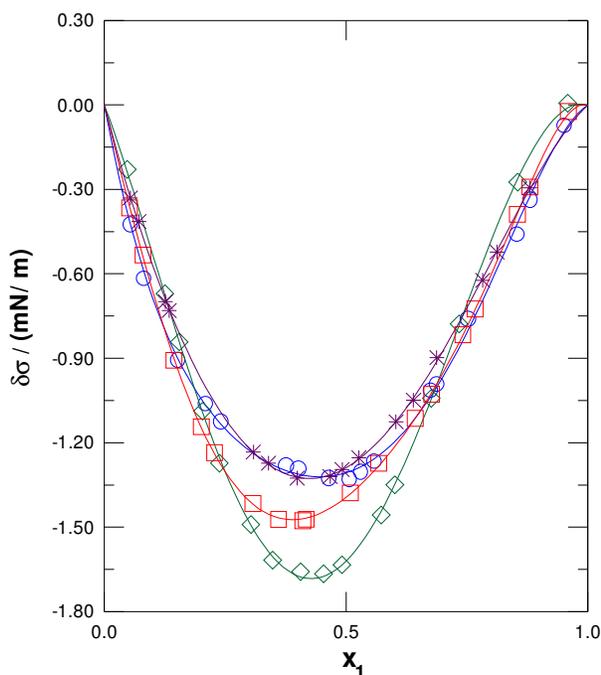


Figura 9.18.- Gráfica de la variación de la tensión superficial de mezcla de los sistemas:

- Hexano + etilbenceno
- ◇ Hexano + o-xileno
- Hexano + m-xileno
- * Hexano + p-xileno

En los sistemas binarios del **hexano + etilbenceno**, **+ o-xileno**, **+ m-xileno** y **+ p-xileno** los resultados obtenidos para la variación de la tensión superficial son en todos los casos negativos y se observa que las curvas están ligeramente desplazadas hacia concentraciones bajas de hexano. Así en estas mezclas las interacciones moleculares más fuertes son las existentes entre las moléculas de los hidrocarburos aromáticos en estado puro, mientras que las más débiles son las del hexano, lo que nos induce a pensar que existe una mayor acomodación tanto de las moléculas de los hidrocarburos aromáticos dentro del volumen interno del líquido, que en la interfase líquido-vapor. Debido a esto se podría explicar el desplazamiento de las curvas hacia zonas ricas en estos componentes. Este comportamiento unido a la baja tensión

superficial que presenta el hexano, explicaría la tendencia a tener en la interfase concentraciones más altas de hexano que del otro compuesto de la mezcla, sobre todo en la zona más rica en estos compuestos (L. Mosteiro, tesis doctoral, 2002).

❖ **Resultados experimentales de la variación de la viscosidad de mezcla:**

La variación de la viscosidad de la mezcla en los sistemas binarios: **propanoato de propilo + etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno, y + p-xileno** y **hexano + etilbenceno, + o-xileno, + m-xileno, y + p-xileno** es en todos los casos negativa.

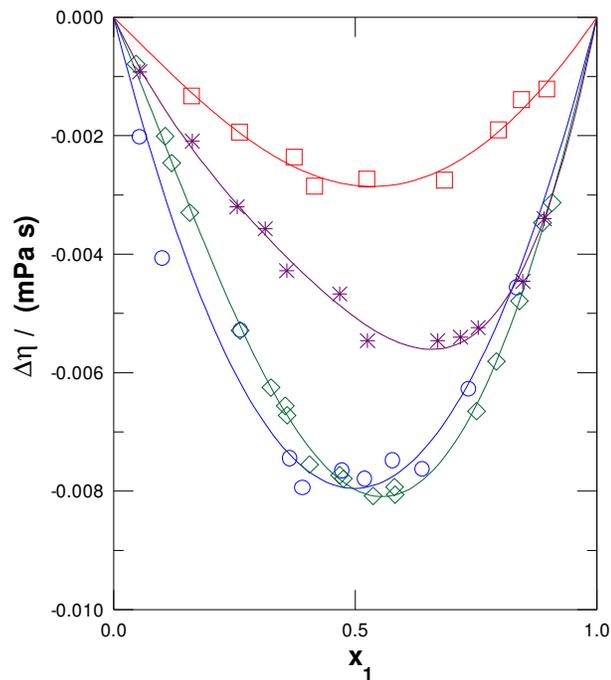


Figura 9.19.- Gráfica de la variación de la viscosidad de mezcla de los sistemas:

- Propanoato de propilo + etilbenceno
- ◇ Propanoato de propilo + o-xileno
- Propanoato de propilo + m-xileno
- * Propanoato de propilo + p-xileno

Para los sistemas del propanoato de propilo se observa que su presencia en las mezclas apenas aporta variación en el valor de la viscosidad, puesto que los valores del exceso que se obtienen son bastante pequeños.

Si se comparan los valores del sistema propanoato de propilo + p-xileno con los encontrados en la bibliografía (Petrino *et al.*, 1995) se observa una buena concordancia entre ambos resultados.

La variación de la viscosidad de mezcla para los sistemas del hexano es siempre negativa, lo que está de acuerdo con los valores obtenidos para la entalpía molar de exceso que era positiva. Como consecuencia del debilitamiento entre las interacciones intermoleculares, el líquido fluye mejor.

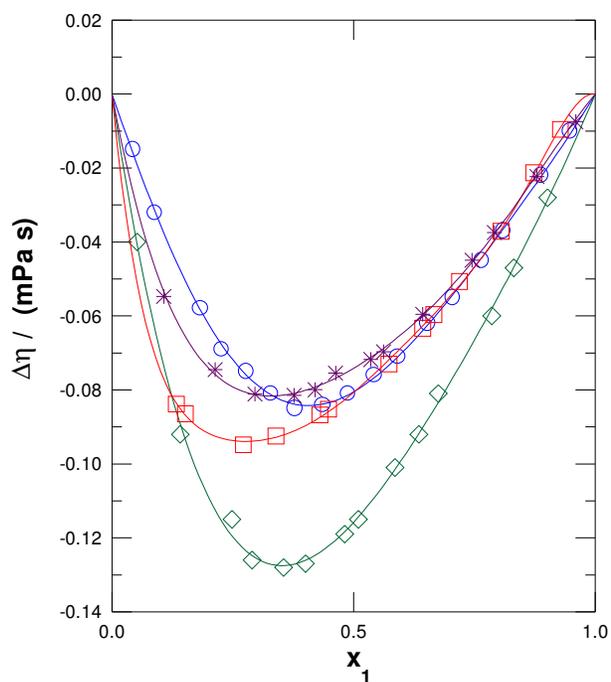


Figura 9.20.- Gráfica de la variación de la viscosidad de mezcla de los sistemas:

- Hexano + etilbenceno
- ◇ Hexano + o-xileno
- Hexano + m-xileno
- * Hexano + p-xileno

Al mismo tiempo se han comparado los resultados de los sistemas hexano + o-xileno y hexano + p-xileno con los encontrados, para los mismos, en la bibliografía (Chevalier *et al.*, 1990). En ambos casos se observa que existe una buena concordancia entre nuestros valores y los de referencia.

9.3.2 SISTEMAS TERNARIOS

Se han realizado las medidas experimentales de los sistemas ternarios de las siguientes propiedades: volumen molar de exceso, índice de refracción de mezcla y tensión superficial.

❖ Volúmenes molares de exceso

En los cuatro sistemas ternarios estudiados se observa que presentan valores tanto negativos como positivos en todo el rango de concentraciones. Los valores positivos son debidos principalmente al sistema binario del propanoato de propilo + hexano. Los valores máximos que presentan estos sistemas son prácticamente iguales, siendo el mayor de todos ellos el correspondiente al sistema ternario del m-xileno.

La contribución ternaria al volumen molar de exceso presenta valores tanto positivos como negativos excepto en el caso del ternario del etilbenceno que son todos negativos, y al mismo tiempo, las isolíneas aparecen centradas.

❖ Cambio del índice de refracción de mezcla

Los valores obtenidos para los sistemas ternarios estudiados son en todos los casos tanto positivos como negativos en todo el rango de composiciones, excepto en el caso del ternario del etilbenceno que presenta valores negativos. Los valores máximos que se obtienen están comprendidos entre el 0 y 0.0013. Al igual que en el caso de los volúmenes molares, es el sistema ternario del m-xileno el que presenta el máximo más alto.

La contribución ternaria al cambio del índice de refracción de mezcla presenta en todos los casos valores positivos y negativos. En el caso de los sistemas ternarios del

etilbenceno y del p-xileno los valores positivos son muy pequeños, por lo que, debido al error del refractómetro empleado, no son significativos.

❖ **Variación de la tensión superficial de mezcla**

Los cuatro sistemas ternarios presentados en este trabajo presentan valores positivos y negativos en todo el rango de concentraciones. En general, se observa que a medida que disminuye la fracción molar del propanoato de propilo en la mezcla ternaria, la variación de la tensión superficial aumenta en valor absoluto. Los valores máximos de los sistemas ternarios son bastante similares encontrándose que el valor máximo se presenta en el caso del sistema del o-xileno, siendo el sistema del m-xileno el que presente el máximo más pequeño, todo lo contrario que pasaba tanto con los volúmenes molares de exceso y con los cambios en el índice de refracción de mezcla.

La contribución ternaria a la variación de la tensión superficial presenta valores positivos en todo el rango de concentraciones para los sistemas ternarios del etilbenceno y del m-xileno, además en ambos casos las isolíneas están todas centradas. En cambio, los sistemas ternarios del o-xileno y p-xileno presentan valores tanto positivos como negativos.

ECUACIONES DE PREDICCIÓN

En un gran número de procesos industriales intervienen diferentes mezclas multicomponentes, lo cual hace necesario caracterizar, en la medida de lo posible, su comportamiento termodinámico y físico.

Lo ideal sería predecir el comportamiento de cualquier mezcla sin necesidad de experimentación, pero esto todavía está muy lejos de lograrse debido a la complejidad de las interacciones entre los distintos componentes. En base a este hecho, surge el desarrollo de las diferentes ecuaciones de predicción empírica, que pretenden asignar valores a las propiedades físicas de mezclas multicomponentes a partir de un número mínimo de medidas experimentales.

10.1 ECUACIONES DE PREDICCIÓN DE TENSIONES SUPERFICIALES DE MEZCLAS BINARIAS

A la hora de estimar la tensión superficial de una mezcla, a partir de los valores de los componentes puros de la misma, existen diferentes aproximaciones teóricas o semiempíricas. Para poder aplicar algunos de estos modelos se necesita conocer, previamente, el valor de otras magnitudes físicas como la densidad o parámetros críticos de los componentes puros. Al mismo tiempo, en otros modelos, se requiere el conocimiento de ciertos parámetros, que experimentalmente son complicados de obtener, como son la

composición superficial, el coeficiente de actividad de la superficie (o superficial) de la mezcla o el factor acéntrico.

Para poder estimar la variación de la tensión superficial, cabe recordar la ecuación general para el cálculo de la misma:

$$\delta\sigma = \sigma_{mez} - \sum_i^N x_i \sigma_i \quad (10.1)$$

A continuación se describen distintos modelos, encontrados en la bibliografía, los cuales requieren para su aplicación parámetros fácilmente accesibles.

❖ La **teoría de Hildebrand y Scott (HSIS)**, (Hildebrand and Scott, 1962) que está basada en la ecuación de Guggenheim (1952) para disoluciones ideales, asume que tanto el interior del líquido como la capa superficial se comportan como disoluciones ideales. Este caso se aplicará cuando el tamaño de las moléculas que forman la mezcla sea similar. Teniendo en cuenta las consideraciones mencionadas, la ecuación para el modelo HSIS lo podemos escribir como:

$$\delta\sigma = -\frac{A_x}{2RT} (\sigma_1 - \sigma_2)^2 x_1 (1 - x_1) \quad (10.2)$$

donde,

- $\delta\sigma$: variación de la tensión superficial
- x_1 : fracción molar del componente 1
- σ_1 y σ_2 : tensión superficial de los componente puros 1 y 2, respectivamente
- R: constante de los gases
- T: temperatura
- A_x : área superficial molar, que definimos como:

$$A_x = x_1 A_1 + x_2 A_2 \quad (10.3)$$

El área superficial molar para los componentes puros puede definirse usando para ello diferentes expresiones (Hoar *et al.*, 1957; Suri *et al.*, 1968; Tojo *et al.*, 1989 y Nath, 1999), y que nos conducen a la obtención de valores para A_i bastante diferentes. En esta memoria utilizaremos el criterio más simple que asume que las moléculas en el líquido son empaquetamientos esféricos, y cuya expresión es la siguiente:

$$A_i = (V_i^2 N)^{1/3} \quad (10.4)$$

siendo:

- N: el número de Avogadro.
- V_i : volumen molar del componente puro i , obtenido experimentalmente a partir de los pesos moleculares de los componentes y de sus densidades.

Otra variante de esta teoría es en el caso de que las mezclas estén formadas por moléculas cuyo tamaño sea significativamente distinto, como ocurre en nuestro caso (**HSEG**). La expresión mediante la que se obtiene la tensión superficial es la siguiente:

$$\sigma = Y_1\sigma_1 + Y_2\sigma_2 - \frac{(\sigma_1 - \sigma_2)^2}{2RT} (Y_1A_1 + Y_2A_2)Y_1Y_2 \quad (10.5)$$

En esta expresión, el parámetro Y_i representa la relación entre el área superficial molar para la molécula i y el área superficial molar total. De esta forma, Y_i se define mediante la expresión:

$$Y_i = \frac{x_i A_i}{x_1 A_1 + x_2 A_2} \quad (10.6)$$

Cabe destacar que en la ecuación (10.5) se ha cambiado la original constante de Boltzmann k_B , por la constante de los gases, R . Este cambio es debido a que en el artículo original (Hildebrand y Scott, 1950 y Schmidt *et al.*, 1966) A_i indica el área superficial molecular, y nosotros empleamos el área superficial molar definida en la ecuación (10.4).

Para obtener $\delta\sigma$, a partir del modelo de HSEG, aplicamos la ecuación (10.1) a los valores de σ obtenidos por la ecuación (10.5). Nótese que en el límite de $A_1 = A_2$ las ecuaciones (10.2) y (10.5) coinciden.

❖ Otro **modelo teórico** es el dado por **Brock y Bird (BBT)**, (Brock and Bird, 1955) mediante el cual se obtiene la tensión superficial de los componentes puros a partir de los valores críticos, usando una relación semiempírica. La expresión adaptada para una mezcla es la siguiente:

$$\sigma = (P_{Cm}^2 T_{Cm})^{1/3} \left(-0.951 + \frac{0.432}{Z_{Cm}} \right) (1 - T_{Rm})^{11/9} \quad (10.7)$$

en esta expresión:

- P_{Cm} : presión crítica
- T_{Cm} : temperatura crítica
- Z_{Cm} : factor de compresibilidad crítico
- T_{Rm} : temperatura reducida

Todas estas variables se definen como:

$$P_{Cm} = x_1 P_{C1} + x_2 P_{C2} \quad (10.8)$$

$$T_{Cm} = x_1 T_{C1} + x_2 T_{C2} \quad (10.9)$$

$$Z_{Cm} = \frac{P_{Cm} V_{Cm}}{RT_{Cm}} \quad (10.10)$$

en donde, V_{Cm} es el volumen crítico y viene dado por la siguiente expresión:

$$V_{Cm} = x_1 V_{C1} + x_2 V_{C2} \quad (10.11)$$

$$T_{Rm} = \frac{T}{T_{Cm}} \quad (10.12)$$

Obviamente, V_{Ci} es el volumen crítico, y el subíndice Ci se refiere a la magnitud crítica del compuesto i, el cual se puede obtener a partir de la bibliografía (Daubert and Danner, 1989). Cabe también destacar que los factores constantes que aparecen en la ecuación (10.7) suponen que las unidades para la presión, el volumen molar y la temperatura vendrán dados en atm, L/mol y K, respectivamente. El valor absoluto de la tensión superficial de los compuestos puros obtenidos usando la BBT difiere en alrededor de un 7% con respecto a los valores experimentales, como ocurre con los otros compuestos orgánicos no electrolíticos analizados con el modelo de BBT. Para obtener los valores correspondientes de $\delta\sigma$, aplicamos la ecuación (10.1) a los resultados obtenidos por la ecuación (10.7).

❖ La cuarta expresión teórica que analizaremos será la **ecuación de Sugden**. MacCleod, en 1923, sugirió una relación entre la tensión superficial y las densidades de la fase líquida y vapor que se definía según la siguiente expresión:

$$\sigma^{1/4} = K (\rho_L - \rho_V) \quad (10.13)$$

siendo:

- σ : tensión superficial del líquido.
- ρ_L y ρ_V : densidades de la fase líquida y de la fase vapor, respectivamente.
- K: constante característica del líquido.

Si consideramos para un líquido puro la densidad de la fase vapor despreciable y multiplicamos los dos lados de la expresión (10.13) por la masa molar, M, se obtiene la siguiente expresión, que fue propuesta por Sugden en 1924:

$$\frac{\sigma^{1/4} M_i}{\rho_i} = K M_i = [P_i] \quad (10.14)$$

donde,

- M_i : masa molar del componente i

- ρ_i : densidad de dicho componente
- $[P_i]$: parámetro independiente de la temperatura llamado paracoro, el cual es característico de cada sustancia líquida.

La ecuación (10.14) asume que la densidad del gas es despreciable, respecto a la del líquido, que es el caso de nuestras medidas hechas a presión atmosférica. Suponiendo que el paracoro es un parámetro independiente de la temperatura y una propiedad aditiva de los átomos o de los grupos que forman la molécula (Jiménez *et al.*, 2001; Rilo *et al.*, 2003 y Reid *et al.*, 1987), obtenemos por la ecuación (10.14) que σ puede ser definido para una mezcla binaria como:

$$\sigma = \left\{ [P_1] \frac{x_1}{M_m} + [P_2] \frac{(1-x_1)}{M_m} \right\}^4 \rho^4 \quad (10.15)$$

donde:

- $[P_1]$ y $[P_2]$: coeficientes del paracoro para los componentes 1 y 2, respectivamente.
- ρ : densidad de la mezcla.
- x_1 : fracción molar del componente 1.
- $M_m = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2$: peso molecular de la mezcla.

❖ Existen otros modelos para poder estimar la tensión superficial de mezclas binarias, los cuales se mencionarán a continuación, y que no se han aplicado a los sistemas cuestión de estudio por resultar en la mayoría de ellos complicado el cálculo para la obtención de ciertos parámetros o por no disponer de datos bibliográficos de los mismos.

- **Modelo de Hoar y Melford.** (Hoar y Melford, 1957), Al igual que en el caso del modelo de Hildebrand y Scott está basado en la teoría de disoluciones ideales. Está diseñado para aplicar a disoluciones no polares y asume que el volumen del líquido y la capa superficial se comportan como disoluciones ideales, al tiempo que las moléculas se aproximan a esferas rígidas. La expresión que adopta este modelo es la siguiente:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{x_1^s f_1^s}{x_1^\ell f_1^\ell} = \sigma_2 + \frac{RT}{A_2} \ln \frac{x_2^s f_2^s}{x_2^\ell f_2^\ell} \quad (10.16)$$

los superíndices ℓ y s representan el interior y la superficie del líquido respectivamente. A_i toma el mismo significado que hemos definido anteriormente

Si tenemos en cuenta que:

$$\ln f_i^\ell = \frac{w^\ell}{RT} (1 - x_i^\ell)^2 \quad \text{y} \quad \ln f_i^s = \frac{\ell' w^\ell}{RT} (1 - x_i^s)^2 \quad (10.17)$$

siendo:

$$w^\ell = \frac{\Delta H_m}{x_1^\ell x_2^\ell} \quad (10.18)$$

en donde:

- ΔH_m : calor de mezcla
- ℓ' : factor que está comprendido entre 0.5 y 0.75, y es la fracción de moléculas vecinas más próximas en la superficie respecto al seno del líquido.

Si sustituimos las expresiones (10.17) y (10.18) en la ecuación (10.16) obtenemos:

$$\sigma = \sigma_1 + \frac{RT}{A_1} \ln \frac{x_1^s}{x_1^\ell} + \frac{w^\ell}{A_1} \left[\ell' (1 - x_1^s)^2 - (1 - x_1^\ell)^2 \right] \quad (10.19)$$

• **Teoría de Prigogine.** En este modelo (Prigogine, 1957) se tiene en cuenta la influencia de las fuerzas intermoleculares y los efectos cuánticos de la tensión superficial en las mezclas. La expresión para el incremento de la tensión superficial derivada de esta teoría presenta la siguiente forma:

$$\begin{aligned}
\frac{\delta\sigma}{x_1x_2} &= \sigma_1(-11.5\mu^2 - \mu\delta) + \left(\sigma_1 - T \frac{\partial\sigma_1}{\partial T}\right) \times (2\theta - 18\mu^2 - 4\theta\mu x_2 + 2\mu\delta) \\
&+ \frac{1}{2}T^2 \frac{\partial^2\sigma_1}{\partial T^2} (-\delta^2 + 4\theta\delta x_2 + 4\theta^2 x_1 x_2) - \\
&\frac{1}{2} \left\{ \left(\sigma_1 - T \frac{\partial\sigma_1}{\partial T}\right) [-\delta + 2\theta(x_2 - x_1)] + 2\mu\sigma_1 \right\}^2 \frac{A_x}{RT}
\end{aligned} \tag{10.20}$$

el parámetro A_x se ha definido previamente en las ecuaciones (10.3) y (10.4).

Los parámetros μ , δ y θ se definen mediante los parámetros críticos de los compuestos puros tal y como se muestra a continuación:

$$\mu = \frac{P_{C1}T_{C2}}{P_{C2}T_{C1}} - 1 \qquad \delta = \frac{T_{C2}}{T_{C1}} - 1 \qquad \theta = \frac{1}{8}\delta^2 \tag{10.21}$$

• **Modelo de Nath.** Esta teoría (Nath, 1999) se basa en que se pueden obtener relaciones para la tensión superficial de disoluciones de no electrolitos asumiendo que la capa superficial puede tratarse termodinámicamente como una fase separada del interior del líquido. De este modo, la ecuación para el modelo más sencillo de dicha teoría sería la siguiente:

$$\sigma = \sigma_i + \frac{RT}{A_i} \ln \frac{x_{i,s} \gamma_{i,s}}{x_{i,l} \gamma_{i,l}} \tag{10.22}$$

donde:

- $x_{i,s}$: fracción molar del componente i en la superficie.
- $\gamma_{i,s}$: coeficiente de actividad del componente i en la superficie.
- $x_{i,l}$: fracción molar del componente i en el interior del líquido.
- $\gamma_{i,l}$: coeficiente de actividad del componente i en el interior del líquido.

Si asumimos que $\gamma_{i,s} = \gamma_{i,l}$, podemos obtener el valor de $x_{i,s}$, mediante el empleo de la siguiente ecuación:

$$x_{i,s} = \frac{1}{\left[1 + \exp \left\{ -\frac{A}{RT} \left[(\sigma_2 - \sigma_1) - \frac{RT}{A} \ln \frac{x_{1,l}}{x_{2,l}} \right] \right\} \right]} \quad (10.23)$$

Existe una variante del modelo de Nath más compleja (Nath, 1999), en la que se emplearía la ecuación (10.22) para el cálculo de la tensión superficial pero requeriría un cálculo más complicado para la obtención de la fracción molar en la superficie.

- Existe otra serie de modelos que simplemente mencionaremos debido a la complejidad en sus expresiones y a su aplicación, como es el caso del **modelo de Rice y Teja** (Rice y Teja, 1982), el **modelo de Eckert y Prausnitz** (Eckert y Prausnitz, 1964), el **modelo de Flory** (Flory, 1965; Abe y Flory, 1965 y Flory *et al.*, 1964) y el de Piñeiro *et al.*, 2001.

