

**CAPACIDADES CALORIFICAS MOLARES DE EXCESO DE LAS  
MEZCLAS BINARIAS DEL CICLOHEXANO CON ISOMEROS DEL  
HEXANOL A 298,15 K**

**EXCESS MOLAR HEAT CAPACITIES OF THE BINARY MIXTURES  
OF CYCLOHEXANE WITH ISOMERS OF HEXANOL AT 298.15 K**

JUAN ORTEGA

*Cátedra de Termodinámica y Fisicoquímica de la Escuela Superior de Ingenieros Industriales de Las Palmas,  
Isla Canarias, España*

### **Resumen**

Se determinaron las capacidades caloríficas molares de exceso de mezclas orgánicas de no-electrolitos, empleando un método para un microcalorímetro Calvet. Se publican los resultados para las siguientes mezclas binarias a 298,15 K: ciclohexano + (hexan-1-ol, hexan-2-ol, 4-metilpentan-2-ol, 2-etilbutan-1-ol, 2-metilpentan-2-ol, y 3-metilpentan-3-ol). Los  $C_{p,m}^E$  son positivos en todos los casos pero vienen representados por curvas asimétricas de diferentes pendientes, siendo ajustadas mediante una ecuación apropiada.

### **Abstract**

Excess molar heat capacities of organic mixtures of non-electrolytes were determined from experimental measurements of the heat capacity, using a method for a Calvet microcalorimeter. Results are reported for the following binary mixtures at 298.15 K: cyclohexane + (hexan-1-ol, hexan-2-ol, 4-methylpentan-2-ol, 2-ethylbutan-1-ol, 2-methylpentan-2-ol and 3-methylpentan-3-ol). The  $C_{p,m}^E$ 's are positive in all cases, but are represented by rather asymmetrical curves of different shapes, being fitted through an appropriated equation.

### **1. Introducción**

Las propiedades termodinámicas de mezclas binarias que contienen alkanoles son muy importantes porque su estudio proporciona una interesante información sobre la variación de dichas propiedades con el tipo de alkanol, y sobre todo, con la posición del grupo hidroxilo. En la literatura no existen demasiados artículos que analicen las propiedades de isómeros de alkanoles al interaccionar con otras sustancias, si se compara con el gran número de datos existentes para otro tipo de mezclas. Son ya varios los trabajos que hemos realizado (Ortega y col., 1984, 1985) empleando algunos isómeros del

### **1. Introduction**

Thermodynamic properties of binary mixtures containing alkanols are very important because their study proportions interesting information on the variation of said properties according to the type of alkanol, and above all with the position of the hydroxyl group. In the literature there are not many articles analyzing the properties of alkanols isomers when they interact with other substances, if compared to the great amount of data existing for other types of mixtures. We have already effected several studies (Ortega et al., 1984, 1985) using hexanol isomers with other organic com-

hexanol con otros compuestos orgánicos, y como continuación reportamos aquí las capacidades caloríficas molares de exceso,  $C_{p_m}^E$  a 298,15 K de las mezclas binarias formadas por el ciclohexano con los siguientes isómeros del hexanol: hexan-1-ol, hexan-2-ol, 4-metilpentan-2-ol, 2-etilbutan-1-ol, 2-metilpentan-2-ol y 3-metilpentan-3-ol. Los isómeros se han escogido con el fin de considerar alkanoles primarios, secundarios y terciarios, así como cadenas con distintas ramificaciones. En la literatura hemos encontrado un trabajo similar pero con otros isómeros del hexanol: 2-metilpentan-1-ol, 3-metilpentan-2-ol y 3-metilpentan-3-ol. La elección en nuestro trabajo de este último compuesto, servirá para confrontar nuestros datos experimentales con los de la citada referencia.

Los datos de  $C_{p_m}^E$  fueron correlacionados empleando una ecuación conveniente.

pounds, and as a continuation, we report here the excess molar heat capacities  $C_{p_m}^E$  at 298.15 K for binary mixtures formed by cyclohexane with the following hexanol isomers: hexan-1-ol, hexan-2-ol, 4-methylpentan-2-ol, 2-ethylbutan-1-ol, 2-methylpentan-2-ol and 3-methylpentan-3-ol. The isomers were chosen with the purpose of considering primary, secondary and tertiary alkanols as well as chains with distinct branchings. In the literature we have found a similar study, but with other hexanol isomers: 2-methylpentan-1-ol, 3-methylpentan-2-ol and 3-methylpentan-3-ol. The choice of the latter compound in our study will serve to compare our experimental data with those of the mentioned reference.

