



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Química

**TESIS DOCTORAL**

**DETERMINACIÓN Y ANÁLISIS DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS  
DE SISTEMAS TERNARIOS  
CARBONATO + ALCOHOL + ALCANO  
Y SUS CONSTITUYENTES BINARIOS  
EN UN INTERVALO MODERADO DE TEMPERATURAS**

**Esther L. Romano Mendoza**

**Las Palmas de Gran Canaria, septiembre de 2008**



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Química

**D<sup>a</sup> ZORAIDA SOSA FERRERA, SECRETARIA DEL  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA DE LA  
UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN  
CANARIA,**

**CERTIFICA,**

Que en la comisión de Doctores del departamento en su sesión de fecha 27 de Marzo de 2008 tomó el acuerdo de dar el consentimiento para su tramitación, a la tesis doctoral titulada "*DETERMINACIÓN Y ANÁLISIS DE PROPIEDADES TEMOFÍSICAS DE SISTEMAS TERNARIOS CARBONATO + ALCOHOL + ALCANO Y SUS CONSTITUYENTES BINARIOS EN UN INTERVALO MODERADO DE TEMPERATURAS*" presentada por la doctorando D<sup>a</sup> ESTHER L. ROMANO MENDOZA y dirigida por el doctor D. José Luis Trenzado Diepa.

Y para que así conste, y a efectos de lo previsto en el Artº 73.2 del Reglamento de Estudios de Doctorado de esta Universidad, firmo la presente en Las Palmas de Gran Canaria, a 27 de Junio de dos mil ocho.





UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA  
Departamento de Química

Departamento de QUÍMICA

Programa de Doctorado: QUÍMICA ECOLÓGICA

**Título de la Tesis**

“DETERMINACIÓN Y ANÁLISIS DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE  
SISTEMAS TERNARIOS CARBONATO + ALCOHOL + ALCANO Y SUS  
CONSTITUYENTES BINARIOS EN UN INTERVALO MODERADO DE  
TEMPERATURAS”

Tesis Doctoral presentada por Esther Lidia Romano Mendoza

Dirigida por el Dr. D. José Luis Trenzado Diepa

El Director

El Doctorando



Las Palmas de Gran Canaria a 20 de Junio de 2008



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA

**D. JOSE LUIS TRENZADO DIEPA, TITULAR DE UNIVERSIDAD, DEL  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA DE LA UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS  
DE GRAN CANARIA**

**INFORMAN:**

Que la presente Memoria titulada “DETERMINACIÓN Y ANÁLISIS DE PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE SISTEMAS TERNARIOS CARBONATO + ALCOHOL + ALCANO Y SUS CONSTITUYENTES BINARIOS EN UN INTERVALO MODERADO DE TEMPERATURAS” que presenta la Licenciada Doña Esther Lidia Romano Mendoza para optar al grado de Doctor en Ciencias Químicas por esta Universidad, ha sido realizada bajo nuestra dirección como parte del grupo de Termofísica de Líquidos, en el Departamento de Física.

**AUTORIZA:**

La defensa de la presente memoria, ya que considero reúne los requisitos legales vigentes para optar al grado de Doctor por la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria.

Y para que así conste firmo el presente informe en Las Palmas de Gran Canaria, a 20 Junio de 2008



A la memoria de mi padre

A mi madre

A mi niña Elena y a Carlos

*“Es mejor prender una vela, que maldecir las tinieblas”*

*Confucio*

## **AGRADECIMIENTOS**

Al Profesor Titular de Universidad Dr. D. José Luis Trenzado Diepa, por la dirección y colaboración en la elaboración de este trabajo, pero sobre todo, mi agradecimiento, al amigo que se comprometió en la finalización del trabajo.

También mi más sincero agradecimiento a la Prof. Dra. Dña. M<sup>a</sup> Luisa Segade Zas por su inestimable ayuda en la realización de las medidas microcalorimétricas y el posterior tratamiento de estas. Agradecerle, además, su incondicional apoyo y amistad.

A mi familia, por la paciencia que han tenido en el último tramo de la elaboración de este trabajo y sobre todo por sus ánimos.

A Dr. D. Salvador Galván Herrera y a Dr. D. Emilio González Alfonso por su amistad y disposición a ayudar en todo momento.

A mis amigos y amigas por estar ahí, por preocuparse por mí en todo momento y por su apoyo

## **RESUMEN**

En este estudio se ha realizado un análisis, desde el punto de vista experimental y teórico, relativo al comportamiento volumétrico y viscosimétrico de 8 tipos de sistemas ternarios y el de los 14 tipos de sistemas binarios constituyentes. Para ello, se han determinado experimentalmente las densidades y viscosidades cinemáticas de los sistemas binarios Carbonato de Dimetilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol); Carbonato de Dietilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) a las temperaturas 288.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K. También para estos sistemas binarios se realizó un estudio calorimétrico a la temperatura de 303.15 K. Para los sistemas (Carbonato de Dimetilo o Carbonato de Dietilo) + n-Undecano y (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol o 1-Octanol) + n-Undecano la determinación de las densidades y viscosidades cinemáticas se realizó a la temperatura de 303.15 K. Para todas las mezclas binarias el estudio de estas propiedades se realizó en todo el intervalo de fracciones molares y a la presión atmosférica. Asimismo, se determinaron las mismas propiedades citadas para los sistemas ternarios Carbonato de Dimetilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol o 1-Octanol) + n-Undecano y Carbonato de Dietilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol o 1-Octanol) + n-Undecano siendo obtenidas estas propiedades para todo el área de composiciones, a la temperatura de 303.15 K y a la presión atmosférica. La determinación de las densidades de las mezclas y de los componentes puros se llevó a cabo con un densímetro de oscilación mecánica de la firma Anton Paar (DMA 60/602) operando en modo estático, las entalpías se determinaron con un microcalorímetro Calvet, mientras que las viscosidades cinemáticas fueron obtenidas utilizando un equipo automático de la firma Schott-Geräte y viscosímetros capilares tipo Ubbelohde.

Las densidades de las mezclas binarias y ternarias se usaron para determinar los volúmenes molares de exceso y, en combinación con las viscosidades cinemáticas, para obtener las viscosidades dinámicas y las desviaciones de éstas respecto del comportamiento lineal promediado en las

fracciones molares y las correspondientes a los productos puros. Los resultados experimentales se analizaron, conjuntamente con otros extraídos de la bibliografía, en términos de roturas y promoción de interacciones moleculares así como de aquellos efectos estructurales que se ponen de manifiesto en el proceso de mezclado. A partir de los datos composición-viscosidad cinemática y/o dinámica, se analizó el grado de bondad de seis correlaciones específicas para los sistemas binarios. En general, la ecuación propuesta por Hind y col., fue la que peores resultados mostraba, siendo la mejor aquella debida a McAllister (considerando interacciones de cuatro cuerpos).

A partir de las correlaciones para el volumen de exceso con la composición y la temperatura, simultáneamente, se obtuvieron otras propiedades de mezcla adicionales como el coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, el coeficiente de expansión térmica isobárico y el coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso a la temperatura de 298.15 K.

Se aplicó el modelo molecular de contribución de grupos propuesto por Nitta y col., en combinación con varios juegos de parámetros, para la predicción de los volúmenes molares de exceso y las entalpías molares de exceso en los sistemas binarios y ternarios. Asimismo, las viscosidades cinemáticas se usaron también para valorar la capacidad predictiva del modelo UNIFAC-VISCO (Chevalier y col.) llevándose a efecto su aplicación haciendo uso de los parámetros estructurales y energéticos existentes en la bibliografía.

Finalmente, se analizó la capacidad predictiva de diez modelos (empíricos y semiempíricos) usados frecuentemente para la predicción de propiedades de exceso de sistemas ternarios utilizando exclusivamente información cuantitativa derivada de la misma propiedad para los sistemas binarios constituyentes. En este trabajo, el análisis se llevó a cabo con los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de la viscosidad de los sistemas ternarios sometidos a estudio.

# ÍNDICE

## CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Introducción y objetivo .....	5
1.2. Funciones termodinámicas de exceso .....	14
1.3. Propiedades termofísicas obtenidas en este trabajo .....	20
1.4. Revisión bibliográfica de carácter experimental .....	26

## CAPÍTULO 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1. Dispositivos experimentales y métodos .....	67
2.1.1. Medida de las densidades .....	67
2.1.1.1. Densímetro Anton-Paar DMA 60-602. Principio y método de medida .....	68
2.1.1.1. Calibración del densímetro. Incertidumbre .....	71
2.1.2. Medida de las viscosidades cinemáticas .....	73
2.1.2.1. El viscosímetro Ubbelohde. Principio de medida .....	73
2.1.2.2. El viscosímetro automático AVS-350 de Schott-Geräte. Método operativo .....	76
2.1.2.3. Calibrado de los viscosímetros. Incertidumbres .....	78
2.1.3. Selección y preparación de las mezclas binarias y ternarias. Incertidumbres en la composición .....	79
2.1.4. Medida de las Entalpías molares de exceso .....	83
2.1.4.1 Microcalorímetro Calvet. Principio y método de medida .....	83
2.1.4.2 Calibrado del microcalorímetro .....	94
2.2 Correlaciones entre resultados experimentales .....	104
2.2.1. Correlaciones con la composición para funciones de exceso y funciones desviación de mezclas binarias y/o ternarias .....	104
2.2.2. Correlaciones específicas para la viscosidad de mezcla binaria y/o ternaria .....	108
2.2.3. Correlación simultánea con la composición y la temperatura de funciones de exceso .....	120
2.2.4. Selección del número de parámetros en las correlaciones. El test F .....	121
2.2.5. El algoritmo de Marquardt .....	123
2.3 Presentación de resultados experimentales .....	129
2.3.1. Características y propiedades físicas de los líquidos puros .....	129
2.3.2. Presentación de las propiedades termofísicas de los sistemas binarios .....	138
2.3.3. Presentación de las propiedades termofísicas de los sistemas ternarios .....	209

<b>CAPÍTULO 3</b>	<b>ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LAS CORRELACIONES</b>	
3.1.	Sistemas Binarios .....	229
3.2.	Comparación con otros autores .....	251
3.3.	Sistemas Ternarios .....	270
<b>CAPÍTULO 4.</b>	<b>MODELADO Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS LÍQUIDAS</b>	
4.1.	Modelos predictivos ensayados en este estudio .....	273
4.1.1.	Modelo molecular de Nitta y col. Aplicación y Análisis .....	273
4.1.2.	Modelo UNIFAC-VISCO. Aplicación y Análisis .....	322
4.2	Modelos moleculares semiteóricos para los sistemas ternarios.....	344
4.2.1.	Modelo de Redlich y Kister .....	344
4.2.2.	Modelo de Kohler .....	345
4.2.3.	Modelo de Colinet .....	346
4.2.4.	Modelo de Rastogi y col. ....	347
4.2.5.	Modelo de Muggianu y col.....	348
4.2.6.	Modelo de Acree y col.....	349
4.2.7.	Modelo de Tsao y Smith.....	350
4.2.8.	Modelo de Toop.....	351
4.2.9.	Modelo de Hillert.....	352
4.2.10.	Análisis de las predicciones de los modelos moleculares semiteóricos .....	353
<b>CAPÍTULO 5.</b>	<b>CONCLUSIONES</b> .....	361
<b>BIBLIOGRAFÍA</b> .....		367

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

## **1.1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS**

La determinación experimental, la correlación y la predicción de propiedades termofísicas de sistemas líquidos no electrolitos mono-, bi- y pluricomponentes constituyen tres de las áreas de investigación más representativas en el marco del estudio del estado líquido. El enorme esfuerzo realizado durante décadas por experimentalistas y teóricos se ve hoy plasmado en la disponibilidad de grandes bancos de datos y un elevado número de modelos de interés práctico para la correlación y predicción de algunas de estas propiedades. Sin embargo, a pesar de los esfuerzos hechos hasta hoy, la literatura no se ha visto coronada con la existencia de un modelo teórico riguroso capaz de explicar adecuadamente todos los fenómenos y propiedades observables tanto en los líquidos puros como en mezclas de los mismos.

El análisis de la literatura relativa a las investigaciones teóricas acerca del estado líquido, y de las mezclas líquidas en particular, permite detectar marcadas diferencias entre las tendencias perseguidas por distintos colectivos de investigadores. Mientras que el dogma de la Física actual radica en conocer y detectar las partículas fundamentales y, en última instancia, explicar el comportamiento de la materia como un resultado de las interacciones entre las mismas, los modelos de líquidos se sustentan fundamentalmente en la concepción molecular de los mismos (Prigogine, 1957; Hirschfelder y col., 1964; Gray y Gubbins, 1984; Hoheisel, 1993).

Los modelos moleculares rigurosos usados en la descripción de los líquidos no siempre suponen una gran simplificación desde el punto de vista práctico, ya que, para obtener propiedades macroscópicas a partir de los mismos, se requiere un conocimiento exacto de las propiedades moleculares y de la energía intermolecular del sistema. Las ecuaciones involucradas en los modelos mecánico estadísticos rigurosos requieren a su vez de grandes aproximaciones para poder ser resueltas que, desgraciadamente, siempre se traducen en una pérdida importante de información para la interpretación del fenómeno observado o de la magnitud macroscópica obtenida en términos del modelo. En la actualidad, la

combinación entre la mecánica estadística y los métodos de simulación, permite obtener resultados muy satisfactorios cuando el sistema es un líquido simple o una mezcla de los mismos pero, en el caso de moléculas orgánicas relativamente complejas, la obtención de propiedades macroscópicas a partir de modelos rigurosos requiere simplificaciones más drásticas y la consiguiente pérdida de información es aún más relevante.

Los inconvenientes mencionados anteriormente, unidos a la demanda de datos por parte de la industria y para el desarrollo tecnológico, han generado vías alternativas para la obtención, correlación y predicción de propiedades macroscópicas de líquidos y mezclas líquidas. Los modelos rigurosos, inabordables desde el punto de vista práctico, son sustituidos en la industria por otros más simples que, procediendo de grandes simplificaciones e involucrando conceptos (algunos de los cuales con significado físico ambiguo), proporcionan resultados altamente satisfactorios que permiten a la industria la interpolación y/o extrapolación a condiciones experimentales de difícil acceso o bien de elevado costo económico. En el caso particular de las mezclas líquidas, donde los modelos rigurosos presentan mayor complejidad para la evaluación de propiedades macroscópicas que en el estado de líquido puro se han generado un elevado número de modelos cuyos formalismos van desde el empirismo puro hasta aquellos que utilizan métodos mecánico cuánticos.

Por otra parte, la literatura muestra que la investigación experimental en el campo de las mezclas líquidas de no electrolitos persigue, en su más amplio espectro, resolver grandes problemas de índole social y tecnológico. Muchas investigaciones se centran en la determinación experimental de diversas propiedades de mezclas de interés para la industria, las cuales son usadas posteriormente en operaciones simulación y de diseño de procesos como pueden ser la extracción, la destilación y la cristalización, entre otros (una gran parte de estas investigaciones estrechamente asociada a la industria del petróleo); así mismo, cabe destacar también las investigaciones experimentales llevadas a cabo con sistemas de interés biológico, sistemas que pueden permitir la selección de aditivos oxigenados en nuevos carburantes, sistemas alternativos para la

eliminación de los componentes fluorocarbonados precursores de la apertura de la capa de ozono, sistemas alternativos para su uso en sustitución de los actuales refrigerantes, etc. Probablemente, el interés de estos sistemas ha sido una de las fuentes impulsoras de la gran cantidad de modelos de correlación y de predicción que, para propiedades de mezclas, existen en la actualidad.

Otra de las grandes orientaciones en la investigación experimental relativa a las mezclas líquidas, que no es independiente ni diferente de la referida en el párrafo anterior se corresponde con la determinación de propiedades termofísicas de sistemas líquidos clave que no teniendo, algunos de ellos, en principio interés industrial conocido, sí que resultan importantes desde el punto de vista teórico (ensayar modelos ya existentes y elaborar otros nuevos). El procedimiento consiste en realizar estudios sistemáticos de diversas propiedades de mezcla de diferentes familias de sistemas compuestos de sustancias de estructura simple (partiendo de sistemas  $n$ -alcano +  $n$ -alcano) y luego ir complicando la estructura de uno o/y ambos componentes al objeto de disponer de bases de datos óptimas a partir de las cuales obtener, en combinación con modelos de mezcla adecuados, información que permita el intentar cuantificar los efectos estructurales y los debidos a las interacciones intermoleculares que se encuentran presentes en los procesos de mezclado. Este mecanismo, para el estudio de las mezclas líquidas, surge preferentemente de la idea de elaboración de modelos que consideran las mezclas de líquidos como una disolución de fragmentos moleculares denominados “grupos” (Langmuir, 1925) y cuya composición o estructura no coincide, necesariamente, con los grupos funcionales de los compuestos orgánicos. Los modelos o métodos de contribución de grupos constituyen una alternativa práctica para la predicción de varias propiedades macroscópicas importantes utilizadas continuamente por la industria. Algunos de estos modelos, las propiedades que pueden predecir y sus características más destacables son tratados/as en esta memoria. Una de las utilidades más importantes de este tipo de modelos radica en que utilizando información experimental de propiedades de sistemas bicomponentes (binarios) puede, en principio, y a través de parámetros estructurales y energéticos involucrados en este tipo de modelos, predecirse las

mismas y otras propiedades para sistemas binarios y muchos otros tipos de sistemas pluricomponentes.

El estudio realizado en esta memoria presenta relación directa con las tres áreas de investigación mencionadas al comienzo de este epígrafe. Su descripción y los objetivos perseguidos se detallan en los párrafos que siguen. Un requerimiento que nos planteamos para elegir el tipo de sistemas a estudiar fue recopilar información bibliográfica acerca de diversos tipos de sistemas binarios básicos que hubieran sido objeto de estudio mediante modelos y/o métodos de contribución de grupos al objeto de que pudiésemos evaluar la utilidad de la información teórica en la predicción de sistemas ternarios relacionados con los binarios anteriormente estudiados

Las mezclas binarias seleccionadas conforme a los criterios señalados así como las temperaturas a las que fueron estudiadas y las propiedades determinadas se describen en la tabla 1.1.

En la tabla 1.2 se recoge el estudio realizado sobre las mezclas ternarias seleccionadas.

El primero de los objetivos corresponde a la determinación experimental de datos precisos de densidad y viscosidad cinemática, en todo el intervalo de composiciones, a la presión atmosférica normal y a las temperaturas 288.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K, para los sistemas binarios Carbonato + 1-Alcohol de los cuales se determinó también las entalpías a la temperatura de 303.15 K. Para el resto de los sistemas binarios y los ocho ternarios las medidas de densidad y viscosidad cinemática se determinaron a la temperatura de 303.15 K

**Tabla 1.1.** Sistemas binarios de mezcla estudiados y propiedades obtenidas

Propiedades determinadas	$\rho, V^E$	$v, \eta, \Delta\eta$	$H^E$	$\alpha$	$(\partial V^E/\partial T)_p$	$(\partial H^E/\partial p)_T$
Mezclas						
Carbonato de Dimetilo + Etanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dimetilo + 1-Octanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dietilo + Etanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dietilo + 1-Propanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dietilo + 1-Pentanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dietilo + 1-Octanol	288.15 K	288.15 K				
	293.15 K	293.15 K				
	303.15 K	303.15 K	303.15 K	298.15 K	298.15 K	298.15 K
	313.15 K	313.15 K				
Carbonato de Dimetilo + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
Carbonato de Dietilo + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
Etanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
1-Propanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
1-Pentanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
1-Octanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
Etanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
1-Propanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
1-Pentanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—
1-Octanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K	—	—	—	—

**Tabla 1.2.** Sistemas ternarios de mezcla estudiados y propiedades obtenidas

Propiedades determinadas	$\rho, V^E$	$\nu, \eta, \Delta\eta$
Mezclas		
Carbonato de Dimetilo + Etanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K
Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K
Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol+ n-Undecano	303.15 K	303.15 K
Carbonato de Dimetilo + 1-Octanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K
Carbonato de Dietilo + Etanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K
Carbonato de Dietilo + 1-Propanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K
Carbonato de Dietilo + 1-Pentanol+ n-Undecano	303.15 K	303.15 K
Carbonato de Dietilo + 1-Octanol + n-Undecano	303.15 K	303.15 K

No tenemos constancia de que las propiedades estudiadas experimentalmente para los sistemas ternarios indicados hayan sido previamente determinadas por otros autores; sin embargo, hemos localizado resultados obtenidos por otros investigadores sobre algunos de los sistemas binarios investigados observándose, que la concordancia de los resultados en algunos casos era mejor que en otros

Un segundo objetivo es analizar la influencia de la composición y la temperatura de las propiedades reseñadas anteriormente y otras propiedades experimentales, estrechamente relacionadas con los efectos estructurales y las interacciones intermoleculares entre moléculas idénticas y diferentes, como son el volumen molar de exceso, la viscosidad dinámica y la función desviación de la viscosidad tanto en el caso de los sistemas binarios como en los ternarios.

Otro objetivo, es la determinación, por derivación analítica, del coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso lo que permitiría el coeficiente de expansión térmica isobárico, magnitud importante en la interpretación del proceso de mezclado.

Otros objetivos específicos propuestos vinculan tanto a los sistemas binarios como a los ternarios y tienen que ver con el planteamiento del estudio llevado a cabo, es decir, del aprovechamiento de la información extraída de las propiedades de las mezclas binarias para el tratamiento y/o predicción de aquellas correspondientes a los sistemas ternarios. Los objetivos principales en este sentido son los siguientes:

A) Analizar la capacidad predictiva del modelo molecular de contribución de grupos propuesto por Nitta y col. (1977) en combinación con diversos juegos de parámetros propuestos en la bibliografía, de los volúmenes molares de exceso para los sistemas binarios y de los sistemas ternarios. La elección de este modelo en particular es debido a que la mayor parte de los modelos predictivos disponibles en la literatura estén diseñados para la correlación y/o predicción de propiedades termodinámicas primarias como la energía libre de

Gibbs molar de exceso, la entalpía molar de exceso y, por tanto, de la entropía molar de exceso siendo también, en ocasiones, posible la determinación de capacidades caloríficas molares de exceso. Sin embargo, estos modelos predicen un volumen molar de exceso nulo al no poderse obtener de ellos una ecuación de estado de la que puedan derivarse las propiedades volumétricas. La aplicación de Nitta y col. se llevó a cabo empleando juegos de parámetros estructurales y de interacción entre los grupos propuestos en la bibliografía. En ocasiones, más de un juego de parámetros fue empleado en la aplicación del modelo para un mismo tipo de mezcla.

- B) Analizar la capacidad predictiva del método contribución de grupos propuestos para la predicción de la viscosidad de mezcla, el modelo UNIFAC-VISCO (Chevalier y col., 1988) (derivado del método UNIFAC inicialmente propuesto por Fedenslund y col.(1975).
- C) Ensayar diversos modelos semiempíricos para la correlación de datos composición-viscosidad usados con frecuencia en la literatura y utilizar los parámetros obtenidos de los sistemas binarios para la correlación de estos mismos datos pero en el caso de los sistemas ternarios. De los diversos modelos de correlación analizados (McAllister, 1960; Grunberg y Nissan, 1949; Heric, 1966; Hind y col., 1960) con los sistemas binarios.
- D) Ensayar varios modelos semiempíricos propuestos en la literatura para la predicción de propiedades de mezclas ternarias y que utilizan sólo información obtenida de los sistemas binarios. En particular se analizaron aquellos debidos a Redlich y Kister (1948), Kohler (1960), Colinet (1967), Tsao y Smith (1953), Rastogi y col. (1977), Muggianu y col. (1975), Toop (1965), Hillert (1970,1980) y Acree y col. (1994). La mayor parte de estos modelos fueron propuestos por sus autores con el objeto de predecir una propiedad de exceso concreta. Sin embargo, suelen usarse para intentar la predicción de cualquier propiedad que suponga la desviación de una propiedad de mezcla respecto de un comportamiento lineal promediado a partir de las propiedades de los componentes puros y las fracciones molares. En esta

memoria se aplicaron al objeto de predecir los volúmenes molares de exceso y la función desviación de la viscosidad dinámica de los sistemas ternarios investigados.