A continuación se muestran las gráficas con los resultados obtenidos mediante la aplicación de las diversas teorías mencionadas anteriormente

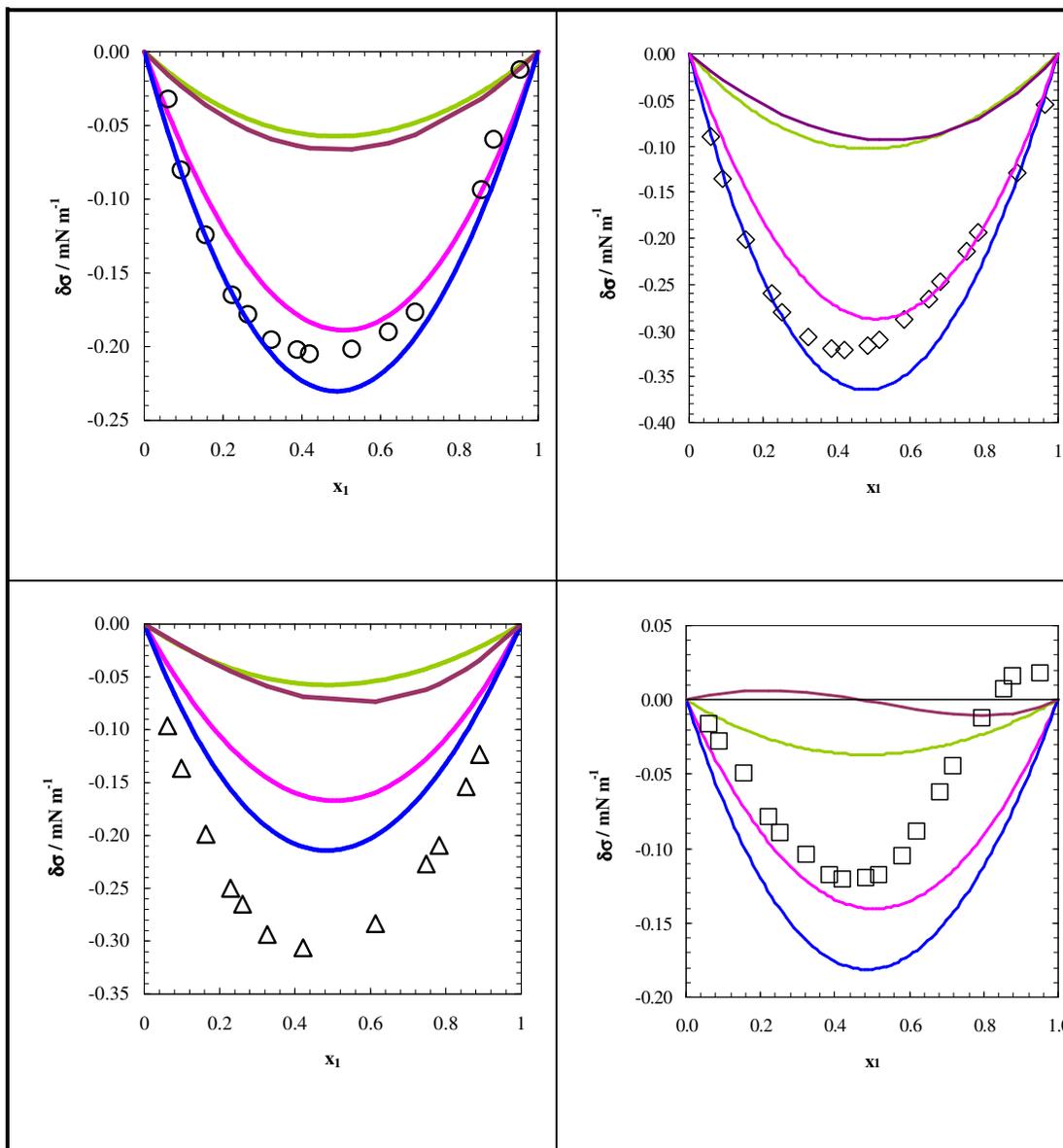


Figura 10.1.- Gráficas de la variación de la tensión superficial de los sistemas cuestión de estudio y curvas de las diversas teorías aplicadas:

- Propanoato de propilo + etilbenceno
- ◇ Propanoato de propilo + o-xileno
- △ Propanoato de propilo + m-xileno
- Propanoato de propilo + p-xileno
- Brock y Bird
- HSIS
- HSEG
- Paracoro

A la vista de los resultados, se observa que en todos los casos la teoría que mejor ajusta los valores experimentales es la de Hildebrand y Scott para disoluciones ideales y en donde el tamaño de las moléculas sea diferente (HSEG). Al mismo tiempo también se observa que es en el caso del etilbenceno donde se obtienen mejores resultados mientras que con los xilenos se observa que dicha teoría se aleja cada vez más de los valores experimentales en el caso del orto, mas con el meta y mucho mas con el para. Las dos teorías que peor predicen los resultados experimentales son las de Brock y Bird y la del Paracoro, observándose en ambos casos resultados muy similares.

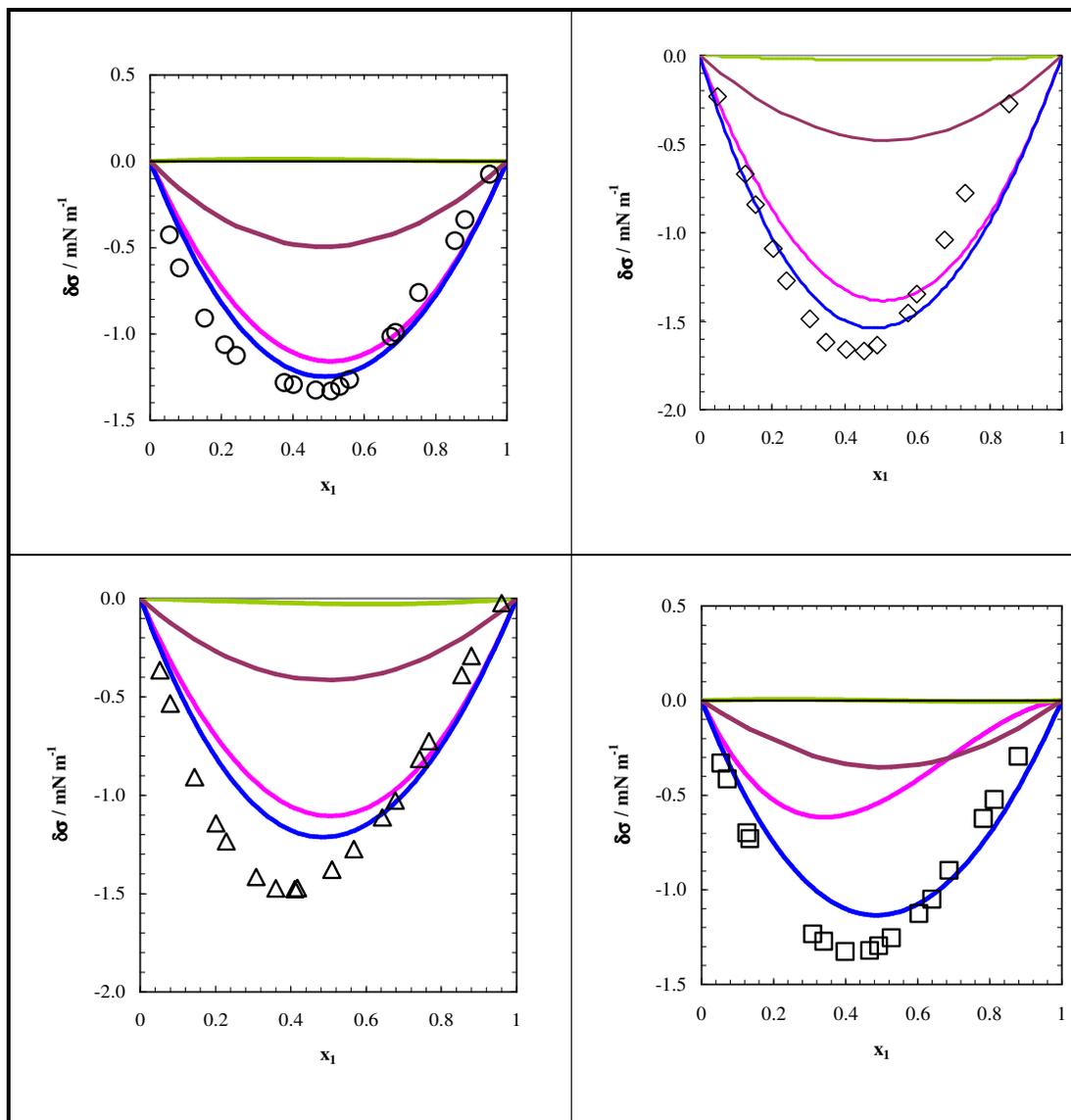


Figura 10.2.- Gráficas de la variación de la tensión superficial de los sistemas cuestión de estudio y curvas de las diversas teorías aplicadas:

- Hexano + etilbenceno
- ◇ Hexano + o-xileno
- △ Hexano + m-xileno
- Hexano + p-xileno
- Brock y Bird
- HSIS
- HSEG
- Paracoro

Observando los resultados obtenidos se puede sacar en conclusión que los mejores resultados son los que se obtienen aplicando la ecuación de Hildebrand y Scott para disoluciones ideales y con moléculas de diferente tamaño (HSEG), al igual que ocurría en el caso anterior. Del mismo modo, esta teoría es la que mejor predice los resultados del etilbenceno y en el caso de los xilenos, se obtiene los mejores valores con el orto. También se puede observar que en el caso de la teoría de Brock y Bird en todos los casos se obtienen valores muy próximos a cero, siendo posiblemente debido a que se consideran los parámetros críticos de la mezcla como aditivos, según muestran las ecuaciones (10.8) y (10.9).

10.2 ECUACIONES DE PREDICCIÓN DE ÍNDICES DE REFRACCIÓN DE MEZCLAS BINARIAS

También existen numerosas ecuaciones que predicen el valor del índice de refracción de mezclas binarias, n_{12} , conociendo la densidad de la mezcla y el índice de refracción y la densidad de los compuestos que forman las mezclas binarias. En esta memoria se compararon los resultados experimentales con los predichos por las siguientes ecuaciones:

❖ Ecuación de Heller (1945)

$$\frac{n_{12} - n_1}{n_1} = \frac{3}{2} \phi_2 \left(\frac{m^2 - 1}{m^2 + 2} \right) \quad (10.24)$$

donde

$$m = \frac{n_2}{n_1} \quad (10.25)$$

siendo:

- n_1 y n_2 : índices de refracción de los componentes 1 y 2 respectivamente.

$$\phi_i = w_i \frac{\rho_{12}}{\rho_i} \quad (10.26)$$

siendo:

- ρ_{12} : densidad de la mezcla.
- ρ_i : densidad del componente i.
- w_i : fracción másica del componente i, que viene dada por la siguiente expresión:

$$w_i = \frac{x_i M_i}{x_1 M_1 + x_2 M_2} \quad (10.27)$$

donde:

- x_i : fracción molar del componente i.
- M_i : masa molar de dicho componente.
- x_1 y x_2 : fracciones molares de los componentes 1 y 2 en la mezcla.
- M_1 y M_2 : masas molares de los componentes 1 y 2 en la mezcla.

❖ **Ecuación de Gladstone-Dale (1863)**

$$n_{12} - 1 = \phi_1 (n_1 - 1) + \phi_2 (n_2 - 1) \quad (10.28)$$

❖ **Ecuación de Lorentz-Lorenz ((1880 a) y (1880 b))**

$$\frac{n_{12}^2 - 1}{n_{12}^2 + 2} = \phi_1 \left(\frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} \right) + \phi_2 \left(\frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \right) \quad (10.29)$$

❖ **Ecuación de Wiener (1910)**

$$\frac{n_{12}^2 - n_1^2}{n_{12}^2 + 2n_1^2} = \phi_2 \left(\frac{n_2^2 - n_1^2}{n_2^2 + 2n_1^2} \right) \quad (10.30)$$

❖ **Ecuación de Newton** (Kurtz y Ward (1936))

$$n_{12}^2 = \phi_1(n_1^2 - 1) + \phi_2(n_2^2 - 1) + 1 \quad (10.31)$$

En la tabla 10.1 se presentan las desviaciones estándar de los valores predichos por estas ecuaciones respecto a los valores obtenidos experimentalmente para los índices de refracción.

La desviación estándar se calcula mediante la expresión:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (n_{12,cal_i} - n_{12,exp_i})^2}{N - 1}} \quad (10.32)$$

donde:

- N: número de puntos estudiados
- n_{12,cal_i} : índice de refracción de la mezcla calculado.
- n_{12,exp_i} : índice de refracción determinado experimentalmente.

La densidad utilizada para aplicar las ecuaciones ha sido determinada experimentalmente siguiendo la metodología descrita en el capítulo 4 de este trabajo.

Tabla 10.1. Desviación estándar, s , de los valores del índice de refracción estimados utilizando las ecuaciones de Heller (H), Gladstone-Dale (G-D), Lorentz-Lorenz (L-L), Wiener (W) y Newton (N), respecto a los valores experimentales.

SISTEMA	H	G-D	L-L	W	N
Propanoato de propilo + etilbenceno	0.0008	0.0003	0.0003	0.0002	0.0009
Hexano + etilbenceno	0.0013	0.0003	0.0005	0.0004	0.0010
Propanoato de propilo + o-xileno	0.0010	0.0004	0.0004	0.0003	0.0011
Hexano + o-xileno	0.0017	0.0004	0.0005	0.0008	0.0013
Propanoato de propilo + m-xileno	0.0006	0.0005	0.0002	0.0001	0.0012
Hexano + m-xileno	0.0016	0.0001	0.0007	0.0008	0.0009
Propanoato de propilo + p-xileno	0.0007	0.0005	0.0002	0.0001	0.0011
Hexano + p-xileno	0.0014	0.0003	0.0005	0.0006	0.0011

A la vista de los resultados obtenidos se observa que, en general, todas las ecuaciones aplicadas ajustan bastante bien los valores experimentales de los índices de refracción. Cabe mencionar, que los sistemas donde el primer componente es el propanoato de propilo se observa que la ecuación que proporciona una menor desviación es, en todos los casos, la ecuación de Wiener, mientras que cuando el primer componente es el hexano la ecuación que menor desviación ofrece es la de Gladstone-Dale.

10.3 ECUACIONES DE PREDICCIÓN SEMIEMPÍRICA APLICABLES A PROPIEDADES DE TRANSPORTE

En este capítulo se han utilizado diferentes expresiones semiempíricas para correlacionar la variación de la viscosidad de mezcla para sistemas binarios. Estas expresiones son las que se muestran a continuación:

❖ Modelo de Grunberg-Nissan

Grunberg-Nissan (1949) propone la siguiente expresión para estimar la viscosidad dinámica de una mezcla de líquidos:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d_w \quad (10.33)$$

donde:

- x_1 y x_2 : fracción molar de los componentes 1 y 2 respectivamente.
- η_1 y η_2 : viscosidad de los componentes 1 y 2 respectivamente.
- d_w : parámetro proporcional al intercambio de energía.

❖ Modelo de McAllister

La ecuación de McAllister (1960) se basa en la teoría de Eyring (1936):

$$\ln \eta = x_1^3 \ln \eta_1 + x_2^3 \ln \eta_2 + 3x_1^2 x_2 \ln \eta_{12} + 3x_1 x_2^2 \ln \eta_{21} - \ln \left(x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right) + 3x_1^2 x_2 \ln \left(\frac{2}{3} + \frac{M_2}{3M_1} \right) + 3x_1 x_2^2 \ln \left(\frac{1}{3} + \frac{2M_2}{3M_1} \right) + x_2^3 \ln \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \quad (10.34)$$

siendo:

- η_{12} y η_{21} : parámetros de interacción
- M_1 y M_2 : masa molar de los componentes 1 y 2, respectivamente.

❖ Modelo de Auslander

La ecuación propuesta por Auslander (1964) toma la siguiente forma:

$$x_1 [x_1 + B_{12} x_2 (\eta - \eta_1)] + A_{21} x_2 [B_{21} x_1 + x_2 (\eta - \eta_2)] = 0 \quad (10.35)$$

siendo:

- B_{12} , A_{21} y B_{21} : parámetros que representan interacciones binarias.

Despejando de la ecuación (10.35), obtenemos:

$$\eta = \frac{B_{12} x_1 x_2 \eta_1 + A_{21} x_2^2 \eta_2 - A_{21} B_{21} x_2 x_1 - x_1^2}{B_{12} x_1 x_2 + A_{21} x_2^2} \quad (10.36)$$

❖ Modelo de Teja-Rice

Por último se aplicará a las disoluciones el modelo de estados correspondientes para factores de compresibilidad de mezcla de Teja y Rice (1981 a y b), quienes propusieron la siguiente expresión:

$$\ln(\eta \xi) = x_1 \ln(\eta_1 \xi_1) + x_2 \ln(\eta_2 \xi_2) \quad (10.37)$$

donde:

$$\xi = \frac{V_c^{2/3}}{(T_c M)^{1/2}} \quad (10.38)$$

siendo:

- V_c : volumen crítico.
- T_c : temperatura crítica.

Para cada mezcla estos se calculan de la siguiente forma:

$$V_c = x_1^2 V_{c1} + x_2^2 V_{c2} + 2 x_1 x_2 V_{c12} \quad (10.39)$$

$$T_c = \frac{x_1^2 T_{c1} V_{c1} + x_2^2 T_{c2} V_{c2} + 2 x_1 x_2 T_{c12} V_{c12}}{V_c} \quad (10.40)$$

$$V_{c12} = \left(\frac{V_{c1}^{1/3} + V_{c2}^{1/3}}{2} \right)^3 \quad (10.41)$$

$$T_{c12} V_{c12} = \alpha_{12} (T_{c1} V_{c1} T_{c2} V_{c2})^{1/2} \quad (10.42)$$

donde:

- α_{12} : parámetro de interacción empírico.

La tabla 10.2 muestra los parámetros calculados y las desviaciones estándar, obtenidas a partir de la ecuación (10.32), entre los valores experimentales y los obtenidos por aplicación de estas expresiones.

Tabla 10.2. Parámetros y desviaciones estándar de las relaciones semiempíricas de Grunberg-Nissan, McAllister, Auslander y Teja-Rice.

Propanoato de propilo + etilbenceno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w = -0.0996$			0.0022
McAllister	$\eta_{12} = 0.6140$	$\eta_{21} = 0.6227$		0.0019
Auslander	$B_{12} = -68.5989$	$B_{21} = 41.9529$	$A_{21} = 2.0995$	0.0006
Teja-Rice	$\alpha_{12} = 0.9012$			0.0022

Tabla 10.2 (continuación)

Hexano + etilbenceno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w=-0.4619$			0.0033
McAllister	$\eta_{12}=0.3397$	$\eta_{21}=0.4142$		0.0023
Auslander	$B_{12}=0.0604$	$B_{21}=9.9552$	$A_{21}=0.0352$	0.0013
Teja-Rice	$\alpha_{12}=0.5637$			0.0044
Propanoato de propilo + o-xileno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w=-0.0490$			0.0045
McAllister	$\eta_{12}=0.6437$	$\eta_{21}=0.7213$		0.0016
Auslander	$B_{12}=5.3153$	$B_{21}=-0.0977$	$A_{21}=4.8029$	0.0013
Teja-Rice	$\alpha_{12}=0.9501$			0.0045
Hexano + o-xileno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w=-0.6247$			0.0087
McAllister	$\eta_{12}=0.3667$	$\eta_{21}=0.4120$		0.0021
Auslander	$B_{12}=6.8859$	$B_{21}=0.1804$	$A_{21}=2.1669$	0.0023
Teja-Rice	$\alpha_{12}=0.4388$			0.0115
Propanoato de propilo + m-xileno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w=-0.0560$			0.0034
McAllister	$\eta_{12}=0.5969$	$\eta_{21}=0.6041$		0.0016
Auslander	$B_{12}=137.5482$	$B_{21}=0.1559$	$A_{21}=204.6491$	0.0002
Teja-Rice	$\alpha_{12}=0.9431$			0.0034
Hexano + m-xileno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w=-0.3844$			0.0067
McAllister	$\eta_{12}=0.3557$	$\eta_{21}=0.3825$		0.0019
Auslander	$B_{12}=12.1783$	$B_{21}=0.1730$	$A_{21}=4.5353$	0.0015
Teja-Rice	$\alpha_{12}=0.6335$			0.0081

Tabla 10.2 (continuación)

Propanoato de propilo + p-xileno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w = -0.0746$			0.0037
McAllister	$\eta_{12} = 0.5977$	$\eta_{21} = 0.6133$		0.0016
Auslander	$B_{12} = 12.9243$	$B_{21} = 0.3291$	$A_{21} = 30.6830$	0.0002
Teja-Rice	$\alpha_{12} = 0.9247$			0.0036
Hexano + p-xileno				
				s (mPa·s)
Grunberg-Nissan	$d_w = -0.4531$			0.0055
McAllister	$\eta_{12} = 0.3483$	$\eta_{21} = 0.3846$		0.0011
Auslander	$B_{12} = 1.1611$	$B_{21} = 0.9772$	$A_{21} = 0.4086$	0.0002
Teja-Rice	$\alpha_{12} = 0.5749$			0.0072

Como se observa con los datos obtenidos, tras la aplicación de las relaciones semiempíricas, en todos los casos la que menor desviación presenta es la relación de Auslander, cosa que ya era de esperar, puesto que a mayor número de parámetros ajustables, menor desviación. Aunque también cabe mencionar que con la ecuación de McAllister también se obtienen buenos resultados.

10.4 ECUACIONES DE PREDICCIÓN EMPÍRICA PARA MEZCLAS TERNARIAS

El principal objetivo de las ecuaciones de predicción empírica consiste en buscar una relación entre las propiedades de una mezcla y las de sus componentes puros, o, como en nuestro caso, intentar referir los datos de una mezcla multicomponente a las mezclas de orden menor, generalmente binarias, que se pueden establecer entre los componentes que la forman.

Estas ecuaciones de predicción empírica se plantearon inicialmente para su aplicación a mezclas ternarias, pero pueden extenderse para predecir datos de magnitudes

de exceso de mezclas de orden superior. Estas ecuaciones sólo tienen aplicación en mezclas multicomponentes realizadas bajo las mismas condiciones de presión y temperatura que las mezclas binarias de orden menor.

Existen muchas ecuaciones de predicción, que podemos clasificar en dos grupos:

- **Ecuaciones simétricas**: no tienen en cuenta el orden en que se mezclan los componentes de la mezcla, tratando por igual la contribución de cada una de las mezclas binarias.
- **Ecuaciones asimétricas**: en las que influye el orden de los componentes de la mezcla, obteniéndose distintos resultados según el orden considerado. Cuando se haga uso de este tipo de ecuaciones es conveniente determinar el orden adecuado para llegar a los mejores resultados.

Consideramos la magnitud de exceso ternaria como la contribución de dos términos:

$$Q_{123}^E = Q_{\text{bin}}^E + Q_{\text{ter}}^E \quad (10.43)$$

en donde Q_{bin}^E es la suma de las contribuciones binarias a la mezcla ternaria:

$$Q_{\text{bin}}^E = Q_{12}^E(x_1, x_2) + Q_{13}^E(x_1, x_3) + Q_{23}^E(x_2, x_3) \quad (10.44)$$

El segundo término de la ecuación (10.43), Q_{ter}^E , corresponde a la contribución ternaria, que se expresa en cada modelo como una función más o menos compleja de las fracciones molares de los componentes de la mezcla.

Si se considera que Q_{ter}^E es cero, es decir, no se consideran los términos de orden superior al binario, la ecuación adquiere carácter predictivo, pues se podría determinar la magnitud multicomponente únicamente con los datos obtenidos para las mezclas binarias, de tal forma que se escogería un determinado criterio geométrico, tal y como se verá más

adelante con la descripción de las diversas ecuaciones empleadas, que relacione un punto de composición ternario con cada una de las mezclas binarias vinculadas.

Las ecuaciones estudiadas y aplicadas en esta memoria son:

Ecuaciones simétricas
Kohler
Jacob-Fitzner
Colinet
Knobloch-Schwartz
Chou

Ecuaciones asimétricas
Tsao-Smith
Toop
Scatchard
Hillert
Mathieson-Tynne

10.4.1 ECUACIONES SIMÉTRICAS

La primera ecuación que se presenta es la de **Kohler** (1960), fue propuesta para la entalpía molar de exceso de mezclas ternarias, pero se puede aplicar a cualquier magnitud termodinámica de exceso o a la variación de magnitudes físicas de mezcla. Toma la siguiente expresión:

$$Q_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 Q^E(x'_1, x'_2) + (x_1 + x_3)^2 Q^E(x'_1, x'_3) + (x_2 + x_3)^2 Q^E(x'_2, x'_3) \quad (10.45)$$

en donde:

- Q_{123}^E : magnitud de exceso ternaria.
- $Q^E(x'_i, x'_j)$: magnitud de exceso experimental de una mezcla binaria de composición (x'_i, x'_j) en la que:

$$x'_i = 1 - x'_j = \frac{x_i}{(x_i + x_j)} \quad (10.46)$$

En la siguiente figura se muestran las mezclas binarias que utiliza Kohler para calcular el valor en el punto de composición ternaria.

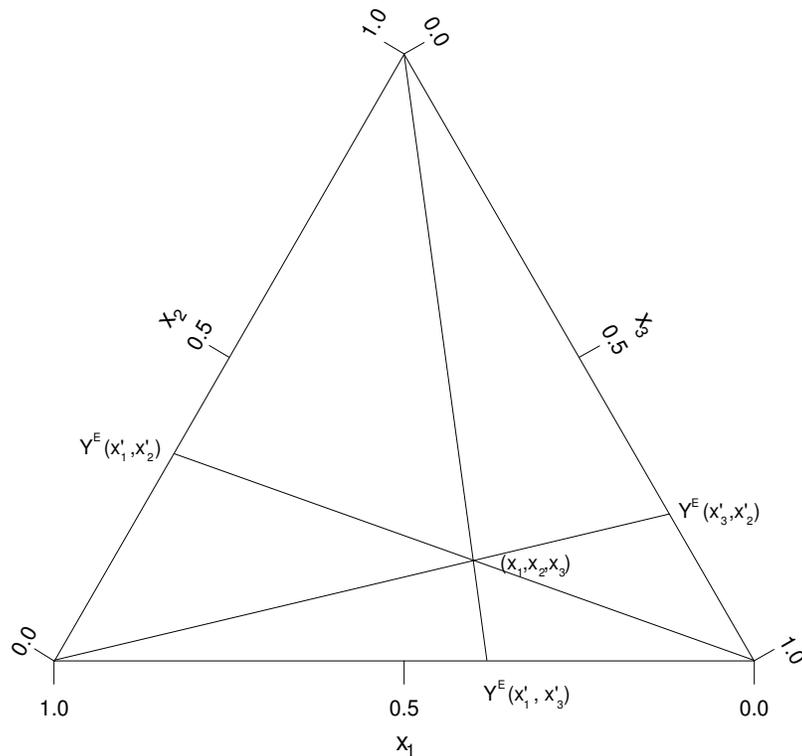


Figura 10.3.- Criterio geométrico de Kohler

Otra ecuación, es la propuesta por **Jacob-Fitzner** (1977), dicha ecuación es de la forma:

$$Q_{123}^E = \frac{x_1 x_2}{\left(x_1 + \frac{x_3}{2}\right) \cdot \left(x_2 + \frac{x_3}{2}\right)} \cdot Q^E(x'_1, x'_2) + \frac{x_1 x_3}{\left(x_1 + \frac{x_2}{2}\right) \cdot \left(x_3 + \frac{x_2}{2}\right)} \cdot Q^E(x'_1, x'_3) + \frac{x_2 x_3}{\left(x_2 + \frac{x_1}{2}\right) \cdot \left(x_3 + \frac{x_1}{2}\right)} \cdot Q^E(x'_2, x'_3) \quad (10.47)$$

en donde:

- x_i : fracción molar de los componentes de la mezcla ternaria.
- $Q^E(x'_i, x'_j)$: propiedad de exceso medida de una mezcla de composición binaria (x'_i, x'_j) , donde:

$$x'_i = 1 - x'_j \quad \text{y} \quad x'_i - x'_j = x_i - x_j \quad (10.48)$$

A continuación se muestra la representación gráfica empleada. En esta ecuación se usan los caminos más cortos desde el punto de composición ternaria hasta las mezclas binarias constituyentes.