The data of  $C_{p_m}^E$  were correlated using a convenient equation.

## 2. Parte experimental

### 2.1. Materiales

Todos los compuestos empleados fueron suministrados por Fluka. El ciclohexano y el hexan-1-ol fueron de calidad "puriss" con una pureza superior al 99,5 y 99,0 moles por ciento, respectivamente; el hexan-2-ol, 4-metilpentan-2-ol, 2-etilbutan-1-ol, 2-metilpentan-2-ol y 3-metilpentan-3-ol eran de calidad "purum" con purezas comprendidas entre 98 y 99 moles por ciento. Antes de efectuar las medidas, todos los líquidos fueron tratados con un tamiz molecular (Union Carbide, Tipo A4, de Fluka) y desgasificados parcialmente. Todas las mezclas se prepararon por pesada en una balanza Mettler, modelo H51AR, con una precisión de  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g y en el cálculo de concentraciones se estimó un error inferior a  $2,5 \times 10^{-4}$ .

Las densidades y las capacidades caloríficas de los productos puros se dan en la tabla I, junto a los valores encontrados en la bibliografía para su comparación. En general, tanto las densidades como las capacidades caloríficas son concordantes con los datos de la literatura. Se nota, sin embargo, que la densidad del 2-metilpentan-2-ol es mayor que la publicada en Wilhoit y col. (1973) en  $5,35 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . Las capacidades caloríficas de los isómeros del hexanol

## 2. Experimental

### 2.1. Materials

All the compounds used were from Fluka. Cyclohexane and hexan-1-ol were of "puriss" quality with stated purity higher than 99.5 and 99.0 moles per cent, respectively; hexan-1-ol, 4-methylpentan-2-ol, 2-ethylbutan-1-ol, 2-methylpentan-2-ol and 3-methylpentan-3-ol were "purum" quality with stated purity between 98 and 99 moles per cent. Prior to actual measurements, all liquids were dried with molecular sieve (Union Carbide, Type A4, from Fluka) and partially degassed. All mixtures were prepared by weighing on a balance Mettler, model H51AR, with a precision of  $\pm 1 \times 10^{-5}$  g, and in calculating concentration, possible error was estimated to be less than  $2.5 \times 10^{-4}$ .

Densities and heat capacities of the pure liquids are given in table I together with the values found in the literature for their comparison. Generally, both densities as well as heat capacities are in good agreement with available literature data. We note, however, that the density of 2-methylpentan-2-ol is greater than that reported in Wilhoit et al. (1973) by  $5.35 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ . The heat capacities of pure hexanol isomers at 298.15 K are higher in the case of

TABLA I.- *Densidades y capacidades caloríficas molares de líquidos puros a 298,15 K.*  
 TABLE I.- *Densities and molar heat capacities of pure liquids at 298,15 K.*

Componente (Component)	$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$		$C_p^o / \text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	
	Este estudio (This work)	Literatura (Literature)	Este estudio (This work)	Literatura (Literature)
$c\text{C}_6\text{H}_{1,2}$	773,67	773,39 (Riddick & Bunger, 1970)	155,85	156,35 (Karbalai et al., 1976) 155,4 (Moelwyn & Thorpe, 1964)
$\text{C}_6\text{H}_{1,3}(\text{OH})$	815,36	815,9 (Riddick & Bunger, 1970) 815,25 (Kumaran et al., 1983)	237,85	239,62 (Martin Rubio et al., 1979) 237,0 (Wilhoit et al., 1973)
$\text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{C}_4\text{H}_9$	809,93	810,5 (Wilhoit et al., 1973)	260,34	--
$(\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3$	803,31	803,3 (Wilhoit et al., 1973)	272,34	273,01 (Bravo et al., 1984).
$(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{CHCH}_2(\text{OH})$	829,07	829,5 (Riddick & Bunger, 1970)	246,65	--
$(\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{OH})\text{C}_3\text{H}_7$	814,85	809,5 (Wilhoit et al., 1973)	289,03	--
$\text{C}_2\text{H}_5\text{C}(\text{CH}_3)(\text{OH})\text{C}_2\text{H}_5$	823,60	823,8 (Wilhoit et al., 1973)	293,83	293,38 (Martin Rubio et al., 1979)