## 1.2. FUNCIONES TERMODINAMICAS DE EXCESO

Las funciones de exceso se utilizan para describir y cuantificar la desviación respecto del comportamiento del modelo de mezcla ideal y presentan gran importancia en la Termodinámica de las mezclas de no-electrolitos. El término *función de exceso* fue originalmente introducido por Scatchard (1931; Scatchard y Hamer, 1934). Revisiones posteriores efectuadas para este término apuntan a que, para una propiedad de mezcla  $M$ , la función de exceso  $M^E$  puede ser definida mediante la expresión:

$$M^E(T, J^{(s)}, x) = M(T, J^{(s)}, x) - M^{id(s)}(T, J^{(s)}, x) = \Delta M(T, J^{(s)}, x) - \Delta M^{id(s)}(T, J^{(s)}, x) \quad (1.1)$$

donde  $x$  es la fracción molar,  $J^{(s)}$  es una propiedad (la presión o el volumen, normalmente) que debe ser especificada, el superíndice  $id(s)$  hace referencia al modelo de mezcla (o disolución) ideal elegido que también ha de ser especificado y  $\Delta M$  es el cambio que se produce en la propiedad  $M$  en la mezcla real evaluado respecto de aquel que se produce en dicha propiedad cuando la mezcla es descrita mediante el modelo ideal o de referencia seleccionado.

De acuerdo con lo anterior, el valor numérico de la magnitud de exceso calculada mediante la ecuación (1.1) depende de cual sea la definición del modelo de disolución ideal o de referencia. Uno de los más comunes es considerar los componentes puros en el mismo estado físico que la disolución (modelo de Raoult). Un segundo estado de referencia, muy usado también en aplicaciones termodinámicas (pero menos asociado a las funciones de exceso) es aquel que considera a los componentes en una disolución infinitamente diluida (modelo de Henry). Cuando el mismo modelo de referencia se usa para los dos componentes en disolución la descripción de la función de exceso se denomina *simétrica*. Algunos autores (Prausnitz, 1963; O'Connell y Prausnitz, 1964; Chueh y col., 1965) han hecho uso simultáneo de los dos modelos de referencia citados antes, en la misma disolución, uno para cada componente; en este caso, la descripción de las funciones de exceso se denomina *asimétrica*. En el presente trabajo, se ha

hecho uso del modelo de Raoult como modelo estándar de mezcla ideal tanto para los dos, o tres, componentes que conforman las mezclas binarias o ternarias, respectivamente.

Tomando como modelo de mezcla ideal el basado en la ley de Raoult, haciendo uso de la descripción simétrica para las funciones de exceso y correspondiéndose  $J^{(s)}$  con la presión ( $p$ ) en la ecuación (1.1), presentamos las expresiones para varias funciones de exceso, utilizadas frecuentemente en la descripción del comportamiento de las mezclas de no-electrolitos, y su dependencia con los coeficientes de actividad ( $\gamma_i$ ) de los componentes, siendo, estos últimos, asimismo, cuantificadores de la desviación del comportamiento real de las mezclas, respecto del modelo de mezcla ideal:

$$G^E = RT \sum_{i=1}^C x_i \ln \gamma_i \quad (1.2)$$

$$H^E = -RT^2 \sum_{i=1}^C x_i \left[ \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_p \quad (1.3)$$

$$S^E = -R \sum_{i=1}^C x_i \ln(\gamma_i) - RT \sum_{i=1}^C x_i \left[ \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_p \quad (1.4)$$

$$V^E = RT \sum_{i=1}^C x_i \left[ \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial p} \right]_T \quad (1.5)$$

$$C_p^E = -2RT \sum_{i=1}^C x_i \left[ \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_p - RT^2 \sum_{i=1}^C x_i \left[ \frac{\partial^2(\ln \gamma_i)}{\partial T^2} \right]_p \quad (1.6)$$

$$U^E = H^E - pV^E = -RT^2 \sum_{i=1}^C x_i \left[ \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial T} \right]_p - pRT \sum_{i=1}^C x_i \left[ \frac{\partial(\ln \gamma_i)}{\partial p} \right]_T \quad (1.7)$$

En las expresiones precedentes,  $T$  representa la temperatura absoluta,  $x_i$  la fracción molar de componente  $i$ ,  $C$  es el número de componentes de la mezcla,  $R$  es la constante universal de los gases,  $G^E$  es la energía de Gibbs molar de exceso,  $H^E$  es la entalpía molar de exceso,  $S^E$  es la entropía molar de exceso,  $V^E$  es el

volumen molar de exceso,  $C_p^E$  es la capacidad térmica isobárica molar de exceso y  $U^E$  es la energía interna molar de exceso.

Las funciones de exceso presentan gran importancia porque sus valores son la consecuencia directa de diversos fenómenos que se ponen de manifiesto en los procesos de mezcla de entre los que cabe especial mención aquellos debidos a roturas netas de interacciones moleculares existentes en los componentes puros, la promoción de nuevas interacciones entre los diferentes componentes, efectos estructurales promovidos por las diferentes formas y tamaños de los componentes, etc. Abordaremos ahora una breve descripción acerca de los tipos de interacciones moleculares que contribuyen al valor de las denominadas funciones de exceso.

Las interacciones moleculares son de carácter electromagnético y su estudio riguroso se basa en cálculos mecánico-cuánticos, los cuales dan lugar a expresiones extremadamente complejas y que sólo en el caso de los gases se reducen a expresiones cuantitativas sencillas cuando ellas son evaluadas sobre el promedio de todas las posibles direcciones en las que ellas actúan. Las fuerzas intermoleculares, y en particular las que resultan ser netamente atractivas, son las responsables de la cohesión en los líquidos. Dentro de las posibles contribuciones a la energía intermolecular cabe distinguirse entre dos tipos de fuerzas: las repulsivas y las netamente atractivas. Dentro de las fuerzas netamente atractivas podemos distinguir entre las denominadas fuerzas de Van der Waals, de largo alcance, que se corresponden con interacciones entre dipolos y/o multipolos de orden superior y otras fuerzas, que se manifiestan a distancias cortas como el enlace de hidrógeno y el enlace por transferencia de carga. Estas últimas, se denominan también fuerzas de cohesión específicas porque requieren el contacto entre posiciones específicas dadas de las moléculas intervinientes (algunos autores califican de cuasiquímicas. a estas fuerzas). Describimos, a continuación, a modo cualitativo, el origen de estas fuerzas.

Las *fuerzas repulsivas* son de corto alcance y se ponen de manifiesto cuando dos moléculas se aproximan hasta producirse un solapamiento de sus nubes electrónicas. Puesto que el principio de exclusión de Pauli restringe el

número de electrones en la región de solapamiento, las nubes electrónicas son modificadas de manera tal que allí la densidad electrónica disminuye, quedando desprotegidos los núcleos que se repelen mediante una fuerza extremadamente intensa, variable exponencialmente con la separación, y que deja de existir cuando la distancia entre los centros moleculares alcanza un valor dado que depende de las moléculas interactuantes.

Las *fuerzas de largo alcance* presentan un carácter direccional y son netamente atractivas. Sus contribuciones a la energía intermolecular total, pueden clasificarse, convenientemente, en tres tipos: la contribución *electrostática*, la contribución por *inducción* y la contribución de *dispersión*. La *contribución electrostática* es de primer orden y procede de la interacción entre moléculas cuya distribución de carga es permanentemente asimétrica (polares) presentando, por tanto, multipolos permanentes (dipolos, cuadrupolos, etc.). La interacción entre los momentos multipolares originan fuerzas atractivas en promedio (dependiendo de la orientación de las moléculas, estas fuerzas pueden ser atractivas o repulsivas) que varían inversamente con la temperatura absoluta. La *contribución de inducción* a la energía intermolecular es de segundo orden y surge de la interacción de una molécula con multipolos permanentes con otra molécula que no polar. El campo eléctrico de la molécula polar genera una redistribución (polarización) de las cargas de la molécula no polar produciendo en ella un momento dipolar inducido que interacciona con los momentos dipolares de la molécula polar resultando en fuerzas intermoleculares atractivas en promedio. Esta contribución se produce también, obviamente, entre moléculas dos moléculas polares. La *contribución de dispersión* a la energía intermolecular es también de segundo orden y proviene de la interacción entre moléculas que no poseen momentos multipolares permanentes (apolares). Puesto que los electrones de una molécula están en continuo movimiento, surgen distribuciones de carga asimétricas instantáneas que se traducen en momentos multipolares instantáneos. Este multipolo instantáneo puede inducir en otra molécula un momento multipolar instantáneo inducido para producir una energía o una fuerza netamente atractiva que resulta ser independiente de la orientación de los multipolos instantáneos, resultado al que llegó London (1930,1937) mediante cálculos mecanocuánticos.

Esta interacción multipolo inducido-multipolo inducido es universal porque está presente en la interacción de dos moléculas cualesquiera con independencia de su carácter polar o apolar.

Es preciso aquí hacer hincapié en que cuando hacemos uso de los términos multipolo y momento multipolar tratamos de ser rigurosos desde el punto de vista físico; no obstante, muchas monografías que tratan el tópico de las fuerzas intermoleculares, prefieren usar los términos dipolo y momento dipolar, respectivamente. Además, consideramos que las expresiones obtenidas por diversos autores para cuantificar las contribuciones promedio a la energía intermolecular debidas a este tipo de interacciones dipolares, válidas en rigor para la fase gas, resultan muy útiles para tener una idea aproximada de la magnitud de las mismas en el estado líquido y de la proporción relativa con que cada una de ellas contribuye a la energía total. Para ello es preciso el conocimiento de momentos dipolares, polarizabilidades y potenciales de ionización, todas ellas, propiedades físicas importantes (junto a las distancias intermoleculares) para la determinación cuantitativa de los efectos derivados de las interacciones dipolo-dipolo.

Para acabar esta breve exposición acerca del origen de las fuerzas intermoleculares nos referiremos ahora a las interacciones específicas o cuasiquímicas. Este tipo de fuerzas se manifiestan como fuertes interacciones de atracción en las cuales las especies químicas que participan se combinan para formar nuevas entidades (complejos) químicas bien por una interacción tipo enlace de hidrógeno o bien la interacción por transferencia de carga. Un enlace de hidrógeno intermolecular tiene lugar entre una molécula donadora de hidrógeno y un emplazamiento receptor rico en electrones. Las interacciones de enlace de hidrógeno suelen dividirse en dos clases: *asociación* y *solvatación*. La asociación se corresponde con interacciones atractivas entre moléculas de la misma clase lo que, en términos del enlace de hidrógeno, se traduce en que la especie que se asocia debe tener un hidrógeno activo y a la vez un sitio receptor de hidrógeno. Por el contrario, la solvatación es una interacción atractiva entre especies moleculares de distinta clase y que, en términos del enlace de hidrógeno, supone

que una de las especies es un donador de hidrógeno y la otra un receptor de hidrógeno.

Existen también, como ya habíamos indicado anteriormente, otro tipo de interacción atractiva entre ciertas moléculas polares que no poseen hidrógenos activos y moléculas como las de ciertos hidrocarburos aromáticos. La complejación entre este tipo de moléculas se ha demostrado experimentalmente y, puesto que la sustancia polar no posee hidrógenos activos, la interacción no es de enlace de hidrógeno. Al complejo formado de esta forma, explicable haciendo uso de la teoría de orbitales moleculares, Mulliken y Person (1969) le dieron el nombre de *complejo donador-receptor de electrón* o *complejo por transferencia de carga*.

### **1.3. PROPIEDADES TERMOFÍSICAS OBTENIDAS EN ESTE TRABAJO**

Bajo este epígrafe tratamos de englobar las distintas propiedades termofísicas obtenidas en este estudio. Según se indicó en la introducción, las propiedades de mezcla medidas directamente, tanto para los sistemas binarios como para los ternarios, fueron las densidades ( $\rho$ ) y las viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ). El conocimiento de estas dos propiedades conjuntamente con la composición (fracción molar) y aquellas determinadas para los componentes puros, permite el cálculo de otras propiedades igualmente experimentales. Asimismo, la combinación de estas propiedades experimentales con resultados de correlaciones composición–propiedad, temperatura–propiedad y composición–temperatura–propiedad, permite estimar otras propiedades que pueden ser consideradas cuasiexperimentales en tanto que las correlaciones involucradas en los cálculos presenten desviaciones estándar del mismo orden de magnitud que la incertidumbre experimental de la propiedad correlacionada.

El volumen molar de exceso,  $V^E$ , de una mezcla líquida multicomponente puede obtenerse a partir de las densidades de los líquidos puros, de la mezcla y de la composición, según:

$$V^E = V - V^{id} = \frac{\sum_{i=1}^C x_i M_i}{\rho} - \sum_{i=1}^C x_i \frac{M_i}{\rho_i} \quad (1.8)$$

donde  $V$  representa el volumen molar de la mezcla real y  $V^{id}$  es el volumen molar de la mezcla que, en las mismas condiciones físicas, se comportase de forma ideal ( $V^{id} = \sum_{i=1}^C x_i V_i$ , siendo  $V_i$  el volumen molar del componente puro  $i$ ). Los otros términos incluidos en la ecuación (1.8) presentan el siguiente significado:  $x_i$ ,  $M_i$  y  $\rho_i$  representan la fracción molar, el peso molecular y la densidad del componente puro  $i$ ;  $\rho$  es la densidad de la mezcla y  $C$  indica el número de componentes que participan en la misma. En esta memoria el símbolo  $V^E$  se utiliza para designar al volumen de exceso de las mezclas binarias, mientras que, para las mezclas ternarias, dicha propiedad se simboliza mediante  $V_{123}^E$ .

**Coeficiente de expansión térmica isobárico**

El coeficiente de expansión térmica isobárico (o expansividad térmica isobárica) se puede calcular para un líquido puro o una mezcla de composición  $x$  mediante su definición:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,x} = - \left[ \frac{\partial (\ln \rho)}{\partial T} \right]_{p,x} \quad (1.9)$$

donde los coeficientes de temperatura del volumen molar  $V$  o del  $(\ln \rho)$  pueden determinarse por ajuste de ambas cantidades con la composición y la temperatura. No obstante, en este trabajo, hemos preferido realizar el cálculo a partir de los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, que pueden ser obtenidos de manera más exacta que los coeficientes citados antes (en ocasiones puede observarse que la función  $\rho = \rho(x, T)$  no reproduce fielmente los volúmenes molares de exceso  $V^E(x)$  para una  $T$  dada). Sin embargo, las funciones  $V^E = V^E(x, T)$ , obtenidas mediante un ajuste adecuado, no sólo reproducen los volúmenes molares de exceso, sino también las densidades de las que derivan. Partiendo de la primera identidad mostrada en la ecuación (1.8), diferenciándola respecto de la temperatura (a  $p$  y  $x$  constantes) y dividiendo todos sus términos por el volumen molar, conseguimos:

$$\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_{p,x} = \frac{1}{V} \sum_i x_i \left( \frac{\partial V_i}{\partial T} \right)_{p,x_i} + \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x} \quad (1.10)$$

multiplicando y dividiendo ahora por el volumen molar del componente  $i$ ,  $V_i$ , el primer sumando de (1.10), y teniendo en cuenta que el primer miembro de dicha ecuación es  $\alpha$ , se obtiene:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left[ \left( \frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x} + \sum_i x_i V_i \alpha_i \right] \quad (1.11)$$

donde todos los términos, con excepción de  $\alpha_i$  y  $(\partial V^E / \partial T)_{p,x}$ , son datos experimentales. Los  $\alpha_i$  fueron determinados aquí usando las densidades obtenidas para todos

los productos puros en el intervalo (283.15–318.15) K, en combinación con la expresión:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p \quad (1.12)$$

siendo obtenido el coeficiente de temperatura por derivación analítica de la función  $\rho = \rho(T)$ , la cual se obtuvo mediante ajuste polinómico y donde las desviaciones estándar eran del orden del error experimental. Las densidades de los componentes puros a las temperaturas 283.15 K y 318.15 K fueron medidas con el fin de garantizar un valor correcto de  $\alpha$  a las temperaturas 288.15 K y 313.15 K, que se corresponden con las temperaturas extremas a las que se determinaron las propiedades de mezcla.

Por otra parte, los coeficientes  $(\partial V^E/\partial T)_{p,x}$  fueron calculados a partir de ecuaciones del tipo  $V^E = V^E(x, T)$  obtenidas para los ocho tipos de sistemas binarios estudiados. Las funciones anteriores se determinaron usando las mismas ecuaciones empleadas para obtener las funciones  $V^E = V^E(x)$ , pero con parámetros que dependían de forma cuadrática con la temperatura (ver apartado 2.2.3). Las funciones  $V^E = V^E(x, T)$  fueron obtenidas con desviaciones estándar del mismo orden de magnitud (a veces inferiores) que el error experimental de  $V^E$ . Por ello, hemos convenido en denominar cuasiexperimentales a las propiedades calculadas por este procedimiento.

### **Coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso y de la entropía molar de exceso**

La posibilidad de disponer de funciones precisas del tipo  $V^E = V^E(x, T)$  para los diferentes sistemas binarios estudiados en esta memoria permiten la obtención exacta del coeficiente de temperatura  $(\partial V^E/\partial T)_{p,x}$  o expansibilidad de exceso. Mediante relaciones macroscópicas de origen termodinámico es posible obtener

otras propiedades importantes desde el punto de vista teórico, como son el coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial p}\right)_{T,x} = V^E - T\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \quad (1.13)$$

el coeficiente de presión de la entropía molar de exceso

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial p}\right)_{T,x} = -\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \quad (1.14)$$

o el coeficiente de presión de la capacidad térmica de exceso a presión constante

$$\left(\frac{\partial C_p^E}{\partial p}\right)_{T,x} = -T\left(\frac{\partial^2 V^E}{\partial T^2}\right)_{p,x} \quad (1.15)$$

Estas tres propiedades son importantes en el análisis de las mezclas de no-electrolitos en términos de creación o destrucción del orden molecular (Bhattacharyya y Patterson, 1985). En este trabajo sólo se han determinado y representado los valores de  $(\partial H^E/\partial p)_{T,x}$  debido a que los obtenidos para  $(\partial S^E/\partial p)_{T,x}$  son coincidentes, si bien de signo contrario, con los de la expansibilidad de exceso. Además, hemos preferido utilizar la segunda derivada, ya que el error cometido en la estimación de propiedades que conllevan el uso de derivadas de segundo orden es muy relevante con respecto a aquellas que provienen de la derivada primera.

**Viscosidad dinámica y función desviación de la viscosidad**

La determinación experimental simultánea de las densidades ( $\rho$ ) y las viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ) de las mezclas, permite obtener otra magnitud de gran importancia en el estudio del estado líquido: la viscosidad dinámica ( $\eta$ )

$$\eta = \nu \rho \quad (1.16)$$

la cual, dada su procedencia, es también una propiedad experimental.

La viscosidad dinámica es una propiedad de transporte y, por consiguiente, no termodinámica. No cabe, pues, conforme a lo expuesto en referencia a la ecuación (1.1), definir una función de exceso para esta propiedad. Sin embargo, en la literatura se pueden encontrar muchos estudios que utilizan el término “viscosidad de exceso” definido sobre la base de diferentes criterios, llegando, incluso, a definirse modelos de comportamiento ideal para la mezcla. Dos de las variadas expresiones usadas frecuentemente son:

$$\eta^E = \eta - \sum_i x_i \eta_i \quad (1.17)$$

$$\eta^E = \eta - \exp\left(\sum_i x_i \ln \eta_i\right) \quad (1.18)$$

Si bien no cabe hablar de funciones de exceso ni de modelo ideal cuando la magnitud es la viscosidad de mezcla, diversos estudios (Reed y Taylor, 1959; Fort y Moore, 1966) han puesto de manifiesto que la magnitud del segundo miembro de (1.17) o (1.18) es también sensible a efectos estructurales e interacciones moleculares, como las funciones de exceso definidas en el marco termodinámico. Por esta razón, en este trabajo hemos usado la ecuación (1.17) como una propiedad más para el análisis del comportamiento de las mezclas, pero, en lugar del término “viscosidad de exceso” ( $\eta^E$ ), usamos el término “desviación de la viscosidad” ( $\Delta\eta$ ) más aceptado en la actualidad:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_i x_i \eta_i \quad (1.19)$$

En (1.19), la “desviación” se mide respecto de un modelo lineal promediado en las fracciones molares y las viscosidades de los componentes puros, que no pretende identificarse como un modelo de comportamiento ideal. Si bien nosotros hemos optado por la ecuación (1.19), otros autores prefieren usar, entre otras, la (1.18) que, expresada en los mismos términos de la definición (1.18), queda de la forma:

$$\Delta(\ln \eta) = \ln \eta - \sum_i x_i \ln \eta_i \quad (1.20)$$

#### **1.4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE CARÁCTER EXPERIMENTAL**

En la literatura se han encontrado trabajos realizados por otros autores coincidentes con algunos de los sistemas binarios estudiados en esta investigación, sin embargo de los ternarios no se ha hallado ninguna referencia. A continuación comentaremos brevemente esos sistemas para luego exponer una revisión bibliográfica más extensa (Tablas 1.3, 1.4 y 1.5) que se realizó de todos los sistemas que tuvieran relación temática con este trabajo, con ella se intenta mostrar todas aquellas fuentes de datos existentes en la literatura sobre los sistemas binarios: Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol; Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol; Carbonato de Dimetilo + n-Alcano; Carbonato de Dietilo + n-Alcano; 1-Alcohol + n-Alcano. Esta revisión bibliográfica nos permite comparar nuestros datos con los de otros autores, e incluso utilizar los datos de sistemas dentro de la misma serie para ayudarnos a entender el comportamiento de los sistemas que se han estudiando en este trabajo.

- Comelli, F. y Francesconi, R. en 1997 determinan los volúmenes molares de exceso y las entalpías molares de exceso de las mezclas: Carbonato de Dimetilo + Etanol y 1- Propanol a la temperatura de 313.15 K
- Fancesconi, R., Comelli, F. y Castellari en 1999 estudian las  $H^E$  a 298.15 K para la mezcla Carbonato de Dietilo con siete isómeros del Pentanol
- Fancesconi, R. y Comelli, F. publican en 1997 un trabajo realizado a la temperatura de 298.15 con las mezclas Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol, de los cuales coinciden con este trabajo el Etanol, 1-Propanol y 1-Octanol en el se determinan el  $V^E$  y  $H^E$
- Li, S. y col., en 2005 determinan a 313.15 K la entalpía molar de exceso del Carbonato de Dimetilo con varios alcoholes entre ellos el Etanol.