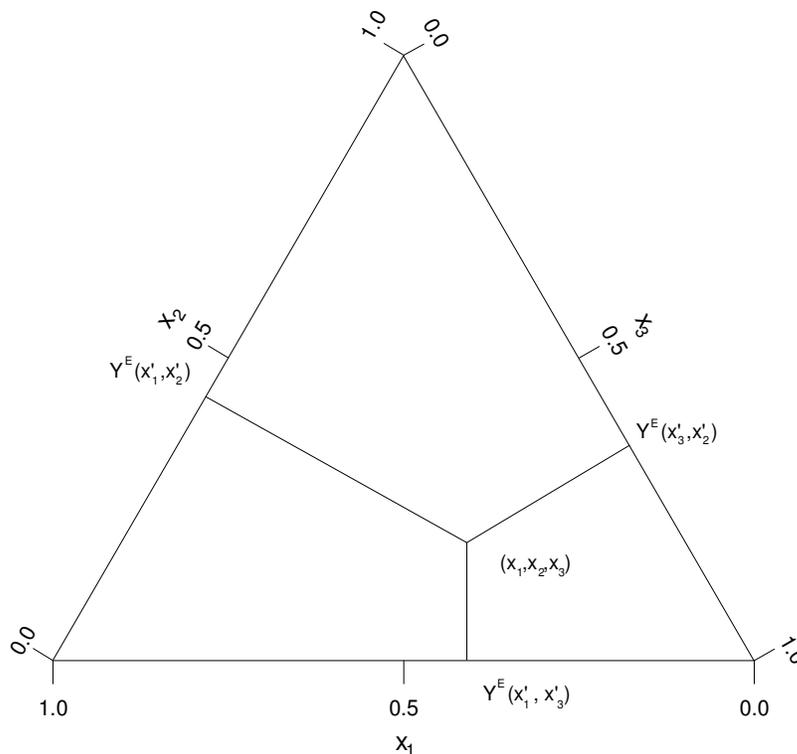


Figura 10.4.- Criterio geométrico de Jacob-Fitzner

Colinet (1967) sugiere una expresión un poco más compleja, que utiliza seis composiciones binarias para predecir las propiedades de las mezclas ternarias.

$$Q_{123}^E = (1/2) \left\{ \frac{x_2}{1-x_1} \cdot Q_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_1}{1-x_2} \cdot Q_{12}^E(1-x_2, x_2) + \frac{x_3}{1-x_1} \cdot Q_{13}^E(x_1, 1-x_1) + \right. \\ \left. + \frac{x_1}{1-x_3} \cdot Q_{13}^E(1-x_3, x_3) + \frac{x_3}{1-x_2} \cdot Q_{23}^E(x_2, 1-x_2) + \frac{x_2}{1-x_3} \cdot Q_{23}^E(1-x_3, x_3) \right\} \quad (10.49)$$

Podemos representar las seis composiciones binarias, dos para cada una de las mezclas binarias, tal como se muestra en la **figura 10.5**. Los puntos de composición binaria resultan de trazar las rectas de composición x_i constante, para cada uno de los tres componentes.

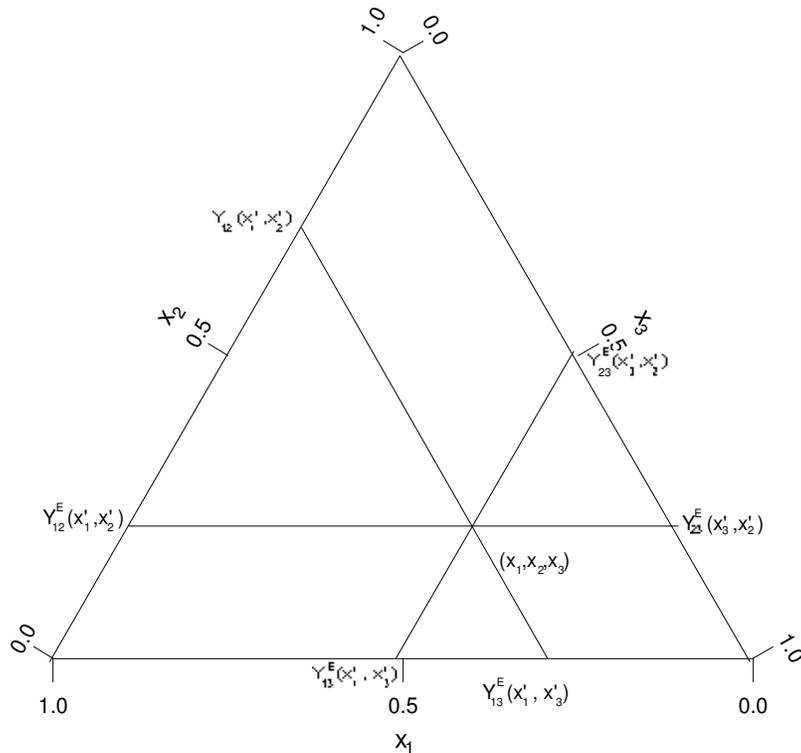


Figura 10.5.- Criterio geométrico de Colinet

Knobloch y Schwartz (1962) propusieron una ecuación simétrica basada en la expresión propuesta por Tsao y Smith (ecuación asimétrica que veremos más adelante). La magnitud de exceso ternaria según esta expresión vendría dada por:

$$Q_{123}^E = (\Delta_1 Q_{123}^E + \Delta_2 Q_{123}^E + \Delta_3 Q_{123}^E) \quad (10.50)$$

donde $\Delta_1 Q_{123}^E$, $\Delta_2 Q_{123}^E$ y $\Delta_3 Q_{123}^E$ se determinan de la siguiente forma:

$$\begin{aligned} \Delta_1 Q_{123}^E &= \left[\frac{x_2}{1-x_1} \right] \Delta_1 Q^E(x'_1, x'_2) + \left[\frac{x_3}{1-x_1} \right] \Delta_1 Q^E(x'_1, x'_3) + (1-x_1)^{1/2} \Delta_1 Q^E(x'_2, x'_3) \\ \Delta_2 Q_{123}^E &= \left[\frac{x_1}{1-x_2} \right] \Delta_2 Q^E(x'_2, x'_1) + \left[\frac{x_3}{1-x_2} \right] \Delta_2 Q^E(x'_2, x'_3) + (1-x_2)^{1/2} \Delta_2 Q^E(x'_1, x'_3) \quad (10.51) \\ \Delta_3 Q_{123}^E &= \left[\frac{x_1}{1-x_3} \right] \Delta_3 Q^E(x'_3, x'_1) + \left[\frac{x_2}{1-x_3} \right] \Delta_3 Q^E(x'_3, x'_2) + (1-x_3)^{1/2} \Delta_3 Q^E(x'_1, x'_2) \end{aligned}$$

en donde:

- $Q^E(x'_i, x'_j)$: propiedad de exceso de una mezcla binaria de composición (x_i, x_j) , siendo $x'_1 = x_1$ para las mezclas binarias 1,2 y 1,3 y $x'_2 = x_2/(x_2+x_3)$ para el binario 2,3. Gráficamente se puede representar según las siguientes figuras:

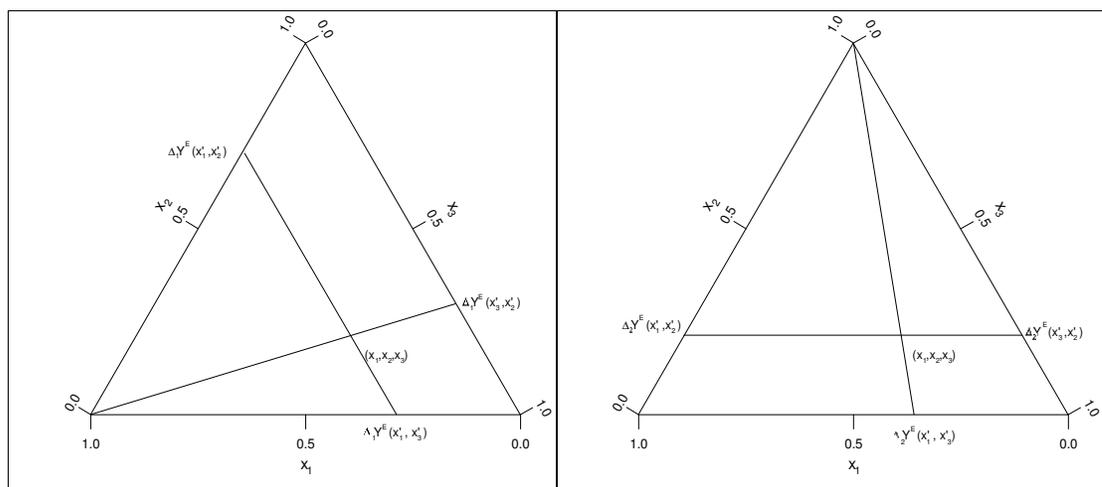


Figura 10.6.- Criterio geométrico de Knobloch y Schwartz

La última expresión simétrica empleada es la propuesta por **Chou y Wei** (1997), donde se introduce el peso ponderado a diferencia del resto de modelos aquí estudiados, y que asume que la composición binaria seleccionada es independiente del sistema multicomponente considerado. Estos investigadores introducen el peso ponderado. La expresión que plantean es:

$$Q_{123}^E = \sum_{\substack{ij=1 \\ i \neq j}}^m W_{ij} Q_{ij}^E \quad (10.52)$$

siendo:

- Q_{123}^E : propiedad de exceso de un sistema multicomponente.
- Q_{ij}^E : propiedad de exceso del sistema binario ij.
- W_{ij} : peso ponderado, y que se calcula por la expresión:

$$W_{ij} = \frac{x_i x_j}{X_{i(ij)} X_{j(ij)}}, \quad \left[\begin{array}{l} i, j \in (1, m) \\ i \neq j \end{array} \right] \quad (10.53)$$

La relación entre la composición de componentes en un sistema multicomponente y la composición seleccionada de i y j en el sistema binario ij puede ser expresada como la siguiente relación lineal:

$$X_{i(ij)} = x_i + \sum_{\substack{k=1 \\ k \neq i, j}}^m x_k \xi_{i(ij)}^{(k)} \quad (10.54)$$

donde $\xi_{i(ij)}^{(k)}$ está referido como el coeficiente de similaridad del componente K con el componente i en el sistema binario ij. Se puede definir como:

$$\xi_{i(ij)}^{(k)} = \frac{\eta(ij, ik)}{\eta(ij, ik) + \eta(ji, jk)} \quad (10.55)$$

$\eta(ij, ik)$ es una función que relaciona la magnitud de exceso de los sistemas binarios ij y ik . En este modelo se requiere que $\eta(ij, ik)$ se aproxime a cero cuando k y j sean similares. Esta función se calcula:

$$\eta(ij, ik) = \int_{X_i=0}^{X_i=1} (Q_{ij}^E - Q_{ikj}^E)^2 dX_i \quad (10.56)$$

y se llama suma del cuadrado de las desviaciones.

La representación gráfica se muestra en la siguiente figura:

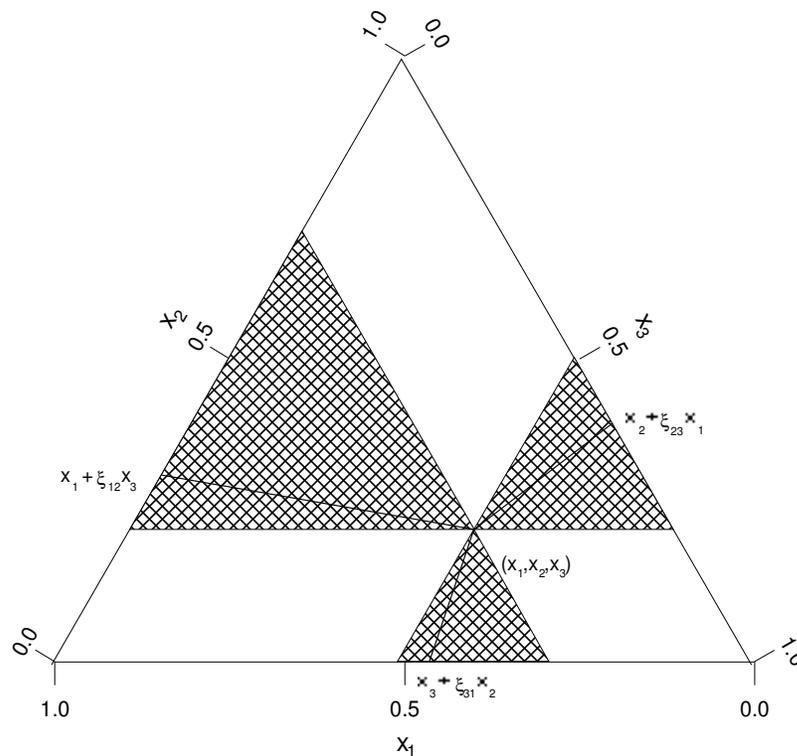


Figura 10.7. Criterio geométrico de Chou y Wei

10.4.2 ECUACIONES ASIMÉTRICAS

En este tipo de ecuaciones, los resultados obtenidos sí dependen del orden en que consideremos los componentes de la mezcla. **Tsao y Smith** (1953) propusieron una expresión, en donde consideran la mezcla ternaria como una composición pseudobinaria, donde se añade el primer componente a una mezcla binaria de los componentes 2 y 3.

$$Q_{123}^E = \left[\frac{x_2}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_2) + \left[\frac{x_3}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_3) + (1-x_1) Q^E(x'_2, x'_3) \quad (10.57)$$

en donde $Q^E(x'_i, x'_j)$: representa la función de exceso binaria, donde $x'_1 = x_1$ para las mezclas binarias 1,2 y 1,3 y $x'_2 = x_2/(x_2+x_3)$ para la mezcla binaria 2,3, de forma que gráficamente vendría dado por la siguiente figura:

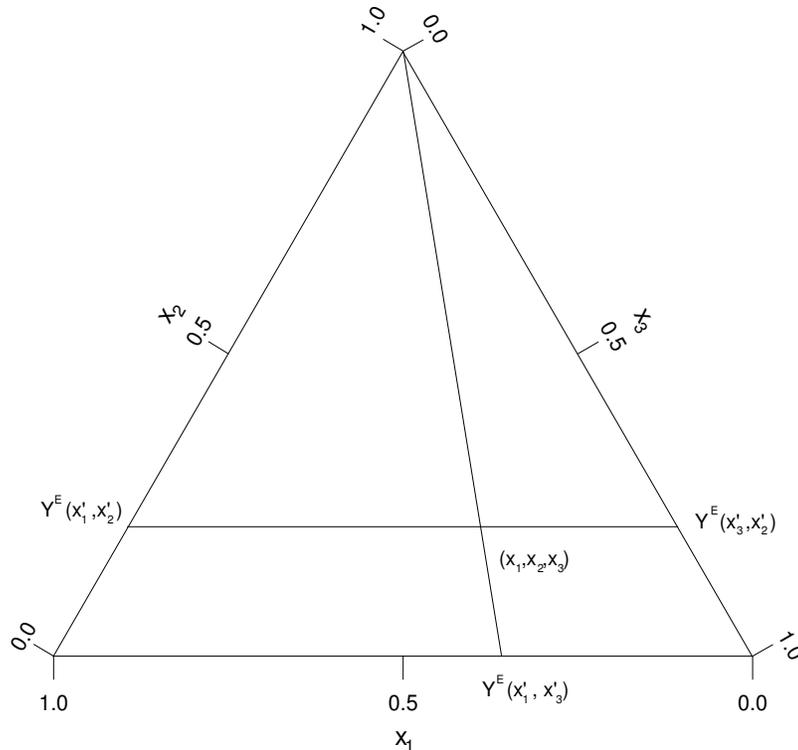


Figura 10.8.- Criterio geométrico de Tsao-Smith

Toop (1965) planteó una ecuación asimétrica muy parecida a la de Tsao-Smith, cuya expresión es:

$$Q_{123}^E = \left[\frac{x_2}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_2) + \left[\frac{x_3}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_3) + (1-x_1)^2 Q^E(x'_2, x'_3) \quad (10.58)$$

Las funciones de las mezclas binarias para esta ecuación se calculan como para la ecuación de Tsao-Smith.

Scatchard et al. (1952) sugirieron una ecuación para mezclas de un componente polar con dos componentes no polares, o una mezcla de tres componentes no polares donde uno de ellos sea claramente diferente a los otros dos. En este caso los dos primeros términos coinciden con la ecuación de Tsao-Smith, siendo el tercero el correspondiente a la contribución de la mezcla binaria 2,3

$$Q_{123}^E = \left[\frac{x_2}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_2) + \left[\frac{x_3}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_3) + Q_{23}^E(x_2, x_3) \quad (10.59)$$

Al mismo tiempo, en dicho trabajo, los autores sugieren una ecuación para el caso de una mezcla donde los componentes 1 y 2 sean polares y el 3 no polar.

Hillert (1980) sustituyó el último término de la ecuación de Tsao-Smith por los dos últimos términos de la ecuación de Colinet, obteniendo la siguiente expresión:

$$Q_{123}^E = \left[\frac{x_2}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_2) + \left[\frac{x_3}{1-x_1} \right] Q^E(x'_1, x'_3) + \frac{1}{2} \left\{ \left[\frac{x_3}{1-x_2} \right] Q_{23}^E(x_2, 1-x_2) + \left[\frac{x_2}{1-x_3} \right] Q_{23}^E(1-x_3, x_3) \right\} \quad (10.60)$$

cuya expresión gráfica se muestra en la siguiente figura:

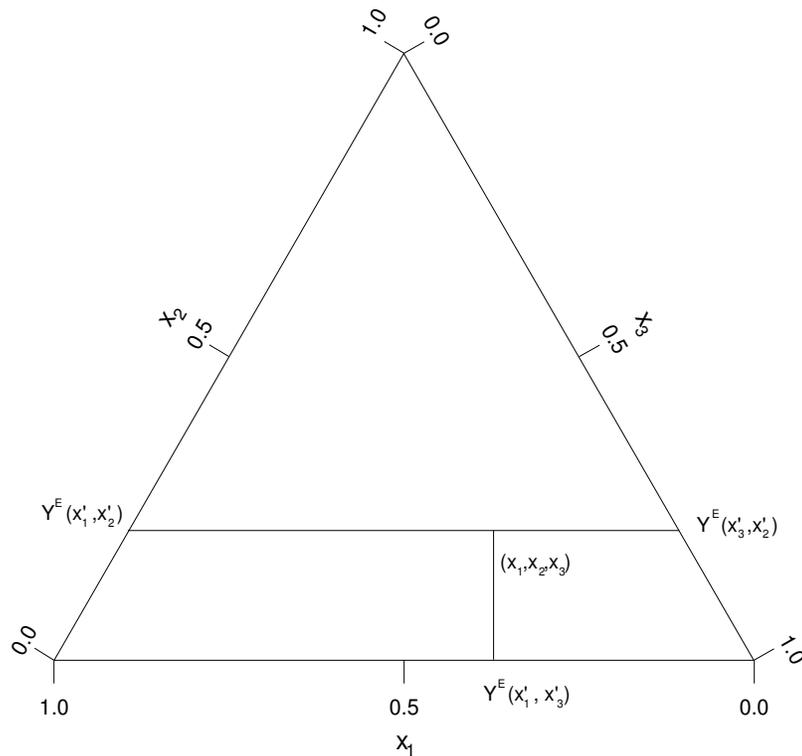


Figura 10.9.- Criterio geométrico de Hillert

Mathieson y Thynne (1956) propusieron la ecuación:

$$Q_{123}^E = \left[\frac{x_1 x_2}{x_1 - x_2} \right] Q^E(x'_1, x'_2) + \left[\frac{x_1 x_3}{x_1 - x_3} \right] Q^E(x'_1, x'_3) + Q^E(x_2, x_3) \quad (10.61)$$

en la que para las concentraciones de las mezclas binarias en juego se verifica que

$$x'_1 - x'_2 = x_1 - x_2 - \frac{x_3}{2} \quad \text{y} \quad x'_1 - x'_3 = x_1 - x_3 - \frac{x_2}{2}$$

Las ecuaciones asimétricas se han aplicado en las mezclas ternarias con las distintas combinaciones posibles de los componentes, para comprobar la diferencia entre las predicciones, y tratar de estimar cual deber ser el orden a considerar para optimizar los resultados.

Cada una de estas ecuaciones de predicción fue pensada para una determinada magnitud de exceso, pero se pueden aplicar a cualquier magnitud. La existencia de un número tan elevado de ecuaciones de predicción se debe a que ninguna da siempre buenos resultados, y a priori, no hay un criterio para elegir una u otra.

Para las ecuaciones asimétricas tampoco hay una numeración universal, se han hecho algunos intentos de proponer alguna regla que facilite la elección, generalmente cuando los componentes son similares, los mejores resultados se suelen obtener eligiendo como primer componente el que más se diferencia. Otro criterio de elección es el propuesto por **Pando et al.** (1987), que presentan una regla para elegir el primer componente de las ecuaciones asimétricas. Aunque originalmente fue propuesta para calores de mezcla, sería en principio válida independientemente del signo que presente la magnitud de exceso o la variación de magnitud correspondiente. La propuesta de estos investigadores es examinar las tres curvas de magnitud binaria y asignar como primer componente el que sea común a las dos curvas que tomen el valor de la magnitud binaria, en valor absoluto, mayor. Sin embargo, cuando dos curvas que poseen valores absolutos máximos semejantes y estos son claramente menores que el valor absoluto máximo alcanzado por la otra curva, la aplicación del criterio seguido por Pando *et al.* obtiene peores resultados.

Estas ecuaciones fueron aplicadas a todas las mezclas ternarias estudiadas, y en el caso de las ecuaciones asimétricas fueron aplicados los órdenes 123, 231, 312. En las tablas 10.3, 10.4 y 10.5 se presenta la desviación estándar, s . Esta desviación se calculó utilizando la ecuación:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (Y_{\text{cal},i}^E - Y_{\text{exp},i}^E)^2}{N-1}} \quad (10.62)$$

en donde:

- N: número de puntos estudiados

- $Y_{\text{cal},i}^E$: valor de la magnitud de exceso de la mezcla calculado por las ecuaciones de predicción.
- $Y_{\text{exp},i}^E$: valor de la magnitud determinado experimentalmente.

Tabla 10.3. Desviaciones estándar de los valores de los volúmenes molares de exceso, $V_{m,123}^E$, estimadas utilizando las ecuaciones de predicción empírica respecto a los valores experimentales.

Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno			
	123		
Kohler	0.033		
Jacob-Fitzner	0.032		
Colinet	0.034		
Knobeloch-Schwartz	0.050		
Chou	0.102		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.026	0.020	0.081
Toop	0.043	0.026	0.033
Scatchard	0.043	0.026	0.033
Hillert	0.043	0.026	0.035
Mathieson-Thynne	0.037	0.028	0.033
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno			
	123		
Kohler	0.012		
Jacob-Fitzner	0.009		
Colinet	0.010		
Knobeloch-Schwartz	0.031		
Chou	0.008		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.047	0.033	0.055
Toop	0.018	0.014	0.012
Scatchard	0.018	0.015	0.009
Hillert	0.018	0.015	0.010
Mathieson-Thynne	0.012	0.011	0.009

Tabla 10.3 (continuación)

Propanoato de propilo + hexano + m-xileno			
	123		
Kohler	0.014		
Jacob-Fitzner	0.012		
Colinet	0.011		
Knobeloch-Schwartz	0.026		
Chou	0.008		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.038	0.031	0.052
Toop	0.013	0.022	0.014
Scatchard	0.013	0.022	0.011
Hillert	0.013	0.022	0.010
Mathieson-Thynne	0.010	0.017	0.011
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno			
	123		
Kohler	0.022		
Jacob-Fitzner	0.014		
Colinet	0.016		
Knobeloch-Schwartz	0.025		
Chou	0.011		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.037	0.041	0.068
Toop	0.026	0.024	0.023
Scatchard	0.023	0.024	0.020
Hillert	0.024	0.024	0.021
Mathieson-Thynne	0.017	0.016	0.016

Tabla 10.4. Desviaciones estándar de los valores de los cambios del índice de refracción de mezcla, $\Delta n_{D,123}$, estimadas utilizando las ecuaciones de predicción empírica respecto a los valores experimentales.

Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno			
	123		
Kohler	0.0003		
Jacob-Fitzner	0.0003		
Colinet	0.0003		
Knobeloch-Schwartz	0.0006		
Chou	0.0002		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.0005	0.0005	0.0004
Toop	0.0003	0.0003	0.0003
Scatchard	0.0003	0.0003	0.0003
Hillert	0.0003	0.0003	0.0003
Mathieson-Thynne	0.0003	0.0003	0.0003
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno			
	123		
Kohler	0.0003		
Jacob-Fitzner	0.0003		
Colinet	0.0003		
Knobeloch-Schwartz	0.0008		
Chou	0.0003		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.0006	0.0006	0.0005
Toop	0.0003	0.0002	0.0003
Scatchard	0.0003	0.0003	0.0003
Hillert	0.0003	0.0002	0.0003
Mathieson-Thynne	0.0003	0.0003	0.0003

Tabla 10.4 (continuación)

Propanoato de propilo + hexano + m-xileno			
	123		
Kohler	0.0002		
Jacob-Fitzner	0.0002		
Colinet	0.0002		
Knobeloch-Schwartz	0.0004		
Chou	0.0002		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.0002	0.0003	0.0002
Toop	0.0002	0.0002	0.0002
Scatchard	0.0002	0.0002	0.0002
Hillert	0.0002	0.0002	0.0002
Mathieson-Thynne	0.0002	0.0002	0.0002
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno			
	123		
Kohler	0.0001		
Jacob-Fitzner	0.0001		
Colinet	0.0001		
Knobeloch-Schwartz	0.0004		
Chou	0.0001		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.0003	0.0003	0.0003
Toop	0.0001	0.0001	0.0002
Scatchard	0.0001	0.0001	0.0002
Hillert	0.0001	0.0001	0.0002
Mathieson-Thynne	0.0001	0.0001	0.0001

Tabla 10.5. Desviaciones estándar de los valores de la tensión superficial de mezcla, $\delta\sigma_{123}$, estimadas utilizando las ecuaciones de predicción empírica respecto a los valores experimentales.

Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno			
	123		
Kohler	0.41		
Jacob-Fitzner	0.44		
Colinet	0.40		
Knobeloch-Schwartz	0.58		
Chou	0.36		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.56	0.54	0.43
Toop	0.35	0.51	0.36
Scatchard	0.35	0.51	0.38
Hillert	0.35	0.51	0.35
Mathieson-Thynne	0.40	0.48	0.41
Propanoato de propilo + hexano + o-xileno			
	123		
Kohler	0.10		
Jacob-Fitzner	0.16		
Colinet	0.15		
Knobeloch-Schwartz	0.24		
Chou	0.09		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.23	0.34	0.09
Toop	0.06	0.30	0.10
Scatchard	0.08	0.30	0.11
Hillert	0.09	0.30	0.11
Mathieson-Thynne	0.12	0.24	0.12

Tabla 10.5 (continuación)

Propanoato de propilo + hexano + m-xileno			
	123		
Kohler	0.06		
Jacob-Fitzner	0.05		
Colinet	0.03		
Knobloch-Schwartz	0.21		
Chou	0.05		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.23	0.19	0.09
Toop	0.10	0.14	0.08
Scatchard	0.08	0.14	0.04
Hillert	0.09	0.14	0.08
Mathieson-Thynne	0.04	0.10	0.02
Propanoato de propilo + hexano + p-xileno			
	123		
Kohler	0.16		
Jacob-Fitzner	0.18		
Colinet	0.19		
Knobloch-Schwartz	0.15		
Chou	0.14		
	123	231	312
Tsao-Smith	0.12	0.25	0.14
Toop	0.16	0.24	0.19
Scatchard	0.17	0.24	0.19
Hillert	0.18	0.24	0.21
Mathieson-Thynne	0.16	0.21	0.18

Analizando los resultados obtenidos tras la aplicación de las diversas ecuaciones de predicción empírica se puede deducir:

Para el volumen molar de exceso la ecuación simétrica que mejor resultado ofrece es la de Chou a excepción del sistema ternario que contiene etilbenceno, donde las mejores desviaciones las proporcionan las ecuaciones de Jacob-Fitzner, Kohler y Colinet, todas ellas con valores para la desviación muy similares. En el caso de las ecuaciones asimétricas, en general, se obtienen desviaciones iguales o peores que las que proporcionan las ecuaciones simétricas, observándose que en el caso del etilbenceno la mejor es la de Tsao-Smith con el orden 231 mientras que para los xilenos, en general, es la de Mathieson-Thynne con el orden 312.

En el caso del cambio del índice de refracción de mezcla, tras la aplicación de las ecuaciones estudiadas, tanto simétricas como asimétricas, no se observan diferencias significativas. Debemos hacer notar, que los peores resultados obtenidos son los debidos a la ecuación de Knobloch-Schwartz, para las ecuaciones simétricas y Tsao-Smith, para las ecuaciones asimétricas.

Para la variación de la tensión superficial se observa que mediante la aplicación de las ecuaciones simétricas se obtiene la mejor desviación con la ecuación de Chou a excepción del sistema ternario que contiene m-xileno, donde la mejor la proporciona la expresión de Colinet, aunque el valor es muy similar al obtenido con Chou. Estudiando los resultados obtenidos con las ecuaciones asimétricas, en general, los valores son similares a los dados por las ecuaciones simétricas o incluso peores, sacando como conclusión que en todos los casos el peor orden es el 231.

Como conclusión final, y a la vista de todos los resultados observados, la mejor opción de todas es emplear la ecuación de predicción simétrica de Chou para predecir todas las propiedades y para todos los sistemas, pues es con esta ecuación con la que mejores desviaciones se obtienen de todas las ecuaciones empleadas en este trabajo.

Para finalizar, cabe destacar que tras aplicar el criterio de Pando et al., relativo al orden de los componentes en la mezcla más pertinente, este no se cumple salvo en el caso de los volúmenes molares de exceso del sistema ternario propanoato de propilo + hexano+ etilbenceno.

10.5 ECUACIONES DE ESTADO

Una ecuación de estado es una expresión analítica que relaciona distintas propiedades de un sistema termodinámico considerado. Si los sistemas objeto de estudio son fluidos, el interés se centrará en aquellas ecuaciones que puedan ofrecer una relación de interdependencia de sus propiedades volumétricas, de la forma siguiente:

$$P = f(V, T) \quad (10.63)$$

o bien:

$$V = f(P, T) \quad (10.64)$$

En principio, una expresión de este tipo describe completamente el estado de un fluido dado, sea en estado vapor, líquido o mezclas de ellos, y estando estas fases compuestas de sustancias puras o mezcla de ellas. Las ecuaciones de estado son herramientas muy útiles tanto para efectuar correlación de propiedades termodinámicas, como para predicción, y son ampliamente utilizadas en ámbitos técnicos para efectuar cálculos y simulación sobre procesos, a fin de conseguir condiciones óptimas de operación con un coste mínimo tanto de tiempo como económico.

A lo largo de este siglo, se han propuesto numerosas ecuaciones de estado diferentes, existiendo actualmente en la bibliografía una amplia cantidad de referencias, cada una propuesta con un grado de empirismo y formalismo teórico diferente, y orientadas en cada caso a un planteamiento práctico determinado. Estas ecuaciones pueden clasificarse en cuatro grandes grupos:

- ❖ Ecuación de Gas Ideal
- ❖ Ecuación del virial
- ❖ Ecuación cúbica
- ❖ Ecuación no cúbica

➤ La **ecuación del Gas Ideal** se basa en la suposición de que en el seno de un gas las fuerzas intermoleculares son nulas y el volumen molecular despreciable. Esta aproximación

supone presiones muy próximas a cero, y por tanto no es aplicable a fluidos reales en condiciones prácticas de operación. Es una suposición válida para realizar una estimación de magnitud, pero para obtener resultados precisos es necesario aplicar ecuaciones más desarrolladas. Su expresión es:

$$PV = nRT \quad (10.65)$$

donde:

- R: constante universal de los gases, con un valor de $8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$.
- n: número de moles del gas. Si $n = 1$, podemos escribir la expresión anterior de la siguiente forma:

$$Pv = RT \quad (10.66)$$

siendo:

- v: volumen molar.

➤ La **ecuación del virial** se deriva de una expansión en serie de potencias de v^{-1} del factor de compresibilidad, z, definido como:

$$z = \frac{Pv}{RT} \quad (10.67)$$

a una temperatura determinada, y en torno al valor de presión $P \rightarrow 0$, de la forma:

$$z = 1 + \frac{B(T)}{v} + \frac{C(T)}{v^2} + \frac{D(T)}{v^3} + \dots \quad (10.68)$$

siendo:

- B(T), C(T), D(T)...: coeficientes dependientes solamente de la temperatura y de la composición de la mezcla en caso de que no se consideren sustancias puras.

El factor de compresibilidad es igual a uno en el caso ideal (ecuación (10.67)), y en el caso real, da una medida de la desviación de la idealidad del fluido considerado.

Los coeficientes $B(T)$, $C(T)$, $D(T)$, etc., pueden relacionarse con el potencial intermolecular a través de las leyes de la Mecánica Estadística, y reflejan las interacciones entre dos (B), tres (C), cuatro (D) partículas, o bien interacciones de orden superior si se consideran más coeficientes. El cálculo de estos coeficientes debería hacerse, por tanto, partiendo de información sobre el tipo de potencial intermolecular existente. Como, en general, esta información no es accesible, el cálculo se hace partiendo de datos experimentales de equilibrio líquido vapor, PVT, o bien utilizando valores estimados de esta propiedad a través de ecuaciones empíricas. Con un número suficiente de parámetros, esta ecuación puede ofrecer estimaciones excelentes de comportamiento de fases gaseosas, pero no es aplicable a fases líquidas, por lo que no es de interés en el caso que nos ocupa.

➤ Las **ecuaciones de estado cúbicas** son las más utilizadas en la actualidad. El camino más riguroso para el desarrollo de una ecuación de estado es la Mecánica Estadística, pero desafortunadamente este no se puede llevar a cabo debido a la limitación de la información disponible. Estas ecuaciones de estado se desarrollan a través de métodos empíricos, o cuando menos semiempíricos. Se denominan cúbicas porque pueden expresarse como polinomio de orden tres en el factor de compresibilidad, z . En su desarrollo se tienen en cuenta las siguientes consideraciones.

1. La ecuación de estado debe reflejar las fuerzas intermoleculares, repulsivas y atractivas, que juegan un papel principal en la determinación de las propiedades volumétricas de un fluido. Así, de esta forma, una ecuación cúbica típica se compone de la adicción de dos términos a la presión total:

$$P = P_R + P_A \quad (10.69)$$

en donde, el primer término da cuenta de las fuerzas repulsivas y el segundo de las atractivas.

2. En principio, se podría esperar que las fuerza repulsivas contribuyesen de forma positiva a la presión ($P_R > 0$), y las fuerzas atractivas de forma negativa ($P_A < 0$). Esto se refleja en la ecuación de Van der Waals, propuesta en 1873:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2a}{V^2} \quad (10.70)$$

donde a y b son constantes positivas. Esta ecuación propuesta para describir propiedades volumétricas o comportamiento PVT tanto de gases como de líquidos, es una modificación sencilla de la ecuación de gas ideal, de base teórica simple, pero que sirvió para dilucidar el comportamiento macroscópico de los estados líquido y gaseoso.

Las razones para introducir las desviaciones respecto al comportamiento ideal habían sido ya discutidas con anterioridad a la propuesta de Van der Waals. El volumen disponible para el movimiento de una partícula en el seno de un gas no es el volumen total, V , sino esta cantidad menos el volumen total de las moléculas gaseosas, b (denominado habitualmente covolumen), por tanto la concentración en el espacio verdaderamente disponible no es proporcional a V^{-1} , sino a $(V-b)^{-1}$. La segunda modificación es debida a la atracción intermolecular, que provoca la condensación del gas a altas presiones, aumentando por tanto al disminuir la distancia intermolecular. Su efecto es disminuir las colisiones de las moléculas con las paredes del recipiente que lo contiene, lo que redundará en una disminución de la presión. Esta disminución de la presión está gobernada por un factor V^{-2} , siendo el factor de proporcionalidad la constante a (compresión). Van der Waals no sólo derivó estos dos efectos, sino que discutió las consecuencias que se obtenían para el equilibrio entre fases, y el comportamiento de gases y líquidos reales. Cualitativamente la ecuación fue un éxito, pero la correlación cuantitativa de los resultados experimentales no es satisfactoria. Las dos constantes introducidas pueden determinarse bien ajustándolas a datos experimentales, o más comúnmente a partir de propiedades críticas de las sustancias.

La ecuación de Van der Waals no es muy precisa, y su interés es principalmente histórico, debido a que fue la primera ecuación capaz de predecir la transición líquido vapor. Se presenta pues para ilustrar las propiedades de las ecuaciones cúbicas, pero en la actualidad no se utiliza con fines predictivos en ninguna aplicación de diseño de procesos en Ingeniería Química.

3. De acuerdo con el principio de los estados correspondientes, que afirma que los fluidos demuestran igual desviación del comportamiento de gas ideal a igual distancia del punto crítico, la ecuación de estado debería producir resultados razonablemente buenos para sustancias no polares con dos parámetros ajustables y mejorarlos con tres parámetros. De hecho, las ecuaciones de estado típicas contienen únicamente dos o tres parámetros ajustables.

4. La ecuación de estado debería reproducir el comportamiento observado experimentalmente para el fluido en el punto crítico. Esto significa que la isoterma crítica debe mostrar un punto de inflexión horizontal, con lo que debe verificarse que:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial V}\right)_{pc} = 0 \quad (10.71)$$

$$\left(\frac{\partial^2 P}{\partial V^2}\right)_{pc} = 0 \quad (10.72)$$

denotando el subíndice pc las condiciones en el punto crítico. La aplicación de estas condiciones ofrece expresiones que deben obedecer los coeficientes a y b. Por ejemplo, aplicando el caso de la ecuación de Van der Waals, resulta que estos parámetros deben cumplir que:

$$a = \frac{27 R^2 T_c^2}{64 P_c} \quad (10.73)$$

$$b = \frac{R T_c}{8 P_c} \quad (10.74)$$

siendo:

- T_c : temperatura del punto crítico del fluido considerado.
- P_c : presión del punto crítico del mismo fluido.

La importancia de estas ecuaciones radica en que permiten predecir el comportamiento PVT de un fluido conociendo solamente sus propiedades críticas.

➤ Las **ecuaciones de estado no cúbicas** son ecuaciones de orden superior, con un mayor número de parámetros, utilizadas para cálculos más precisos. Podrían citarse como ejemplos, la ecuación de ocho parámetros de Benedict, Webb y Rubin (1940), o la ecuación de veinte parámetros de Bender (1970). La dificultad de aplicación de estos ejemplos las hace desaconsejables en muchos casos, a pesar de ofrecer muy buenas estimaciones del comportamiento de fases líquidas y gaseosas.

10.5.1 ECUACIÓN DE SOAVE-REDLICH-KWONG

A partir de la expresión de la ecuación de Van der Waals se generan numerosas ecuaciones de estado cúbicas, obtenidas como variantes de la ecuación original (10.70). Tomando como base dicha ecuación, Redlich y Kwong (1949) propusieron una nueva versión, de la forma:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{T^{1/2} V(V + nb)} \quad (10.75)$$

Los autores no propusieron ninguna justificación teórica para esta modificación. Simplemente argumentaron que la representación de los datos experimentales mejoraba excepcionalmente, con lo que la ecuación evidenció una gran utilidad desde un punto de vista práctico. Esta ecuación fue reconocida unánimemente como la mejor de dos parámetros existente hasta el momento, pudiendo ser utilizada para el cálculo de propiedades térmicas y volumétricas de líquidos puros y mezclas, obteniendo un grado de precisión conveniente. De hecho, durante dos décadas dominó el campo de predicción de propiedades volumétricas de fluidos. Sin embargo, su aplicación para el cálculo de equilibrio líquido vapor de mezclas multicomponente no resultaba satisfactorio. Soave (1972), atribuyó este hecho a la incapacidad de la ecuación para describir adecuadamente la influencia de la temperatura, y

por ello propuso que sería posible reproducir con mayor fidelidad las presiones de vapor de compuestos no polares si se asumiese una dependencia general con la temperatura del parámetro a , introduciendo además su dependencia con el factor acéntrico ω . Propuesto por Pitzer *et al.* (1955), este factor adimensional es una medida de la excentricidad o no esfericidad de la molécula, y es muy utilizado en la actualidad debido a que en cierto modo es una medida de la complejidad de una molécula respecto a la geometría y también a la polaridad.

Partiendo de la suposición de que una mejora en la predicción de las condiciones de líquido saturado conduciría a una mejor estimación de las propiedades de mezcla, Soave modifica la ecuación precedente, conociéndose la propuesta de este modo como ecuación de Soave-Redlich-Kwong (SRK):

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a(T)}{V(V + nb)} \quad (10.76)$$

La ecuación SRK se ganó rápidamente su aceptación en el ámbito de la industria de proceso de hidrocarburos, debido a su simplicidad frente a otras ecuaciones de estado y a su razonable precisión en los cálculos de equilibrio líquido vapor. Esta ecuación puede escribirse igualmente de la forma:

$$V^3 P - nV^2 RT - V(n^2 P b^2 + n^2 RT b - n^2 a) - n^3 ab = 0 \quad (10.77)$$

Al resolver esta ecuación para unas condiciones determinadas, pueden aparecer una o tres soluciones reales para V , dependiendo del número de fases presentes en el sistema. En el caso de que coexistan dos fases, la solución menor corresponde al estado líquido, y la mayor al estado gaseoso, careciendo la de valor intermedia de significado físico.

Igualmente, si se considera:

$$A = \frac{a(T)P}{R^2 T^2} \quad (10.78)$$

$$B = \frac{bP}{RT} \quad (10.79)$$

la ecuación (10.76) puede reescribirse como:

$$z^3 - z^2 + z(A - B - B^2) - AB = 0 \quad (10.80)$$

donde z fue definida anteriormente en la ecuación (10.68)

Para un compuesto puro, los parámetros a y b se calculan partiendo de la presión y temperatura críticos de la sustancia (T_c y P_c), de acuerdo con las siguientes expresiones, obtenidas aplicando las condiciones de punto crítico expresadas en las ecuaciones (10.71) y (10.72):

$$a = a_0 \frac{R^2 T_c^2}{P_c} \alpha(T_r) \quad (10.81)$$

$$b = b_0 \frac{RT_c}{P_c} \quad (10.82)$$

En este caso $a_0 = 0.42748$ y $b_0 = 0.08664$, valores calculados por Graboski y Daubert (1978). En la ecuación (10.81), $\alpha(T_r)$ es un factor adimensional que toma valor uno en la temperatura crítica, y es independiente de la temperatura reducida, T_r , magnitud que se define como:

$$T_r = \frac{T}{T_c} \quad (10.83)$$

donde:

— T_c : temperatura del punto crítico.

Para compuestos no polares, Soave obtuvo una buena representación de las presiones de vapor de componentes puros a través de la siguiente expresión:

$$\alpha_i(T_{r,i}) = \left[1 + m_i \left(1 - T_{r,i}^{1/2} \right) \right]^2 \quad (10.84)$$

siendo:

— m : una función del factor acéntrico, ω .

La dependencia de m respecto a ω se obtiene representando los valores de $\alpha_i(T_{r,i})$, obtenidos a partir de valores de presión de vapor experimental, frente a T_r , siendo de la forma:

$$m_i = d_0 + d_1\omega_i + d_2\omega_i^2 \quad (10.85)$$

siendo los valores de los parámetros $d_0 = 0.480$, $d_1 = 1.574$ y $d_2 = -0.176$. De este modo, puede obtenerse el valor de $\alpha(T)$ para cualquier sustancia y temperatura, sin necesidad de más datos que sus constantes críticas y factor acéntrico. En este trabajo los valores de presión y temperatura crítica así como el de los factores acéntricos de las sustancias estudiadas han sido tomados de la bibliografía (CRC Handbook, 1999 y Daubert y Danner, 1989).

10.5.2 ECUACIÓN DE PENG-ROBINSON

Peng y Robinson (1976), señalan que una de las características de la ecuación SRK es su incapacidad para predecir de manera satisfactoria valores de densidad para la fase líquida, a pesar de reconocer su innegable utilidad al aplicarla a la descripción de equilibrio de fases. Intentando solventar este problema, y teniendo en cuenta las limitaciones inherentes a las ecuaciones que utilizan únicamente dos constantes, los autores desarrollaron una nueva ecuación de estado cúbica (PR), modificando el término atractivo, de acuerdo con la expresión:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a(T)}{V(V + nb) + nb(V - nb)} \quad (10.86)$$

en la que los coeficientes a y b poseen la misma dependencia descrita para la ecuación SRK en las ecuaciones (10.81) y (10.82), y donde ahora los parámetros toman los siguientes valores: $a_0 = 0.45724$, $b_0 = 0.07780$, $d_0 = 0.37464$, $d_1 = 1.54226$ y $d_2 = -0.26992$. La ecuación puede expresarse de igual modo como:

$$V^3 P + nV^2 (Pb - RT) + n^2 V (a - 3Pb^2 - 2RT) + n^3 Pb^3 + n^3 RTb^2 - n^3 ab = 0 \quad (10.87)$$

o bien, realizando el mismo cambio de variable efectuado en la ecuación (10.80):

$$z^3 - (1 - B^2)z^2 + z(A - 3B - 2B^2) - (AB - B^2 - B^3) = 0 \quad (10.88)$$

Peng y Robinson obtienen una mejor descripción de la densidad de compuestos líquidos, y desviaciones similares en la descripción de equilibrio de fase. No existe una razón objetiva para distinguir a priori cual de las dos ecuaciones puede ofrecer mejores resultados en unas condiciones de aplicación determinadas, por lo que la justificación para utilizar cualquiera de ellas debe fundarse sobre el compromiso obtenido entre simplicidad de aplicación y precisión en los resultados.

Para facilitar los cálculos posteriores, se puede utilizar una expresión condensada, que generaliza las expresiones matemáticas de las ecuaciones SRK y PR:

$$P = \frac{nRT}{V - nb} - \frac{n^2 a}{(V + \delta_1 nb)(V + \delta_2 nb)} \quad (10.89)$$

en esta ecuación, si $\delta_1 = 1$ y $\delta_2 = 0$ se obtiene la expresión de SRK, y si los valores son $\delta_1 = 1 + \sqrt{2}$ y $\delta_2 = 1 - \sqrt{2}$ se recupera la ecuación de PR.

10.5.3 REGLAS DE MEZCLA

El tratamiento de mezclas utilizando ecuaciones de estado considera el enfoque de Van der Waals de un fluido, en el cual se supone que las propiedades de la mezcla en unas condiciones determinadas de presión, temperatura y concentración se corresponden con las de un fluido hipotético en iguales condiciones de presión y temperatura. Este fluido hipotético satisface la misma expresión PVT que los líquidos puros, en este caso las ecuaciones (10.76) y (10.86), pero sus parámetros característicos a y b serán función de la composición de la mezcla. A esta dependencia funcional se le denomina regla de mezcla para a y b .

Habitualmente el coeficiente de copresión, a , se representa con una dependencia cuadrática en las composiciones, de la forma:

$$a = \sum_i \sum_j x_i x_j a_{ij} \quad (10.90)$$

donde el sumatorio en i y j se extiende a todos los componentes de la mezcla, permitiendo el cálculo para mezclas multicomponentes generalizadas a partir de parámetros de interacción binarios calculados a partir de datos experimentales, y se aplica la siguiente regla de combinación:

$$a_{ij} = (1 - k_{ij})(a_i a_j)^{1/2} \quad (10.91)$$

expresión en la que k_{ij} es un parámetro empírico de corrección, ajustable, y que ha de ser calculado partiendo de datos experimentales de mezcla. El caso más sencillo es utilizar para el ajuste de este parámetro datos de propiedad termodinámicos de la mezcla binaria ij . El parámetro a_i representa el valor de la copresión para el componente i puro. Para predecir de esta forma alguna propiedad termodinámica de un sistema formado por n componentes, habría que calcular los parámetros correspondientes a las $n(n-1)/2$ mezclas binarias constituyentes.

La expresión clásica para la regla de mezcla en el covolumen, b , es de dependencia lineal con los valores de los compuestos puros, b_i :

$$b = \sum_i x_i b_i \quad (10.92)$$

Las reglas de mezcla clásicas implican un comportamiento cuasi regular, y en mezclas altamente no ideales pueden no representar adecuadamente las propiedades de mezcla. En este caso una posibilidad es añadir un segundo parámetro ajustable en la expresión del covolumen, que entonces adopta la siguiente dependencia:

$$b = \sum_i \sum_j x_i x_j b_{ij} \quad (10.93)$$

situación en la que la regla de combinación comúnmente aceptada para b es de la forma:

$$b_{ij} = (1 - l_{ij}) \left(\frac{b_i + b_j}{2} \right) \quad (10.94)$$

siendo l_{ij} el parámetro ajustable para el par ij . A pesar de haber distintos criterios, se acepta comúnmente (Reid *et al.*, 1987) que la media geométrica es más recomendable en la expresión del parámetro energético a , mientras que la media aritmética es más adecuada al tratamiento del parámetro b .

10.5.4 CÁLCULO DEL VOLUMEN MOLAR DE EXCESO

La aplicación de ecuaciones de estado a la predicción de propiedades volumétricas de mezclas líquidas ha sido objeto de diversos estudios, entre los que cabe mencionar a Serbanovic *et al.* (1990), Djordjevic *et al.* (1994), Iglesias *et al.* (1999) y (2001), Marino *et al.* (2000) y (2001) y Orge *et al.* (2000). Estos autores destacan el interés existente en la determinación experimental de volúmenes de exceso, debido al desarrollo de los densímetros

de oscilación mecánica. Es por esto que se incrementó la obtención de resultados de volúmenes de exceso. Esto, a su vez, impone un estudio de los métodos de predicción teórica disponibles para su predicción, y entre ellos, destacan las ecuaciones de estado por su simplicidad, bajos requerimientos de información sobre los compuestos puros y versatilidad en su aplicación a un gran rango de mezclas, tanto de componente apolares, como polares o incluso asociativos.