pueros, a 298,15 K, es mayor en el caso del alkanol cuya función alkanólica esté ligada al carbono sin enlaces de hidrógeno y menor para el alkanol cuya función alkanólica esté ligada al carbono con enlaces de hidrógeno. Exceptuando para el 2-metilpentan-2-ol, la progresión de las capacidades caloríficas de los alkanoles puros, está en razón inversa al orden de sus respectivos puntos de ebullición.

## 2.2. *Medidas*

Las capacidades caloríficas fueron obtenidas en un microcalorímetro Calvet, utilizando un procedimiento recomendado por la firma Setaram, constructora del microcalorímetro. Este método requiere realizar tres experiencias sucesivas, de forma que el contenido de la célula de referencia permanezca invariable en todas ellas. Estas tres experiencias consisten en la aplicación simultánea de un efecto Peltier de intensidad conocida, desde un recinto interno sobre las dos células del microcalorímetro, conectadas en montaje diferencial. La primera experiencia se efectuará con las células vacías, la segunda con la célula laboratorio conteniendo una cantidad,  $m_w$ , de agua y la tercera con una cantidad,  $m_x$ , de la muestra en estudio. Una vez realizadas, el valor de la capacidad calorífica se calcula mediante la expresión:

$$C_{pm} = C_{pw} \frac{S_3 - S_1}{S_2 - S_1}, \quad (1)$$

donde  $S_1$ ,  $S_2$  y  $S_3$  son, respectivamente, las áreas bajo las curvas de retorno al cero experimental, registradas en las sucesivas experiencias mencionadas anteriormente. Con el montaje simétrico, la curva de retorno al equilibrio parte de cero, pues la temperatura alcanzada por las dos células es idéntica y alcanza un valor medio más elevado, con lo cual el error cometido en su integración es inferior, mejorando así la precisión de las medidas. Con este procedimiento, se determinaron las capacidades caloríficas de las mezclas binarias del ciclohexano con algunos isómeros del hexanol a  $298,15 \pm 0,05$  K. Conocidas éstas, las capacidades caloríficas molares de exceso se calcularon a cada fracción molar mediante:

$$C_p^E = C_p - x \cdot C_{p_1}^\circ - (1 - x) \cdot C_{p_2}^\circ, \quad (2)$$

alkanol, the alkanolic function of which is linked to carbon without hydrogen bonds and lower for the alkanol, whose alkanolic function is linked to carbon by hydrogen bonds. With the exception of 2-methylpentan-2-ol, the progression of heat capacities of pure alkanols is in inverse ration with regard to their respective boiling points.

## 2.2. *Measurements*

Heat capacities were obtained with a Calvet microcalorimeter employing a procedure recommended by Setaram, the firm manufacturing said microcalorimeter. This method requires three consecutive experiments to be effected, in such a way that the contents of the cell used as reference remains invariable in all of them. These three experiments consist of the simultaneous application of a Peltier effect of known intensity, from an internal area, on the two cells of the microcalorimeter, which are in differential connection. The first experience is effected with empty cells, the second with the laboratory cell containing a quantity,  $m_w$ , of water and the third with a quantity,  $m_x$ , of the specimen under study. Once effected, the value of the heat capacity is calculated according to:

where  $S_1$ ,  $S_2$  and  $S_3$  are, respectively, the areas under curves returning to experimental zero, registered in the consecutive experiences previously mentioned. With symmetrical connection, the curve returning to equilibrium begins at zero, as the temperature reached by the two cells is identical and reaches a higher mean value. Therefore, the error made in its integration is lesser, thusly improving the precision of the measurements. With this procedure, the heat capacities of binary mixtures of cyclohexane with some hexanol isomers at  $298.15 \pm 0.05$  K were determined. Once these were known, the excess molar heat capacities were calculated to each mole fractions from:

donde  $C_{p_i}^{\circ}$  es la capacidad calorífica molar del compuesto  $i$  puro y  $C_p$  la capacidad calorífica molar de la mezcla. El valor de  $C_{p_w}$ , extraído de Riddick y col. (1970) fue de  $75,30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 3. Resultados y discusión