- Oh, J.-H. y col. en el 2006 estudian los volúmenes molares de exceso en las mezclas Carbonato de Dimetilo con Etanol y 1-Propanol a 298.15 K
- Rodríguez y col. tienen cuatro publicaciones que coinciden en mezclas y temperaturas con algunas de las estudiadas en este trabajo. En el 2001 dos de estas publicaciones están dedicadas a la determinación de los  $V^E$  de las mezclas Carbonato de Dimetilo + Alcoholes a las temperaturas de 293.15, 298.15, 303.15 y 313.15 K (en la bibliografía está reseñado como 2001c) y Carbonato de Dietilo + Alcoholes (bibliografía 2001d), a las mismas temperaturas que el anterior. En 2004 determinan la desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , Carbonato de Dimetilo + Alcoholes (2004b) y Carbonato de Dietilo + Alcoholes (2004a) a las mismas temperaturas que los volúmenes molares de exceso, en las cuatro los alcoholes coincidentes con este trabajo son el Etanol, 1-Propanol y 1-Pentanol.
- Peleteiro y col. en el trabajo publicado en el 2005 realiza un estudio de las densidades del Etanol en mezcla con el n-Undecano en el intervalo de temperatura de 280.155 K a 308.15 K.
- Yang, C. y col. en el 2006 estudia los volúmenes molares de exceso y la desviación de la viscosidad del Carbonato de Dietilo + 1-Alcoholes, dos de ellos son el 1-Propanol y el 1-Pentanol, en un intervalo de temperatura de 293.15 K a 363.15 K (2006b). En el mismo año publican también un trabajo dedicado al estudio de las  $H^E$ , entre las mezclas tratadas se encuentra el Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol a 313.15 (2006c)

**Tabla 1.3.** Revisión bibliográfica de las mezclas binarias *Carbonato de Dimetilo* o *Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol*

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Carbonato de Dimetilo</i> <i>+ Metanol</i>	$\Delta\eta$	293.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$\Delta\eta$	298.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 1999
	$\Delta\eta$		Aminabhavi, T.M. y col.; 1998
	$\Delta\eta$	303.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$\Delta\eta$		Aminabhavi, T.M. y col.; 1998
	$H^E$	313.15	Li, S. y col.; 2005
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, H^E$		Comelli, F. y col.; 1997
	$\Delta\eta$	308.15	Aminabhavi, T.M. y col.; 1998
<i>Carbonato de Dimetilo</i> <i>+ Etanol</i>	$V^E, \Delta\eta$	288.15	Romano, E. y col.; 2003
	$\Delta\eta$	293.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$V^E$	298.15	Oh, J.-H. y col. ; 2006a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$\Delta\eta$	303.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta, H^E$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001
	$H^E$	313.15	Li, S. y col.; 2005
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta$		Romano, E. y col.; 2003

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$V^E, H^E$		Comelli, F.y col.; 1997
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1- Propanol</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	288.15	Romano, E. y col.; 2003
	$\Delta\eta$	293.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$V^E$	298.15	Oh, J.-H. y col. ; 2006a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$\Delta\eta$	303.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta, H^E$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$\Delta\eta$	313.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$V^E, H^E$		Comelli, F.y col.; 1997
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Butanol</i></b>	$V^E, H^E$	288.15	Francesconi, R. y col.; 1999a
	$\Delta\eta$	293.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E$	298.15	Oh, J.-H. y col. ; 2006a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, H^E$		Francesconi, R. y col.; 1999a
	$\Delta\eta$	303.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$H^E$	313.15	Yang, C. y col; 2006c
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, H^E$		Francesconi, R. y col.; 1999a
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	288.15	Romano, E. y col.; 2003
	$\Delta\eta$	293.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$\Delta\eta$	298.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$\Delta\eta$	303.15	Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta, H^E$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
	$H^E$	313.15	Yang, C. y col; 2006c
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004b
	$V^E, \Delta\eta$		Romano, E. y col.; 2003
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001c
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Octanol</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	288.15	Romano, E. y col.; 2003
	$V^E, \Delta\eta$	293.15	Romano, E. y col.; 2003
	$V^E, \Delta\eta, H^E$	303.15	Romano, E. y col.; 2003
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Romano, E. y col.; 2003

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Carbonato de Dietilo + Methanol</i>	$V^E, \Delta\eta$	293.15	Yang, C. y col; 2006a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Yang, C. y col; 2006a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, H^E$		Francesconi, R. y col.; 1997
	$V^E, \Delta\eta$	303.15	Yang, C. y col; 2006a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Yang, C. y col; 2006a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
<i>Carbonato de Dietilo + Etanol</i>	$V^E, \Delta\eta$	323.15	Yang, C. y col; 2006a
	$V^E, \Delta\eta$	333.15	Yang, C. y col; 2006a
	$\Delta\eta$	293.15	Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E$	298.15	Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, H^E$		Francesconi, R. y col.; 1997
	$\Delta\eta$	303.15	Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$\Delta\eta$	313.15	Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Propanol</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	293.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, H^E$		Francesconi, R. y col.; 1997
	$V^E, \Delta\eta$	303.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
$V^E, \Delta\eta$	323.15	Yang, C. y col; 2006b	
$V^E, \Delta\eta$	333.15	Yang, C. y col; 2006b	
$V^E, \Delta\eta$	343.15	Yang, C. y col; 2006b	
$V^E, \Delta\eta$	353.15	Yang, C. y col; 2006b	
$V^E, \Delta\eta$	363.15	Yang, C. y col; 2006b	
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Butanol</i></b>	$H^E$	288.15	Comelli, F.y col.; 1999
	$V^E, \Delta\eta$	293.15	Yang, C. y col; 2006b Rodríguez,
	$\Delta\eta$		A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$H^E$		Comelli, F.y col.; 1999
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Yang, C. y col; 2006b
$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a	
$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d	

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E, H^E$		Francesconi, R. y col.; 1997
	$V^E, \Delta\eta$	303.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$H^E$		Comelli, F.y col.; 1999
	$H^E$	308.15	Comelli, F.y col.; 1999
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$H^E$		Comelli, F.y col.; 1999
	$H^E$	318.15	Comelli, F.y col.; 1999
	$V^E, \Delta\eta$	323.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	333.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	343.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	353.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	363.15	Yang, C. y col; 2006b
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Pentanol</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	293.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$H^E$		Francesconi, R. y col.; 1999b

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E, \Delta\eta$	303.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Yang, C. y col; 2006b
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.; 2004a
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.; 2001d
	$V^E, \Delta\eta$	323.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	333.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	343.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	353.15	Yang, C. y col; 2006b
	$V^E, \Delta\eta$	363.15	Yang, C. y col; 2006b
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Hexanol</i></b>	$V^E, H^E$	29815	Francesconi, R. y col.; 1997
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Octanol</i></b>	$V^E, H^E$	29815	Francesconi, R. y col.; 1997
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Decanol</i></b>	$V^E, H^E$	29815	Francesconi, R. y col.; 1997

**Tabla 1.4.** Revisión bibliográfica de las mezclas binarias *Carbonato de Dimetilo* o *Carbonato de Dietilo + n-Alcano*

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Carbonato de Dimetilo</i> <i>+ 1-Hexano</i>	$V^E, H^E$	293.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$\Delta\eta$	298.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E, H^E$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$		García, J. y col.; 1998
	$V^E, H^E$	303.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E, H^E$	313.15	Tojo, J. y col.; 2004
<i>Carbonato de Dimetilo</i> <i>+ 1-Heptano</i>	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E, H^E$	318.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E$	278.15	Pardo, J.M. y col.; 1999
	$V^E$	288.15	Pardo, J.M. y col.; 1999
	$V^E, H^E$	293.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	298.15	Oh, J.-H. y col.; 2006b
	$V^E, H^E$		Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.;2001a
$V^E$		Pardo, J.M. y col.; 1999	
$V^E$		García de la Fuente, I. y col.; 1992c	

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E, H^E$	303.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	308.15	Pardo, J.M. y col.; 1999
	$V^E, H^E$	313.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E, H^E$	318.15	Tojo, J. y col.; 2004
<b><i>Carbonato de Dimetilo</i></b>	$V^E$	288.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
<b><i>+ 1-Octano</i></b>	$V^E$	293.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
	$V^E, H^E$		Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	298.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
	$V^E, H^E$		Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Moreiras, A.F. y col.; 2003
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$		García, J. y col.; 1998
	$V^E, H^E$	303.15	Tojo, J. y col.; 2004
			Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	308.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
	$V^E, H^E$	313.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E, H^E$	318.15	Tojo, J. y col.; 2004

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Nonano</i></b>	$V^E$	288.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
	$V^E$	293.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
	$V^E, H^E$		Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E$	298.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
	$V^E, \Delta\eta$		Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E, \Delta\eta$	303.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E$	308.15	Pardo, J.M. y col.; 2005
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Tojo, J. y col.; 2004
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Decano</i></b>	$V^E$	283.15	Troncoso, J. y col.; 2004a
	$V^E$	288.15	Troncoso, J. y col.; 2004a
	$V^E, H^E$	293.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E$		Troncoso, J. y col.; 2004a
	$V^E, H^E$	298.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E$		Troncoso, J. y col.; 2004a
	$V^E$		García de la Fuente, I. y col.; 1992c
	$V^E, H^E$	303.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E$		Troncoso, J. y col.; 2004a
	$V^E$	308.15	Troncoso, J. y col.; 2004a
$V^E, H^E$	313.15	Tojo, J. y col.; 2004	
	$V^E$		Troncoso, J. y col.; 2004a

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E, H^E$	318.15	Tojo, J. y col.; 2004
	$V^E$		Troncoso, J. y col.; 2004a
	$V^E$	323.15	Troncoso, J. y col.; 2004a
	$V^E$	328.15	Troncoso, J. y col.; 2004a
<b>Carbonato de Dimetilo + 1-Dodecano</b>	$V^E$	288.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	293.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	298.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Moreiras, A.F. y col.; 2003
	$V^E$		García, J. y col.; 1998
	$V^E$	303.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	308.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	313.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	318.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
<b>Carbonato de Dietilo + 1-Hexano</b>	$V^E$	293.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	298.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$		García, J. y col.; 1998
	$V^E$	303.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	313.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Carbonato de Dietilo + 1-Heptano</i>	$V^E$	278.15	Pardo, J.M. y col.; 1999
	$V^E$	288.15	Pardo, J.M. y col.; 1999
	$V^E$	293.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	298.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	303.15	Pardo, J.M. y col.; 1999
	$V^E$		García de la Fuente, I. y col.; 1995
	$V^E$	308.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b
	$V^E$	313.15	Pardo, J.M. y col.; 1999
	$V^E$		Rodríguez, A. y col.;2003a
	$\Delta\eta$	Rodríguez, A. y col.;2003b	
	<i>Carbonato de Dietilo + 1-Octano</i>	$V^E$	293.15
$\Delta\eta$		Rodríguez, A. y col.;2003b	
$\Delta\eta$		298.15	Moreiras, A.F. y col.; 2003
$V^E$			Rodríguez, A. y col.;2003a
$\Delta\eta$		303.15	Rodríguez, A. y col.;2003b
$V^E$			García, J. y col.; 1998
$V^E$		303.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
$\Delta\eta$			Rodríguez, A. y col.;2003b
$V^E$		313.15	Rodríguez, A. y col.;2003a
$\Delta\eta$			Rodríguez, A. y col.;2003b

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Carbonato de Dietilo + 1-Decano</i>	$V^E$	288.15	Mosteiro, L. y col.; 2001
	$V^E$	293.15	Mosteiro, L. y col.; 2001
	$V^E$	298.15	Mosteiro, L. y col.; 2001
	$V^E$		García de la Fuente, I. y col.; 1995
	$V^E$	308.15	Mosteiro, L. y col.; 2001
<i>Carbonato de Dietilo + 1-Dodecano</i>	$V^E$	288.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	293.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	298.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$\Delta\eta$		Moreiras, A.F. y col.; 2003
	$V^E$		García, J. y col.; 1998
	$V^E$	303.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	308.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	313.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
	$V^E$	318.15	Rivas, M. A. y col.; 2004
<i>Carbonato de Dietilo + 1-Tetradecano</i>	$V^E$	298.15	García de la Fuente, I. y col.; 1995

Tabla 1.5. Revisión bibliográfica de las mezclas binarias *1-Alcohol + n-Alcano*

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Metanol + n-Pentano</i>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V.y col.;1998
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997
	$V^E$		Ten, F.C.y col.; 1963
<i>Metanol + n-Hexano</i>	$V^E$	278.15	Marino, G. y col.;2001
	$V^E$	288.15	Marino, G. y col.;2001
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Orge, B. y col.; 1997 Bender, M. y col.; 1993
	$V^E$	303.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	308.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	313.15	Liu, A. y col.; 1991 Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	318.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	323.15	Bender, M. y col.; 1993
<i>Metanol + n-Heptano</i>	$V^E$	278.15	Marino, G. y col.;2001
	$V^E$	288.15	Marino, G. y col.;2001
	$V^E$	298.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1977
	$V^E$	303.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	308.15	Orge, B. y col.; 1999

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	313.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	318.15	Orge, B. y col.; 1999
<b><i>Metanol + n-Octano</i></b>	$V^E$	278.15	Marino, G. y col.;2001
	$V^E$	288.15	Marino, G. y col.;2001
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Orge, B. y col.; 1997
	$V^E$	303.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	308.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	313.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	318.15	Orge, B. y col; 1999
<b><i>Metanol + n-Nonano</i></b>	$V^E$	298.15	Casás, L.M. y col.; 2002
	$V^E$	308.15	Casás, L.M. y col.; 2002
<b><i>Metanol + n-Decano</i></b>	$V^E$	298.15	Casás, L.M. y col.; 2002
	$V^E$	308.15	Casás, L.M. y col.; 2002
<b><i>Metanol + n-Undecano</i></b>	$V^E$	298.15	Casás, L.M. y col.; 2002
	$V^E$	308.15	Casás, L.M. y col.; 2002
<b><i>Metanol + n-Dodecano</i></b>	$V^E$	298.15	Casás, L.M. y col.; 2002
	$V^E$	308.15	Casás, L.M. y col.; 2002

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Etanol + n-Pentano</i>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V. y col.; 1998
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997
	$V^E$	303.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	308.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	313.15	Orge, B. y col.; 1999
	$V^E$	318.15	Orge, B. y col.; 1999
<i>Etanol + n-Hexano</i>	$V^E$	283.15	Marsh, K.N. y col.; 1975
	$V^E$	288.15	Ormanoudis, C. y col., 1991
	$V^E$	298.15	Gayol, A. y col.; 2007
	$V^E$		Kwaterski, M. y col.; 2005
	$V^E$		Jiménez, E. y col.; 2000
	$V^E$		Piñeiro, A.M. y col.; 2000
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997
	$V^E$		Bender, M. y col., 1993
	$V^E$		Ormanoudis, C. y col., 1991
	$V^E$		Marsh, K.N. y col.; 1975
	$V^E$		Ruel, M.; 1973
	$V^E$		Díaz Peña, M. y col.; 1970
	$V^E$		Levichev, S.A.; 1964
	$V^E$	303.15	Wang, W y col.; 1996
	$V^E$	308.15	Orge, B. y col; 1999
	$V^E$		Ormanoudis, C. y col., 1991
$V^E$		Marsh, K.N. y col.; 1975	
$V^E$	313.15	Orge, B. y col; 1999	

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	318.15	Orge, B. y col; 1999
	$V^E$	323.15	Bender, M. y col., 1993
<b><i>Etanol + n-Heptano</i></b>	$V^E$	288.15	Papaloannou, D. y col.; 1991
	$V^E$	293.15	Dzida, M. y col.; 2005
	$V^E$	298.15	Piñeiro, A.M. y col.; 2000
	$V^E$		Orge, B. y col.; 1999
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col; 1997
	$V^E$		Mier, y col.; 1995
	$V^E$		Mier, W.; y col.; 1994
	$V^E$		Papaloannou, D. y col.; 1991
	$V^E$		Berro, C. y col.; 1982 <sup>a</sup>
	$V^E$		Suhnel, K. y col.; 1981
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1977
	$V^E$		Díaz Peña, M. y col.; 1970
			Van Ness,H.C. y col.; 1967b
	$V^E$	303.15	Orge, B. y col; 1999
	$V^E$		Suhnel, K. y col.; 1981
	$V^E$	308.15	Orge, B. y col; 1999
	$V^E$		Papalonuannou, D.; 1991
	$V^E$	313.15	Orge, B. y col; 1999
	$V^E$		Mier, y col.;1995
	$V^E$		Zielkiewicz, J.; 1993

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	318.15	Dzida, M. y col.; 2005
	$V^E$		Orge, B. y col; 1999
	$V^E$		Van Ness, H.C. y col; 1967b
<b><i>Etanol + n-Octano</i></b>	$V^E$	288.15	Gayol, A. y col.; 2007
	$V^E$	293.15	Gayol, A. y col.; 2007
	$V^E$	298.15	Segade ,L. y col.; 2003
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col; 1997
	$V^E$		Ruel, M.; 1973
	$V^E$	303.15	Gayol, A. y col.; 2007
	$V^E$		Orge, B. y col; 1999
	$V^E$	308.15	Gayol, A. y col.; 2007
	$V^E$		Orge, B. y col; 1999
	$V^E$	313.15	Gayol, A. y col.; 2007
	$V^E$		Orge, B. y col; 1999
	$V^E$	318.15	Gayol, A. y col.; 2007
	$V^E$		Orge, B. y col; 1999
	$V^E$	323.15	Gayol, A. y col.; 2007
<b><i>Etanol + n-Nonano</i></b>	$V^E$	298.15	Berro, C. y col., 1982a
<b><i>Etanol + n-Decano</i></b>	$V^E$	278.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$\rho$	283.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$V^E$	288.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$\rho$	293.15	Peleteiro, J. y col.; 2005

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>Etanol + n-Undecano</i>	$V^E$	298.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$\rho$	303.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$\rho$	308.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$V^E$	278.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$\rho$	283.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$V^E$	288.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$\rho$	293.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$V^E$	298.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
	$\rho$	303.15	Peleteiro, J. y col.; 2005
<i>Etanol + n-Dodecano</i>	$V^E$	298.15	Ruel, M.; 1973
	$V^E$	298.15	Ruel, M.; 1973
	$V^E$	298.15	Bender, M. y col., 1993
<i>Etanol + n-Tetradecano</i>	$V^E$	298.15	Ruel, M.; 1973
	$V^E$		French, H.T. y col., 1979
	$V^E$	318.15	French, H.T. y col., 1979
	$V^E$	323.15	Bender, M. y col., 1993
<i>1-Propanol + n-Pentano</i>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V. y col.; 1998
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997
<i>1-Propanol + n-Hexano</i>	$V^E$	283.15	Heintz, A. y col.; 1986
	$V^E$	288.15	Ormanoudis, C. y col.; 1991

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	298.15	Mato, M.M. y col.; 2005b
	$V^E$		Jiménez, E. y col., 1997b
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col., 1994 (2000)
	$V^E$		Ormanoudis, C. y col.; 1991
	$V^E$		Heintz, A. y col.; 1986
	$V^E$		Díaz Peña, M. y col.; 1970
	$V^E$		Brown, I. y col.; 1969
	$V^E$	303.15	Srinivasulu, U. y col., 1990
	$V^E$	308.15	Ormanoudis, C. y col.; 1991
	$V^E$	313.15	Heintz, A. y col.; 1986
<b><i>1-Propanol + n-Heptano</i></b>	$V^E$	278.15	Romaní, L.y col., 1994
	$V^E$	288.15	Romaní, L.y col., 1994
	$V^E, \Delta\eta$	293.15	Jiménez, E y col., 1998a
	$V^E$	298.15	Mato, M.M. y col.; 2005d
	$V^E$		Rezanova, E.N. y col., 2000
	$V^E, \Delta\eta$		Jiménez, E. y col.; 1998a
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col. 1996a
	$V^E$		Rajendran, V.; 1996
	$V^E$		Rajendran, V.; 1995
	$V^E$		Keller, M. y col.; 1995
	$V^E$		Romaní, L.y col., 1994
	$V^E$		Bender, M. y col.; 1991
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1977
	$V^E$		Díaz Peña, M. y col.; 1970
	$V^E$		Van Ness, H.C. y col.; 1967
	$V^E, \Delta\eta$	303.15	Jiménez, E y col., 1998a Naidu, G.R. y col.; 1981
	$V^E, \Delta\eta$	308.15	Jiménez, E y col., 1998a
	$V^E$		Romaní, L.y col., 1994
	$V^E, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col. 1996a
	$V^E$	313.15	Zielkiewicz, J.; 1994
<b><i>1-Propanol + n-Octano</i></b>	$\rho, \Delta\eta$	293.15	Jiménez, E y col., 1998b
	$V^E$	298.15	Mato, M.M. y col.; 2005a
	$V^E$		Jiménez, E., 2001
	$\rho, \Delta\eta$		Jiménez, E y col., 1998b
	$V^E, \Delta\eta$		Orge, B. y col.; 1997
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col., 1993b (2001)
	$V^E$		Kaur, H. y col.; 1991
	$V^E$		Chaudhari, S.K. y col.; 1985
	$V^E$		Berro, C., 1984
	$\rho, \Delta\eta$	303.15	Jiménez, E y col., 1998b
	$V^E$		Gupta, B.M.C.V. y col.; 1976

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$\rho, \Delta\eta$	308.15	Jiménez, E y col., 1998b
	$V^E$		Jiménez, E., 2001
<b><i>1-Propanol + n-Nonano</i></b>	$V^E$	293.15	Wagner, D., y col. 1986
	$V^E$	298.15	Mato, M.M. y col.; 2006
	$V^E$		Berro, C., 1984
	$V^E$		Wagner, D., y col. 1986
	$V^E$	333.15	Wagner, D., y col.; 1986
<b><i>1-Propanol + n-Decano</i></b>	$V^E$	280.15	Peleteiro, J. y col.;2002
	$V^E$	288.15	Peleteiro, J. y col.;2002
	$V^E$	298.15	Mato, M.M. y col.; 2005c
	$V^E$		Peleteiro, J. y col.;2002
	$V^E$		Kaur, H. y col.; 1991
	$V^E$	308.15	Peleteiro, J. y col.;2002
	$V^E, \Delta\eta$		Segade, L.y col.; 2001
	$V^E$	318.15	Peleteiro, J. y col.;2002
	$V^E$	333.15	Wagner, D., y col.; 1986
<b><i>1-Propanol + n-Undecano</i></b>	$V^E$	288.15	Ortega, J. y col.; 1988
	$V^E$	298.15	Ortega, J. y col.; 1988
	$V^E$	308.15	Ortega, J. y col.; 1988
	$V^E$	318.15	Ortega, J. y col.; 1988
<b><i>1-Propanol + n-Dodecano</i></b>	$V^E$	280.15	Peleteiro, J. y col.;2001

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	288.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$		Ortega, J. y col.; 1988
	$V^E$	298.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$		Kaur, H. y col.;1991
	$V^E$		Ortega, J. y col.; 1988
	$V^E$	308.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$		Ortega, J. y col.; 1988
	$V^E$	318.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$		Ortega, J. y col.; 1988
	$V^E$	308.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$	318.15	Peleteiro, J. y col.;2001
<b><i>1-Propanol + n-Tridecano</i></b>	$V^E$	280.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$	288.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$	298.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$	308.15	Peleteiro, J. y col.;2001
	$V^E$	318.15	Peleteiro, J. y col.;2001
<b><i>1-Butanol + n-Pentano</i></b>	$V^E$	288.15	Nath, J.; y col.; 1997a
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V.y col.;1998
	$V^E$		Nath, J.; y col.; 1997a
	$\Delta\eta$		Nath, J.; y col.; 1997d
<b><i>1-Butanol + n-Hexano</i></b>	$V^E$	283.15	Heintz, A. y col.; 1986
	$V^E$	288.15	Nath, J.; y col.; 1997a

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	298.15	Kwaterski, M. y col.; 2005
	$V^E$		De Cominges, B.E. y col.; 2003
	$V^E$		Mascato, E. y col.; 2001a
	$V^E$		De Cominges, B.E. y col.; 1998
	$V^E, \Delta\eta$		Jiménez, E. y col.; 1997a
	$V^E$		Nath, J.; y col.; 1997a
	$\Delta\eta$		Nath, J.; y col.; 1997d
	$\Delta\eta$		Domínguez, M. y col.; 1996a
	$V^E, \Delta\eta$		Domínguez, M. y col.; 1996b
	$V^E$		Franjo, C. y col.; 1995b
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col.; 1993a
	$V^E$		Heintz, A. y col.; 1986
			Berro, C. y col.; 1982b
	$V^E$	303.15	Jiménez, E. y col.; 1997b
	$V^E$		Pardo, J. y col.; 1992
	$V^E$		Srinivasulu, U.; 1990
	$V^E$	313.15	Domínguez, M. y col.; 1996a
	$\Delta\eta$		Domínguez, M. y col.; 1996b
	$V^E$		Heintz, A. y col.; 1986
<b><i>1-Butanol + n-Heptano</i></b>	$V^E$	288.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$		Nath, J.; y col.; 1997a
	$V^E$	293.15	Vijande, J. y col.; 2006

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	298.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$		Rezanova, E.N. y col., 2000
	$V^E$		Nath, J.; y col.; 1997a
	$\Delta\eta$		Nath, J.; y col.; 1997d
	$V^E$		Rajendran, V.; 1996
	$V^E, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996a
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col 1977
	$V^E$		Berro, C. y col.; 1984
	$V^E$	303.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$	308.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996a
	$V^E$	313.15	Zielkiewicz, J.; 1994
<b><i>1-Butanol + n-Octano</i></b>	$V^E$	288.15	De Cominges, B.E. y col.; 2002
	$V^E$		Nath, J.; y col.; 1997a
	$V^E$	298.15	De Cominges, B.E. y col.; 1999 (2003)
	$V^E$		Nath, J.; y col.; 1997a
	$\Delta\eta$		Nath, J.; y col.; 1997d
	$V^E$		Rajendran, V.; 1995
	$V^E, \Delta\eta$		Franjo, C. y col.; 1995b
	$V^E$		Kaur, H. y col.; 1991
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col., 1993b (2000)
	$V^E$		Liu, A. y col; 1988
	$V^E$		Yung, L. y col.; 1988
	$V^E$	303.15	Gupta, B.M.C.V. y col.; 1976