Para el caso de nuestras mezclas, tanto binarias como ternarias, el volumen molar de exceso ha sido calculado de manera análoga a lo descrito en el capítulo 4, de acuerdo a la ecuación:

$$V^E = \sum_i^N x_i M_i \left(\frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_i} \right) \quad (10.95)$$

Sin embargo, en este caso el cálculo de volúmenes de exceso derivados de las ecuaciones cúbicas revierte mayor dificultad puesto que para ello es necesario conocer previamente cual es el valor de las densidades para cada uno de los compuestos puros y de sus mezclas, densidades que a su vez vienen condicionadas por la obtención de las soluciones de la ecuación cúbica correspondiente, ecuación (10.80) para el caso de la ecuación cúbica de Soave-Redlich-Kong y la ecuación (10.88) para el caso de Peng-Robinson. En cuyas ecuaciones, como ya se ha descrito anteriormente, los términos A y B (ecuaciones (10.78) y (10.79)) proceden del cálculo de los parámetros a_i y b_i (ecuaciones (10.81) y (10.82)) de los compuestos puros y de las mezclas. Es decir, se obtiene el volumen de la mezcla y de los puros mediante el cálculo de dichos parámetros a_i y b_i y de las soluciones de la ecuación cúbica correspondiente. De esta forma, a partir del volumen de la mezcla, se calcula la densidad y mediante la expresión (10.95) se conocería el valor del volumen molar de exceso.

10.5.5 CÁLCULO DE LA ENTALPÍA MOLAR DE EXCESO

Si consideramos un sistema homogéneo cerrado, el cual experimenta la transferencia de una pequeña cantidad de calor, dQ , y una cantidad de trabajo, dW , de acuerdo con la primera ley de la termodinámica, se puede expresar el correspondiente cambio en la energía interna, dU , mediante la siguiente expresión:

$$dU = dQ - dW \quad (10.96)$$

si esos cambios son reversibles

$$dW = PdV \quad \text{y} \quad dQ = TdS \quad (10.97)$$

sustituyendo las expresiones anteriores en la ecuación (10.96), obtenemos:

$$dU = TdS - PdV \quad (10.98)$$

Si definimos:

$$H = U + PV \quad (10.99)$$

$$A = U - ST \quad (10.100)$$

$$G = U + PV - ST \quad (10.101)$$

El diferencial de la entalpía vendrá dado por la ecuación:

$$dH = dU + PdV + VdP \quad (10.102)$$

si se sustituye la ecuación (10.98) en la ecuación anterior:

$$dH = TdS + VdP \quad (10.103)$$

Del mismo modo, para la energía libre de Helmholtz:

$$dA = dU - SdT - TdS \quad (10.104)$$

sustituyendo la ecuación (10.98)

$$dA = -PdV - SdT \quad (10.105)$$

Y de forma similar para la energía libre de Gibbs:

$$dG = dU + PdV + VdP - SdT - TdS \quad (10.106)$$

sustituyendo la ecuación (10.98)

$$dG = VdP - SdT \quad (10.107)$$

Examinando las ecuaciones (10.98), (10.103), (10.105) y (10.107), indican que los cambios isotérmicos respectivamente para la energía interna (U), la entalpía (H), la energía libre de Helmholtz (A) y la energía libre de Gibbs (G), en términos de valores de PVT, directamente o a través de ecuaciones de estado, se pueden cumplir sólo para la energía libre de Helmholtz y para la energía libre de Gibbs. Así, para la energía libre de Helmholtz:

$$A^\circ - A = -\int_V^{V^\circ} PdV \quad (10.108)$$

siendo:

- A: energía libre de Helmholtz de un líquido puro a una presión y temperatura dadas
- A°: valor de dicha energía libre de Helmholtz a la misma temperatura y a una presión de referencia P°.

y para la energía libre de Gibbs:

$$G^\circ - G = \int_P^{P^\circ} V dP \quad (10.109)$$

Dado que la mayoría de las ecuaciones de estado son de la forma $P = f(V, T)$, en lugar de $V = f(P, T)$, escogemos la ecuación (10.108) y, así eliminamos el problema de integrar entre un gas ideal y un gas real, dividiendo la integral en dos partes obtenemos:

$$A^\circ - A = -\int_V^\infty P dV - \int_\infty^{V^\circ} P dV = -\int_V^\infty P dV - \int_\infty^{V^\circ} \frac{RT}{V} dV \quad (10.110)$$

cubriendo la segunda integral la región de gas ideal.

Finalmente, para evitar las dificultades que envuelve el límite infinito, sumamos y restamos del lado derecho de la integral, el término

$$\int_V^\infty \frac{RT}{V}$$

Además si $(V/V^\circ) = z$, podremos expresar la ecuación (10.110) de la siguiente forma:

$$A^\circ - A = -\int_V^\infty \left(P - \frac{RT}{V} \right) dV + RT \ln z \quad (10.111)$$

De esta forma, podemos obtener fácilmente el desarrollo de las otras funciones:

$$S^\circ - S = -\left[\frac{\partial(A^\circ - A)}{\partial T} \right]_V = \int_V^\infty \left[\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - \frac{R}{V} \right] dV - R \ln z \quad (10.112)$$

$$H^\circ - H = (A^\circ - A) + T(S^\circ - S) - RT(z - 1) \quad (10.113)$$

$$U^\circ - U = (A^\circ - A) + T(S^\circ - S) \quad (10.114)$$

$$G^\circ - G = (A^\circ - A) - RT(z - 1) \quad (10.115)$$

Para llevar a cabo la estimación de los valores de la función de partida, se pueden emplear varios métodos, pero debido a que en nuestro caso estamos aplicando ecuaciones de estado, serán estas las que usemos en dicha estimación. Así, si empleamos la ecuación de **Soave-Redlich-Kwong**, ecuación (10.76), para la obtención de la energía libre de Helmholtz, llegaríamos al siguiente desarrollo:

$$\begin{aligned} A^\circ - A &= -\int_V^\infty \left[\frac{RT}{V-b} - \frac{a}{V(V+b)} - \frac{RT}{V} \right] dV + RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) = \\ &= RT \ln \frac{V-b}{V} + \frac{a}{b} \ln \frac{V+b}{V} + RT \ln \left(\frac{V}{V^\circ} \right) \end{aligned} \quad (10.116)$$

agrupando términos:

$$A^\circ - A = RT \ln \frac{V-b}{V^\circ} + \frac{a}{b} \ln \frac{V+b}{V} \quad (10.117)$$

Introduciendo esta ecuación en la ecuación (10.112) se obtiene la expresión para la entropía:

$$S^\circ - S = -R \ln \frac{V-b}{V^\circ} + \frac{m a_c}{b} \frac{[1 + m(1 - T_r^{0.5})]}{T_c T_r^{0.5}} \ln \frac{V+b}{V} \quad (10.118)$$

Para poder estimar la entalpía, se sustituyen las ecuaciones (10.117) y (10.118) en la expresión (10.113), de tal forma que una vez efectuado el desarrollo matemático necesario se llegaría a la siguiente expresión:

$$H^{\circ} - H = \left[\frac{a}{b} + \frac{m a_c T_r^{0.5}}{b} \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right] \right] \ln \frac{V + b}{V} - RT(z - 1) \quad (10.119)$$

Si ahora empleamos la ecuación de **Peng-Robinson**, ecuación (10.86), y siguiendo el mismo procedimiento que el empleado en el caso de la ecuación de SRK, llegaríamos a la siguiente expresión para la entalpía:

$$H^{\circ} - H = \left[-\frac{a}{2b\sqrt{2}} + \frac{a_c m T_r^{0.5}}{2b\sqrt{2}} \left[1 + m(1 - T_r^{0.5}) \right] \right] \ln \frac{V + b(1 - \sqrt{2})}{V + b(1 + \sqrt{2})} - RT(z - 1) \quad (10.120)$$

El procedimiento seguido para llevar a cabo el cálculo de los volúmenes molares de exceso y de las entalpías molares de exceso binario ha sido el siguiente: se han empleado las ecuaciones anteriormente mencionadas, tanto para el caso de la ecuación de estado de SRK como para la de PR. En los dos casos, es decir, para los volúmenes y para las entalpías, se ha obtenido el valor correspondiente para cada propiedad en función de la fracción molar experimental, para poder de esta forma comparar dichos valores con los obtenidos experimentalmente. Mediante un ajuste se han obtenido los parámetros k_{ij} y l_{ij} que correlacionan simultáneamente el volumen molar de exceso y la entalpía molar de exceso, teniendo ambas propiedades idéntico peso a la hora de realizar los cálculos.

10.5.6 APLICACIÓN A LOS SISTEMAS ESTUDIADOS

A continuación se muestran los resultados obtenidos, a modo de ejemplo, para alguno de los sistemas binarios cuestión de estudio tras la aplicación de la ecuación de estado de SRK. Esta ecuación se ha aplicado, por un lado a los valores experimentales del volumen molar de exceso. Al mismo tiempo, se ha aplicado haciendo un ajuste conjunto entre los valores de los volúmenes molares de exceso y los de las entalpías molares de exceso. A partir de estos ajustes se han obtenido una serie de parámetros k_{ij} y l_{ij} para cada sistema que se presentarán más adelante, en la tabla 10.6.

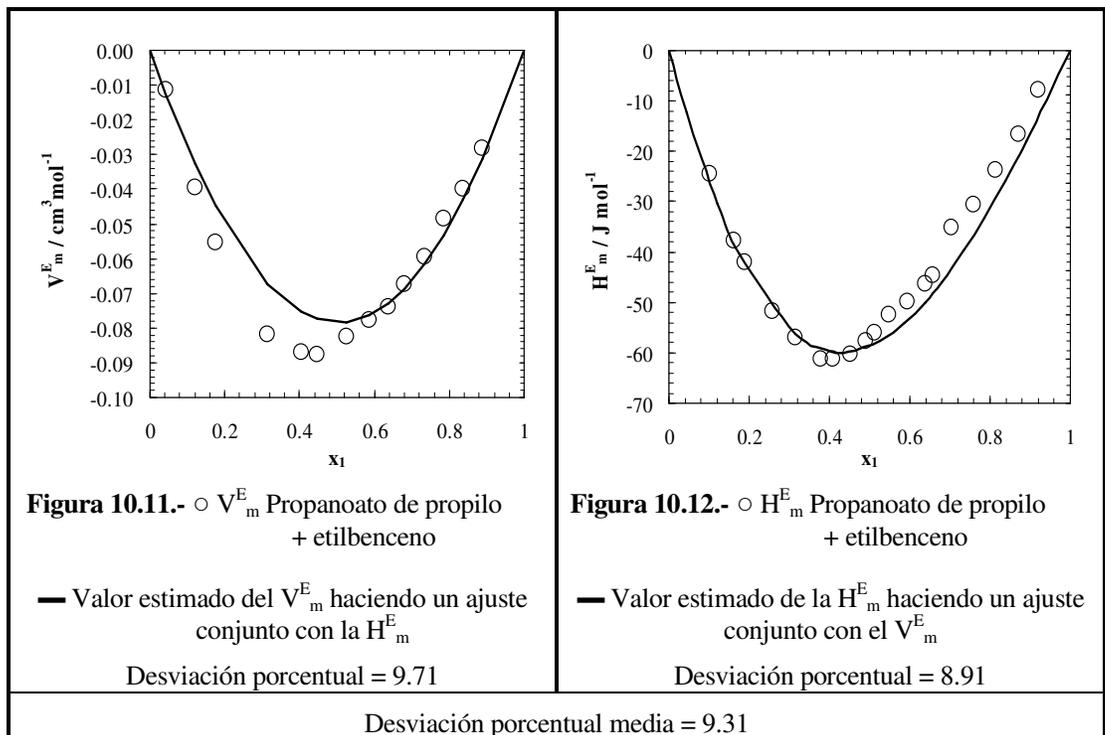
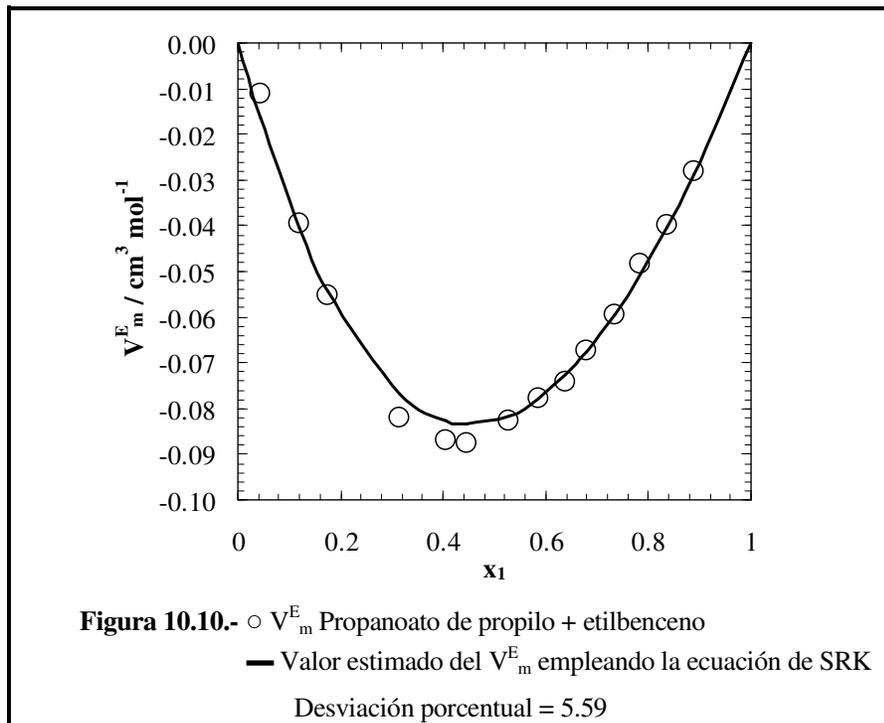
Con cada ajuste se obtiene una desviación, que en este caso es porcentual, y cuya expresión se muestra a continuación:

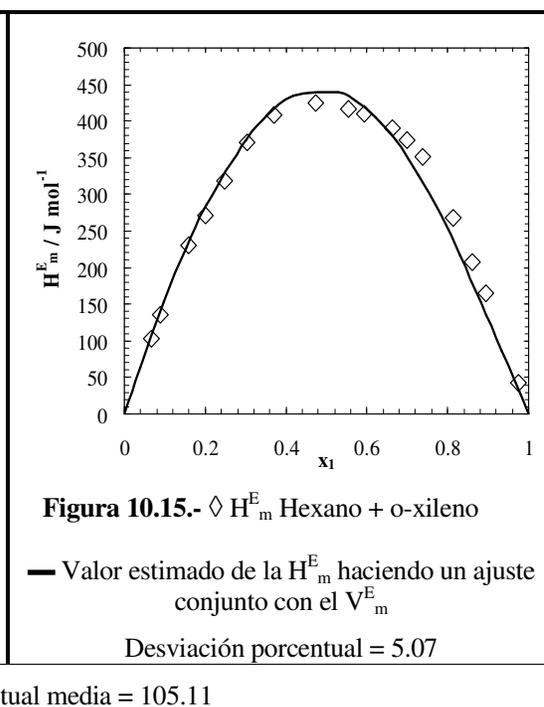
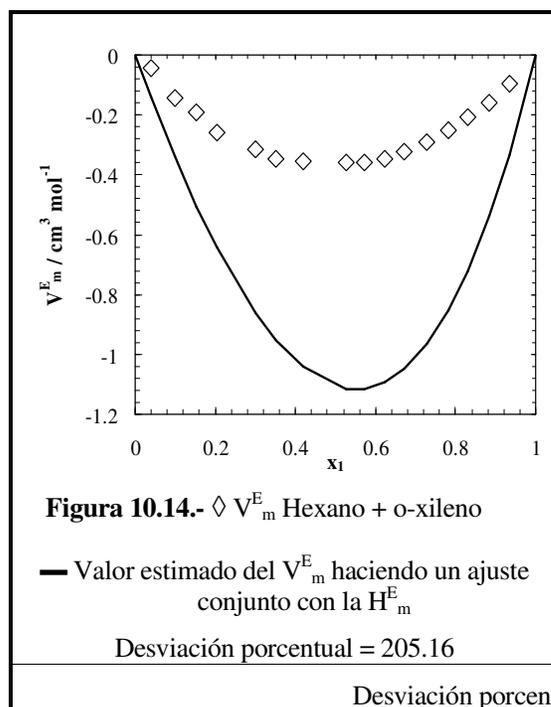
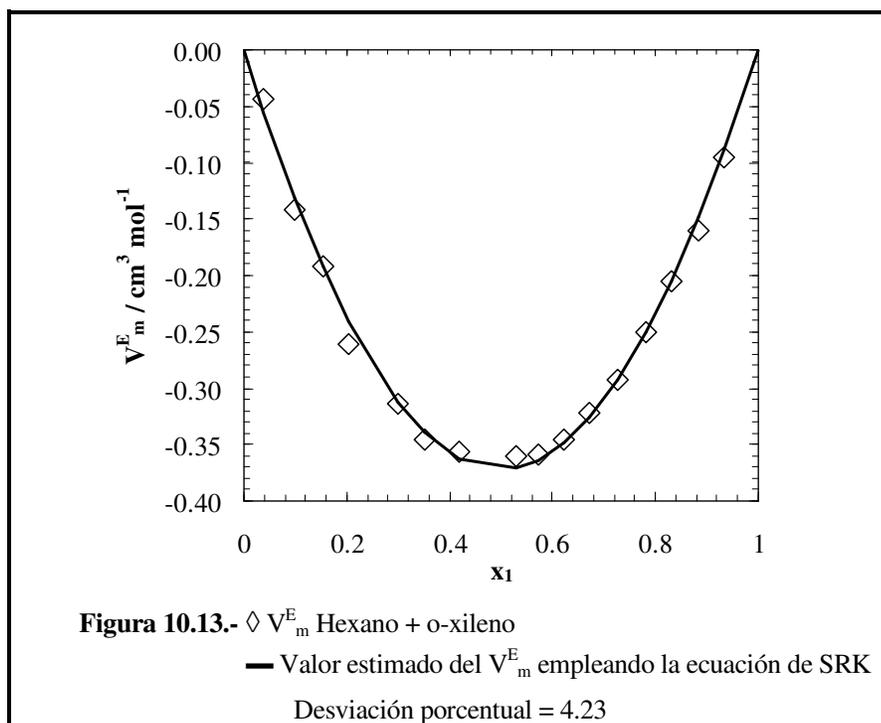
$$s = \frac{\sum_{i=1}^N \left[\left(\frac{|Y_{i,\text{exp}} - Y_{i,\text{cal}}|}{|Y_{i,\text{exp}}|} \right) \right]}{N} 100 \quad (10.121)$$

siendo:

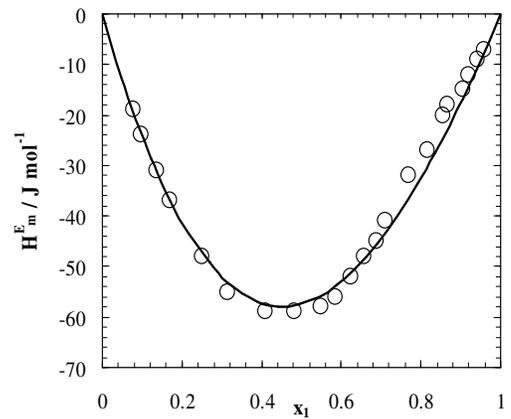
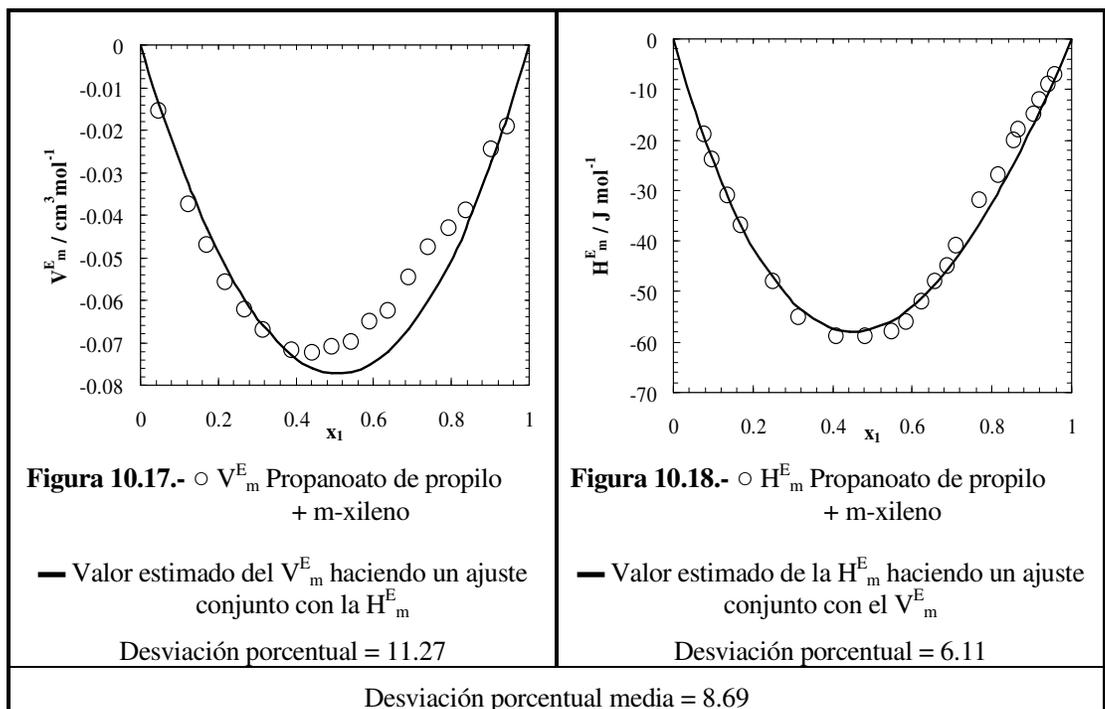
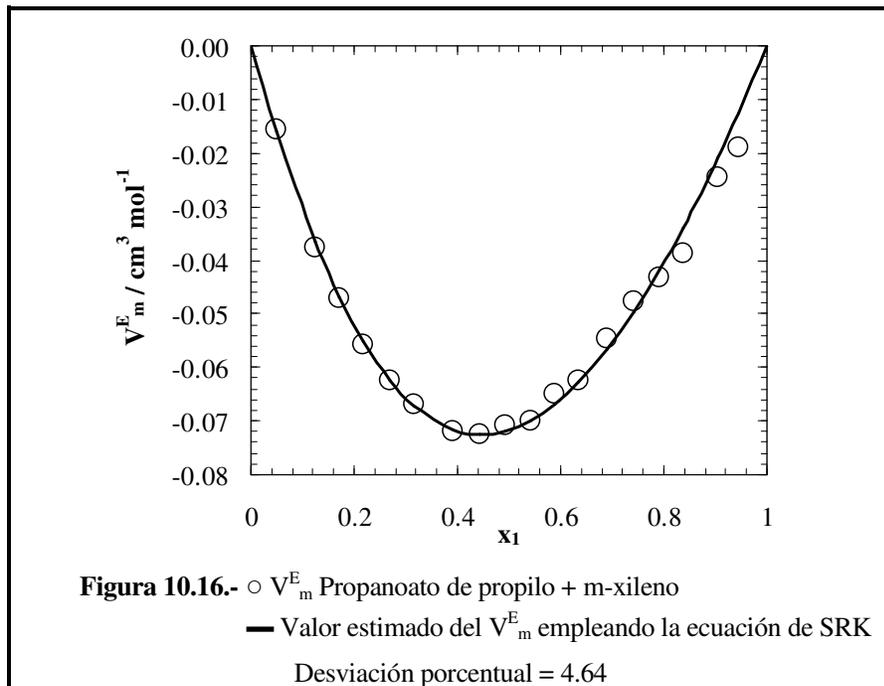
- $Y_{i,\text{exp}}$: valor de la magnitud medida experimentalmente.
- $Y_{i,\text{cal}}$: valor de la magnitud obtenida mediante el empleo de la ecuación cúbica correspondiente.
- N : número de puntos.

En el caso particular de las entalpías, la $Y_{i,\text{exp}}$ se obtiene calculando el valor de la entalpía molar de exceso a partir de los valores de la fracción molar, del primer componente, del volumen molar de exceso y de los coeficientes Redlich-Kister del ajuste de los datos experimentales de la entalpía molar de exceso. Al mismo tiempo, junto con la representación gráfica de las entalpías se presenta una desviación porcentual media que se obtiene de hacer la media de las desviaciones del volumen y las entalpías cuando se hace el ajuste conjunto a ambas magnitudes.