La tabla II muestra las capacidades caloríficas molares de exceso a 298,15 K de las mezclas binarias del ciclohexano con los isómeros del hexanol. Los valores experimentales  $C_{p_m}^E$  fueron positivos para todos los sistemas estudiados, siendo correlacionados con la siguiente ecuación:

$$C_{p_m}^E = x/(1-x) \sum A_{i-1} Z^{i-1}, \quad (3)$$

donde

where

$$Z = x/(x+R(1-x)). \quad (4)$$

Los coeficientes  $A_{i-1}$  fueron determinados a través de un procedimiento de mínimos cuadrados, dándose en la tabla III los valores encontrados. El parámetro  $R$  se halló por un método de optimización en el que  $R$  variaba, mientras se mantenía constante el número de coeficientes  $A_{i-1}$  de la serie, hasta encontrar el mínimo valor de la desviación estándar,  $\sigma(C_{p_m}^E)$  para los datos experimentales. Con el fin de comprobar la aplicabilidad de la ecuación (3), se efectuó una comparación de una de las ecuaciones más empleadas en la actualidad, como es la ecuación propuesta por Redlich-Kister. Los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister también fueron determinados por mínimos cuadrados, empleando el grado —entre tres y cuatro— que ocasionó la menor  $\sigma(C_{p_m}^E)$ . Los resultados obtenidos para ambas ecuaciones se dan en la tabla III, comprobándose que la ecuación propuesta en este trabajo produjo siempre un mejor ajuste de los datos experimentales. Los valores que debe tomar el parámetro  $R$  serán siempre positivos, ya que si  $R < 0$ , la función  $Z$  presentará una discontinuidad en  $x = R/(1+R)$ .

Los resultados experimentales para  $C_{p_m}^E$  y sus representaciones mediante la ecuación (3), aparecen en la figura 1. Existe una excelente

where  $C_{p_i}^{\circ}$  is the molar heat capacity of the  $i$  pure compound and  $C_p$  is the molar heat capacity of the mixture. The  $C_{p_w}$  taken from Riddick et al. (1970) was that of  $75.30 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ .

### 3. Results and discussion

Table II shows excess molar heat capacities at 298.15 K of binary mixtures of cyclohexane with hexanol isomers. The experimental values  $C_{p_m}^E$  were positive for all systems studied and smoothed with the following equation:

Coefficients  $A_{i-1}$  were determined through a least-squares procedure, the results being given in table III. Parameter  $R$  was obtained by a method of optimization in which  $R$  varied while the number of coefficients  $A_{i-1}$  of the series remained constant, until finding the minimum value of the standard deviations  $\sigma(C_{p_m}^E)$  for experimental data. In order to check the applicability of equation (3) a comparison was made with one of the equations most frequently employed at present, such as the one proposed by Redlich-Kister. The coefficients of said equation were also determined by least-squares, using the degree —between three and four— which caused the least deviation  $\sigma(C_{p_m}^E)$ . The results obtained for both equations are given in table III, proving the equation proposed in this work always produced a better correlation of the experimental data. The values which parameter  $R$  must take will always be positive because if  $R < 0$ , function  $Z$  will present a discontinuity in  $x = R/(1+R)$ .

The experimental results for  $C_{p_m}^E$  and its representations via equation (3) appear in figure 1. An excellent concordance exist bet-

concordancia entre nuestros datos y los determinados por Martín Rubio y col. (1979) para el sistema  $cC_6H_{12} + C_2H_5C(CH_3)(OH)C_2H_5$ , utilizando en ambos casos una técnica similar.

Las capacidades caloríficas molares parciales de exceso se pueden obtener fácilmente de la ecuación (3). Estas representaciones aparecen

ween our data and those determined by Martín Rubio et al.(1979), for  $cC_6H_{12} + C_2H_5C(CH_3)(OH)C_2H_5$ , employing a similar technique in both cases.