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	308.15	De Cominges, B.E. y col.; 2002
<b><i>1-Butanol + n-Nonano</i></b>	$V^E$	303.15	Naidu, G.R. y col.;1983
<b><i>1-Butanol + n-Decano</i></b>	$V^E$	298.15	Piñeiro, A.M. y col.; 2003
	$V^E$		Bender, M. y col., 1993
	$V^E$		Kaur, H. y col.;1991
	$V^E$		Gates, J.A. y col.; 1986
	$V^E$		Suhnel, K. y col.; 1981
	$V^E$	323.15	Bender, M. y col., 1993
<b><i>1-Butanol + n-Dodecano</i></b>	$V^E$	278.15	Troncoso, J. y col.; 2004b
	$V^E$	283.15	Troncoso, J. y col.; 2004b
	$V^E$	288.15	Troncoso, J. y col.; 2004b
	$V^E$	298.15	Troncoso, J. y col.; 2004b
	$V^E$		Kaur, H. y col.;1991
	$V^E$	308.15	Troncoso, J. y col.; 2004b
	$V^E$	313.15	Troncoso, J. y col.; 2004b
	$V^E$	318.15	Troncoso, J. y col.; 2004b
<b><i>1-Butanol + n-Hexadecano</i></b>	$V^E$	303.15	Menhra, R.; 2000
	$V^E$	318.15	Menhra, R.; 2000
<b><i>1-Pentanol + n-Pentano</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V. y col.; 1998
<b><i>1-Pentanol + n-Hexano</i></b>	$V^E$	288.15	Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	298.15	Iglesias, T.P. y col.; 2005
	$V^E$		Jiménez, E. y col.;2000
	$V^E$		Linek, J.; 1995
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col.; 1994 (2000)
	$V^E$		Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990
	$V^E$	303.15	Kumar, K.S. y col.; 1993
	$V^E$		Srinivasulu, U.; 1990
	$V^E$	308.15	Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990
	$V^E$	318.15	Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990
<b><i>1-Pentanol + n-Heptano</i></b>	$V^E$	278.15	Romaní, L.y col.; 1994
	$V^E$	288.15	Romaní, L.y col.; 1994
	$V^E$	298.15	Verdes, P.V. y col.; 2005c
	$V^E$		Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$		Romaní, L.y col.; 1994
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col 1978
	$V^E$	303.15	Naidu, G.R. y col.;1981
	$V^E$	308.15	Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$		Romaní, L.y col.; 1994
	$V^E$	313.15	Zielkiewicz, J.; 1994
<b><i>1-Pentanol + n-Octano</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	273.15	D'Aprano, A. y col.; 1990
	$V^E, \Delta\eta$	278.15	D'Aprano, A. y col.; 1990

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	298.15	Verdes, P.V. y col.; 2005b
	$V^E$		Jiménez, E. y col.; 1997c
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col., 1993b (2000)
	$V^E$		Kaur, H. y col.;1991
	$V^E, \Delta\eta$		D'Aprano, A. y col.; 1990
	$V^E$		Liu, A. y col.; 1988
	$V^E$		Yung, L. y col.; 1988
	$V^E$	303.15	Gupta, B.M.C.V. y col.; 1976
	$V^E, \Delta\eta$	308.15	D'Aprano, A. y col.; 1990
	$V^E, \Delta\eta$	318.15	D'Aprano, A. y col.; 1990
<b><i>1-Pentanol + n-Nonano</i></b>	$V^E$	293.15	Gespert, M. y col.; 2003
	$V^E$	298.15	Gespert, M. y col.; 2003
	$V^E$	303.15	Naidu, G.R. y col.;1983
	$V^E$	308.15	Gespert, M. y col.; 2003
	$V^E$	313.15	Gespert, M. y col.; 2003
<b><i>1-Pentanol + n-Decano</i></b>	$V^E$	288.15	Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990
	$V^E$	298.15	Verdes, P.V. y col.; 2005a
	$V^E$		Kaur, H. y col.;1991
	$V^E$		Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990
	$V^E$		Liu, A. y col.; 1988
	$V^E$		Yung, L. y col.; 1988
	$V^E$	308.15	Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990
	$V^E$	318.15	Al-Dujaili, A.H. y col.; 1990

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>	
<b>1-Pentanol + n-Dodecano</b>	$V^E$	298.15	Jiménez, E. y col.; 1999	
	$V^E$		Kaur, H. y col.;1991	
	$V^E$		Liu, A. y col.; 1988	
	$V^E$		Yung, L. y col.; 1988	
<hr/>				
<b>1-Hexanol + n-Pentano</b>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V.y col.; 1998	
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1980	
<b>1-Hexanol + n-Hexano</b>	$V^E$	288.15	De Cominges, B.E. y col.; 2001	
	$V^E$		Bender, M. y col., 1993	
	$V^E$		Heintz, A. y col.; 1986	
	$V^E$	293.15	De Cominges, B.E. y col.; 2001	
	$V^E$		298.15 Iglesias, T.P. y col.; 2005	
	$V^E$	298.15	Mascato, E. y col.; 2001b	
	$V^E$		Jiménez, E.y col.; 2000	
	$V^E$	298.15	De Cominges, B.E. y col.; 1998	
	$V^E, \Delta\eta$		Franjo, C. y col.; 1995a	
	$V^E$	298.15	Franjo, C.y col.;1994	
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col.; 1993a; (2000)	
	$V^E$	298.15	Heintz, A. y col.; 1986	
	$V^E$		Pérez, P. y col.; 1985	
	$V^E$	298.15	Bravo, R.y col.;1984	
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1980	
	<b>1-Hexanol + n-Heptano</b>	$V^E, \eta^E$	303.15	Chowdhury, M.A. y col.; 2001
		$V^E$		De Cominges, B.E. y col.; 2001
		$V^E$		Kumar, K.S.y col.; 1993
	<b>1-Hexanol + n-Octano</b>	$V^E$	308.15	De Cominges, B.E. y col.; 2001
$V^E$		Heintz, A. y col.; 1986!!!		

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E, \eta^E$	313.15	Chowdhury, M.A. y col.; 2001
	$V^E, \eta^E$	323.15	Chowdhury, M.A. y col.; 2001
	$V^E$		Bender, M. y col., 1993
	$V^E$		Heintz, A. y col.; 1986
<b><i>1-Hexanol + n-Heptano</i></b>	$V^E$	288.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$	293.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$	298.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$		Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1978
	$V^E$		Suhnel, K. y col.; 1981
	$V^E$	303.15	Vijande, J. y col.; 2006 Naidu, G.R. y col.; 1981
	$V^E$	308.15	Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$		Vijande, J. y col.; 2006
<b><i>1-Hexanol + n-Octano</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	293.15	Trenzado, J.L. y col.; 2003a
	$V^E$	298.15	De Cominges, B.E. y col.; 1999
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col.; 1995
	$V^E, \Delta\eta$		Franjo, C. y col.; 1995b
	$V^E$		Kaur, H. y col.; 1991
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1980
	$V^E, \Delta\eta$	303.15	Trenzado, J.L. y col.; 2003a
	$V^E$		Gupta, B.M.C.V. y col.; 1976

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Trenzado, J.L. y col.;2003a
<b><i>1-Hexanol + n-Nonano</i></b>	$V^E$	288.15	Piñeiro, M.A. y col.; 2006
	$V^E$	293.15	Wagner, D. y col. 1986
	$V^E$	298.15	Piñeiro, M.A. y col.; 2006
	$V^E$		Wagner, D. y col. 1986
	$V^E$	303.15	Naidu, G.R. y col.;1983
	$V^E$	308.15	Piñeiro, M.A. y col.; 2006
	$V^E$	333.15	Wagner, D. y col. 1986
<b><i>1-Hexanol + n-Decano</i></b>	$V^E$	298.15	Kaur, H. y col.;1991
	$V^E$		Treszczanowicz, A. y col.; 1980
<b><i>1-Hexanol + n-Dodecano</i></b>	$V^E$	298.15	Kaur, H. y col.;1991
<hr/>			
<b><i>1-Heptanol + n-Pentano</i></b>	$V^E$	293.15	Nath, J. y col.;1997c
	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V. y col.; 1998
	$V^E$		Nath, J.; y col.; 1997b
<b><i>1-Heptanol + n-Hexano</i></b>	$V^E$	293.15	Nath, J. y col.;1997c
	$V^E$	298.15	Iglesias, T.P. y col.; 2005
	$V^E$		Jiménez, E.y col.; 1997a
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col.; 1994 (2000)
	$V^E$	303.15	Kumar, K.S. y col.; 1993
	$V^E$		Sastry, N.V. y col.; 1996c

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	308.15	Nath, J.; y col.; 1997b
	$V^E$	313.15	Sastry, N.V. y col.; 1996c
<b><i>1-Heptanol + n-Heptano</i></b>	$V^E$	278.15	Romaní, L. y col.;1994
	$V^E$	288.15	Romaní, L. y col.;1994
	$V^E$	293.15	Nath, J. y col.;1997c
	$V^E$	298.15	Romaní, L. y col.;1994
	$V^E$	303.15	Sastry, N.V. y col.; 1996c
	$V^E$	308.15	Nath, J.; y col.; 1997b
	$V^E$		Romaní, L. y col.;1994
	$V^E$	313.15	Sastry, N.V. y col.; 1996c
<b><i>1-Heptanol + n-Octano</i></b>	$V^E$	293.15	Nath, J. y col.;1997c
	$V^E$	298.15	Iglesias, T.P. y col.; 1995
	$V^E$		Legido, J.L. y col; 1997
	$V^E$	303.15	Kumar, K.S. y col.;1994
	$V^E$	308.15	Nath, J.; y col.; 1997b
<b><i>1-Heptanol + n-Decano</i></b>	$V^E$	298.15	Amigo, A.; 1991
<b><i>1-Octanol + n-Pentano</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V.y col.;1998
<b><i>1-Octanol + n-Hexano</i></b>	$V^E$	283.15	Heintz, A. y col.;1986

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	298.15	Mascato, E.y col.; 2000
	$V^E$		De Cominges, B.E. y col.; 1998
	$V^E$		Jiménez, E. y col.;1997a
	$V^E, \Delta\eta$		Franjo, C. y col.; 1995a
	$V^E$		Iglesias, T.P. y col.; 1993a; (2000)
	$V^E$		Heintz, A. y col.;1986
	$V^E$		Pérez, P. y col.; 1985
	$V^E$	313.15	Heintz, A. y col.;1986
<b><i>1-Octanol + n-Heptano</i></b>	$V^E, \Delta\eta$	283.15	Trenzado, J.L. y col.;2003b
	$V^E$	288.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$	293.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E, \Delta\eta$		Trenzado, J.L. y col.;2003b
	$V^E$	298.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$		Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$		Suhnel, K. y col.; 1981
	$V^E$		Treszczanowicz, A.J. y col.; 1978
	$V^E$	303.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E, \Delta\eta$		Trenzado, J.L. y col.;2003b
	$V^E$		Suhnel, K. y col.; 1981
	$V^E$	308.15	Vijande, J. y col.; 2006
	$V^E$		Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E, \Delta\eta$	313.15	Trenzado, J.L. y col.;2003b

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>1-Octanol + n-Octano</i>	$V^E$	298.15	García-Garabal, S.;1998
	$V^E$		De Cominges, B.E. y col.; 1999
	$V^E, \Delta\eta$		Iglesias, T.P. y col.; 1995b
	$V^E$		García- Garabal, S. y col.; 1998
	$V^E$	308.15	García- Garabal, S. y col.; 2001
<i>1-Octanol + n-Nonano</i>	$V^E$	293.15	Wagner, D. y col.; 1986
	$V^E$	298.15	Wagner, D. y col.; 1986
	$V^E$	333.15	Wagner, D. y col.; 1986
<i>1-Octanol + n-Decano</i>	$V^E$	298.15	Amigo, A.; 1991
	$V^E$	308.15	García-Garabal, S.; 2003a
<i>1-Octanol + n-Dodecano</i>	$V^E$	308.15	García-Garabal, S.; 2003c
<hr/>			
<i>1-Nonanol + n-Pentano</i>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V.y col.;1998
<i>1-Nonanol + Heptano</i>	$V^E$	298.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992b
	$V^E$	308.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992b
	$V^E$	318.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992b
<i>1-Nonanol + n-Nonano</i>	$V^E$	298.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
	$V^E$	308.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
	$V^E$	318.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
<i>1-Nonanol + n-Decano</i>	$V^E$	298.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
	$V^E$		Amigo, A.; 1991

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
	$V^E$	308.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
	$V^E$	318.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
<i>1-Nonanol + n-Tetradecano</i>	$V^E$	298.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
	$V^E$	308.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
	$V^E$	318.15	García de la Fuente, I. y col.; 1992a
<i>1-Decanol + n-Pentano</i>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V. y col.; 1998 Treszczanowicz, A.J. y col.; 1981
<i>1-Decanol + n-Hexano</i>	$V^E$	283.15	Heintz, A. y col.; 1986
	$V^E$	298.15	Heintz, A. y col.; 1986 Pérez, P. y col.; 1985
	$V^E$	313.15	Heintz, A. y col.; 1986
<i>1-Decanol + n-Heptano</i>	$V^E$	298.15	Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$		Bravo, R. y col.; 1991
	$V^E$		Suhnel, K. y col.; 1981
	$V^E$		Treszczanowicz, A.J. y col.; 1978
	$V^E$	308.15	Sastry, N.V. y col., 1999
	$\rho, \Delta\eta$		Sastry, N.V. y col., 1996b
<i>1-Decanol + n-Octano</i>	$V^E$	298.15	Bravo, R. y col.; 1991
	$V^E$		Treszczanowicz, A.J. y col.; 1981

<i>Mezcla</i>	<i>Propiedad</i>	<i>T (K)</i>	<i>Referencia</i>
<i>1-Decanol + n-Nonano</i>	$V^E$	293.15	Wagner, D. y col.; 1986
	$V^E$	298.15	Bravo, R. y col.; 1991
	$V^E$		Wagner, D. y col.; 1986
	$V^E$	333.15	Wagner, D. y col.; 1986
<i>1-Decanol + n-Decano</i>	$V^E$	298.15	Amigo, A.; 1991
	$V^E$		Treszczanowicz, A.J. y col.; 1981
	$V^E$	308.15	Park, So-Ji; 1995
<i>1-Decanol + n-Dodecano</i>	$V^E$	308.15	Park, So-Ji; 1995
<i>1-Decanol + n-Hexadecano</i>	$V^E$	298.15	Treszczanowicz, A.J. y col.; 1981
<hr/>			
<i>1-Dodecanol + n-Pentano</i>	$V^E, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V. y col.; 1998
<i>1-Dodecanol + n-Heptano</i>	$\rho, \Delta\eta$	298.15	Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$	303.15	Suhnel, K. y col.; 1981
	$\rho, \Delta\eta$	308.15	Sastry, N.V. y col., 1996b
	$V^E$	313.15	Suhnel, K. y col.; 1981
<i>1-Dodecanol + n-Nonano</i>	$V^E$	298.15	Wagner, D. y col.; 1986
	$V^E$	333.15	Wagner, D. y col.; 1986
<i>1-Dodecanol + n-Decano</i>	$V^E$	308.15	Park, So-Ji; 1995
<i>1-Dodecanol + n-Dodecano</i>	$V^E$	308.15	Park, So-Ji; 1995



## **CAPÍTULO 2**

### **ESTUDIO EXPERIMENTAL**

## **2.1. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES Y MÉTODOS**

En este apartado, se describen los distintos instrumentos utilizados en la determinación experimental directa de las densidades, las viscosidades y las entalpías de los líquidos puros y sus mezclas binarias y ternarias. Se describen además los principios de medida de dichos instrumentos, la metodología empleada en la obtención de las propiedades citadas y las incertidumbres derivadas del método.

### **2.1.1. MEDIDA DE LAS DENSIDADES**

La densidad ( $\rho$ ) es una de las propiedades físicas más valiosas de las involucradas en el estudio experimental y teórico de los sistemas líquidos, entre otras razones, porque su valor es una consecuencia de las interacciones intermoleculares, permitiendo, además, cuantificar la densidad de energía cohesiva en los líquidos puros. Por otra parte, la densidad es un parámetro importante para el control de calidad en la producción industrial de líquidos y gases, además, constituye un indicador de la composición soluto-disolvente en mezclas de electrolitos y no-electrolitos; en el caso de los carburantes, su magnitud es imprescindible para la determinación de la energía procedente de la combustión. En esta investigación, las densidades de los líquidos puros y sus mezclas constituyen las propiedades básicas a partir de la cual se determinan otras propiedades primarias como el volumen molar de exceso de las mezclas, la viscosidad dinámica (en conjunción con la viscosidad cinemática) y la función desviación de la viscosidad.

Handa y Benson (1979) realizaron una revisión crítica bastante exhaustiva acerca de diversos métodos de obtención del volumen molar de exceso de la mezcla y, en consecuencia, de la densidad. Entre las conclusiones derivadas de su análisis, los citados autores convienen en que la densimetría de oscilación mecánica constituye uno de los métodos más fiables y precisos en la determinación de las densidades de fluidos. En este trabajo, las densidades de los

productos puros y sus mezclas binarias y ternarias fueron determinadas mediante un densímetro de oscilación mecánica de la firma Anton-Paar, cuyas características más relevantes se describen a continuación.

### 2.1.1.1. DENSÍMETRO ANTON-PAAR DMA 60/602. PRINCIPIO Y MÉTODO DE MEDIDA

El principio de medida de los densímetros de oscilación mecánica y, por tanto, del especificado en el título de este apartado, se fundamenta en el cambio que experimenta la frecuencia natural de un oscilador hueco en forma de “U” cuando su interior es ocupado por un fluido. La masa del fluido introducido, y en consecuencia, su densidad, produce un cambio en la masa efectiva del oscilador que se traduce finalmente en un cambio en la frecuencia de oscilación del mismo.

La relación entre la densidad del fluido que ocupa el interior del oscilador (o tubo muestral del densímetro) y el periodo de oscilación puede obtenerse estableciendo un símil entre el tubo muestral y un sistema compuesto de un cuerpo hueco de masa  $m$  y volumen de hueco  $V$  lleno de un fluido de densidad  $\rho$  suspendido de un resorte de constante elástica  $k$ . La frecuencia natural del sistema simulado es, por tanto,

$$\omega = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{k}{m + \rho V} \right)^{1/2} \quad (2.1)$$

donde  $(m + \rho V)$  representa la masa efectiva del oscilador. Usando la relación entre la frecuencia y el periodo de oscilación ( $\tau$ ), podemos expresar este último como:

$$\tau = 2\pi \left( \frac{m + \rho V}{k} \right)^{1/2} \quad (2.2)$$

expresión que elevada al cuadrado y asumiendo

$$A = \frac{4\pi^2 V}{k} \quad \text{y} \quad B = \frac{4\pi^2 m}{k} \quad (2.3)$$

nos proporciona la dependencia entre la densidad y el periodo de oscilación:

$$\rho = \frac{1}{A} (\tau^2 - B) \quad (2.4)$$

que constituye la ecuación básica de la densimetría de oscilación mecánica y en la que nos basaremos para la obtención de las densidades con el densímetro ANTON-PAAR DMA 60/602 (Graz, Austria). En esta última ecuación,  $A$  y  $B$  pueden considerarse como constantes características del aparato que pueden determinarse, por comparación, usando la ecuación (2.4) en combinación con dos fluidos de referencia cuyas densidades a la temperatura de trabajo estén perfectamente establecidas, sin más que medir los períodos de oscilación de los mismos. Los fluidos de referencia usados en este trabajo se indican en el apartado siguiente.

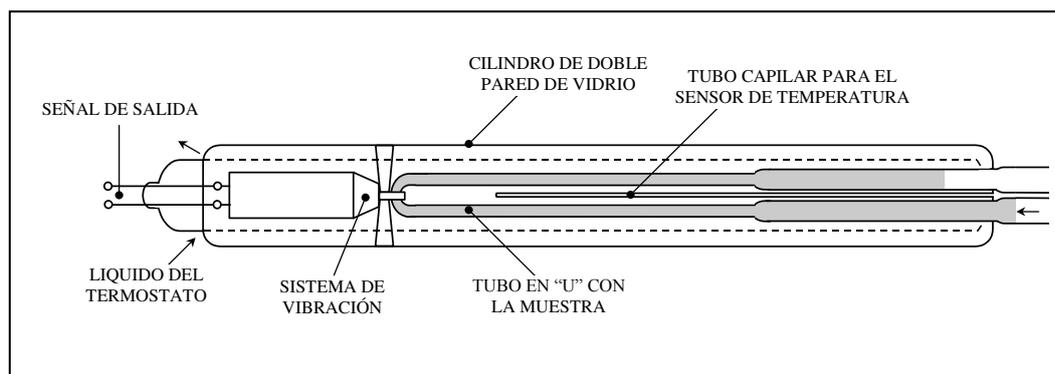
La Figura 2.1 muestra el aspecto frontal del densímetro utilizado en este trabajo y que permite la medida de densidades comprendidas en el intervalo de 0 a  $3 \text{ g cm}^{-3}$ . El equipo está formado por dos módulos cuyas funciones se detallan brevemente.



**Figura 2.1.** Densímetro ANTON-PAAR DMA 60/602

El modulo DMA-602 contiene la célula de medida (Figura 2.2) dentro de la cual se encuentra el tubo muestral, de vidrio borosilicatado (DURAN 50) y en forma de “U”, dispuesto en el centro de un cilindro de vidrio cobreado de doble

pared, soldado por sus extremos. El espacio comprendido entre el tubo muestral (oscilador) y la pared interna del cilindro está lleno de un gas de elevada conductividad térmica cuya misión consiste en facilitar un rápido equilibrio térmico entre la muestra inyectada y el líquido termostático que circula en torno a la célula de medida y a través de la doble pared del cilindro. Para el control de la temperatura de la muestra, la célula de medida dispone de un tubo capilar abierto al exterior que permite alojar una sonda de temperatura conectada a un termómetro externo.



**Figura 2.2.** Célula de medida del módulo DMA-602

El módulo DMA-602 contiene, además, un sistema que bombea aire del ambiente para el secado del tubo muestral una vez lavado éste con un disolvente volátil. En todas las mediciones efectuadas en este trabajo, la célula fue limpiada varias veces con acetona seca de la firma PANREAC cuyo contenido en agua era inferior al 0.01% y, secada, posteriormente, con aire seco conseguido intercalando en la manguera de conducción un dispositivo conteniendo gel de sílice y filtros a la entrada y salida de la cámara que contenía el gel.

El módulo DMA-60 constituye la parte electrónica del equipo y es la encargada de excitar al oscilador haciéndole vibrar en el plano perpendicular al mismo. Este módulo procesa las señales de salida de la célula de medida mostrando en una pantalla digital el periodo de oscilación del fluido, cuya densidad se desea medir. El período de oscilación, para una frecuencia previamente seleccionada, es mostrado en la pantalla con seis cifras decimales. Para las frecuencias seleccionadas en este trabajo, el número total de cifras significativas era de siete.

La temperatura de la muestra (líquidos puros y mezclas) se controló como sigue. Para aquellas mezclas a las cuales se midieron tanto la densidad como la viscosidad cinemática, el tubo muestral fue termostatado mediante un baño de la firma POLYSCIENCE (modelo 9010) capaz de mantener la temperatura con una estabilidad de  $\pm 0.01$  K en combinación con el termómetro ANTON-PAAR modelo CKT-100, dotado de una resolución de  $\pm 0.001$  K y una incertidumbre de  $\pm 0.01$  K, siendo su intervalo de medición desde 0 a 80°C. Mientras, la viscosidad era medida con otro baño de la firma SCHOTT-GERÄTE (modelo CT-1450/2, que opera con una unidad externa de refrigeración CK-100 de la misma firma) y uno de los termómetros DT100-10, DT100-20, DT100-30 y DT100-40 de ANTON-PAAR, presentando estos últimos una incertidumbre de  $\pm 0.01$  K y con intervalos de medición 14.00-25.99°C, 24.00-35.99°C y 34.00-45.99°C, respectivamente. Estos tres termómetros habían sido previamente contrastados con el CKT-100. En este caso los termómetros DT100 medían la temperatura en el seno del líquido termostático de este segundo baño.