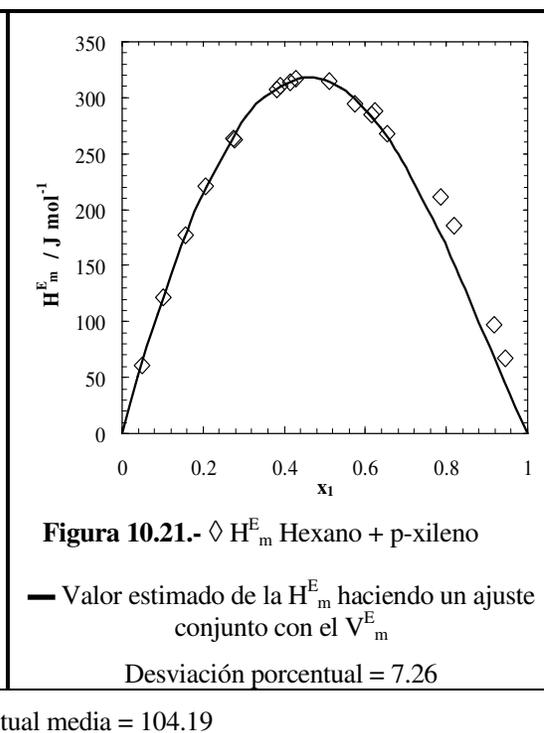
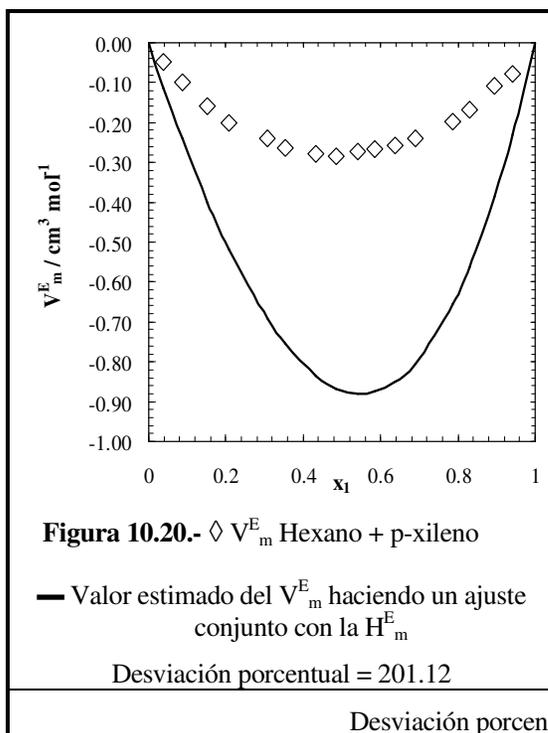
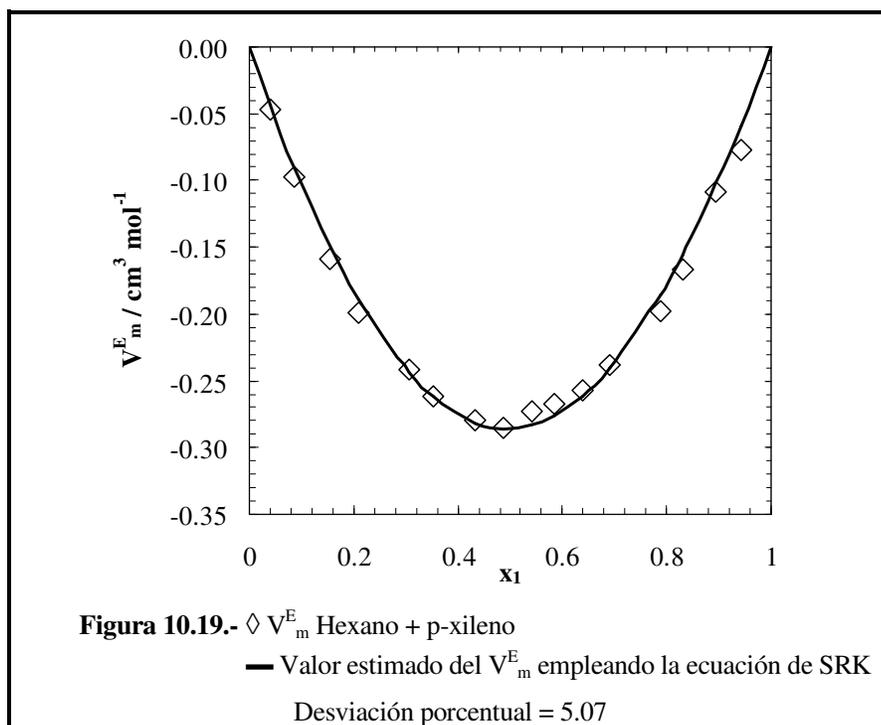




Desviación porcentual media = 105.11



Desviación porcentual media = 8.69



Desviación porcentual media = 104.19

En la siguiente tabla se muestran los valores obtenidos para los parámetros k_{ij} y l_{ij} de los diferentes sistemas binarios estudiados.

Tabla 10.6. Parámetros k_{ij} y l_{ij} de los sistemas binarios para la ecuación de estado de SRK y su desviación porcentual media.

SISTEMA	k_{ij}	l_{ij}	s(%)
Propanoato de propilo + etilbenceno	$-2.07 \cdot 10^{-3}$	$4.93 \cdot 10^{-4}$	9.31
Hexano + etilbenceno	$-1.75 \cdot 10^{-2}$	$-8.01 \cdot 10^{-3}$	97.65
Propanoato de propilo + o-xileno	$-4.51 \cdot 10^{-3}$	$2.00 \cdot 10^{-4}$	10.85
Hexano + o-xileno	$-1.15 \cdot 10^{-2}$	$1.33 \cdot 10^{-3}$	105.11
Propanoato de propilo + m-xileno	$-2.24 \cdot 10^{-3}$	$2.72 \cdot 10^{-4}$	8.69
Hexano + m-xileno	$-1.58 \cdot 10^{-2}$	$-6.72 \cdot 10^{-3}$	122.40
Propanoato de propilo + p-xileno	$-9.67 \cdot 10^{-4}$	$1.15 \cdot 10^{-3}$	6.69
Hexano + p-xileno	$-7.23 \cdot 10^{-3}$	$8.58 \cdot 10^{-4}$	104.19

En las siguientes gráficas se presentan, a modo de ejemplo, los resultados experimentales obtenidos para el volumen molar de exceso del sistema ternario formado por el propanoato de propilo + hexano + etilbenceno así como el resultado de aplicar la ecuación de estado de SRK a dicho sistema ternario, observándose que en el resto de los sistemas ternarios estudiados se obtienen representaciones gráficas muy similares.

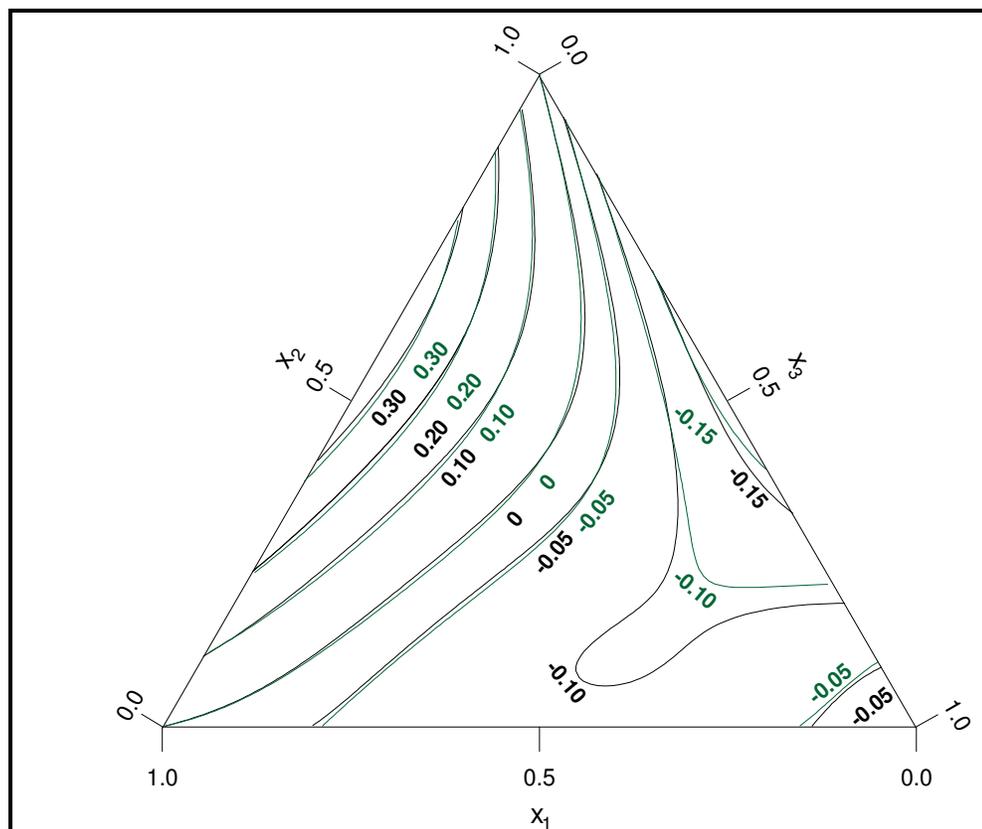


Figura 10.22 Isolíneas de volumen molar de exceso, $V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

— Isolíneas de los valores experimentales

— Isolíneas obtenidas de la aplicación de la ecuación de SRK

$x_1 = 0.37$	$x_2 = 0.62$	$V_{m,123,\max}^E = 0.3438 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	$s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.50$	$V_{m,123,\min}^E = -0.1723 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	0.0117

$x_1 = 0.40$	$x_2 = 0.59$	$V_{m,123,\max}^E = 0.3510 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	$s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$x_1 = 0$	$x_2 = 0.55$	$V_{m,123,\min}^E = -0.1667 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	0.0088

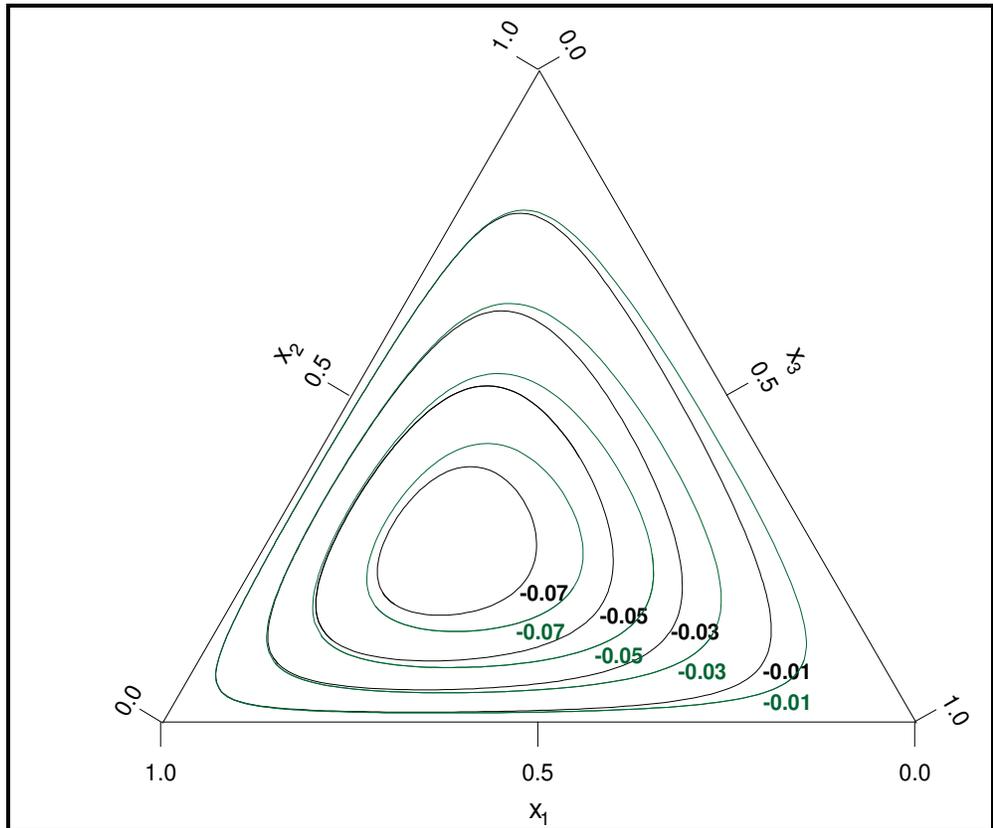


Figura 10.23 Isolíneas de la contribución ternaria al volumen molar de exceso, $(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)/\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

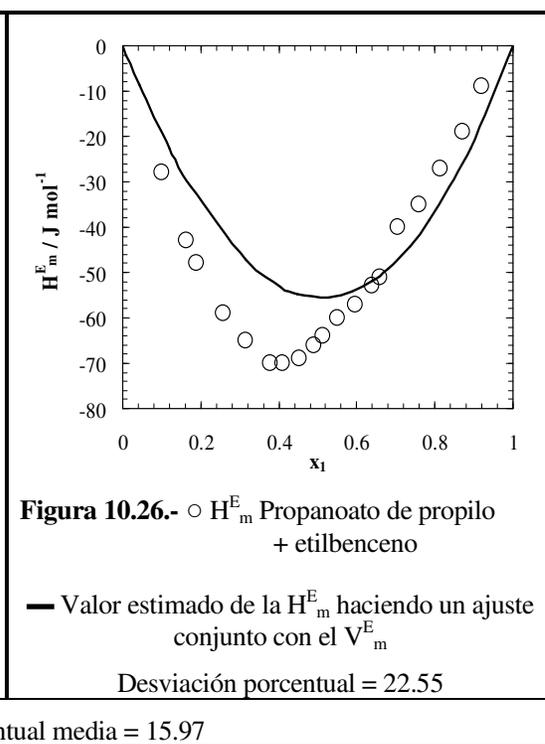
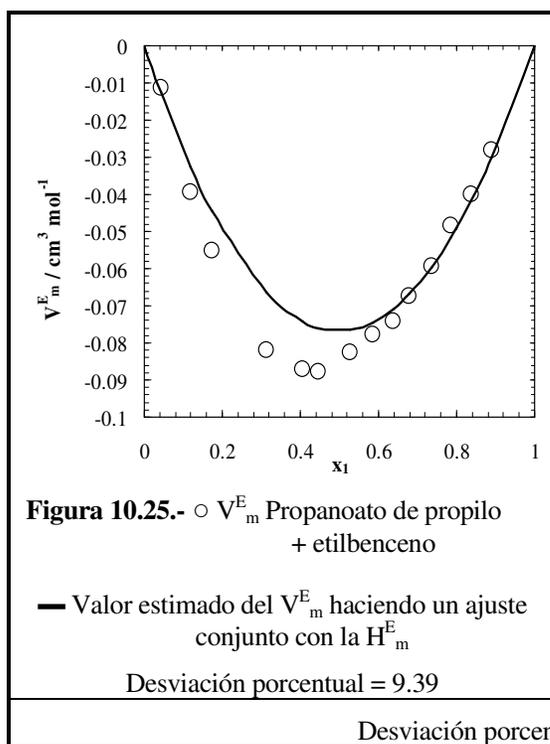
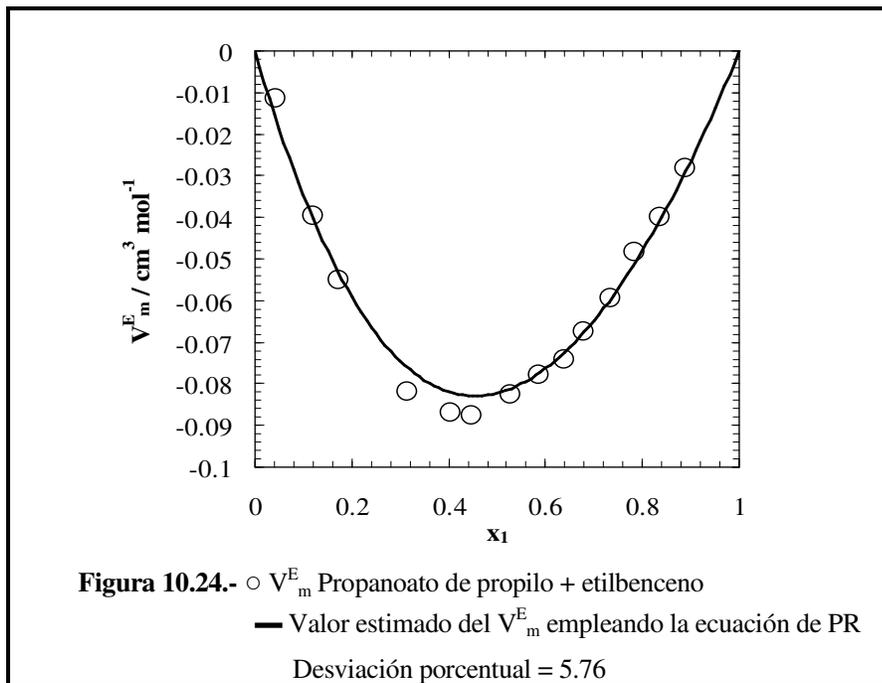
— Isolíneas de los valores experimentales

— Isolíneas obtenidas de la aplicación de la ecuación de SRK

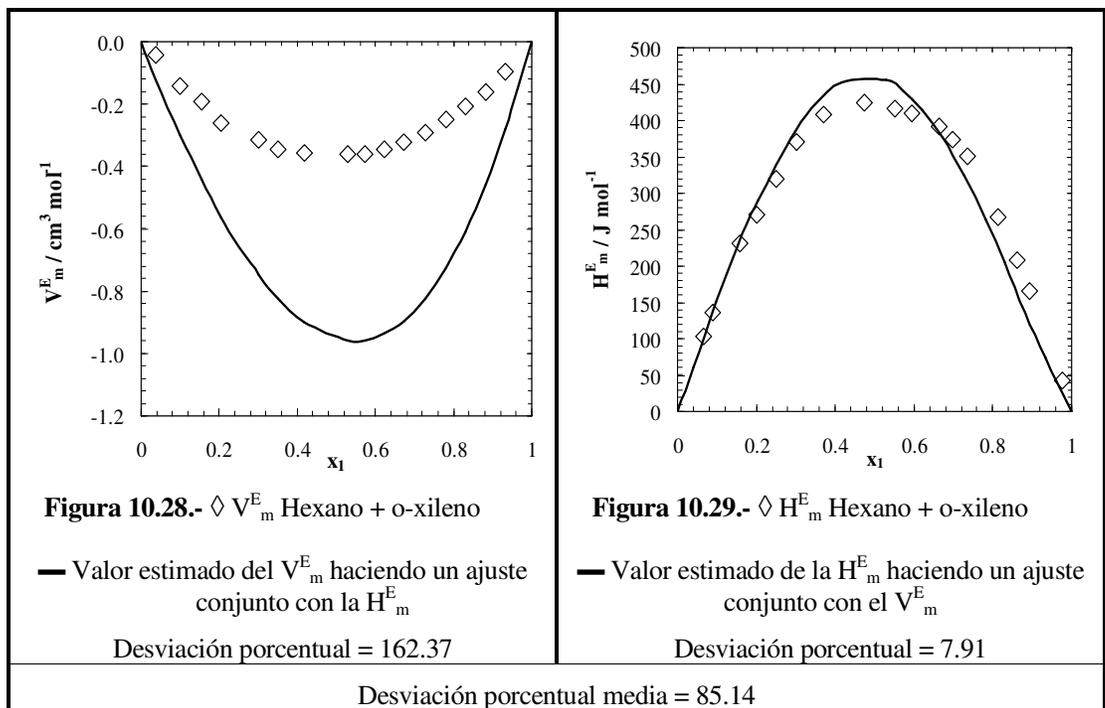
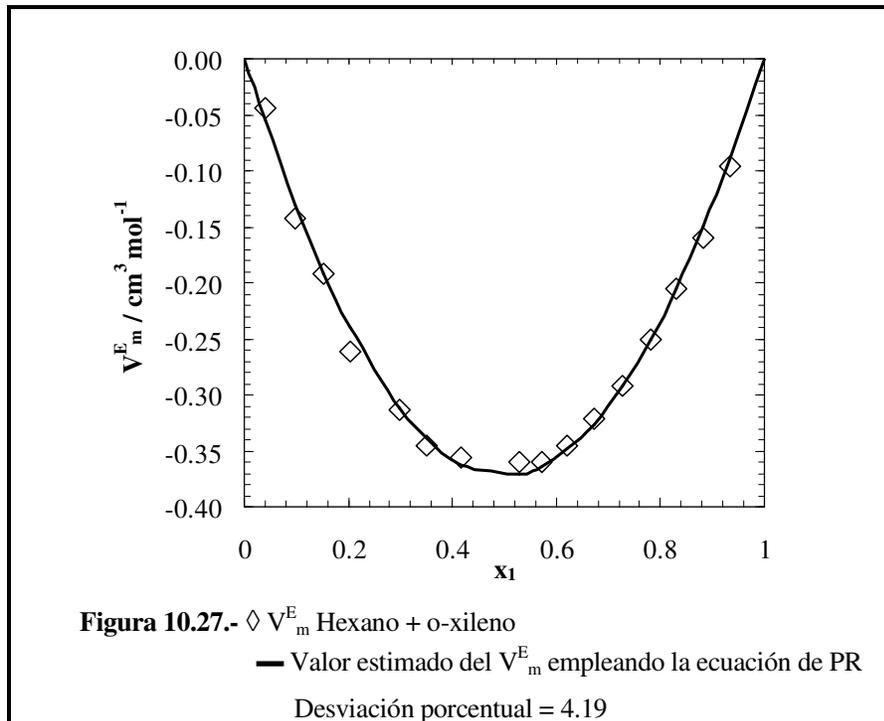
$x_1 = 0.44$	$x_2 = 0.29$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{min}} = -0.0829 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$
--------------	--------------	--

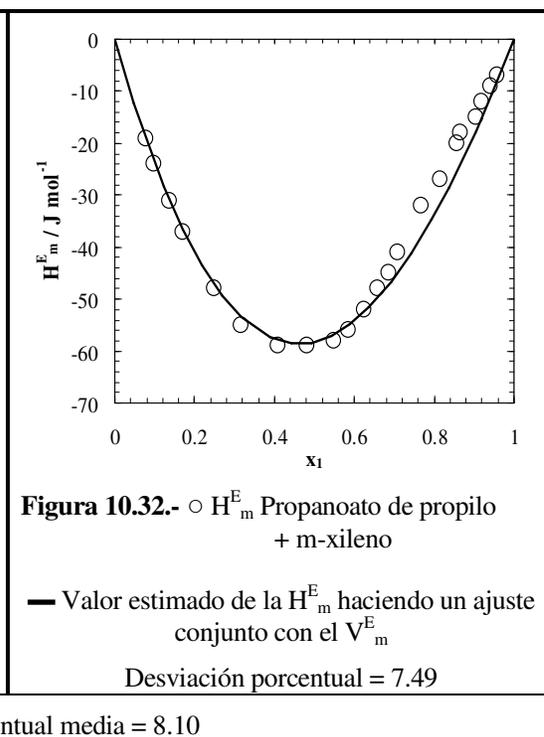
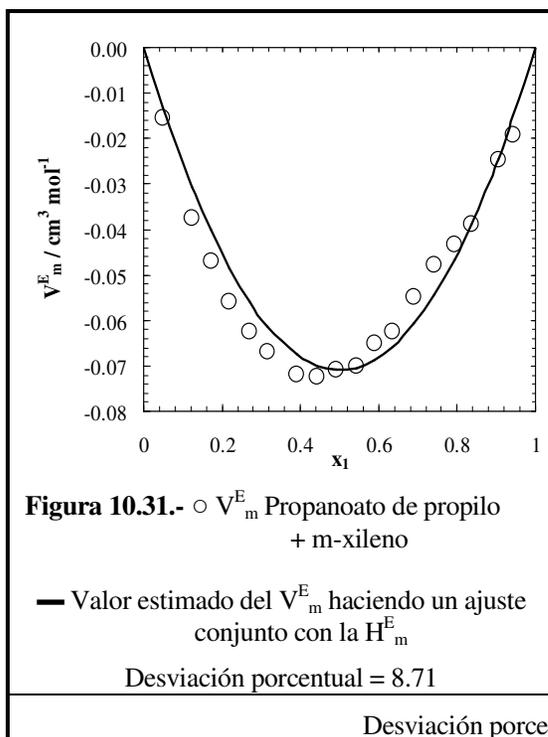
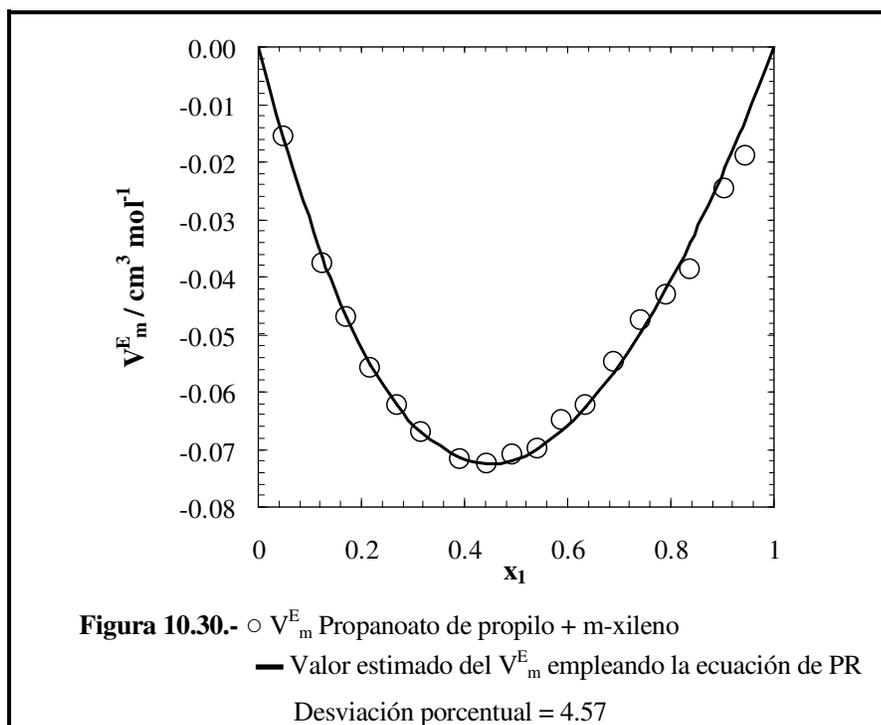
$x_1 = 0.46$	$x_2 = 0.26$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{min}} = -0.0860 \text{ cm}^3 \text{mol}^{-1}$
--------------	--------------	--

Del mismo modo, a continuación se muestran algunos de los resultados obtenidos, tanto para los sistemas binarios y ternarios aplicando la ecuación de estado de PR.