Excess partial molar heat capacities are easily derived from equation (3). These representations appear in figure 2 in terms of the

TABLA II.- *Capacidades caloríficas molares de exceso,  $C_{pm}^E$ , para (un isómero del hexanol + ciclohexano) a 298,15 K.*

TABLE II.- *Excess molar heat capacities,  $C_{pm}^E$ , for (an hexanol isomer + cyclohexane) at 298.15 K.*

$x$	$\frac{C_{pm}^E}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$x$	$\frac{C_{pm}^E}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$	$x$	$\frac{C_{pm}^E}{J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}}$
$xC_6H_{13}(OH)+(1-x)cC_6H_{12}$					
0,10389	8,46	0,38664	13,63	0,59203	12,76
0,17283	10,64	0,46234	13,75	0,65370	11,60
0,24350	12,23	0,50673	13,54	0,71931	10,54
0,34972	13,43	0,54942	13,19	0,80594	8,30
				0,88889	5,46
$xCH_3CH(OH)C_4H_9+(1-x)cC_6H_{12}$					
0,08430	5,44	0,43230	12,46	0,67463	10,77
0,17155	8,93	0,46427	12,52	0,75299	9,32
0,25013	10,78	0,51174	12,41	0,83148	7,15
0,30136	11,57	0,56756	12,16	0,92421	4,01
$c(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3+(1-x)cC_6H_{12}$					
0,05067	3,45	0,41642	11,55	0,64307	9,58
0,16528	8,68	0,48966	11,28	0,69709	8,55
0,24823	10,59	0,54865	10,79	0,79221	6,11
0,33726	11,32	0,59401	10,36	0,82954	5,28
				0,93084	2,08
$x(C_2H_5)_2CHCH_2(OH)+(1-x)cC_6H_{12}$					
0,07196	6,20	0,33796	10,80	0,57452	8,50
0,13001	8,56	0,38415	10,69	0,63244	8,16
0,23593	10,25	0,42206	10,50	0,68191	6,95
0,29050	10,60	0,49700	10,18	0,75927	5,30
				0,85578	3,20
$x(CH_3)_2C(OH)C_3H_7+(1-x)cC_6H_{12}$					
0,12582	10,50	0,38529	17,42	0,66505	13,54
0,20931	14,50	0,43284	17,20	0,71699	12,25
0,27678	16,31	0,52053	16,29	0,77370	10,47
0,33611	17,03	0,62633	14,55	0,83586	8,06
				0,90774	3,88
$xC_2H_5C(CH_3)(OH)C_2H_5+(1-x)cC_6H_{12}$					
0,04873	11,25	0,36796	23,51	0,72402	14,74
0,11499	18,70	0,45741	22,19	0,79305	12,05
0,20034	22,27	0,53984	20,54	0,87911	8,25
0,31537	23,84	0,64536	17,70		

TABLA III.—*Parámetros y desviaciones estándar obtenidas para las mezclas (un isómero del hexanol + ciclohexano) empleando la ecuación (3) y desviaciones estándares de Redlich-Kister.*

TABLE III.—*Parameters and standard deviations obtained for the mixtures (an hexanol isomer + cyclohexane) using equation (3) and standard deviation by Redlich-Kister.*

	R	A <sub>0</sub>	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	A <sub>3</sub>	A <sub>4</sub>	$\sigma(C_p^E m)/J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$	eq(3)	R.-K.*
$xC_6H_{13}OH + (1-x)C_6H_{12}$	0,57	145,52	-463,76	999,66	-1058,14	437,71	0,08	0,13(4)	
$xCH_3CH(OH)C_4H_9 + (1-x)C_6H_{12}$	1,75	79,94	-216,19	580,83	-711,04	337,99	0,04	0,08(4)	
$x(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3 + (1-x)C_6H_{12}$	0,55	72,27	17,36	-310,79	498,44	-248,43	0,07	0,10(4)	
$x(C_2H_5)_2CHCH_2(OH) + (1-x)C_6H_{12}$	0,34	132,95	-261,78	275,55	-125,05	—	0,23	0,31(4)	
$x(CH_3)_2C(OH)C_3H_7 + (1-x)C_6H_{12}$	1,50	103,32	-74,67	-298,37	854,24	-573,46	0,16	0,23(4)	
$xC_2H_5C(CH_3)(OH)C_2H_5 + (1-x)C_6H_{12}$	0,58	312,05	-999,88	1942,85	-1979,68	811,95	0,16	0,38(4)	

\* El número entre paréntesis indica el grado que ocasionó la desviación estándar más pequeña. (The number in brackets indicates the degree produced by the smallest standard deviation).