Todas las conexiones entre ambos baños termostáticos y el densímetro estaban forradas de un material aislante al objeto de facilitar la estabilidad del equilibrio térmico.

### 2.1.1.2. CALIBRACIÓN DEL DENSÍMETRO. INCERTIDUMBRES

Para la calibración del densímetro se procedió utilizando la ecuación (2.4) en combinación con las densidades y períodos de oscilación de dos fluidos de referencia: el agua y el aire seco. Aplicando (2.4) para estos dos fluidos, puede obtenerse las constantes  $A$  y  $B$  que, sustituidas de nuevo en (2.4), dan la expresión que permite determinar la densidad de una muestra dada conociendo el período de oscilación de la misma:

$$\rho = \rho_{agua} + \frac{\rho_{agua} - \rho_{aire}}{\tau_{agua}^2 - \tau_{aire}^2} (\tau^2 - \tau_{agua}^2) \quad (2.5)$$

El agua empleada para la calibración procedía de la firma FLUKA (puriss p.a. ACS) presentando una conductividad específica a 25°C de  $5.5 \times 10^{-8} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Las densidades fueron tomadas del trabajo de Kell (1975). El aire seco se consiguió según lo descrito en el apartado anterior. Las densidades del aire fueron obtenidas a las temperaturas de trabajo mediante la fórmula de Kolhrausch (1968) siendo la presión atmosférica, necesaria en la aplicación de la citada fórmula, medida haciendo uso de un dispositivo que opera con un transductor de estado sólido (PERCEPTION II, de la firma DAVIS) con una resolución de  $\pm 0.1 \text{ mmHg}$  previamente contrastado.

Con el fin de comprobar la validez de las calibraciones efectuadas a las distintas temperaturas, se medían los periodos de dos líquidos estandarizados, *n*-dodecano y *n*-nonano, cuyas densidades eran conocidas con incertidumbres de  $\pm 0.00001 \text{ g cm}^{-3}$  (con un nivel de confianza del 95% entre 10.00 y 50.00°C) y  $\pm 0.00005 \text{ g cm}^{-3}$  (con un nivel de confianza del 95% entre 15.00 y 50.00°C), respectivamente. Las densidades del *n*-dodecano estándar eran reproducidas fielmente, siendo la diferencia en el peor de los casos de  $\pm 0.00001 \text{ g cm}^{-3}$ . Las densidades del *n*-nonano estándar eran obtenidas siempre con diferencias inferiores a la incertidumbre experimental suministrada por el proveedor. Las densidades del *n*-dodecano estándar fueron obtenidas en el National Physical Laboratory of UK y certificadas por el National Measurement Accreditation Service (NAMAS). Las densidades del *n*-nonano estándar fueron obtenidas y certificadas por el Physikalisch-Technische Bundesanstalt (PTB, Alemania).

No obstante, para el cálculo de la incertidumbre en las densidades medidas en este trabajo, se procedió haciendo uso de la expresión (2.5) en conjunción con la fórmula de propagación del error (Ku, 1966) despreciando los términos en derivadas parciales de segundo y órdenes superiores. La incertidumbre promedio en las densidades resultó ser inferior a  $\pm 0.00002 \text{ g cm}^{-3}$ .

## **2.1.2. MEDIDA DE LAS VISCOSIDADES CINEMÁTICAS**

Las viscosidades cinemática y/o dinámica son, al igual que la densidad, propiedades físicas que revisten gran importancia en el estudio estructural de los líquidos y sus mezclas. Además, entre otras utilidades prácticas, cabe destacar que la viscosidad es una propiedad necesaria para (a) el diseño correcto de procesos que involucren transferencia de masa y/o de energía como pueden ser los procesos de separación y en intercambiadores de calor, (b) la determinación del tamaño de conducciones así como de la potencia necesaria para el bombeo de fluidos a través de ellas, etc.

Al igual que para las densidades, existen diversos métodos o dispositivos para la determinación de viscosidades de líquidos: viscosímetros de cilindros concéntricos, viscosímetros capilares, viscosímetros de caída de bola, etc. Para la medida de las viscosidades obtenidas en este estudio se usaron viscosímetros capilares que proporcionaban directamente el valor de la viscosidad cinemática.

A continuación se describen el principio de medida de los viscosímetros capilares y en particular de aquellos que se usaron en las determinaciones experimentales. Asimismo, se describen las características más importantes del equipo empleado: el viscosímetro automático AVS 350 de la firma SCHOTT-GERÄTE.

### **2.1.2.1. EL VISCOSÍMETRO UBBELOHDE. PRINCIPIO DE MEDIDA**

Las viscosidades cinemáticas obtenidas en este trabajo fueron medidas haciendo usos de viscosímetros capilares del tipo Ubbelohde (Figura 2.3) de la firma SCHOTT-GERÄTE que, a diferencia de otros tipos como el de Ostwald que presenta dos tubos, presenta un tercer tubo (tubo de ventilación) que permite desahogar el viscosímetro durante la medida, haciendo que el resultado de la misma sea independiente del volumen de líquido introducido, eliminando los efectos de carga. Los viscosímetros Ubbelohde presentan unos bulbos a ambos

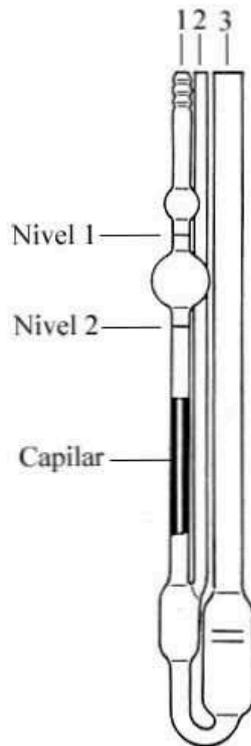
lados del tubo capilar. El bulbo superior, dispuesto encima del capilar, tiene por objeto dar mucha capacidad al aparato con poca diferencia de presión. Los bulbos inferiores, dispuestos debajo del capilar, cumplen la función de recoger el líquido, una vez atravesado el capilar, sin que su nivel superior alcance la parte inferior al capilar.

Una vez introducida la muestra en el interior del viscosímetro, queda almacenada en el bulbo de tubo (3) hasta que es aspirado, mediante un sistema de bombeo, a través del tubo (1) el cual contiene el capilar, hasta situarlo por encima del nivel 1. En este instante, cesa el ascenso forzado del líquido y se deja caer libremente, midiéndose el tiempo que transcurre desde que el menisco del líquido pasa por el nivel 1 hasta que alcanza el nivel 2. El tiempo obtenido permitirá la determinación de la viscosidad cinemática de la muestra problema.

Como es bien sabido, Navier y Stokes introdujeron el concepto de viscosidad dinámica en su teoría acerca de los fluidos viscosos. Este parámetro es definido como la fuerza, por unidad de área, que es precisa para mantener una diferencia unidad entre las velocidades de dos capas fluidas paralelas, separadas entre sí la unidad de distancia. En los viscosímetros capilares, como el Ubbelohde, la viscosidad de un fluido newtoniano depende, fundamentalmente, de la proporción existente entre la velocidad de flujo del fluido debida a una diferencia de presión aplicada y las características geométricas del tubo capilar. Esta relación es descrita por la bien conocida ecuación de Poiseuille,

$$\eta = \frac{\pi R^4 \Delta p}{8V L} t \quad (2.6)$$

donde  $V$  es volumen de fluido que fluye a través del capilar en un tiempo  $t$ ,  $\eta$  es el coeficiente de viscosidad absoluta o viscosidad dinámica,  $\Delta p = p - p_o$  es la diferencia de presiones aplicada,  $R$  es el radio del capilar y  $L$  su longitud. Cuando el movimiento del fluido es una caída vertical, por efecto de la gravedad puede escribirse que  $\Delta p = \rho gH$ , siendo  $g$  la aceleración de la gravedad y  $\rho$  la densidad del liquido, en nuestro caso.



**Figura 2.3.** Viscosímetro Ubbelohde.

La ecuación (2.6) fue deducida sobre la base de varios supuestos tales como la consideración de flujo laminar y constante. Para que se cumplan la condición de flujo laminar, los viscosímetros son diseñados para operar en intervalos donde el número de Reynolds se inferior a 300. La condición de flujo constante no se verifica en aquellas posiciones próximas a la entrada y salida del capilar, lo que hace que sea preciso introducir un término que corrija los resultados en (2.6). La corrección más acertada es la denominada corrección de energía cinética o corrección de Hagenbach, que se ampara en el hecho de que la presión aplicada no se invierte sólo en vencer las fuerzas de viscosidad sino que, parte de ella, se utiliza en acelerar al líquido a la entrada del depósito. Incluyendo dicha corrección

(Van Vazer y col., 1963; Kaiser y col., 1989), la expresión para la viscosidad cinemática queda finalmente como

$$\nu = \frac{\pi R^4 g H}{8V L} t - \frac{mV}{8\pi L t} \quad (2.7)$$

donde  $m$  es un factor que aumenta con el número de Reynolds y depende, según Canon y col. (1960), de la forma de los terminales del capilar. La expresión anterior suele escribirse en la forma simplificada

$$\nu = K(t - \vartheta) \quad (2.8)$$

donde  $K$  es una constante característica del viscosímetro dada por la relación

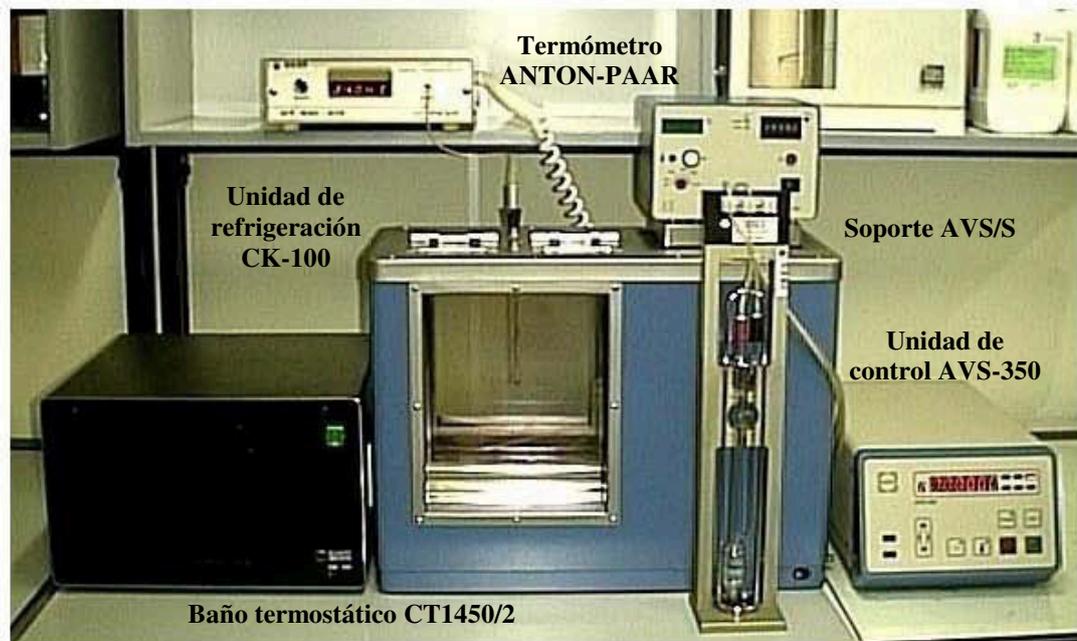
$$K = \frac{\pi R^4 g H}{8V L} \quad (2.9)$$

y que es determinada haciendo fluir un líquido de viscosidad perfectamente establecida a una temperatura dada. El término  $\vartheta$  que es conocido como la corrección de tiempo de Hagenbach depende del tiempo de flujo del líquido a través del capilar y sus valores son suministrados por el fabricante del viscosímetro.

### **2.1.2.2. EL VICOSÍMETRO AUTOMÁTICO AVS-350 DE SCHOTT-GERÄTE. MÉTODO OPERATIVO**

Bajo esta denominación se engloban todos aquellos dispositivos que intervienen en la medida de la viscosidad con inclusión del viscosímetro capilar cuyas características se han descrito en el apartado anterior (una imagen del equipo completo es mostrada en la Figura 1.4). Puesto que todos los dispositivos eran de la firma SCHOTT-GERÄTE, omitiremos mencionarla en la descripción siguiente, indicando solamente el modelo correspondiente a la unidad o dispositivo que se trate.

Una vez introducida la muestra en el viscosímetro Ubbelohde, se coloca éste en un pedestal de acero inoxidable y el conjunto es fijado a un soporte AVS/S que, entre otras funciones, permite el ajuste en la verticalidad del capilar del viscosímetro. El soporte es entonces introducido en un baño termostático transparente CT1450/2 que opera en combinación con una unidad externa de refrigeración (CK-100). El soporte AVS/S, que está conectado a la unidad de control automático AVS-350, está dotado de un sistema optoelectrónico de detección del menisco del líquido consistente en dos haces de luz que atraviesan transversalmente el capilar del viscosímetro. Cuando el haz de luz detecta el menisco del líquido (nivel 1 en la Figura 2.3) provoca una fluctuación del mismo que da lugar a una señal que es evaluada de forma exacta y que activa el contador del tiempo de flujo. Cuando el menisco pasa por el nivel 2, en la Figura 2.3, la fluctuación del haz de luz desactiva la medición del tiempo.



**Figura 2.4.** Viscosímetro automático AVS-350 de Schott-Geräte

La unidad de control automático AVS-350, además de contener el reloj de cuarzo que obtiene los tiempos de flujo del líquido con una precisión de  $\pm 0.01$  s reteniéndolos en memoria, permite seleccionar el número de medidas a realizar (en nuestro caso oscilaba entre 5 y 7), y dispone de un sistema automático de bombeo programable en tiempo que, conectado a los tubos (2) y (3) del viscosímetro, permite homogeneizar la temperatura de la muestra (15 minutos en este estudio). Las medidas de tiempo suministradas para cada una de las muestras (líquidos puros y mezclas) se promediaron para obtener, a partir de la ecuación (2.8), la viscosidad cinemática de las mismas.

El equipo posee también la posibilidad de limpiar y secar los viscosímetros una vez finalizadas las medidas. Sin embargo, nosotros hemos preferido realizar manualmente esta operación. Para ello, hacíamos bombear acetona seca varias veces en el viscosímetro y finalmente eran secados mediante una bomba de vacío.

Durante las medidas, el control de la temperatura se llevaba a cabo sumergiendo los sensores PT100 de los termómetros DT100-10, 20, 30 y 40, cuyas características se describieron en el apartado 2.1.1.1, de forma que el extremo de los mismos ocupara posiciones muy próximas al bulbo existente entre

los niveles 1 y 2 del viscosímetro representado en la Figura 2.3. Los sensores estaban protegidos por un capilar de vidrio muy delgado en el que se había introducido un material cremoso para facilitar el equilibrio térmico. La estabilidad de la temperatura resultó ser mejor que  $\pm 0.01$  K.

### **2.1.2.3. CALIBRADO DE LOS VISCOSÍMETROS. INCERTIDUMBRES**

En este trabajo se usaron viscosímetros micro-Ubbelohde (DIN) para medidas automáticas con diámetros de 0.40 (I) y 0.53 (Ic) milímetros siendo sus intervalos de medida aproximados de 0.4 a 6 y 1.2 a 18  $\text{mm}^2 \text{s}^{-1}$ , respectivamente.

Los viscosímetros utilizados habían sido calibrados previamente por SCHOTT-GERÄTE comparando con un viscosímetro de referencia a su vez calibrado en el Physikalisch-Technischen Bundesanstalt (Braunschweig, Alemania). Según los certificados de calibración emitidos por el fabricante, las constantes resultaban válidas a temperaturas inferiores a  $100^\circ\text{C}$  y para líquidos con una tensión superficial comprendida entre 20 y 30 mPa s, o con valores próximos. Esta condición se cumpliría con los líquidos utilizados en este estudio.

Cuando el intervalo de medición recomendado por el fabricante permitía el uso de agua como líquido de referencia, se testaron las constantes a las temperaturas de trabajo, haciendo uso de las viscosidades dinámicas recomendadas por Plebanski y Marsh (1987) y con el valor para la viscosidad cinemática a  $20^\circ\text{C}$ ,

$$\nu(\text{H}_2\text{O}, 293.15 \text{ K}, 101.325 \text{ kPa}) = 1.0038 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$$

igualmente recomendado por los citados autores. Las diferencias entre las constantes determinadas por nosotros utilizando el agua, y otros líquidos diversos (para aquellos viscosímetros donde el agua no podía emplearse) con viscosidades bien contrastadas (Riddick y col., 1986) eran lo suficientemente insignificantes como para modificar los valores de las constantes certificadas. Teniendo en cuenta las condiciones de trabajo expresadas en lo que antecede, y teniendo en cuenta

que al promediar los tiempos de flujo se desechaban aquellos que presentaban una desviación superior 0.5%, la incertidumbre promedio en las medidas efectuadas, resultó ser inferior al 0.2%.

### **2.1.3. SELECCIÓN Y PREPARACIÓN DE LAS MEZCLAS BINARIAS Y TERNARIAS. INCERTIDUMBRES EN LA COMPOSICIÓN**

Se describen en este apartado los criterios seguidos para seleccionar las mezclas binarias y ternarias de los distintos sistemas líquidos investigados. Así mismo, se describe el método empleado para obtener las composiciones y las incertidumbres asociadas a las mismas. Conviene, no obstante, aclarar aquí que, cuando usamos la denominación sistema binario y ternario, el término *sistema* no se corresponde exactamente con el de *sistema físico* sino con aquellas mezclas que abarcan el total de las composiciones en líquidos bicomponentes y tricompuestos, respectivamente; esta denominación es ampliamente usada en la literatura relativa a las mezclas líquidas.

Las mezclas, para un sistema binario dado, se seleccionaron de forma que las propiedades derivadas de la densidad (volumen molar de exceso, fundamentalmente) y de la viscosidad (viscosidad dinámica y desviación en la viscosidad) quedaran perfectamente descritas para todo el intervalo de composiciones. Para ello, se prepararon mezclas cuyas composiciones, expresadas como fracciones molares, eran, aproximadamente, las siguientes: 0.05, de 0.1 a 0.9 en intervalos de 0.1, y 0.95.

En el caso de los sistemas ternarios, las mezclas de un sistema dado fueron seleccionadas a partir de cálculos realizados para cuatro sistemas pseudo-binarios según se detalla a continuación. Considerando que todas aquellas mezclas ternarias  $x_1$  (1) +  $x_2$  (2) +  $x_3$  (3) cuyas composiciones dan lugar a una recta concreta que, en el diagrama triangular (Figura 1.5), parte del vértice que se corresponde con el componente (3) puro y llega a un punto dado de aquella que une los vértices correspondientes a los otros dos componentes, pueden

considerarse como un sistema pseudo-binario que puede expresarse como  $x_{12}$  (1+2) +  $x_3$  (3), encontrándose los líquidos (1) y (2) en una proporción fija a lo largo de dicha recta. Usando primas, para caracterizar a las fracciones molares de la mezcla binaria (1+2), es evidente que para el sistema pseudo-binario considerado, se ha de verificar que

$$\begin{aligned}x_1 &= x'_1 x_{12} \\x_2 &= x'_2 x_{12}\end{aligned}\tag{2.10}$$

siendo

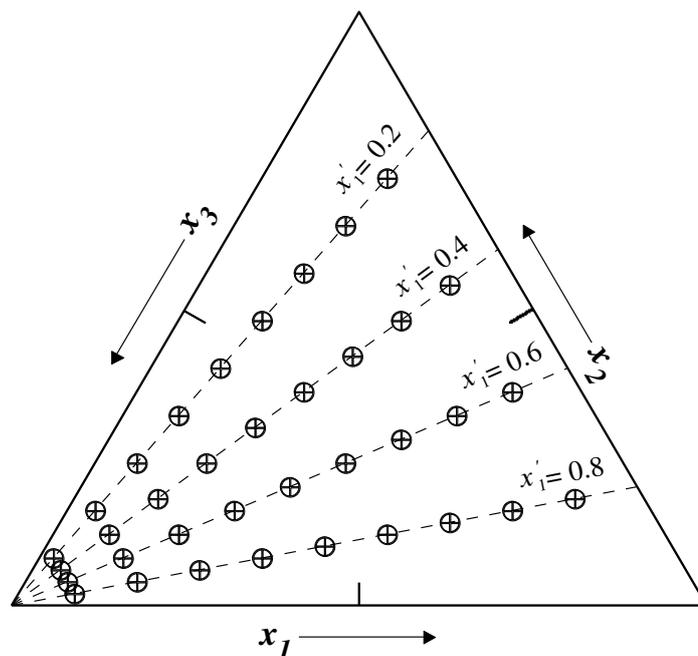
$$x_{12} = \frac{(m_1 + m_2) / (x'_1 M_1 + x'_2 M_2)}{[(m_1 + m_2) / (x'_1 M_1 + x'_2 M_2)] + (m_3 / M_3)}\tag{2.11}$$

donde las  $m_i$  y  $M_i$  representan, respectivamente, la masa del componente  $i$  y su peso molecular.

En aras de cubrir suficientemente el diagrama de composiciones ternario, se proyectó la realización de medidas experimentales para diez composiciones equidistantes de los sistemas pseudo-binarios siguientes: [0.2 (1) + 0.8 (2)] + (3), [0.4 (1) + 0.6 (2)] + (3), [0.6 (1) + 0.2 (2)] + (3) y [0.8 (1) + 0.2 (2)] + (3). En la Figura 2.5 se muestran las composiciones seleccionadas, señaladas con el símbolo ( $\oplus$ ). Además, dado que las medidas correspondientes a composiciones de mezclas binarias, ubicadas en los lados del triángulo, aportan información a la superficie que define la propiedad ternaria, se optó por eliminar algunas composiciones ternarias allí donde se producía una mayor acumulación de las mismas, es decir, próximas al componente (3) puro.

Si bien pudiera parecer de lo expuesto que las muestras eran obtenidas preparando una mezcla binaria (1) + (2) de composición aproximada a las descritas y añadir, posteriormente, a porciones de la misma, el componente (3), el razonamiento anterior se utilizó en este trabajo sólo para el cálculo de aquellos volúmenes de los tres componentes que era preciso mezclar para obtener las composiciones seleccionadas. Las mezclas ternarias, por tanto, fueron preparadas

mezclando componentes separados. De esta forma podíamos paliar dos problemas: (a) el efecto indeseable derivado de un posible deterioro del preparado binario durante el tiempo invertido en realizar todas las medidas de un sistema pseudo-binario, y (b) poder visualizar los resultados obtenidos mediante la representación del valor de la propiedad frente a la composición ternaria  $x_3$ .



**Figura 2.5.** Líneas representativas de los cuatro sistemas pseudo-binarios y composiciones seleccionadas, ( $\oplus$ ).

En definitiva, todas las composiciones seleccionadas fueron obtenidas, de forma aproximada, pesando volúmenes de los componentes previamente calculados usando las densidades obtenidas experimentalmente. Las mezclas fueron preparadas, en cantidad suficiente como para poder medir la densidad y la viscosidad cinemática, utilizando frascos de vidrio herméticamente cerrados y sellados y con capacidades muy próximas al volumen de la mezcla al objeto de evitar al máximo posibles evaporaciones. Las mediciones se llevaban a cabo acto seguido a la preparación de la mezcla.

Todas las pesadas fueron realizadas en una balanza analítica de la firma METTLER (modelo AE240) con dos campos de pesada. Las masas de las muestras, incluido el recipiente, eran siempre inferiores a 41 gramos, extremo, por

debajo del cual, las masas eran obtenidas con una precisión de  $\pm 0.01$  mg. Utilizando este dato, en combinación con las incertidumbres de las masas atómicas (IUPAC, 1995) de los elementos constituyentes de las moléculas implicadas en este trabajo (C:  $12.0107 \pm 0.0008$  uma.; H:  $1.00794 \pm 0.00007$  uma; O:  $15.9994 \pm 0.0003$  uma), en la fórmula de propagación del error, aplicada en los mismos términos que para la obtención de la incertidumbre de las densidades, se obtuvieron las incertidumbres en las fracciones molares de las mezclas, las cuales fueron inferiores, en promedio, a  $\pm 0.00003$ .