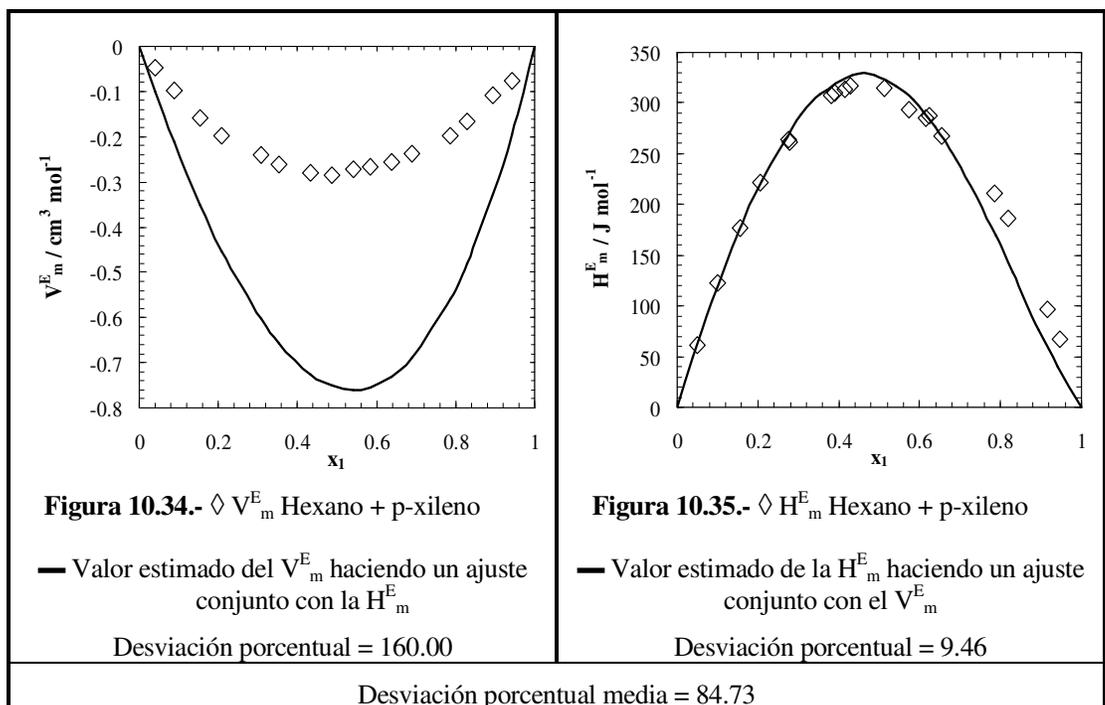
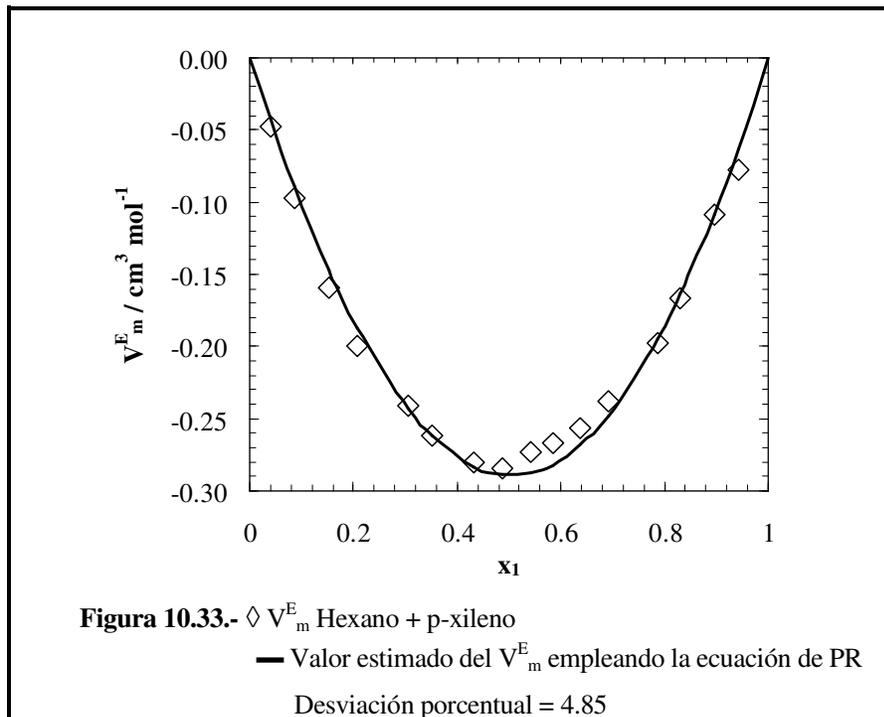


Desviación porcentual media = 15.97





Desviación porcentual media = 8.10



A continuación se presentan los valores de los parámetros k_{ij} y l_{ij} obtenidos mediante la aplicación de la ecuación de estado de PR a los sistemas binarios estudiados.

Tabla 10.8. Parámetros k_{ij} y l_{ij} de los sistemas binarios para la ecuación de estado de PR y su desviación porcentual media.

SISTEMA	k_{ij}	l_{ij}	s(%)
Propanoato de propilo + etilbenceno	$1.42 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	15.97
Hexano + etilbenceno	$-1.21 \cdot 10^{-2}$	$-6.70 \cdot 10^{-3}$	108.06
Propanoato de propilo + o-xileno	$3.47 \cdot 10^{-4}$	$1.36 \cdot 10^{-3}$	9.05
Hexano + o-xileno	$-5.78 \cdot 10^{-3}$	$2.31 \cdot 10^{-3}$	85.14
Propanoato de propilo + m-xileno	$5.12 \cdot 10^{-4}$	$7.00 \cdot 10^{-4}$	8.10
Hexano + m-xileno	$-3.89 \cdot 10^{-3}$	$1.67 \cdot 10^{-3}$	115.21
Propanoato de propilo + p-xileno	$1.93 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-3}$	6.16
Hexano + p-xileno	$-3.20 \cdot 10^{-3}$	$1.60 \cdot 10^{-3}$	84.73

En las siguientes gráficas, al igual que se ha hecho con la ecuación anterior, y a modo de ejemplo, se presentan los resultados experimentales obtenidos para el volumen molar de exceso del sistema ternario propanoato de propilo + hexano + etilbenceno así como el resultado de aplicar la ecuación de estado de PR a dicho sistema ternario, observándose que en los otros sistemas se obtienen representaciones muy similares

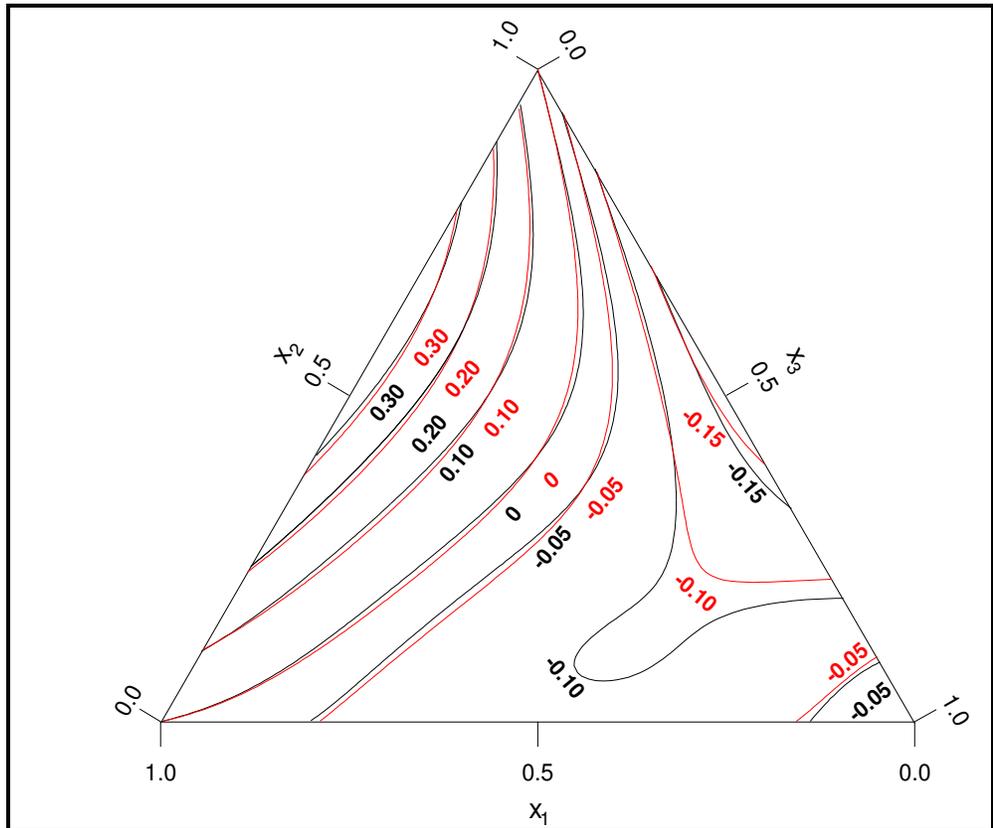


Figura 10.36 Isolíneas de volumen molar de exceso, $V_{m,123}^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema:

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

— Isolíneas de los valores experimentales

— Isolíneas obtenidas de la aplicación de la ecuación de PR

$x_1=0.37$	$x_2=0.62$	$V_{m,123,\max}^E = 0.3438 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	$s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$x_1=0$	$x_2=0.50$	$V_{m,123,\min}^E = -0.1723 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	0.0117

$x_1=0.40$	$x_2=0.59$	$V_{m,123,\max}^E = 0.3512 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	$s / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$
$x_1=0$	$x_2=0.55$	$V_{m,123,\min}^E = -0.1663 \text{ cm}^3\text{mol}^{-1}$	0.0097

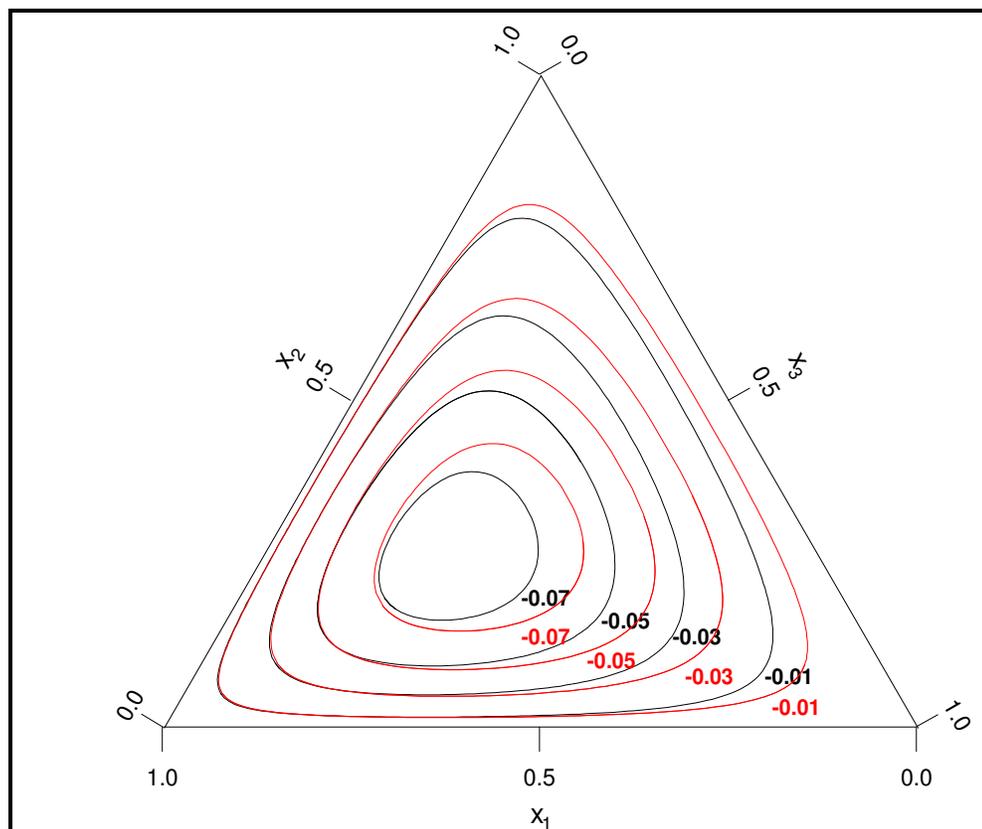


Figura 10.37 Isolíneas de la contribución ternaria al volumen molar de exceso, $(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$, a 298.15 K, del sistema

x_1 Propanoato de propilo + x_2 hexano + $(1-x_1-x_2)$ etilbenceno

— Isolíneas de los valores experimentales

— Isolíneas obtenidas de la aplicación de la ecuación de PR

$x_1 = 0.44$	$x_2 = 0.29$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{min}} = -0.0829 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
--------------	--------------	---

$x_1 = 0.45$	$x_2 = 0.27$	$(V_{m,123}^E - V_{m,\text{bin}}^E)_{\text{min}} = -0.0849 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$
--------------	--------------	---

A la vista de los resultados se puede afirmar que las desviaciones obtenidas en el caso del volumen molar de exceso por las dos ecuaciones son prácticamente iguales, con muy poca diferencia. Ello implica que, para la aplicación al volumen de exceso de mezclas binarias, las dos ecuaciones son equivalentes y son capaces, mediante un sencillo cálculo de parámetros, de describir el comportamiento del volumen de exceso en mezclas binarias con gran precisión. Es necesario mencionar que las desviaciones se han calculado sobre todos los puntos experimentales en cada caso, lo que significa que las ecuaciones de estado no sólo obtienen el orden de magnitud correcto, sino que obtienen de forma adecuada la simetría de las curvas en todos los casos.

En el caso de las entalpías molares de exceso se observa que las desviaciones son prácticamente iguales y reducidas para las dos ecuaciones cúbicas empleadas para los sistemas donde el primer componente es el propanoato de propilo, esto puede ser debido a que en este caso tanto los volúmenes como las entalpías tienen el mismo signo. En el caso donde el primer componente es el hexano los valores que se obtienen son más diversos y en algunos casos la desviación posee unos valores elevados, esto podría ser debido a que en este caso el volumen y la entalpía poseen signos distintos.

Para los sistemas ternarios de los volúmenes molares de exceso, se observa que con ambas ecuaciones se obtienen resultados muy similares y muy próximos a los experimentales. Donde se aprecia una mayor diferencia es en el caso de las contribuciones ternarias, pero como los valores de los máximos y mínimos para dicha contribución son bastante pequeños, cualquier variación hace más apreciable dicha diferencia.

Debido a todo esto, se comprueba que las ecuaciones de estado cúbicas son una alternativa útil en el cálculo de propiedades de exceso multicomponente. Unen la versatilidad a la hora de describir un amplio abanico de propiedades propio de las ecuaciones de estado, a la capacidad de describir el comportamiento de mezclas altamente no ideales. El cálculo asociado para ello es relativamente sencillo, y los requerimientos de propiedades de componentes puros son reducidos, limitándose a este caso la temperatura y presión críticos, y factor acéntrico. El volumen de exceso es una prueba válida de ello, debido a que es una propiedad de mezcla de difícil predicción. Además su aplicación, no siendo desde el punto de

vista tan versátil como los modelos de contribución de grupos, se revela como una alternativa en ciertos casos donde los modelos no aciertan a describir la magnitud, bien por falta de parámetros o por indefinición de grupos. Al mismo tiempo, es posible efectuar el cálculo de diversas propiedades partiendo de una cualquiera de estas ecuaciones, de tal forma que el abanico de aplicaciones es bastante amplio.

CAPÍTULO

11

CONCLUSIONES

1. Se han determinado experimentalmente, empleando para ello un microcalorímetro Calvet, las entalpías molares de exceso a 298.15 K y presión atmosférica de los siguientes sistemas binarios:
 - Propanoato de propilo + etilbenceno
 - Hexano + etilbenceno
 - Propanoato de propilo + o-xileno
 - Hexano + o-xileno
 - Propanoato de propilo + m-xileno
 - Hexano + m-xileno
 - Propanoato de propilo + p-xileno
 - Hexano + p-xileno
2. Se han determinado experimentalmente, mediante un densímetro Anton Paar DMA 60/602, los volúmenes molares de exceso a 298.15 K y presión atmosférica de los siguientes sistemas ternarios:
 - Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno
 - Propanoato de propilo + hexano + o-xileno
 - Propanoato de propilo + hexano + m-xileno
 - Propanoato de propilo + hexano + p-xileno

Para ello ha sido necesario determinar previamente los volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios constituyentes.

3. Se han determinado experimentalmente, mediante el empleo de un refractómetro ATAGO RX-1000, los índices de refracción de mezcla a 298.15 K y presión atmosférica de los sistemas ternarios:

- Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno
- Propanoato de propilo + hexano + o-xileno
- Propanoato de propilo + hexano + m-xileno
- Propanoato de propilo + hexano + p-xileno

Para ello ha sido necesario determinar previamente los índices de refracción de mezcla de los diversos sistemas binarios.

4. Se han determinado experimentalmente, haciendo uso de un tensiómetro LAUDA TVT-1, las tensiones superficiales de mezcla a 298.15 K y presión atmosférica de los siguientes sistemas ternarios:

- Propanoato de propilo + hexano + etilbenceno
- Propanoato de propilo + hexano + o-xileno
- Propanoato de propilo + hexano + m-xileno
- Propanoato de propilo + hexano + p-xileno

Para su determinación se han medido previamente las tensiones superficiales de los sistemas binarios que forman parte de cada sistema ternario.

5. Se han determinado, haciendo medidas experimentales con un viscosímetro automático tipo Ubbelohde, de la casa Schott-Geräte, las viscosidades cinemáticas a 298.15 K y presión atmosférica de los siguientes sistemas binarios:

- Propanoato de propilo + etilbenceno
- Hexano + etilbenceno
- Propanoato de propilo + o-xileno
- Hexano + o-xileno
- Propanoato de propilo + m-xileno

- Hexano + m-xileno
- Propanoato de propilo + p-xileno
- Hexano + p-xileno

A partir de los datos obtenidos se han calculado las variaciones de la viscosidad dinámica de mezcla de dichos sistemas binarios.

6. Se han ajustado todos los sistemas binarios experimentales, para todas las propiedades cuestión de estudio, mediante la ecuación de Redlich-Kister, optimizada mediante el test-F del parámetro adicional.
7. En el caso de los sistemas ternarios, el procedimiento seguido para obtener las medidas experimentales de las tres magnitudes citadas, ha sido el siguiente:
 - a) Se han determinado previamente los volúmenes molares de exceso, los índices de refracción de mezcla y las tensiones superficiales de mezcla de los distintos sistemas binarios que componen el correspondiente sistema ternario, todos ellos a 298.15 K y presión atmosférica.
 - b) Se han determinado los volúmenes molares de exceso y los índices de refracción de mezcla de los sistemas ternarios mediante el empleo de dos técnicas, la primera de ellas, denominada técnica de las mezclas pseudobinarias consistente en formar previamente una mezcla binaria con dos de los componentes del sistema ternario, que en nuestro caso ha sido propanoato de propilo y hexano, considerándolo como un solo componente, y a esta mezcla se le añadió el tercer componente, en este caso, el etilbenceno. Se han preparado 6 mezclas binarias de propanoato de propilo + hexano a concentraciones aproximadamente de 0.15; 0.30; 0.45; 0.60; 0.75 y 0.90 de fracción molar del primer componente. La segunda técnica empleada para la determinación de los volúmenes molares de exceso, los índices de refracción y la tensión superficial

de mezcla, ha sido mediante la preparación de mezclas aleatorias, procurando un barrido completo de las fracciones molares de los tres componentes.

c) Los volúmenes molares de exceso y la variación de la tensión superficial de los sistemas ternarios han sido ajustados empleando la ecuación de Cibulka. Para el ajuste del cambio del índice de refracción de mezcla se han empleado las ecuaciones de Morris *et al.* y de Nagata y Tamura, a excepción del sistema ternario propanoato de propilo + hexano + etilbenceno, que se ha ajustado mediante la ecuación propuesta por Cibulka

8. Del análisis de los resultados obtenidos para las entalpías molares de exceso se puede deducir el comportamiento endotérmico o exotérmico de las mismas. Así haciendo un estudio más detallado se observa:

- Todos los sistemas binarios formados por propanoato de propilo + hidrocarburo aromático presentan valores negativos y pequeños de la entalpía molar de exceso, es decir, el estado final de mezcla es menos energético que el inicial, presentando dichos sistemas, por lo tanto, carácter exotérmico. Los valores obtenidos pueden ser debidos, principalmente, a la formación de complejos n- π entre los electrones libres del oxígeno del grupo carboxílico del propanoato de propilo y la nube electrónica del anillo aromático, respecto a las roturas de los enlaces existentes en los compuestos puros.

El orden observado para estos sistemas es el siguiente (en valor absoluto):

$$\text{para} > \text{orto} \geq \text{etilbenceno} > \text{meta}$$

Siendo este orden probablemente debido a los impedimentos estéricos que producen los grupos alquílicos del anillo aromático. Para el etilbenceno situado entre el orto y el meta, aunque con valores similares, esta situación intermedia puede ser debida a que aunque el etilbenceno tiene un solo sustituyente, éste es más voluminoso que un grupo metilo, produciendo impedimentos estéricos muy similares.

- Los valores de los binarios del hexano + hidrocarburo aromático son todos positivos, indicando que el proceso es endotérmico. Esta situación puede ser debida a la ruptura de las asociaciones existentes tanto en el etilbenceno como en los xilenos al interponerse el hexano entre dichas moléculas.

El orden que se obtiene es el siguiente:

etilbenceno > orto > meta > para

Este comportamiento se podría explicar asumiendo que cuando se produce la alquilación del anillo bencénico se reduce la fracción aromática de las moléculas y por lo tanto, los valores de la entalpía disminuyen. La diferencia observada entre las moléculas de xilenos sería debida, probablemente, a cuestiones de polaridad.

9. Con respecto al volumen molar de exceso, podemos concluir que los resultados obtenidos pueden explicarse por la acción de dos mecanismos físicos diferentes e independientes, en primer lugar a la modificación del empaquetamiento molecular como consecuencia de los distintos tamaños y formas de los componentes moleculares y en segundo lugar a la existencia de nuevas interacciones moleculares cuando los dos componentes de la muestra se ponen en contacto.

De forma general se observa que los valores, tanto para los sistemas que contienen propanoato de propilo como hexano, son en todos los casos negativos. Este hecho implica que se produce un mejor empaquetamiento de las moléculas.

- Si nos centramos en los sistemas formados por propanoato de propilo + hidrocarburo aromático, van a estar caracterizados por la formación de complejos $n-\pi$. Al mismo tiempo, las interacciones del tipo dipolo-dipolo en el propanoato de propilo disminuyen apareciendo otras nuevas del tipo dipolo-dipolo inducido debidas al carácter polar del propanoato de propilo y a la baja polaridad de los hidrocarburos aromáticos, que pueden mostrar ligera polarizabilidad, induciendo dipolos temporales cuando ambas moléculas se

ponen en contacto. Esto se ve reflejado por los momentos dipolares de los diferentes compuestos, así a mayor momento mayor serán las interacciones y por lo tanto se producirá un mejor empaquetamiento y en consecuencia una mayor disminución en el volumen. Así el volumen más pequeño será el del orto ($\mu = 0.45$ D), después para el etilbenceno ($\mu = 0.37$ D) y el mayor para el meta ($\mu = 0.30$ D). En el caso del para no podemos observar este comportamiento pero el valor pequeño del volumen podría ser debido a que la colocación de los sustituyentes no ofrece muchos impedimentos estéricos favoreciendo así un mejor empaquetamiento.

- Para los sistemas, donde el primer componente es el hexano, el orden observado vendría dado, principalmente, en función del número de grupos alifáticos presentes en el anillo aromático, de forma que el número átomos de carbono del grupo alifático del anillo aromático tiene una menor influencia en el volumen molar de exceso. El hecho de que sean las mezclas que contienen los distintos xilenos las que presentan menor valor del volumen molar de exceso, se puede explicar en base a una similar disposición molecular del hexano y los xilenos en estado puro.

Para explicar el orden encontrado entre los tres xilenos cabe destacar que el p-xileno es uno de los más favorables para formar empaquetamientos, pero será mayor el empaquetamiento con el o-xileno debido a la existencia de fuerzas de carácter inductivo, que tendrán mayor efecto debido al mayor momento dipolar que presenta el o-xileno.

- Los volúmenes molares de exceso obtenidos para los cuatro sistemas ternarios presentan tanto valores negativos como positivos, siendo estos últimos debidos principalmente al sistema propanoato de propilo + hexano. En todos los casos los valores máximos son prácticamente iguales.
- Las contribuciones ternarias observadas son poco significativas.

10. Los resultados obtenidos para las desviaciones en el índice de refracción de mezcla representan los cambios en el comportamiento óptico de las mezclas líquidas debidos a perturbaciones electrónicas durante el proceso de mezcla.