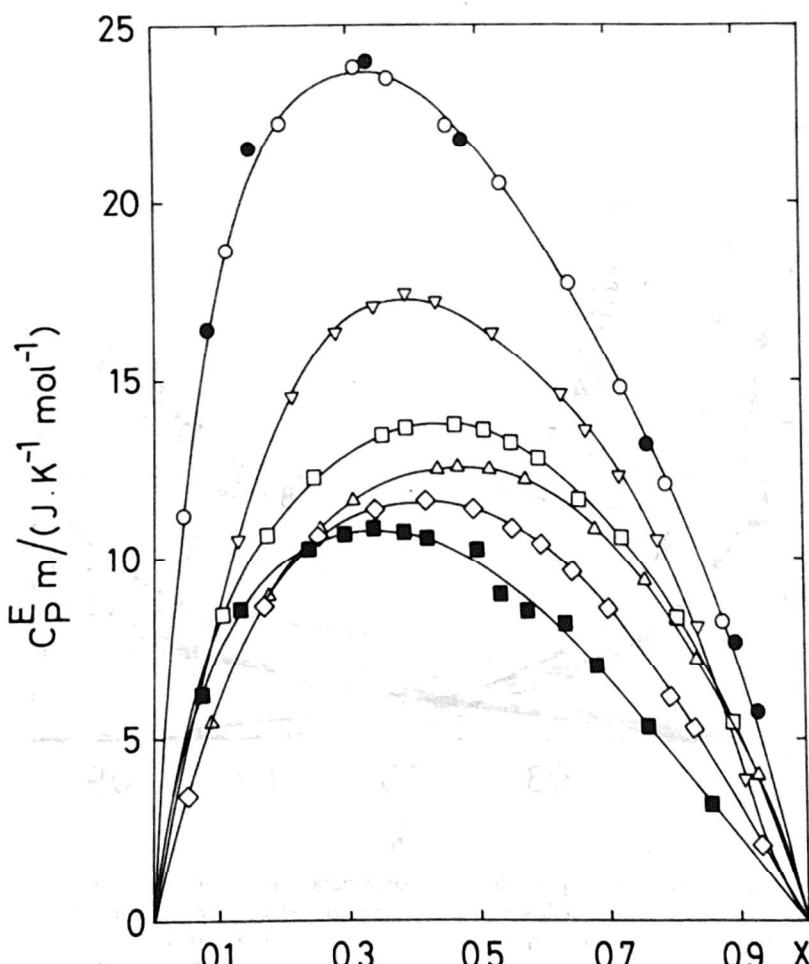


Fig. 1.— Capacidades caloríficas molares de exceso,  $C_p^E m$ , para  $x$  (un isómero del hexanol) +  $(1-x)C_6H_{12}$  a 298,15 K; resultados experimentales (Excess molar heat capacities,  $C_p^E m$ , for  $x$  (an hexanol isomer) +  $(1-x)C_6H_{12}$  at 298.15 K; experimental results): (□)  $C_6H_{13}OH$ ; (△)  $CH_3CH(OH)C_4H_9$ ; (○)  $(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3$ ; (●)  $(C_2H_5)_2CHCH_2(OH)$ ; (▽)  $(CH_3)_2C(OH)C_3H_7$ ; (◇)  $C_2H_5C(CH_3)(OH)C_2H_5$ . (●) Resultados experimentales de Martín Rubio y col., 1979. (Experimental results from Martín Rubio et al., 1979).

en la figura 2 en función de la fracción molar del alkanol. En particular, sus valores a dilución infinita pueden calcularse por

$$C_{P_1}^{E\infty} = A_0 \quad (5a)$$

$$C_{P_2}^{E\infty} = \sum A_{i-1}. \quad (5b)$$

Es importante destacar que en la región rica en alkanol, la curva  $C_{P_2}^E$  presenta una zona

mole fraction of alkanol. In particular, their infinite dilution values can be calculated by infinite dilution values can be calculated by