#### **2.1.4. MEDIDA DE LAS ENTALPÍAS MOLARES DE EXCESO**

La determinación de las magnitudes de exceso ofrece gran dificultad dado que requieren medidas de los coeficientes de actividad, de gran complejidad. Es por ello que se recurre a técnicas experimentales, que permitan una medida directa o al menos con los mínimos tratamientos intermedios.

En este caso, las magnitudes a medir pueden efectuarse de forma directa, por lo que la fiabilidad de los resultados sólo depende de la precisión de los equipos utilizados.

En el caso de la entalpía de exceso, se mide el flujo de calor puesto en juego cuando dos líquidos se mezclan a presión constante y a una determinada temperatura, considerando que dicho calor es debido a las nuevas interacciones moleculares consecuencia del proceso de mezcla. Este flujo de energía se mide directamente haciendo uso de la técnica de la Microcalorimetría.

##### **2.1.4.1. MICROCALORÍMETRO CALVET. PRINCIPIO Y MÉTODO DE MEDIDA**

El microcalorímetro Calvet (Calvet 1956, 1958, 1967), y Skinner. (1962) se fabrica en Lyon (Francia) por la casa SETARAM y tiene su precedente en el diseñado por Tian en 1923. Sin embargo, el utilizado en el presente trabajo se ha construido en el Laboratorio de Microcalorimetría de la Universidad de Santiago de Compostela por la profesora Paz Andrade, habiendo sido descrito en diferentes trabajos (Paz Andrade 1967).

La Figura 2.7 muestra las distintas partes de que consta el microcalorímetro, siendo de fuera a dentro las siguientes: en primer lugar se encuentra un cilindro de hierro, dentro del cual existe un relleno de lana de vidrio que actúa como aislante; el siguiente elemento es una resistencia calefactora que está conectada a un sistema

regulador-controlador de la temperatura que aporta una precisión de  $\pm 0,05$  K; esta resistencia a su vez, rodea un termostato de recintos múltiples de aluminio de forma cilíndrica, los cuales se disponen unos en el interior los otros separados entre sí por capas de amianto; a continuación un cilindro de aluminio contiene dos piezas troncocónicas o conos equipartidores que se fijan a la parte superior e inferior interna del cilindro, cuya misión consiste en corregir efectos térmicos no deseados; estos conos sostienen entre sus bases mayores un cilindro macizo de aluminio, existiendo en medio unas lentillas de acero que aseguran la uniformidad de las perturbaciones, actuando como colimadores; este cilindro macizo contiene dos elementos microcalorimétricos o termopilas, los cuales se sitúan simétricamente respecto de un plano diametral y se mantienen a la misma temperatura por medio del termostato de recintos múltiples.

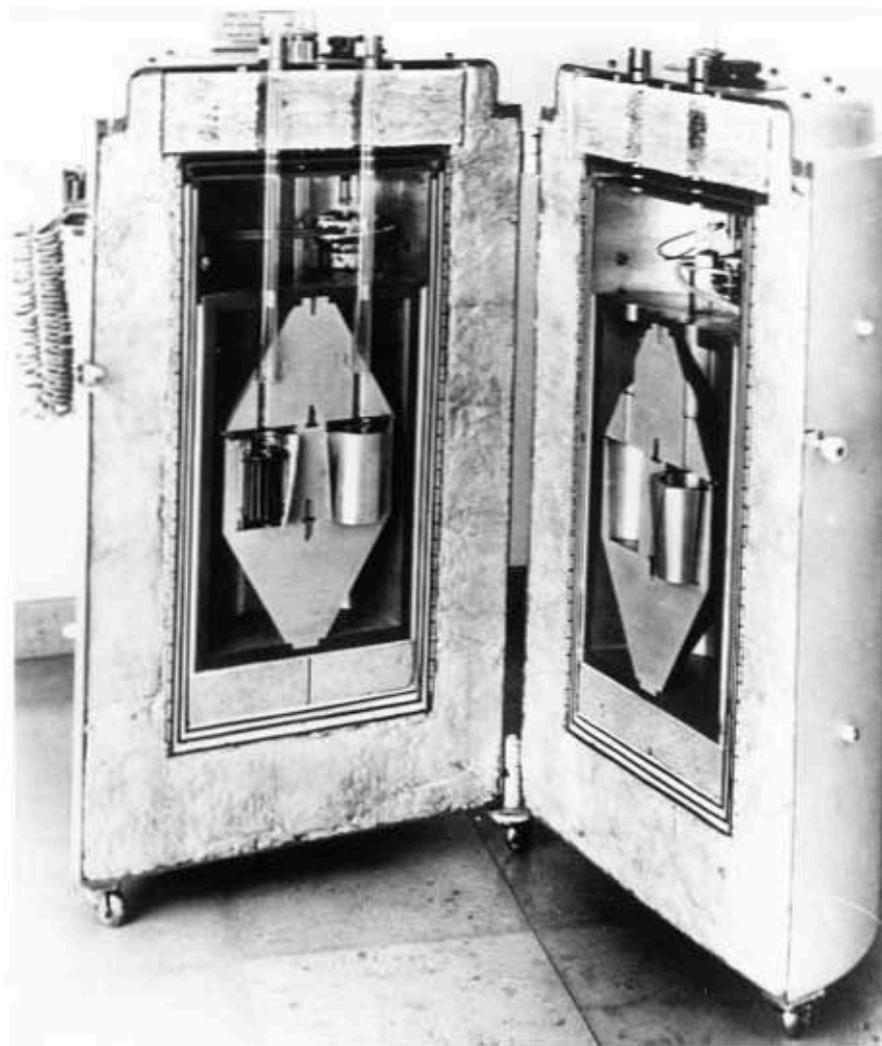
Los elementos calorimétricos son una parte fundamental del aparato y se compone cada uno de ellos de una célula cilíndrica de plata que constituye el recinto interno (R.I.), y de un cilindro que contiene la célula anterior, que se denomina recinto externo (R.E.). Ambos recintos están unidos por medio de un conjunto regulable termopares de hierro-constatán idénticos y con soldaduras uniformes, conectados entre sí en serie. Cada conjunto constituye una termopila, de tal forma que el número y tamaño de los termopares está calculado para obtener la máxima precisión y sensibilidad. En el exterior del aparato se dispone de un conmutador que permite seleccionar la sensibilidad a la cual se desea trabajar, esto es:

- ◆ pequeña sensibilidad
- ◆ mediana sensibilidad
- ◆ gran sensibilidad

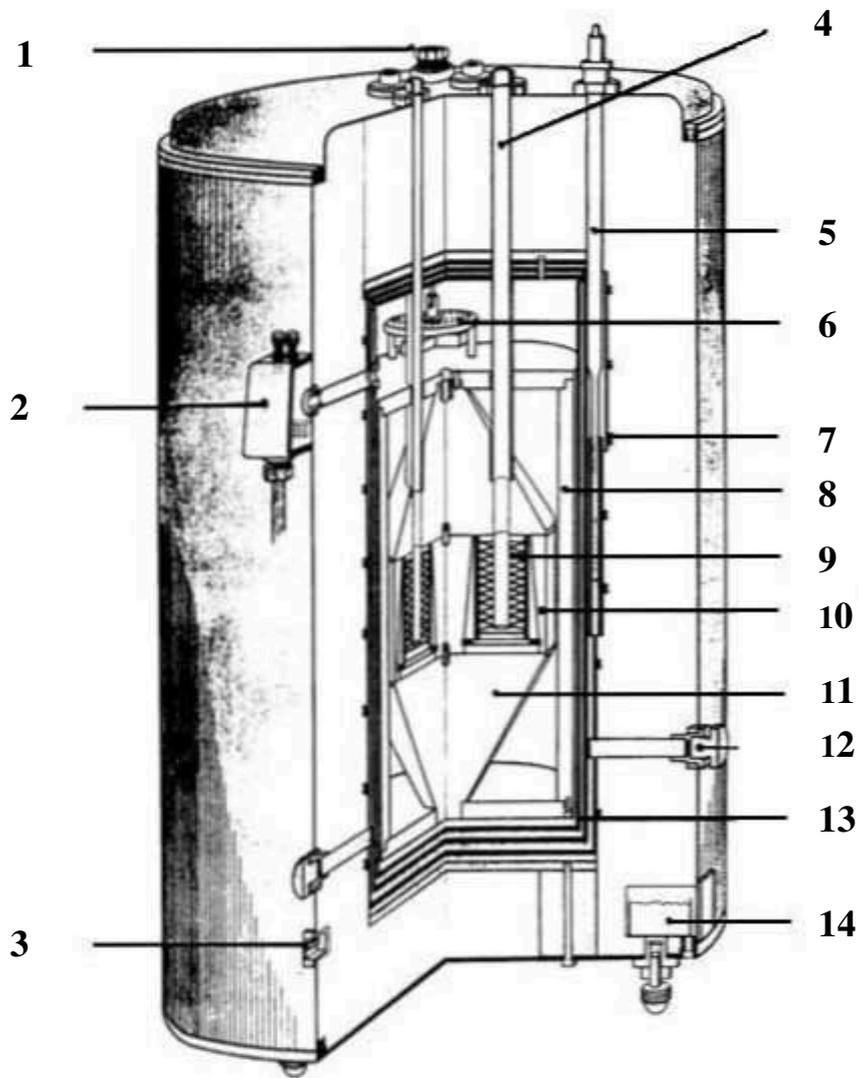
En una de las células, llamada *laboratorio*, se desarrollará el proceso de mezcla dando lugar a un efecto térmico, mientras que en la otra, denominada *testigo*, continúa el equilibrio. Como consecuencia se originará una f.e.m. por Efecto Seebeck en los termopares, que es proporcional al flujo de calor intercambiado entre el R.I. y el R.E., y por lo tanto también a la diferencia de temperatura existente entre ellos. La otra termopila (termopila Peltier o compensadora) puede conectarse a una

fuente de tensión por medio de unos bornes situados en la pared externa del microcalorímetro. Mediante este circuito se puede enviar una corriente de intensidad y sentido convenientes para compensar por Efecto Peltier la liberación o absorción de calor producido en la célula.

Estas dos termopilas se conectan entre sí en oposición o montaje diferencial, lo cual hace que se anulen efectos parásitos indeseados.



**Figura 2.6.** Microcalorímetro Calvet



**Figura 2.7.** Microcalorímetro Calvet: **1.** Botón del conmutador. **2.** Caja de conexión. **3.** Calefacción directa. **4.** Acceso a la célula. **5.** Detector de termorregulación. **6.** Conmutador de sensibilidad. **7.** Resistencia calefactora. **8.** Cuba de aluminio. **9.** Termopilas. **10.** Bloque calorimétrico. **11.** Cono equiparador de energía. **12.** Centrador de cilindros. **13.** Termostato de cilindros múltiples **14.** Desecante.

**Montaje diferencial.**

Este método fue propuesto por Joule en 1845 pero no se utilizó hasta la aparición del microcalorímetro Calvet. El método consiste en disponer dos termopilas iguales en las mismas condiciones de intercambio térmico, con un mismo recinto externo y con las capacidades caloríficas de los recintos internos muy parecidas. Además, han de conectarse entre sí los terminales de las dos termopilas correspondientes al recinto externo, y los correspondientes al recinto interno (Fig. 2.8). Asociando polos del mismo tipo se compensa cualquier f.e.m. cuyo origen sea diferente del efecto térmico debido al proceso de mezcla.

Sea  $E_1$ , la f.e.m. existente en la termopila laboratorio, y  $E_2$ , la existente en la testigo, debidas a efectos parásitos. Llamando  $n$  al número de termopares que la componen,  $\varepsilon$  a la f.e.m. de un termopar,  $\theta_i$  y  $\theta_e$  a las temperaturas del recinto interno y externo respectivamente, se puede escribir:

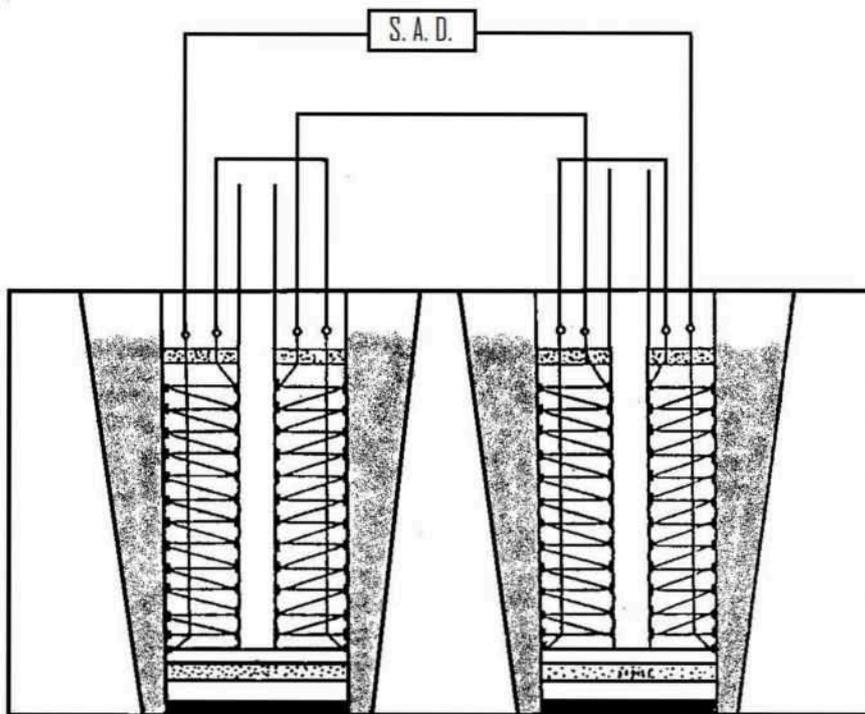
$$E_1 = n \varepsilon (\theta_{i,1} - \theta_e) \quad (2.12)$$

$$E_2 = n \varepsilon (\theta_{i,1} - \theta_e) \quad (2.13)$$

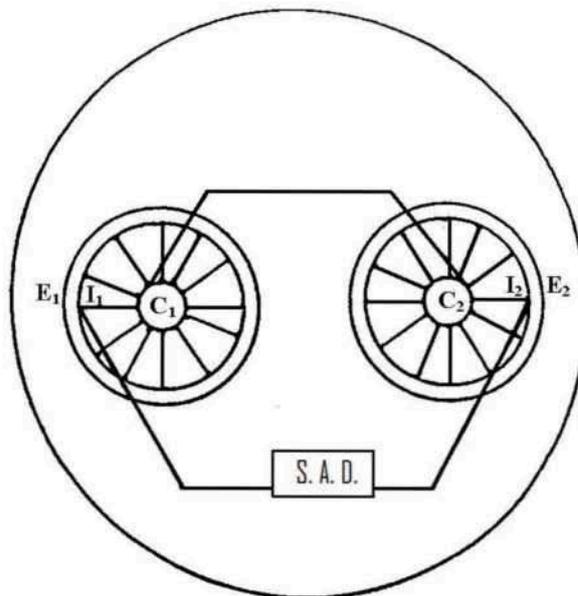
Dado que la temperatura del recinto externo en ambas termopilas es la misma, es decir, la fijada por el termostato de recintos múltiples, se puede escribir la f.e.m. total de la siguiente forma:

$$E = E_1 - E_2 = n \varepsilon (\theta_{i,1} - \theta_{i,2}) \quad (2.14)$$

expresión que es independiente de la temperatura del recinto externo, y también de las fluctuaciones parásitas del termostato, siempre y cuando las mencionadas temperaturas sean iguales.



VISTA FRONTAL



VISTA SUPERIOR

**Figura 2.8.** Montaje Diferencial.

**Principio de funcionamiento.**

a) Medidas en régimen permanente.

Sea  $\omega$  la potencia calorífica constante desarrollada en la célula laboratorio; al cabo de cierto tiempo se establece un régimen permanente entre la célula y el bloque calorimétrico a través de los termopares. Si la termopila está construida de tal forma que todos los termopares que la constituyen tienen la misma conductancia  $\gamma$ , y el mismo poder termoeléctrico  $\varepsilon$ , se puede demostrar (Nagata, I. y col., 1976) que la f.e.m. se puede expresar como:

$$E = \left( \frac{\varepsilon}{\gamma} \right) \omega \quad (2.15)$$

De esta expresión se deduce que la f.e.m. generada en la termopila es proporcional a la potencia calorífica que sale de la célula es independiente del tipo de fuente térmica y de la distribución de temperaturas. En consecuencia, se puede trabajar sin agitación, dado que no se precisa una homogeneización de la temperatura en la célula.

La ecuación general para el régimen permanente se expresa como sigue:

$$E = \left( \frac{n \varepsilon}{p} \right) \omega = \frac{\omega}{C} \quad (2.16)$$

donde:

$n$  es el número de termopares

$p$  es el coeficiente de fuga térmica o conductancia del recinto interno

$p = n\gamma$ , que es constante para pequeñas variaciones de temperatura entre los dos recintos

$C$  es una constante que se determina mediante un calibrado previo

b) Medidas en régimen variable.

La potencia calorífica desarrollada en la célula se invierte en dos procesos: en un flujo de energía que va desde el recinto interno hasta el externo a través de los termopares, debido a una diferencia de temperaturas,  $d\theta$ , y en elevar la temperatura del recinto interno y su contenido en  $d\theta$  durante un tiempo  $dt$ . Matemáticamente se expresa de la siguiente forma:

$$\omega = p \theta + \left( \frac{d\theta}{dt} \right) C_p \quad (2.17)$$

donde  $C_p$  es la capacidad calorífica de la célula y su contenido. A partir de las ecuaciones 2.15 y 2.16, la anterior queda como sigue:

$$\omega = \left( \frac{p}{n\varepsilon} \right) E + \left( \frac{dE}{dt} \right) \frac{C_p}{n\varepsilon} \quad (2.18)$$

Sea  $C = \frac{p}{n\varepsilon}$ , y  $\tau = \frac{C_p}{p}$  la constante de tiempo del microcalorímetro. Sustituyendo estas constantes en la ecuación 2.18 obtenemos la siguiente:

$$\omega = C E + \left( \frac{dE}{dt} \right) C \tau \quad (2.19)$$

La cantidad de calor desprendido o absorbido en la célula en el intervalo de tiempo comprendido entre  $t_1$  y  $t_2$  se puede expresar como:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} \omega dt = C \int_{t_1}^{t_2} E dt + C \tau (E_2 - E_1) \quad (2.20)$$

Una vez que se ha desarrollado el proceso de mezcla, se deja que el sistema alcance las condiciones iniciales de equilibrio térmico, para las cuales el valor de la

f.e.m. inicial y final son iguales,  $E_1 = E_2$ , de forma que la ecuación 2.20 queda de la siguiente forma:

$$Q = C \int_{t_1}^{t_2} E dt \quad (2.21)$$

Esta ecuación representa el área limitada por el termograma desarrollado durante el efecto térmico.

### **Método operativo.**

En la determinación experimental de calores de mezcla se puede trabajar con diferentes montajes microcalorimétricos. En este trabajo se ha utilizado el diseñado por Paz Andrade y col. (1972) que opera a presión constante y que ha sido ampliamente experimentado con excelentes resultados.

Consiste en una célula estándar de acero inoxidable (Fig. 2.9), idéntica en su forma externa a la de calibrado, en la cual se introduce una cantidad conocida de uno de los componentes del sistema. Para ello se utiliza una balanza Mettler AT201 con una resolución de  $1 \cdot 10^{-5}$  g. A la célula se enrosca un tapón de teflón perforado, por cuyo orificio se introduce la fina aguja de una jeringuilla de 5 mL, que contiene otra cantidad del segundo componente del sistema. El volumen total de ambos líquidos ha de ser aproximadamente 10 mL. Para introducirla en el microcalorímetro se hace uso de un tubo de vidrio, al cual se enrosca la célula.

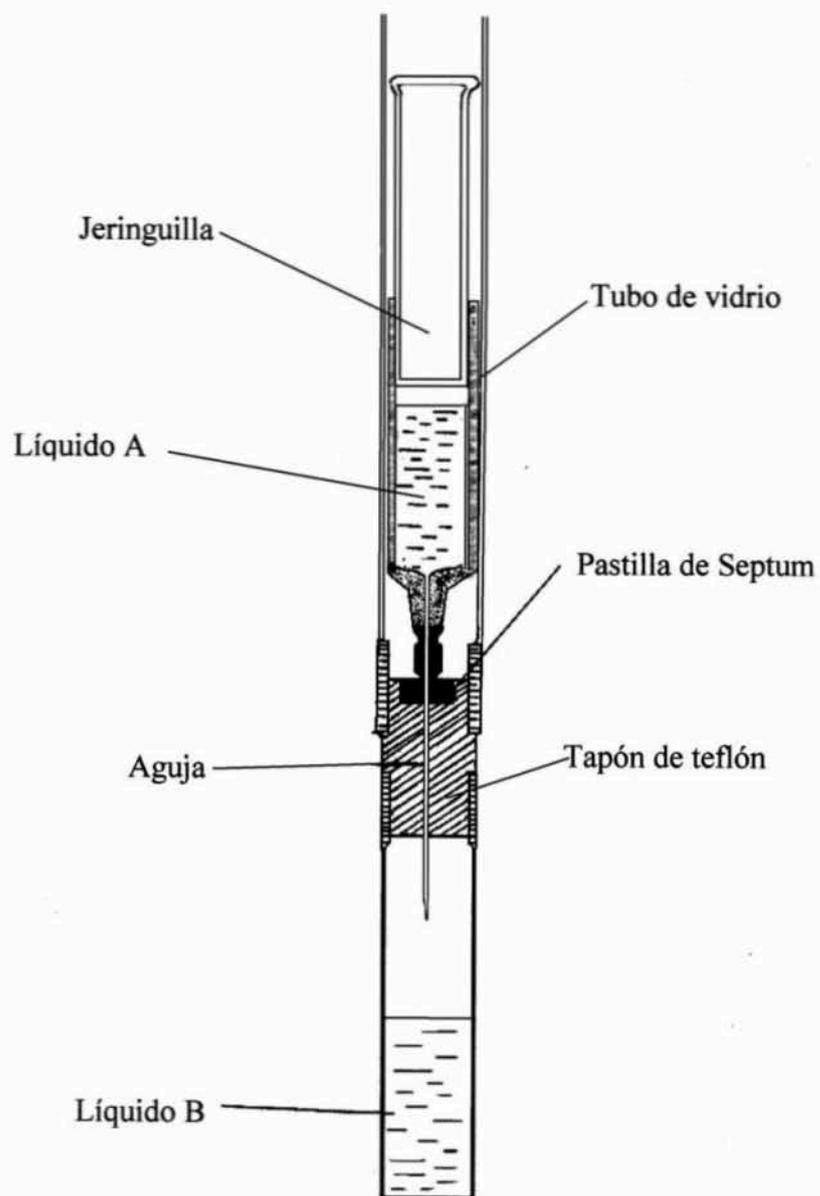
En otra célula igual a la anterior, se introducen cantidades aproximadamente iguales a las que se van a mezclar de cada uno componente. Esta será la célula testigo, que se sujeta a otro tubo de vidrio similar al anterior.

Ambas células permanecerán unas dos horas en el microcalorímetro hasta alcanzar el equilibrio térmico, transcurridas las cuales se pone en marcha la experiencia. En primer lugar se empieza con la adquisición de datos de la línea base

o cero experimental, para proceder a continuación a realizar la mezcla de los dos líquidos, presionando el émbolo de la jeringuilla de la célula laboratorio con una varilla desde el exterior. Al mismo tiempo el ordenador va registrando los valores que le suministra el voltímetro en cada instante. Al final del proceso, cuando se vuelve a alcanzar el equilibrio térmico, se obtiene el termograma completo y el valor del área bajo la curva, calculada por medio de un programa informático. Por último hay que pesar la célula para conocer la cantidad del segundo componente.