- Los valores que presentan los sistemas estudiados son todos negativos y pequeños, significando, en sentido cualitativo, que la perturbación de los orbitales moleculares es poco significativa.
- Los resultados obtenidos para los sistemas ternarios estudiados presentan en todos los casos valores negativos y positivos en todo el rango de composiciones a excepción del sistema que contiene etilbenceno donde son siempre negativos.
- La contribución ternaria presenta en todos los casos valores positivos y negativos. En el caso de los sistemas ternarios del etilbenceno y del p-xileno los valores positivos son muy pequeños, por lo que, debido al error del refractómetro empleado, no son significativos.

11. De la determinación de la variación de la tensión superficial de una mezcla líquida podemos obtener información acerca de la distribución de las moléculas entre el volumen interno del líquido y la interfase líquido-vapor, es decir, sobre la tendencia que tiene uno de los componentes a adsorberse sobre la superficie del líquido, y que en la mayoría de los casos es el que tiene menor tensión superficial.

Las curvas de los sistemas binarios del propanoato de propilo son todos negativos excepto en el caso de los sistemas propanoato de propilo + hexano y propanoato de propilo + p-xileno donde en ambos casos presentan una curva de forma sigmoidal. Así, la mezcla propanoato de propilo + hexano presenta valores positivos de la variación de la tensión superficial de mezcla para concentraciones ricas en hexano, y negativos a partir de fracciones molares para el propanoato de propilo superiores a 0.24. Se podría explicar este comportamiento en base a la distinta polaridad de ambas moléculas. De este modo, para altas concentraciones de hexano, las moléculas de propanoato de propilo tienden a emigrar a la superficie por ser

moléculas polares en un entorno apolar, y dado que el valor de la tensión superficial del éster en estado puro es superior a la del alcano, el valor observado para la variación de la tensión superficial de mezcla ha de ser en consecuencia positivo. A medida que aumenta la concentración del propanoato de propilo, la situación se invierte, de modo que será el hexano el que deba emigrar a la superficie para evitar en la medida de lo posible un ambiente cada vez más polar, y por lo tanto, la variación de la tensión superficial de mezcla tomará valores negativos. De forma análoga se podría explicar la curva sigmoideal obtenida para la variación de la tensión superficial de la mezcla propanoato de propilo + p-xileno, con la particularidad de que en este caso la tensión superficial del Propanoato de propilo es inferior a la del p-xileno, de ahí que el primer tramo de las misma presente valores de la variación de la tensión superficial de mezcla negativos, y en el segundo positivos.

- En los sistemas que contienen hexano los valores que se obtienen son en todos los casos negativos. Al mismo tiempo, las curvas se presentan desplazadas hacia concentraciones bajas de este componente. Así, las interacciones más fuertes son las de los hidrocarburos aromáticos en estado puro, siendo las más débiles las del hexano, lo que induce a pensar en la existencia de una mayor acomodación de las moléculas del hidrocarburo aromático dentro del volumen interno del líquido, que en la interfase líquido-vapor.
- Los sistemas ternarios estudiados presentan curvas que alternan valores negativos y positivos. En general, se observa que a medida que disminuye la fracción molar del propanoato de propilo en la mezcla ternaria, la variación de la tensión superficial aumenta en valor absoluto.
- La contribución ternaria a la variación de la tensión superficial presenta valores positivos en todo el rango de concentraciones para los sistemas ternarios del etilbenceno y del m-xileno, además en ambos casos las isolíneas están todas centradas. En cambio, los sistemas ternarios del o-xileno y p-xileno presentan valores tanto positivos como negativos.

12. La variación de la viscosidad de la mezcla de los sistemas binarios presentes en este trabajo es en todos ellos negativa.

- En los sistemas que contienen propanoato de propilo se obtienen valores pequeños, lo cual indica que su presencia en estas mezclas apenas aporta variación en el valor de la viscosidad.
- Para los sistemas con hexano, los valores negativos obtenidos son acordes con los valores positivos, obtenidos para la entalpía. Esto puede ser debido a un debilitamiento de las interacciones moleculares que permite que el líquido pueda fluir más fácilmente.

13. Para los sistemas binarios de la variación de la tensión superficial de mezcla se han aplicado dos versiones de la teoría de Hildebrand y Scott para disoluciones ideales, una para moléculas de tamaño similar (HSIS) y la segunda indicada para mezclas que posean moléculas de tamaños diferentes (HSEG), el modelo teórico de Brock y Bird y la ecuación de Sudgen o también denominado paracoro.

En todos los sistemas binarios estudiados se observa que la teoría que mejor predice los valores experimentales es la de Hildebrand y Scott para disoluciones ideales y donde el tamaño de las moléculas sea diferente (HSEG), obteniéndose valores muy próximos a los experimentales, sobre todo en los sistemas que contienen etilbenceno. En los sistemas donde el primer componente es el propanoato de propilo las ecuaciones que peor resultado presentan son las de Brock y Bird y la del paracoro. Para los sistemas con hexano como primer componente, la teoría que peor predice los resultados, con diferencia, es la ecuación de Brock y Bird, obteniéndose con ella valores muy pequeños, casi próximos a cero, debidos probablemente al hecho de considerar los parámetros críticos de la mezcla como aditivos.

14. Se aplicaron las ecuaciones de predicción de Heller, Gladstone-Dale, Lorentz-Lorenz, Wiener y Newton para la predicción de los índices de refracción de los sistemas binarios cuestión de estudio.

- Para los sistemas binarios en los que el primer componente es el propanoato de propilo la ecuación que mejor predice nuestros resultados experimentales es la de Wiener.
- Para los sistemas conteniendo el hexano como primer componente, los mejores resultados se obtienen con la ecuación de Gladstone-Dale.

15. Se han aplicado las relaciones semiempíricas de Grunberg-Nissan, McAllister, Auslander y Teja-Rice para la predicción de la variación de la viscosidad de mezcla de los sistemas binarios. En todos los casos se observa que la relación que mejores resultados presenta es la Auslander, con la excepción de la mezcla hexano + o-xileno que se ajusta mejor con la ecuación de McAllister.

16. Se han aplicado las ecuaciones de predicción simétricas de Kohler, Jacob-Fitzner, Colinet, Knobloch-Schwartz y Chou, así como las asimétricas de Tsao-Smith, Toop, Scatchard, Hillert, Mathieson-Thynne, para predecir los volúmenes, los índices de refracción y las tensiones superficiales de todos los sistemas ternarios.

- Para el volumen molar de exceso la ecuación simétrica que mejor resultado ofrece es la de Chou, a excepción del sistema que contiene etilbenceno donde las mejores desviaciones se obtienen con las ecuaciones de Jacob-Fitzner, Kohler y Colinet. Con las ecuaciones asimétricas, en general, se obtienen desviaciones iguales o peores que con las simétricas, siendo en el caso del etilbenceno la que conduce a los mejores resultados Tsao-Smith con el orden 231, mientras que para los xilenos, en general, la mejor es la de Mathieson-Thynne con el orden 312.

- Para el cambio del índice de refracción de mezcla, tras la aplicación de las ecuaciones estudiadas, tanto simétricas como asimétricas los resultados obtenidos no presentan diferencias significativas, y en consecuencia no pueden extraerse conclusiones. Debemos hacer notar, sin embargo, que los peores resultados obtenidos son los debidos a la ecuación de Knobloch-Schwartz, para las ecuaciones simétricas y Tsao-Smith, para las ecuaciones asimétricas.
- Para la variación de la tensión superficial se observa que mediante el empleo de las ecuaciones simétricas se obtiene la menor desviación con la ecuación de Chou a excepción del sistema con m-xileno donde la mejor desviación la proporciona la ecuación de Colinet. En general, las ecuaciones asimétricas conducen a valores similares o incluso peores que las simétricas siendo el orden 231 el más desfavorecido en todos los casos.

En resumen, y a la vista del conjunto de los resultados obtenidos, la mejor opción es el empleo de la ecuación simétrica de Chou para la predicción de todas las magnitudes y para todos los sistemas aquí estudiados, debido a que esta ecuación, en general, es la que menor desviación proporciona.

17. Se aplicaron las ecuaciones de estado cúbicas de Soave-Redlich-Kwong y Peng-Robinson a los sistemas binarios y ternarios cuestión de estudio.
 - Los resultados obtenidos para el volumen molar de exceso a partir de ambas ecuaciones son prácticamente iguales. Esto implica, que para la aplicación al volumen molar de exceso de mezclas binarias, ambas ecuaciones son equivalentes y capaces de describir el comportamiento del volumen con gran precisión empleando para ello un sencillo cálculo de parámetros.
 - Para la entalpía molar de exceso, al igual que en el caso del volumen, las desviaciones que se obtienen con ambas ecuaciones son poco relevantes y muy similares. Al mismo tiempo, se observa que cuando se hace el promedio de las

desviaciones del ajuste considerando conjuntamente el volumen molar de exceso y la entalpía molar de exceso, los sistemas que contienen propanoato de propilo presentan valores pequeños, debido probablemente a que tanto el volumen como la entalpía manifiestan el mismo signo. Por el contrario, para los sistemas que contienen hexano los valores que se obtienen, de esta misma forma, son más diversos y en algunos casos la desviación promedio posee valores elevados, pudiendo explicarse este comportamiento al hecho de que los valores del volumen y de la entalpía presentan signos diferentes.

BIBLIOGRAFÍA

- A. Abe, P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1838-1846.
- M. I. Aralaguppi, T. M. Aminabhavi, R. H. Balundgi. *Fluid Phase Equilibria*, **1992**, 71, 99-112.
- G. Auslander. *Br. Chem. Eng.*, **1964**, 9, 610.
- D. Bares, P. Goursot, J. Metzger, A. Peneloux. *Les developpements recents de la microcalorimetrie et de la Thermogenése*, Colloques International du CRNS, **1967**, París.
- R. Battino. *Chem. Rev.*, **1971**, 71,5-45.
- N. Bauer, S. Lewin. *Physical methods of chemistry*. Vol. I Interscience, **1971**, New York.
- E. Bender. *5th Symp. Thermophysics Prop.*, **1970**, New York, 227-235.
- M. Benedict, G. B. Webb, L. C. Rubin. *J. Chem. Phys.*, **1940**, 8, 334-345.
- P. R. Bevington, D. K. Robinson. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*, Ed. McGraw-Hill, **1992**, New York.
- J. R. Brock, R. B. Bird. *AIChE J.*, **1955**, 1, 174-177.
- M. Cáceres Alonso, J. Núñez Delgado. *J. Chem. Thermodynamics*, **1981**, 13, 1133-1137.
- M. Cáceres Alonso, J. Núñez Delgado. *J. Chem. Eng. Data*, **1982**, 27, 331-333.

- M. Cáceres Alonso, J. L. Poveda Vilches, R. G. Sánchez-Pajares, J. Núñez Delgado. *J. Thermodynamics*, **1983 a**, 15, 913-917.
- M. Cáceres Alonso, J. Núñez. *J. Chem. Eng. Data*, **1983 b**, 28, 61-62.
- P. Cáceres Alonso, M. Cáceres Alonso, J. Nuñez Delgado. *J. Chem. Thermodynamics*, **1986**, 18, 629-633.
- E. Calvet, H. Prat. *Microcalorimetrie. Aplicaciones fisico-químicas et biológicas*, Massonn et Cie., **1956**, París.
- E. Calvet, H. Prat. *Recent progres in microcalimetry*, Dunod, **1956**, París.
- E. Calvet. *Recent Progres in microcalorimetry*, (Exp. Thermochemistry), Vol. II. Int Pub. **1962**, London.
- A. Cannas, B. Marongiu, S. Porcedda. *Thermochim. Acta*, **1998**, 311, 1-19.
- B. J. Carrol, P. J. Doyle. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, **1985**, 85, 2975-2980.
- H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez, M. I. Paz Andrade. *J. Chem. Eng. Data*, **1998**, 43, 756-762.
- H. Casas, L. Segade, C. Franjo, E. Jiménez. *J. Chem. Eng. Data*, **2000**, 45, 445-449.
- H. Casas. *Tesis Doctoral*, **2000**, Universidade da Coruña.
- I. Cibulka. *Coll. Czech. Chem. Comm.* **1982**, 47, 1414-1419.
- C. Colinet. *D. E. S. University of Grenoble*, **1967**, Grenoble, Francia.
- *CRC Handbook of Chemistry and Physics*. Ed. CRC Press, **1999**, Florida.
- J. L. E. Chevalier, P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme. *J. Chem. Eng. Data*, **1990**, 35, 206-212.

-
- K.-C. Chou, S.-K. Wei. *Metallurgical and Materials Transactions B*, **1997**, 28B, 439-445.
 - T. E. Daubert, R. P. Danner. *Physical and Thermodynamic Properties of Pure Chemicals: Data Compilation*, Hemisphere Publishing Corporation, **1989**, Bristol, PA.
 - C. Díaz, B. Orge, G. Marino, J. Tojo. *J. Chem. Thermodynamics*, **2001**, 33, 1015-1026.
 - E. Dickinson, I. A. McLure. *J. Chem. Thermodynamics*, **1975**, 7, 725-730.
 - B. D. Djordjevic, S. P. Serbanovic, D. K. Grozdanic. *Can. J. Chem. Eng.*, **1994**, 72, 171-176.
 - P. J. Doyle, B. J. Carrol. *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, **1989**, 22, 431-433.
 - W. A. Duncan, J. P. Sheridan, F. L. Switon. *Trans. Faraday Soc.*, **1966**, 62, 1090-1096.
 - C. A. Eckert, J. M. Prausnitz. *AIChE J.*, **1964**, 10, 677-683.
 - H. Eyring. *J. Chem. Phys.*, **1936**, 4, 283-291.
 - P. J. Flory, R. A. Orwoll, A. Vrij. *J. Am. Chem. Soc.*, **1964**, 86, 3507-3514.
 - P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 1833-1838.
 - B. B. Freud, W. D. Harkins. *J. Phys. Chem.*, **1929**, 33, 1217-1234.
 - S. U. Gill, Y. J. Chen. *Rev. Sci. Instrum.*, **1972**, 43, 774.
 - J. H. Gladstone, T. P. Dale. *Philos Trans.*, **1863**, 153, 317.
 - M. S. Graboski, T. E. Daubert. *Ind. Eng. Chem. Process. Des. Dev.*, **1978**, 17, 443-448.
 - J. P. E. Grolier, D. Ballet, A. Viallard. *J. Chem. Thermodynamics*, **1974**, 6, 895-908.
 - J. P. E. Grolier, G. C. Benson. *Can. J. Chem.*, **1984**, 62, 949-953.

- L. Grunberg, A. H. Nissan. *Nature*, **1949**, 164, 799-800.
- E. A. Guggenheim. *Mixtures*, Oxford University Press, **1952**, London.
- Y. D. Handa, G. C. Benson. *Fluid Phase Equilibria* **1979**, 3, 185.
- Y. D. Handa, G. C. Benson. *J. Sol. Chem.* **1981**, 10, 291-300.
- W. D. Harkins, F. R. Brown. *J. Amer. Chem. Soc.*, **1919**, 41, 499-524.
- S. Hartland, P. S. Srinivasan. *J. Colloid Interface Sci.*, **1974**, 49, 318.
- W. Heller. *Phys. Rev.*, **1945**, 68, 5-10.
- G. Henning, E. Hieke. *Fresenius' Zeitschrift fuer Analytische Chemie*, **1973**, 265, 97.
- J. H. Hildebrand, R. L. Scott. *Solubility of Nonelectrolytes*, Reinhold Pub. Corp., **1950**, New York.
- J. H. Hildebrand, R. L. Scott. *Regular Solutions*, Prentice-Hall Inc, Englewood Cliffs, **1962**.
- M. Hillert. *CALPHAD*, **1980**, 4, 1-12.
- T. P. Hoar, D. A. Melford. *Trans Faraday Soc.*, **1957**, 53, 315-326.
- M. Iglesias, M. M. Piñeiro, G. Marino, B. Orge, M. Domínguez, J. Tojo. *Fluid Phase Equilibria*, **1999**, 154, 123-138.
- M. Iglesias, B. Orge, G. Marino, M. M. Piñeiro, J. Tojo. *J. Sol. Chem.*, **2001**, 30, 133-148.
- ISO. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, **1979**, Edition.

-
- IUPAC. *Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units*, Butterworths, **1969**, London.
 - IUPAC. *Pure and Appl. Chem.*, **1979**, 51, 1.
 - IUPAC, *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, **1987**, Oxford, London.
 - K. T. Jacob, K. Fitzner. *Thermochim. Acta*, **1977**, 18, 197-206.
 - E. Jiménez. *Acta Científica Compostelana*, **1971**, 8, 153-169.
 - E. Jiménez, M. Cabanas, L. Segade, S. García-Garabal, H. Casas. *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, 180, 151-164.
 - J. B. Knobloch, C. E. Schwartz. *J. Chem. Eng. Data*, **1962**, 7, 386-387.
 - F. Kohler. *Monatsh. Chem.*, **1960**, 91, 738-740.
 - O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger. *Z. Angew. Phys.* **1969**, 27, 273-277.
 - O. Kratky, H. Leopold, H. Stabinger. *Methods in enzymology* **1973**, ed. Hirs and Timosheff, Vol. 27, New York.
 - M. K. Kumarán, M. L. McGlashan. *J. Chem. Thermodynamics*, **1977**, 9, 259-267.
 - M. K. Kumarán, C. J. Halpin, G. C. Benson. *J. Chem. Thermodynamics*, **1982**, 14, 1099-1101.
 - M. K. Kumarán, C. J. Halpin, G. C. Benson. *J. Chem. Thermodynamics*, **1983**, 15, 245-248.
 - S. S. Jr. Kurtz, A. L. Ward. *J. Franklin Inst.*, **1936**, 222, 563-592.
 - T. Lohnstein. *Ann. Physik*, **1906 a**, 20, 237-258.

- T. Lohnstein. *Ann. Physik*, **1906 b**, 20, 606-618.
- T. Lohnstein. *Ann. Physik*, **1907**, 21, 1030.
- T. Lohnstein. *Z. Phys. Chem.*, **1908**, 64, 686.
- T. Lohnstein. *Z. Phys. Chem.*, **1913**, 84, 410.
- H. A. Lorentz. *Weid. Ann.*, **1880 a**, 9, 641.
- L. Lorenz. *Weid. Ann.*, **1880 b**, 11, 70.
- K. Lunkenheimer, K.-D. Wantke. *Colloid Polymer Sci.*, **1981**, 259, 354-366.
- D. B. MacCleod. *Trans. Faraday Soc.*, **1923**, 19,38.
- L. B. Marcudy. *Teatise Anal. Chem. 7 Patr. L. Interscience*, **1971**, New York.
- G. Marino, M. Iglesias, B. Orge, J. Tojo, M. M. Piñeiro. *J. Chem. Thermodyn.*, **2000**, 32, 483-497.
- G. Marino, M. M. Piñeiro, M. Iglesias, B. Orge, J. Tojo. *J. Chem. Eng. Data*, **2001**, 46, 728-734.
- D. W. Marquardt. *J. Soc. Ind. Appl. Math.*, **1963**, 11, 431-441.
- K. N. Marsh. *Recommended Reference Materials for the Realization of Physicochemical Properties*, Blackwell Scientific Publications, **1987**, Oxford.
- A. R. Mathieson, J. C. J. Thynne. *J. Chem. Soc. Abstracts*, **1956**, 3713-3716.
- M. M. Mato. *Tesis Doctoral*, **1999**, Universidad de Santiago de Compostela.
- R. L. McAllister. *AIChE J.*, **1960**, 6, 427-431.
- R. Miller, K.-H. Schano. *Tenside, Surfactants, Detergents*, **1990**, 27, 238-242.

-
- J. W. Morris, P. J. Mulvey, M. M. Abbott, H. C. Van Ness. *J. Chem. Eng. Data*, **1975**, 20, 403-405.
 - L. Mosteiro. *Tesis Doctoral*, **2002**, Universidad de Vigo.
 - I. Nagata, K. Tamura. *J. Chem. Thermodynamics*, **1990**, 22, 279-283.
 - J. Nath, A. P. Dixit. *J. Chem. Eng. Data*, **1983**, 28, 190-191.
 - S. Nath. *J. Colloid Interf. Sci.*, **1999**, 209, 116-122.
 - B. Orge, M. Iglesias, G. Marino, M. Domínguez, M. M. Piñeiro, J. Tojo. *Fluid Phase Equilibria*, **2000**, 170, 151-163.
 - R. A. Orwoll, P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967 a**, 89, 6814-6822.
 - R. A. Orwoll, P. J. Flory. *J. Am. Chem. Soc.*, **1967 b**, 89, 6822-6829.
 - C. Pando, J. A. R. Renuncio, J. A. G. Calzón, J. J. Christensen, R. M. Izatt. *J. Sol. Chem.*, **1987**, 16, 503-527.
 - M. I. Paz Andrade. *Tesis Doctoral*. **1963**, Fac. de Ciencias de la Universidad de Santiago.
 - M. I. Paz Andrade. *Les Développements Récents de la Microcalorimétrie et de la Thermogénèse*, 1st ed. CRNS, **1967**, París.
 - M. I. Paz Andrade, M. Casa. *An. de R. S. E. de Fis. y Quim.* **1970 a**, 1, 709-712.
 - M. I. Paz Andrade, S. Castromil, M. C. Baluja. *J. Chem. Thermodynamics*, **1970 b**, 2, 775-777.
 - M. I. Paz Andrade, E. Jiménez y M. C. Baluja. *An. de R. S. E. de Fis. y Quim.* **1970 c**, 66, 955-959.

- M. I. Paz Andrade, E. Jiménez, C. Hernández. *An. de R. S. E. de Fis. y Quim.* **1972**, 68(B), 33-36.
- D. Y. Peng, D. B. Robinson. *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **1976**, 15, 59-64.
- P. J. Petrino, Y. H. Gaston-Bonhomme, J. L. Chevalier. *J. Chem. Eng. Data*, **1995**, 40, 136-140.
- P. Picker, E. Tremblay, C. Jolicoeur. *C. J. Sol. Chem.* **1974**, 3, 377-384.
- A. Piñeiro, P. Brocos, R. Bravo, A. Amigo. *Fluid Phase Equilibria*, **2001**, 182, 337-352.
- K. S. Pitzer, D. Z. Lippmann, R. F. Jr. Curl, C. M. Huggins, D. E. Petersen. *J. Am. Chem. Soc.*, **1955**, 77, 3433-3440.
- I. Prigogine. *Molecular Theory of Solutions*, North-Holland Pub. Comp., **1957**, Amsterdam.
- O. Redlich, A. T. Kister. *J. Indst. Eng. Chem.* **1948**, 40, 341-345.
- O. Redlich, J. N. S. Kwong. *Chem. Rev.*, **1949**, 44, 233-
- R. C. Reid, J. M. Prausnitz, B. E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*, McGraw-Hill Book Company, **1987**, New York.
- P. Rice, A. S. Teja. *J. Chem. Eng. Data*, **1980**, 25, 346-347.
- P. Rice, A. S. Teja. *J. Colloid Interface Sci.*, **1982**, 86, 158-163.
- E. Rilo, S. Freire, L. Segade, O. Cabeza, C. Franjo, E. Jiménez. *J. Chem. Thermodynamics*, **2003**, 35, 839-850.
- G. Scatchard, L. B. Ticknor, J. R. Goates, E. R. McCartney. *J. Am. Chem. Soc.*, **1952**, 74, 3721-3724.
- R. L. Schmidt, J. C. Randall, H. L. Clever. *J. Phys. Chem.*, **1966**, 70, 3912-3916.

-
- S. P. Serbanovic, B. D. Djordjevic, D. K. Grozdanic. *Fluid Phase Equilibria*, **1990**, 57, 47-65.
 - H. A. Skinner, E. Calvet, H. Prat. *Experimental Thermochemistry*, J. Wiley and Sons, **1962**.
 - G. Soave. *Chem. Eng. Sci.*, **1972**, 27, 1197-1203.
 - R. H. Stokes, B. J. Levien, K. N. Marsh. *J. Chem. Thermodynamics*, **1970**, 2, 43-52.
 - S. Sugden. *J. Chem. Soc. Transactions*, **1924**, 125, 1177-1189.
 - S. K. Suri, V. Ramakrishna. *J. Phys. Chem.*, **1968**, 72, 3073-3079.
 - M. Takenaka, R. Tanaka, S. Murakami. *J. Chem. Thermodynamics* **1980**, 12, 849-855.
 - R. Tanaka, P. I. D'Arcy, G. C. Benson. *Thermochim. Acta*, **1975**, 11, 163-175.
 - A. S. Teja, P. Rice. *Chem. Eng. Sci.*, **1981 a**, 36, 7-10.
 - A. S. Teja, P. Rice. *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **1981 b**, 20, 77-81.
 - A. Tian. *Bull. Soc. Chim.*, **1923**, 33, 427.
 - J. Tojo Suarez, C. Torres-Marchal, P. Rasmussen. *Chem Eng. Sci.*, **1989**, 44, 782-786.
 - G. W. Toop. *Trans TMS AIME* **1965**, 223, 850-855.
 - C. C. Tsao, J. M. Smith. *Appl. Thermodyn. Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **1953**, 49, 107-117.
 - H. Weber. *Calorimetry Isothermal Estadistic*, H. Lang. Bern. **1973**.
 - O. Wiener. *Ber. Schs. Ges. Wiss.*, **1910**, 62, 256-277.
 - M. C. Wilkinson. *J. Colloid Interface Sci.*, **1972**, 40, 14-26.