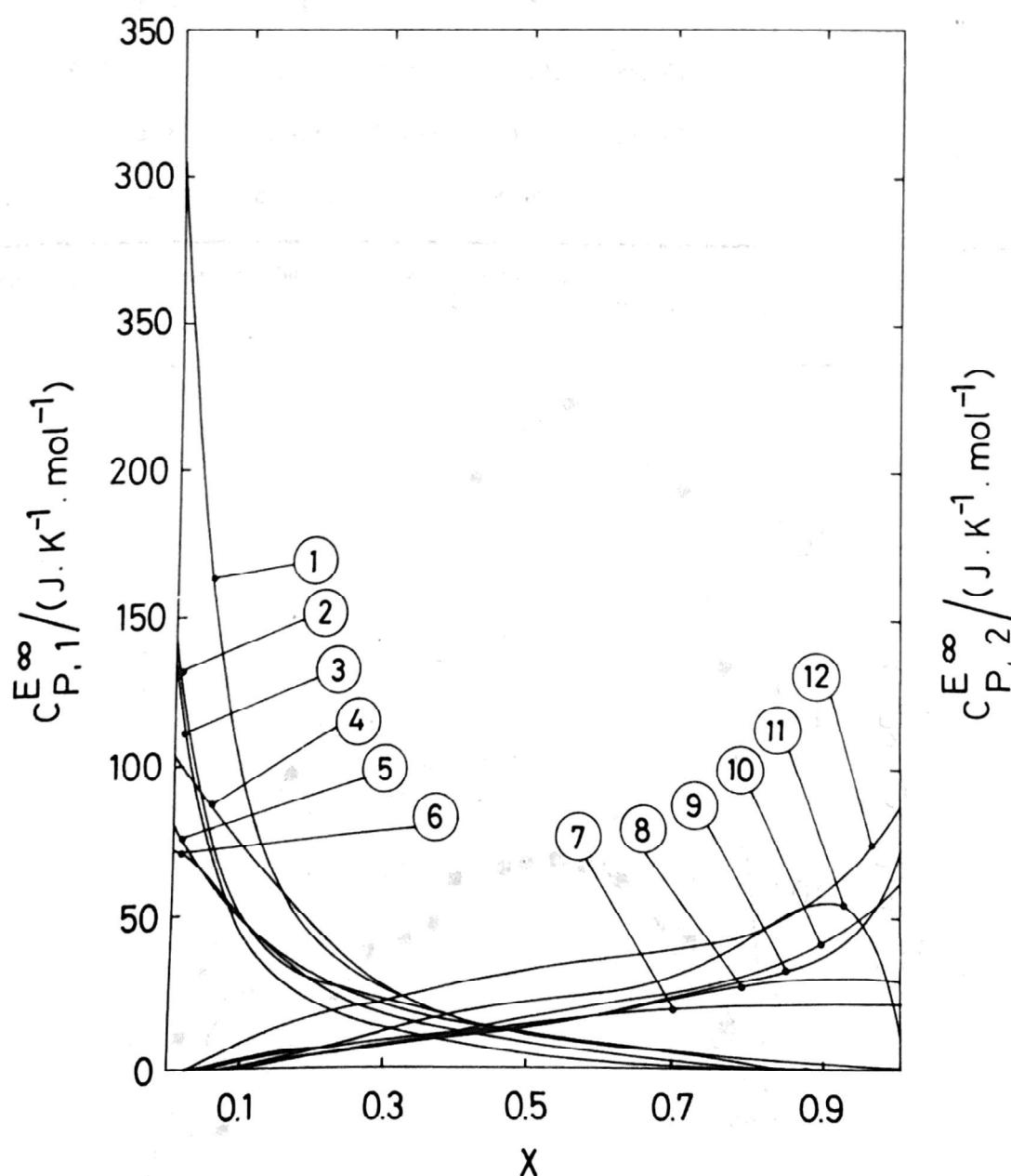


Fig. 2.- Capacidades caloríficas molares parciales de exceso para  $x$  (un isómero del hexanol) +  $(1-x)C_6H_{12}$  a 298,15 K. El número indica a los siguientes isómeros (Excess partial molar heat capacities for  $x$  (a hexanol isomer) +  $(1-x)C_6H_{12}$  mixtures at 298.15 K. The numbers indicate the following isomers): (1, 12)  $C_2H_5C(CH_3)(OH)C_2H_5$ ; (2, 10)  $C_6H_{13}OH$ ; (3, 7)  $(C_2H_5)_2CHCH_2(OH)$ ; (4, 11)  $(CH_3)_2C(OH)C_3H_7$ ; (5, 9)  $CH_3CH(OH)C_4H_9$ ; (6, 8)  $(CH_3)_2CHCH_2CH(OH)CH_3$ .

abrupta para la mezcla del 2-metilpentan-2-ol; pasando a través de un máximo y con una pendiente negativa al final. Como se esperó, la distribución de los datos de  $C_{p,m}^E$  son las típicas de las mezclas que contienen un compuesto autoasociado. Dichas curvas son todas asimétricas con valores máximos para  $x < 0,5$ . Estas asimetrías son más acusadas para los alcanoles terciarios, debido a la mayor autoasociación del alkanol. El orden de las curvas para  $C_{p,m}^E$  coincide con el obtenido por Bravo y col. (1984) para las mezclas del hexano con isómeros del hexanol cuando se observa la zona de concentraciones superiores a  $x = 0,4$ .

abrupt zone for the mixture 2-methylpentan-2-ol, passing through a maximum and with a negative sloping at the end. As expected, the distribution of the  $C_{p,m}^E$  data is typical of mixtures containing a self-associated compound. Said curves are all asymmetrical with maxima at  $x < 0.5$ . These assymetries are more pronounced for tertiary alkanols due to their stronger self-association of alkanol. The order of the  $C_{p,m}^E$  curves coincides with that obtained by Bravo et al. (1984), for hexane mixtures with hexanol isomers when observing the area of concentrations superior to  $x = 0.4$ .