Para calcular el valor de la entalpía molar de exceso se divide el valor obtenido del calor de mezcla por el número total de moles, haciendo uso de las tablas de la IUPAC (1992) correspondientes a los pesos moleculares:

$$H_m^E ( J mol^{-1} ) = \frac{Q}{n_t} \quad (2.22)$$



**Figura 2.9.** Célula calorimétrica

### 2.1.4.2. CALIBRADO DEL MICROCALORÍMETRO

Para conocer el calor intercambiado por la célula laboratorio según se indica en la ecuación 2.21, se precisa calcular el valor de la integral  $\int E dt$ , y también el de la constante  $C$ , llamada constante de calibrado.

Dicha constante depende del microcalorímetro empleado y de la sensibilidad de trabajo, la cual es función del número de termopares empleados. Por lo tanto, para determinar su valor ha de calibrarse previamente el aparato.

#### **Calibrado eléctrico: método dinámico.**

El método de calibrado del calorímetro, consiste en introducir una célula de calibrado (Fig. 2.10) en el lugar de la célula laboratorio, para que, después de permanecer durante dos horas hasta alcanzar el equilibrio térmico, se haga pasar una corriente eléctrica de intensidad conocida, proporcionada por una fuente de alimentación (SETARAM EJP-30). Dado que la célula de calibrado posee también una resistencia conocida (constante a pesar de los cambios de temperatura que tengan lugar durante el proceso de calibrado), se producirá un desprendimiento de calor por efecto Joule que es igual a  $i^2 R t$ , siendo  $i$  la intensidad de la corriente eléctrica,  $R$  la resistencia de la célula de calibrado, y  $t$  el tiempo durante el cual la fuente de alimentación hace pasar dicha corriente. Como respuesta se va a originar en los termopares una f.e.m. por efecto Seebeck, que será proporcional al calor desprendido.

La señal del calorímetro será en forma de un termograma balístico (fig. 2.11) con un pico agudo y un decaimiento exponencial. El área que comprende la curva y la línea que une el estado inicial y final es proporcional al calor desprendido. Estas consideraciones permiten expresar:

$$i^2 R t = C \int_{t_1}^{t_2} E dt \quad (2.23)$$

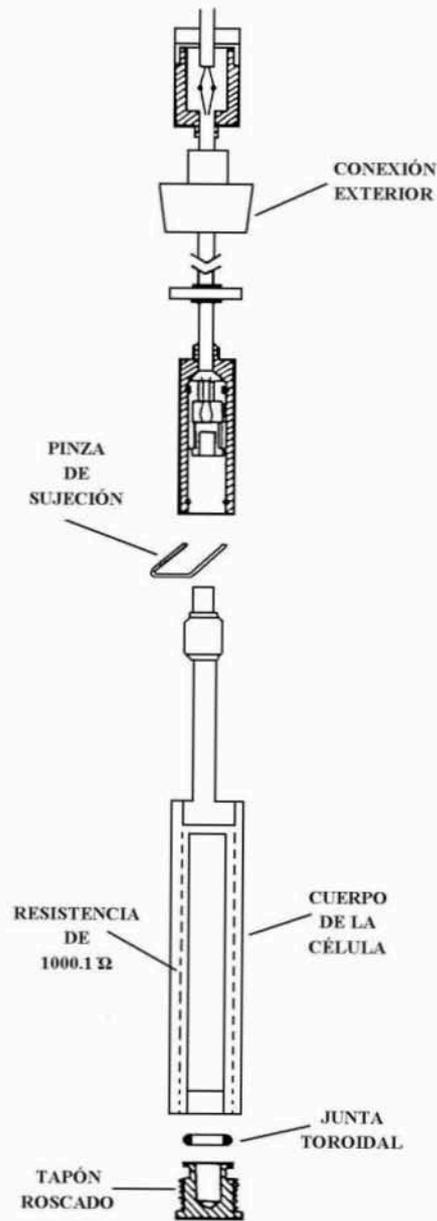


Figura 2.10. Célula de calibrado.

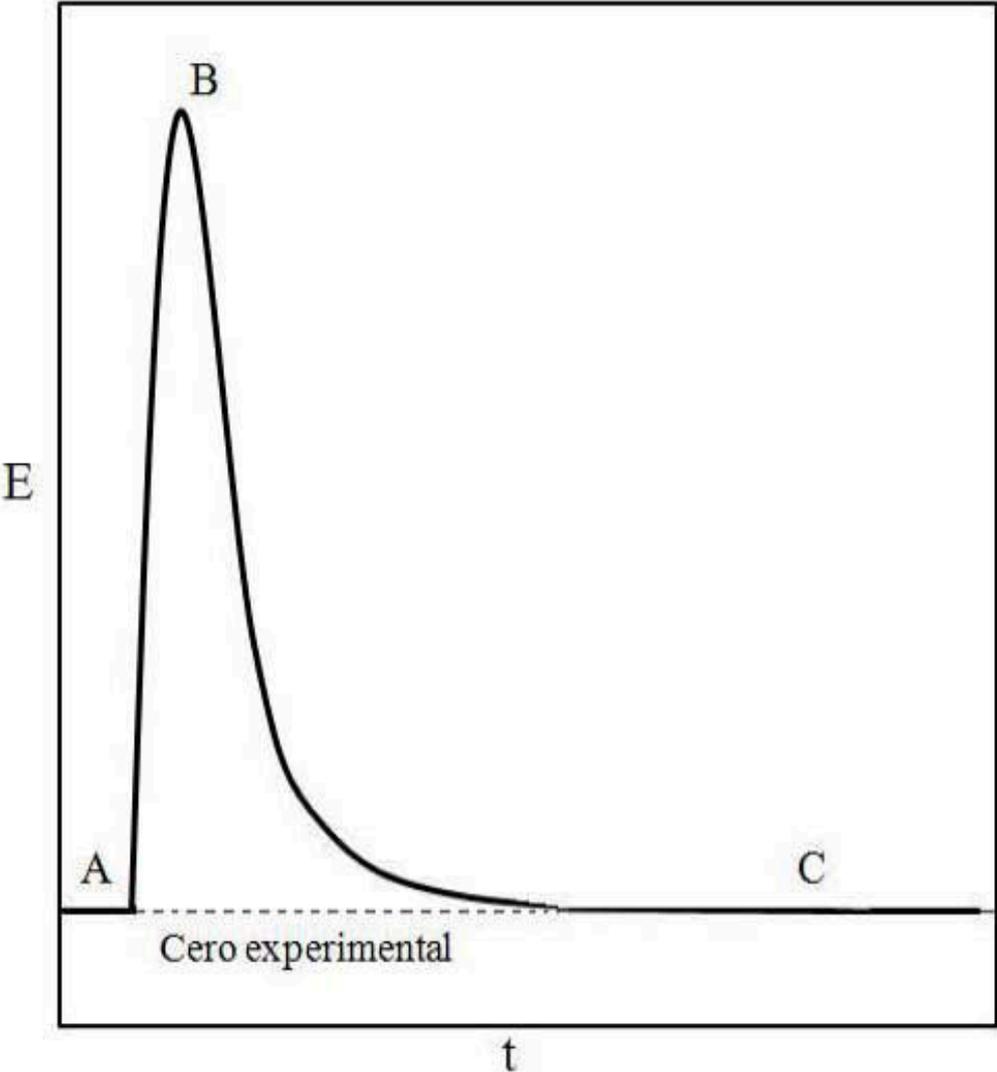


Figura 2.11. Termograma balístico.

En este trabajo se han empleado dos células de calibrado de  $957,45 \Omega$  y se ha proporcionado una intensidad con una precisión de  $1 \cdot 10^{-6}$  A.

El valor de la integral se obtiene por el conjunto microcalorímetro-voltímetro-ordenador a diferentes intensidades, y el de la constante  $C$  se calcula a partir de la representación de la ecuación (2.23), la cual es una recta que pasa por el origen de coordenadas y cuya pendiente es la propia  $C$ .

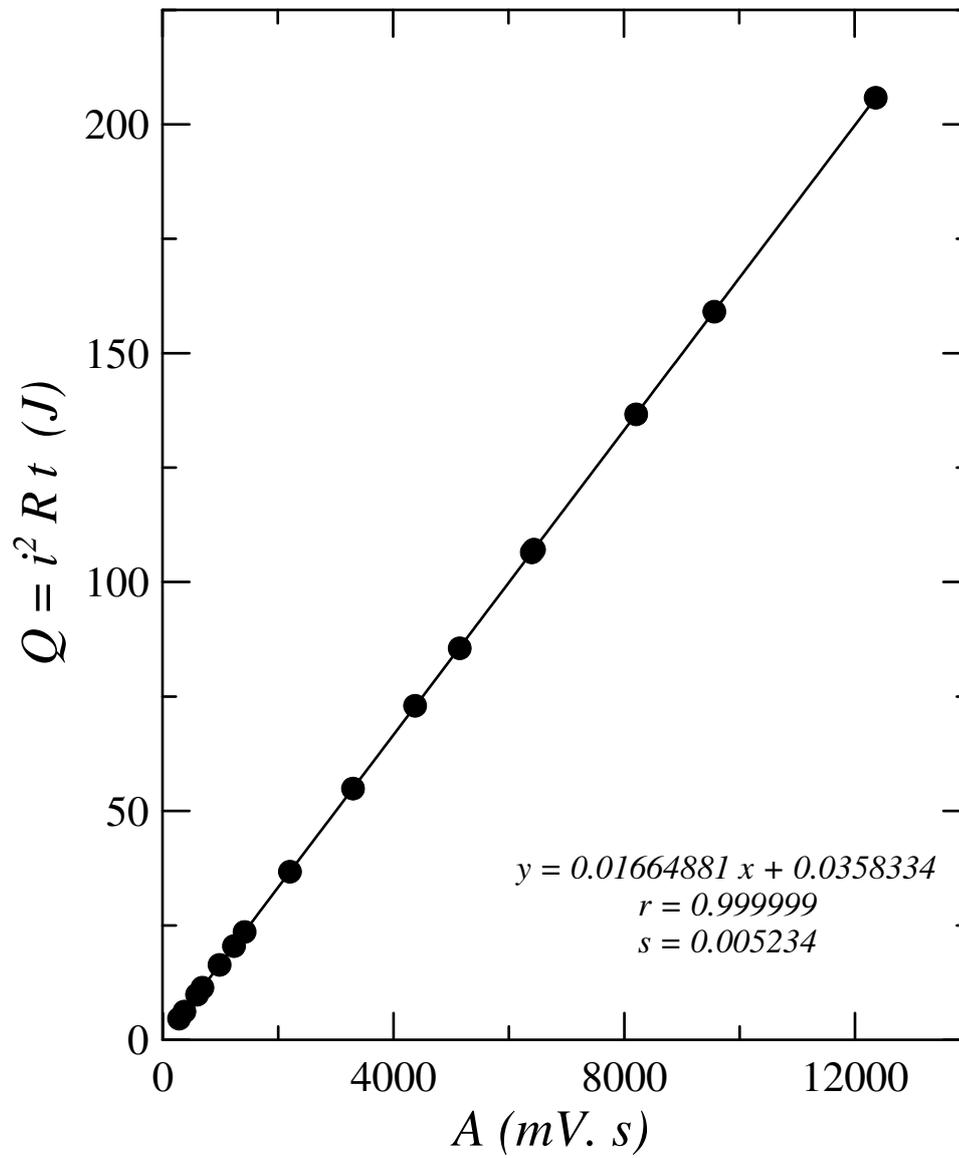
Las Figuras 2.12 y 2.13 muestran la representación de las rectas de calibrado, cuyas desviaciones estándar y los coeficientes de regresión son:

$$\begin{array}{ll} s = 5,52 \cdot 10^{-3} & r = 1.00 & \text{a } T = 303,15 \text{ K} \\ s = 3.59 \cdot 10^{-3} & r = 1.00 & \text{a } T = 303,15 \text{ K} \end{array}$$

Asimismo, en las Tablas 2.1 y 2.2 figuran los valores de la integral, de los  $Q$  experimentales y los calculados por el ajuste, a la temperatura de 303,15 K.

**Tabla 2.1.** Calibrado por efecto Joule a 303.15 usado para los sistemas:  $\{(x)$   
*Carbonato de Dimetilo + (1-x) 1-Alcohol\}*

$\text{Área} = \int_{t_1}^{t_2} E dt \quad (mV.s)$	$Q_{exp.} = i^2 R t / J$	$Q_{cal.} / J$
279	4.64926	4.68067
371	6.19804	6.2123
591	9.87158	9.8749
683	11.4086	11.4066
981	16.3886	16.3677
1231	20.4984	20.5298
1415	23.5815	23.5930
2202	36.7447	36.6952
3295	54.8977	54.8917
4371	72.9894	72.8052
5145	85.5589	85.6909
6395	106.5154	106.5011
6432	107.1044	107.1171
8204	136.6681	136.6178
9560	159.0874	159.1927
12358	205.8275	205.7744



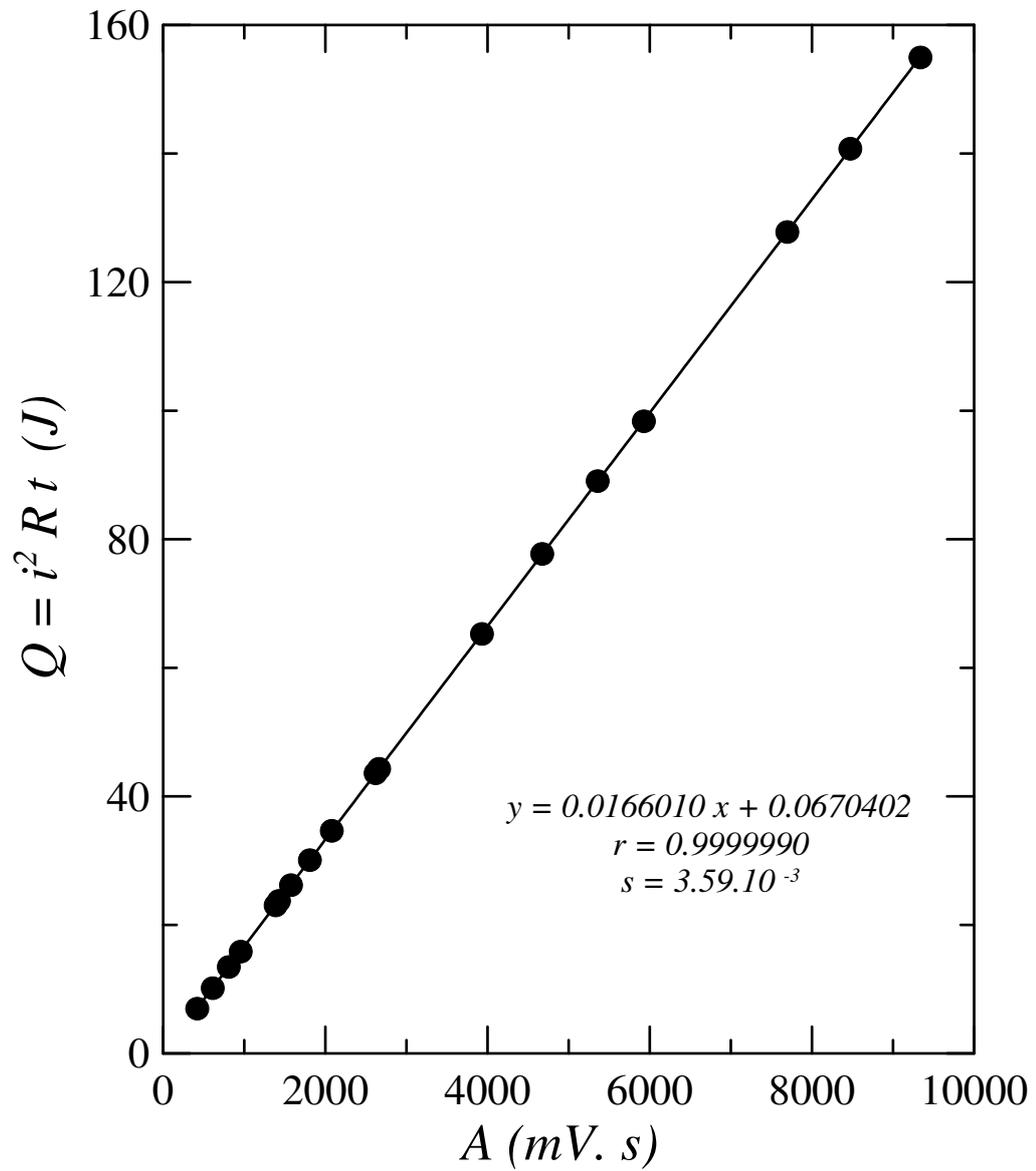
**Figura 2.12.** Recta de regresión para el calibrado por efecto joule a 303.15 K

$$C = 0.01664881$$

**Tabla 2.2.** Calibrado por efecto Joule a 303.15 usado para los sistemas:  $\{(x)$   
*Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *1-Alcohol* $\}$

$\text{Área} = \int_{t_1}^{t_2} E dt \quad (\text{mV}\cdot\text{s})$	$Q_{exp.} = i^2 R t / J$	$Q_{cal.} / J$
419	6.9798	7.0229
610	10.1692	10.1937
808	13.4605	13.4806
955	15.8500	15.9210
1386	23.0400	23.0760
1426	23.7418	23.7401
1575	26.1930	26.2136
1808	30.0840	30.0817
2078	34.6486	34.5639
2661	44.2967	44.2423
2618	43.6048	43.5285
3930	65.2784	65.3090
4673	77.7281	77.6435
5357	89.0597	88.9986
5926	98.3665	98.4446
6864	114.0343	114.0163
7695	127.8110	127.8117
8472	140.7641	140.7107
9337	154.9651	155.0706
10975	182.2605	182.2630

---



**Figura 2.13.** Recta de regresión para el calibrado por efecto joule a 303.15 K

$$C = 0.0166010$$

### **Calibrado químico**

Para comprobar los resultados obtenidos por el calibrado eléctrico, la IUPAC (1970) recomienda la determinación experimental de las entalpías de exceso de un sistema estándar, como es en este caso (ciclohexano + *n*-hexano) a 298,15 K. Este sistema ha sido ampliamente estudiado por distintos laboratorios de todo el mundo, por lo cual existe numerosa bibliografía (Watts, H. y col., 1968; Sturtevant, J. M. y col., 1969; McGlashan, M. L. y col., 1969; Murakami, S. y col. 1969; Marsh, K.N. y col. 1969)

En la Tabla 2.3, aparecen las entalpías molares de exceso de la mencionada mezcla patrón, determinadas en este trabajo y las obtenidas por Gill y Chen (1972) a partir de la expresión:

$$H_m^E \text{ (J mol}^{-1}\text{)} = x(1-x)[866,1 - 249,4(1-2x) + 97,0(1-2x)^2 - 31,8(1-2x)^3] \quad (2.24)$$

siendo *x*, la fracción molar del ciclohexano.

Los resultados obtenidos presentan una desviación inferior al 1% respecto a los calculados por la ecuación anterior.

**Tabla 2.3.** Calibrado Químico. Entalpías molares de exceso a 298,15 K. Comparación de los datos experimentales con los calculados por Gill y Chen (1972). Sistema:  $\{(x) \text{ Ciclohexano} + (1-x) \text{ n-Hexano}\}$

$x$	$H_{exp}^E / \text{J mol}^{-1}$	$H_{cal}^E / \text{J mol}^{-1}$
0,1982	120	118
0,2504	145	143
0,3016	167	164
0,3467	182	181
0,3531	186	183
0,4271	202	204
0,4673	215	212
0,4905	217	215
0,5444	222	221
0,6463	219	217
0,8245	158	156
0,8767	120	121
0,9154	89	90

## **2.2. CORRELACIONES ENTRE RESULTADOS EXPERIMENTALES**

La búsqueda de relaciones funcionales capaces de describir, de forma precisa, la dependencia con la composición de propiedades de mezcla, es objeto de dedicación por parte de numerosos investigadores. En ese sentido, la bibliografía relativa a las mezclas líquidas cuenta con una amplia y variada gama de expresiones que abarcan desde lo puramente empírico, hasta aquellas que derivan de modelos teóricos rigurosos. Todas estas expresiones, o modelos de correlación, presentan un cierto número de parámetros que han de ser obtenidos por ajuste a resultados experimentales. Dependiendo de qué expresión se trate, el valor de los coeficientes puede contener información física concreta y, por tanto, susceptible de análisis, o bien tratarse de cantidades meramente óptimas para que la función se aproxime lo mejor posible a los datos experimentales.

Al optar por una ecuación de ajuste conviene asegurar, además de la validez contrastada de la misma, su idoneidad para el tipo de mezcla y propiedad que se trate en cada ocasión. Seguidamente, comentaremos los aspectos más destacables de aquellas ecuaciones que han sido utilizadas en este trabajo. También, se describe uno de los métodos de ajuste empleados (aparte del de mínimos cuadrados) y el test estadístico que fue aplicado a los coeficientes de ajuste para evaluar su significación.

### **2.2.1. CORRELACIONES CON LA COMPOSICIÓN PARA FUNCIONES DE EXCESO Y FUNCIONES DESVIACIÓN DE MEZCLAS BINARIAS Y/O TERNARIAS**

#### **Ecuación de Redlich y Kister**

Esta ecuación, una de las más utilizadas en la representación matemática de las propiedades de exceso de las mezclas de líquidos no-electrolitos, fue usada en el presente trabajo para la correlación de los datos composición-volumen molar

de exceso, composición-desviación de la viscosidad y composición-entalpías molares de exceso de los sistemas binarios estudiados en este trabajo.

La ecuación propuesta por Redlich y Kister (1948) establece una relación entre la magnitud de exceso de un sistema multicomponente y las fracciones molares de los componentes en las mezclas, en forma de una serie de potencias (con respecto a las composiciones). Para un sistema de  $N$  componentes, los primeros términos de la mencionada ecuación son:

$$\begin{aligned}
 Y^E = & \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N x_i x_j \left[ A_{ij} + B_{ij} (x_i - x_j) + C_{ij} (x_i - x_j)^2 + \dots \right] \\
 & + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^N x_i x_j x_k \left[ A_{ijk} + \sum_{q=1}^p B_{ijk,q} (x_i - x_j)^q \right. \\
 & \left. + \sum_{q=1}^p C_{ijk,q} (x_i - x_k)^q + \sum_{q=1}^p D_{ijk,q} (x_j - x_k)^q \right] + \dots
 \end{aligned} \quad (2.25)$$

donde los cantidades subindicadas mediante  $ij$ ,  $ijk$  (o  $ijk,q$ ), ..., representan parámetros binarios, ternarios, etc., que han de ser determinados por ajuste de (2.25) a datos experimentales.

Para el caso de las mezclas binarias, la ecuación de Redlich y Kister puede obtenerse particularizando (2.25) para  $N=2$

$$Y^E = x_1 x_2 \left[ A_{12} + B_{12} (x_1 - x_2) + C_{12} (x_1 - x_2)^2 + \dots \right] \quad (2.26)$$

observándose que cada término aparece multiplicado por el factor  $x_1 x_2$ , que garantiza un valor nulo de  $Y^E$  ( $V^E$  o  $\Delta\eta$ ) en los extremos del intervalo de fracciones molares. Además, como en el caso de las mezclas binarias se verifica que  $x_1 + x_2 = 1$ , si hacemos  $x_1 = x$ , la ecuación (2.26) se puede expresar en la forma más compacta:

$$Y^E = x(1-x) \sum_{i=0}^{m-1} A_i (2x-1)^i \quad (2.27)$$

donde  $m$  representa el número total de parámetros y se han usado las identidades  $A_{12}=A_0$ ,  $B_{12}=A_1$ ,  $C_{12}=A_2$ , etc. Los coeficientes  $A_i$  en (2.27) se pueden obtener mediante un análisis de mínimos cuadrados, en el que se admiten las fracciones molares libres de error y que todos los valores de  $Y^E$  poseen igual peso estadístico. El número de coeficientes del ajuste es seleccionado de acuerdo a un criterio estadístico previamente seleccionado; en este trabajo, se empleó el test-F, el cual, es descrito en el apartado 2.2.4. En la ecuación (2.27) puede notarse que la serie de potencias está desarrollada con relación a la variable  $(2x-1)$  lo cual resulta muy conveniente puesto que al ser ésta simétrica respecto a los dos componentes, si se intercambia el orden de los constituyentes de la mezcla, sólo se operaría un cambio de signo en dicha variable.