## Referencias

- Bravo, R.; Pintos, M.; Baluja, M. C.; Paz-Andrade, M. I.; Roux-Desranges, G. and Grolier, J-P. E.: "Excess volumes and excess heat capacities of some mixtures: (an isomer of hexanol + an n-alkane) at 298.15 K". *J. Chem. Thermodynamics* 16: 73 (1984).
- Karbalai Ghassemi, M. H. and Grolier, J-P. E.: *Int. Data Ser. A* (2), 95 (1976).
- Kumaran, M. K.; Benson, G. C. and Halpin, C. J.: "Ultrasonic and isoentropic compressibilities for binary mixtures of hexan-1-ol with hexane isomers at 298.15 K". *J. Chem. Eng. Data*, 28: 66 (1983).
- Martín Rubio, F.; Bravo, R.; Pintos, M. y Gómez-Gotor, A.: "Calores específicos y calores específicos de exceso de mezclas líquidas binarias a 298,15 K: ciclohexano + isómeros del hexanol". *Act. Cient. Compostelana*, 16: 79 (1979).
- Moelwyn-Hughes, E. A. and Thorpe, P. L.: *Proc. Roy. Soc. A* 278: 574 (1964).
- Ortega, J. and Angulo, M. C.: "Excess volumes of benzene X hexan-1-ol and + 3-methylpentan-3-ol at three different temperatures". *J. Chem. Eng. Data* 29: 340 (1984).
- Ortega, J.; Peña, J. A.; Paz-Andrade, M. I.; Pintos, M. and Romani, L.: "Excess volumes of (benzene + each of several isomers of hexanol) at 298.15 K". *J. Chem. Thermodynamics* 17: 321 (1985).
- Riddick, J. A. and Bunger, W. B.: "Organic Solvents. Techniques of Chemistry". Wiley-Interscience, New York (1970).
- Wilhoit, R. C. and Zwolinski, B. J.: "Physical and Thermodynamics Properties of Aliphatic Alcohols". *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 2 (1973).

## References

Received: September 3, 1985  
Accepted: February 24, 1986

Recibido: Setiembre 3, 1985  
Aceptado: Febrero 24, 1986