Para el caso de las mezclas ternarias, la expresión propuesta por Redlich y Kister se puede obtener particularizando (2.25) para  $N=3$ :

$$\begin{aligned}
 Y_{123}^E = & x_1 x_2 \sum_{k=0}^{m-1} A_{12,k} (x_1 - x_2)^k + x_1 x_3 \sum_{k=0}^{m-1} A_{13,k} (x_1 - x_3)^k \\
 & + x_2 x_3 \sum_{k=0}^{m-1} A_{23,k} (x_2 - x_3)^k + x_1 x_2 x_3 \left[ A_{123} + \sum_{q=1}^p B_{123,q} (x_1 - x_2)^q \right. \\
 & \left. + \sum_{q=1}^p C_{123,q} (x_1 - x_3)^q + \sum_{q=1}^p D_{123,q} (x_2 - x_3)^q \right] \quad (2.28)
 \end{aligned}$$

En este caso, los tres primeros términos del segundo miembro de la ecuación (2.28) pueden agruparse en lo que muchos autores convienen en denominar la *contribución binaria* a la propiedad ternaria

$$Y_{\text{bin}}^E = Y_{12}^E + Y_{13}^E + Y_{23}^E \quad (2.29)$$

que contiene los parámetros, obtenidos para los sistemas binarios (1)+(2), (1)+(3) y (2)+(3) con la ecuación (2.27), y las fracciones molares experimentales de la mezcla ternaria.

Los coeficientes que quedarían por ser ajustados a los resultados experimentales ternarios serían, por tanto, aquellos del cuarto sumando de la

ecuación (2.28),  $A_{123}$ ,  $B_{123, q}$ ,  $C_{123, q}$  y  $D_{123, q}$ , el cual constituye la denominada *contribución ternaria*. El número total de éstos últimos parámetros dependerá del valor que adopte el parámetro arbitrario  $p$  (normalmente, se toma  $p=3$ ). Adoptando la notación  $A_{123} = A$ ,  $B_{123, q} = B_q$ ,  $C_{123, q} = C_q$  y  $D_{123, q} = D_q$ , la expresión (2.28) quedaría de la forma:

$$Y_{123}^E = Y_{\text{bin}}^E + x_1 x_2 x_3 \left[ A + B_1 (x_1 - x_2) + C_1 (x_1 - x_3) + D_1 (x_2 - x_3) + B_2 (x_1 - x_2)^2 + C_2 (x_1 - x_3)^2 + D_2 (x_2 - x_3)^2 + B_3 (x_1 - x_2)^3 + C_3 (x_1 - x_3)^3 + D_3 (x_2 - x_3)^3 + \dots \right] \quad (2.30)$$

### Ecuación de Morris y col.

Morris y col. (1975) correlacionaron entalpías molares de exceso de mezclas ternarias con las fracciones molares de los componentes mediante una ecuación empírica que contiene una contribución binaria calculable en los mismos términos que (2.29), pero con una contribución ternaria formalmente diferente. Dicha ecuación, que puede ser extendida a cualquier propiedad de exceso o función desviación, puede expresarse en la forma compacta

$$Y_{123}^E = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 Y_{ij}^E + x_1 x_2 x_3 \sum_{m=0}^3 \sum_{n=0}^m B_{mn} x_1^{m-n} x_2^n \quad (2.31)$$

donde el primer término del segundo miembro se corresponde con (2.29) y se obtiene por ajuste a datos experimentales binarios. Esta ecuación o, más concretamente, una forma reducida de ella, con sólo tres de los parámetros  $B_{mn}$  en el segundo miembro de (2.31), propuesta por Cibulka (1982), ha sido empleada para la correlación de las funciones de exceso y/o desviación de las mezclas ternarias investigadas en este trabajo.

La forma particular de (2.31) usada por Cibulka suele ser suficiente describir la dependencia con la composición de las propiedades de exceso en la mayor parte de los sistemas ternarios. Dicha ecuación, aunque fue inicialmente formulada para el ajuste de los volúmenes de exceso, ha sido ampliamente usada

por diversos autores en la correlación de otras funciones de exceso y/o desviación de sistemas ternarios y presenta la forma (desarrollando hasta  $m=1$  la (2.31)) siguiente:

$$Y_{123}^E = Y_{12}^E + Y_{13}^E + Y_{23}^E + x_1 x_2 x_3 [ B_{00} + B_{10} x_1 + B_{11} x_2 ] \quad (2.32)$$

siendo habitual, como se ha hecho en este trabajo, presentar los  $B_{mm}$ , en la misma forma que lo hiciera Cibulka en su trabajo original, es decir,  $B_{00} = B_0$ ,  $B_{10} = B_1$  y  $B_{11} = B_2$ .

Si bien los ajustes de los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de la viscosidad fueron efectuados, en este trabajo, con la ecuación (2.31) sólo los tres parámetros de la ecuación (2.32) bastaban para disponer de una correlación adecuada.

## **2.2.2. CORRELACIONES ESPECÍFICAS PARA LA VISCOSIDAD DE MEZCLA BINARIA Y/O TERNARIA**

Desde el trabajo pionero de Arrhenius (1887) hasta la actualidad, se han producido numerosas investigaciones que han mejorado sustancialmente nuestros conocimientos acerca de las propiedades de transporte de las mezclas líquidas y, en particular, sobre la viscosidad. Durante ese tiempo se ha consumado una cantidad notable de medidas experimentales, y propuesto numerosos modelos para la correlación, con la composición, de la viscosidad de las mezclas. Una gran parte de estos modelos son totalmente empíricos, mientras que el resto suelen ser ecuaciones derivadas de modelos teóricos basados en el concepto de volumen libre, entre otros, o en modelos similares acerca de la estructura del estado líquido y de la naturaleza del proceso de flujo. Así, en la bibliografía, se puede encontrar más de medio centenar de expresiones, entre empíricas y semiteóricas. Algunas de estas ecuaciones han sido formuladas para uso exclusivo en mezclas binarias, otras sólo para mezclas ternarias y, algunas, debido a su particular estructura, han

podido ser utilizadas tanto con mezclas binarias como con mezclas de tres o más componentes.

Las viscosidades cinemáticas y dinámicas obtenidas en esta memoria, para los sistemas binarios, se correlacionaron con la composición haciendo uso de la ecuación polinómica

$$y = \sum_{i=0}^{m-1} A_i x^i \quad (2.33)$$

donde la variable dependiente  $y$  ( $\nu$  o  $\eta$ , en nuestro caso) se expresa como suma de una serie de potencias de la variable independiente (fracción molar). Si bien es práctica habitual el empleo de la ecuación (2.33), también es cierto que el número de parámetros necesarios en el ajuste suele ser elevado y carente de significado físico alguno.

La carencia de significado físico en los parámetros de (2.33) es, sin embargo, paliada en parte por varios modelos para mezclas binarias y/o ternarias, cuyos parámetros suelen estar relacionados con factores estructurales de los componentes y con las interacciones moleculares que se ponen de manifiesto en el proceso de mezclado. Una de las características más destacables de estos modelos es que las viscosidades de los componentes puros han de ser conocidas en las condiciones de mezcla. A continuación, se describen algunos de estos modelos, que fueron seleccionados de entre los más usados, con el fin de testear su utilidad en la descripción de las viscosidades de los ocho tipos de sistemas binarios y los cuatro tipos de sistemas ternarios analizados en este trabajo.

### **Modelo de interacción multicuerpo de McAllister**

El modelo de interacción multicuerpo de McAllister (1960) está basado en la teoría de las velocidades absolutas de reacción debida a Eyring (Eyring, 1936; Glasstone y col., 1941). En la aplicación de su teoría a procesos de transporte de

gases densos y líquidos, Eyring expresó la viscosidad cinemática de un líquido, o una mezcla, en los términos siguientes:

$$\nu = \frac{h N_A}{M} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.34)$$

o bien, en términos de la viscosidad dinámica:

$$\eta = \rho \nu = \frac{h N_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \quad (2.35)$$

donde  $h$  es la constante de Planck,  $N_A$  el número de Avogadro,  $M$  el peso molecular del líquido o la mezcla,  $V$  el volumen molar,  $\rho$  la densidad y  $\Delta G^*$  la energía libre de activación del flujo viscoso.

McAllister, en la deducción de su ecuación cúbica para sistemas binarios, asume un modelo de mezcla que contiene moléculas de los tipos 1 y 2, que las interacciones son únicamente de tres cuerpos y éstas tienen lugar en un plano. Los casos correspondientes a los distintos tipos de encuentros moleculares viables y sus respectivas energías libres de activación, se pueden compendiar en el siguiente cuadro:

Tipo de interacción	1-1-1	1-2-1	2-1-1 1-1-2	2-1-2	2-2-1 1-2-2	2-2-2
Fracción de los casos totales	$x_1^3$	$x_1^2 x_2$	$2 x_1^2 x_2$	$x_1 x_2^2$	$2 x_1 x_2^2$	$x_2^3$
Energía libre de Activación	$\Delta G_1^*$	$\Delta G_{121}^*$	$\Delta G_{112}^*$	$\Delta G_{212}^*$	$\Delta G_{122}^*$	$\Delta G_2^*$

Se asume, en este caso, que la probabilidad de las interacciones depende sólo de la concentración y no de la energía libre de activación. En el modelo también se introduce la condición de que las energías libres de activación son cantidades aditivas y que la adición se produce en proporción a la fracción de los casos totales para cada interacción. Por consiguiente, se puede asumir que hay una energía libre de activación para la mezcla,  $\Delta G^*$ , dada por:

$$\Delta G^* = x_1^3 \Delta G_1^* + x_1^2 x_2 \Delta G_{121}^* + 2 x_1^2 x_2 \Delta G_{112}^* + x_1 x_2^2 \Delta G_{212}^* + 2 x_1 x_2^2 \Delta G_{122}^* + x_2^3 \Delta G_2^* \quad (2.36)$$

Ante la imposibilidad de determinar las cuatro constantes arbitrarias que aparecen en la ecuación cúbica (2.36), se hace necesario contraer dos suposiciones adicionales:

$$\Delta G_{121}^* = \Delta G_{112}^* \equiv \Delta G_{12}^* \quad (2.37)$$

$$\Delta G_{212}^* = \Delta G_{122}^* \equiv \Delta G_{21}^* \quad (2.38)$$

con lo que, incorporando (2.37) y (2.38) en la ecuación (2.36), quedaría:

$$\Delta G^* = x_1^3 \Delta G_1^* + 3 x_1^2 x_2 \Delta G_{12}^* + 3 x_1 x_2^2 \Delta G_{21}^* + x_2^3 \Delta G_2^* \quad (2.39)$$

Por otra parte, la ecuación (2.36) también puede escribirse como:

$$\Delta G^* = x_1^3 \Delta G_1^* + x_1^2 x_2 (\Delta G_{121}^* + 2 \Delta G_{112}^*) + x_1 x_2^2 (\Delta G_{212}^* + 2 \Delta G_{122}^*) + x_2^3 \Delta G_2^* \quad (2.40)$$

en cuyo caso, cotejando (2.39) con (2.40), se puede escribir:

$$\Delta G_{12}^* = \frac{\Delta G_{121}^* + 2 \Delta G_{112}^*}{3} \quad (2.41)$$

$$\Delta G_{21}^* = \frac{\Delta G_{212}^* + 2 \Delta G_{122}^*}{3} \quad (2.42)$$

A cada uno de los distintos tipos de energía de activación mostrados se le puede asignar, en virtud a la ecuación (2.34), su correspondiente viscosidad cinemática:

para la mezcla: 
$$v = \frac{h N_A}{M_{pro}} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{R T}\right) \quad (2.43)$$

para el componente puro 1: 
$$v_1 = \frac{h N_A}{M_1} \exp\left(\frac{\Delta G_1^*}{R T}\right) \quad (2.44)$$

para el componente puro 2: 
$$v_2 = \frac{h N_A}{M_2} \exp\left(\frac{\Delta G_2^*}{R T}\right) \quad (2.45)$$

para las interacciones del tipo:  
1-2-1, 2-1-1, 1-1-2 
$$v_{12} = \frac{h N_A}{M_{12}} \exp\left(\frac{\Delta G_{12}^*}{R T}\right) \quad (2.46)$$

para las interacciones del tipo:  
2-1-2, 1-2-2, 2-2-1 
$$v_{21} = \frac{h N_A}{M_{21}} \exp\left(\frac{\Delta G_{21}^*}{R T}\right) \quad (2.47)$$

donde:  $M_{pro} = x_1 M_1 + x_2 M_2$ ;  $M_{12} = \frac{2 M_1 + M_2}{3}$ ;  $M_{21} = \frac{M_1 + 2 M_2}{3}$ .

Sustituyendo ahora la ecuación (2.39) en (2.43) se obtiene una expresión para la  $v$  de mezcla que presenta la forma:

$$v = \frac{h N_A}{M_{pro}} \exp\left(\frac{x_1^3 \Delta G_1^* + 3 x_1^2 x_2 \Delta G_{12}^* + 3 x_1 x_2^2 \Delta G_{21}^* + x_2^3 \Delta G_2^*}{R T}\right) \quad (2.48)$$

a partir de la cual, tomando logaritmos, obtenemos:

$$\ln v = \ln \frac{h N_A}{M_{pro}} + \frac{x_1^3 \Delta G_1^* + 3 x_1^2 x_2 \Delta G_{12}^* + 3 x_1 x_2^2 \Delta G_{21}^* + x_2^3 \Delta G_2^*}{R T} \quad (2.49)$$

Para eliminar las energías libres de activación que aparecen en esta última expresión, basta con tomar logaritmos en las ecuaciones (2.44) a (2.47) y combinar los resultados obtenidos con (2.49) de la forma:

$$\begin{aligned} \ln v = \ln \frac{h N_A}{M_{pro}} + x_1^3 \left( \ln v_1 - \ln \frac{h N_A}{M_1} \right) + 3 x_1^2 x_2 \left( \ln v_{12} - \ln \frac{h N_A}{M_{12}} \right) \\ + 3 x_1 x_2^2 \left( \ln v_{21} - \ln \frac{h N_A}{M_{21}} \right) + x_2^3 \left( \ln v_2 - \ln \frac{h N_A}{M_2} \right) \end{aligned} \quad (2.50)$$

expresión que, desarrollada y agrupada convenientemente, da lugar a:

$$\begin{aligned} \ln v = & x_1^3 \ln v_1 + 3 x_1^2 x_2 \ln v_{12} + 3 x_1 x_2^2 \ln v_{21} + x_2^3 \ln v_2 \\ & - \ln M_{pro} + x_1^3 \ln M_1 + 3 x_1^2 x_2 \ln M_{12} + 3 x_1 x_2^2 \ln M_{21} + x_2^3 \ln M_2 \quad (2.51) \\ & + \ln h N_A - \ln h N_A (x_1^3 + 3 x_1^2 x_2 + 3 x_1 x_2^2 + x_2^3) \end{aligned}$$

observando, además, que:  $x_1^3 + 3 x_1^2 x_2 + 3 x_1 x_2^2 + x_2^3 = (x_1 + x_2)^3 = 1$  y haciendo uso de las definiciones de  $M_{pro}$ ,  $M_{12}$  y  $M_{21}$ , llegamos a la expresión final:

$$\begin{aligned} \ln v = & x_1^3 \ln v_1 + 3 x_1^2 x_2 \ln v_{12} + 3 x_1 x_2^2 \ln v_{21} + x_2^3 \ln v_2 \\ & - \ln \left[ x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right] + 3 x_1^2 x_2 \ln \left[ \frac{2}{3} + \frac{M_2}{3 M_1} \right] + 3 x_1 x_2^2 \ln \left[ \frac{1}{3} + \frac{2 M_2}{3 M_1} \right] \quad (2.52) \\ & + x_2^3 \ln \left[ \frac{M_2}{M_1} \right] \end{aligned}$$

Cabe resaltar que este modelo de tres cuerpos resulta adecuado para una cierta cantidad de sistemas lo que apoya la premisa de que, al menos en algunos casos, la aproximación unidimensional es suficiente. No obstante, conviene resaltar que, si los dos tipos de moléculas constituyentes de la mezcla difieren en tamaño (radio molecular) en un factor mayor que 1.5, se hace necesario tomar en consideración otras interacciones que comprendan a más de tres moléculas y, especialmente, sobre una base tridimensional.

Nótese que la ecuación (2.52) sólo contiene dos parámetros,  $v_{12}$  y  $v_{21}$ , ajustables a los datos experimentales. Acerca del posible significado físico de éstos, Corradini y col. (1993), en concordancia con Reid y col. (1977) y Glasstone y col. (1941), aseguran que pueden relacionarse con las interacciones específicas que tienen lugar entre moléculas diferentes.

Ante las insuficiencias mostradas por el modelo cúbico, especialmente cuando las moléculas de los distintos componentes de la mezcla presentan una gran diferencia de tamaño, surge la necesidad de establecer un nuevo modelo de signo más general. Para ello, McAllister propone un modelo de interacción de cuatro cuerpos que se aproxime, de forma más realista, a un contexto en tres dimensiones y en el que se contemplen interacciones más complejas. Las

interacciones a considerar, en este caso, son de 16 tipos diferentes. Dos de ellas corresponden a los componentes puros (1-1-1-1 y 2-2-2-2), ocho atañen a interacciones entre tres moléculas de un componente con una molécula del otro (1-1-1-2, 1-1-2-1, 1-2-1-1, 2-1-1-1, o bien, 2-2-2-1, 2-2-1-2, 2-1-2-2, 1-2-2-2) y los seis tipos restantes se refieren a contactos que involucran dos moléculas de cada componente (1-1-2-2, 2-1-2-1, 2-1-1-2, 1-2-1-2, 1-2-2-1, 2-2-1-1). Procediendo de manera totalmente análoga a como se hiciera con el modelo cúbico, anterior, la energía libre de activación para la mezcla viene dada ahora, por

$$\Delta G^* = x_1^4 \Delta G_1^* + 4 x_1^3 x_2 \Delta G_{1112}^* + 6 x_1^2 x_2^2 \Delta G_{1122}^* + 4 x_1 x_2^3 \Delta G_{2221}^* + x_2^4 \Delta G_2^* \quad (2.53)$$

que conduce, finalmente a la ecuación, para la viscosidad cinemática, siguiente:

$$\begin{aligned} \ln \nu = & x_1^4 \ln \nu_1 + 4 x_1^3 x_2 \ln \nu_{1112} + 6 x_1^2 x_2^2 \ln \nu_{1122} + 4 x_1 x_2^3 \ln \nu_{2221} + x_2^4 \ln \nu_2 \\ & - \ln \left[ x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right] + 4 x_1^3 x_2 \ln \left[ \frac{3}{4} + \frac{M_2}{4 M_1} \right] + 6 x_1^2 x_2^2 \ln \left[ \frac{1}{2} + \frac{M_2}{2 M_1} \right] \\ & + 4 x_1 x_2^3 \ln \left[ \frac{1}{4} + \frac{3 M_2}{4 M_1} \right] + x_2^4 \ln \left[ \frac{M_2}{M_1} \right] \end{aligned} \quad (2.54)$$

Aunque la ecuación cuártica (2.54) supone una mejora sustancial, sigue siendo insuficiente para describir cierto tipo de mezclas. Así, para sistemas donde las moléculas de uno de los componentes presentan un tamaño muy superior a las del otro (por ejemplo: acetona + agua) ocurre que una sola de las grandes moléculas del primer constituyente puede, en su movimiento, desplazar a más de una docena de moléculas del segundo compuesto integrante de la mezcla (dentro de un contexto tridimensional). Por consiguiente, y para estos casos, resultaría necesario el establecimiento de ecuaciones de órdenes superiores.

El modelo cúbico de McAllister puede ser extendido para el caso de sistemas multicomponentes. En ese sentido, Kalidas y Laddha (1964) propusieron una expansión de la ecuación de McAllister de la forma:

$$\ln \nu = \sum_{i=1}^n x_i^3 \ln \nu_i + \sum_{i=1}^n x_i^3 \ln M_i - \ln \sum_{i=1}^n x_i M_i + 3 \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^n x_i^2 x_j \ln \nu_{ij} \left( \frac{2M_i + M_j}{3} \right) + \sum_{i=1}^n \sum_{\substack{j=1 \\ (i \neq j)}}^n \sum_{\substack{k=1 \\ (i \neq j \neq k)}}^n x_i x_j x_k \ln \nu_{ijk} \left( \frac{M_i + M_j + M_k}{3} \right) \quad (2.55)$$

donde aparece un nuevo parámetro  $\nu_{ijk}$  que resulta ser el mismo para cualesquiera  $i, j, k$  dados, independientemente del orden en que sean tomados. La expresión (2.55) resulta enteramente coherente con el desarrollo previo de McAllister para sistemas binarios, lo que se demuestra sin más que desarrollarla para  $n=2$  (en ese caso, desaparece el último sumando y los restantes nos conducen a la ecuación (2.52)).

En la extensión a mezclas ternarias ( $n=3$ ) dada por la ecuación (2.55) aparecen un total de siete parámetros, seis binarios ( $\nu_{12}, \nu_{21}, \nu_{13}, \nu_{31}, \nu_{23}, \nu_{32}$ ) y un coeficiente de interacción ternaria ( $\nu_{123}$ ). Este hecho confiere a la ecuación propuesta por Kalidas y Laddha varias posibilidades de uso. Por un lado, despreciando el término que contiene al parámetro ternario, resultaría posible predecir la viscosidad de un sistema de tres componentes a partir de la información de los binarios constituyentes. Por otro lado, podría usarse como ecuación de correlación en dos formas posibles: (1) estimando, a partir de la información experimental ternaria, únicamente el coeficiente  $\nu_{123}$  y (2) evaluando, simultáneamente, todos los coeficientes (binarios y ternarios) a partir de los datos de viscosidad de la mezcla ternaria.

### Ecuación de Grunberg y Nissan

En este método, la viscosidad de la mezcla líquida viene dada por la expresión general:

$$\ln \eta = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_i \sum_j x_i x_j G_{ij} \quad (2.56)$$

donde  $G_{ij}$  es un parámetro de interacción ajustable, con  $G_{ii} = 0$ . La forma más popular de la ecuación de Grunberg y Nissan (1949) para una mezcla binaria es:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d \quad (2.57)$$

donde  $d = G_{12}$  es, como se ha dicho, una constante característica del sistema. Esta ecuación de tipo parabólico (Irving, 1977) supuso una mejora, en lo tocante a la concordancia con los resultados experimentales, respecto a otras leyes de tipo aditivo (como, por ejemplo, la de Arrhenius (1887)) que no presentan, en su expresión, ninguna constante disponible. La ausencia del parámetro libre en las ecuaciones aditivas, hace que su aplicación quede restringida a un conjunto muy pequeño de mezclas, ya que, en la mayoría de los casos, se suelen producir desviaciones (tanto positivas, como negativas) respecto a la linealidad expresada por ellas.

Grunberg (1954) abunda en el estudio de la viscosidad de las disoluciones y muestra que, mediante el uso de la ecuación (2.57), se puede calcular el valor de la energía de intercambio  $w$ . El significado físico de  $w$  surge al comprobar que, cuando una molécula del componente 1 es introducida en la red del componente 2 y viceversa, se produce un incremento en la energía de red, asociado a dicho proceso de intercambio, igual a  $2w$ . La viabilidad del cálculo de  $w$ , mediante la ecuación de Grunberg y Nissan, se basa en la consideración de que el parámetro  $d$  es proporcional a  $w/RT$ .

El método de Grunberg y Nissan posibilita el desarrollo de una ecuación de ajuste para la viscosidad dinámica de mezclas ternarias. La citada expresión surge al particularizar, para el caso de tres componentes, el enunciado general de este procedimiento (ecuación (2.56)), y tiene la forma:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_3 \ln \eta_3 + x_1 x_2 G_{12} + x_1 x_3 G_{13} + x_2 x_3 G_{23} \quad (2.58)$$

donde los  $G_{ij}$  son los parámetros ajustables.

**Ecuación de Heric**

Heric (1966) desarrolló, a partir de la ecuación de Katti y Chaudhri (1964) para sistemas binarios, una ecuación para representar la viscosidad de las mezclas multicomponentes. Con una aproximación más simple, Heric obtuvo resultados comparables a los obtenidos con ecuaciones más complejas como la de Kalidas y Laddha (1964) (basada en el modelo de tres cuerpos de McAllister). Además, la ecuación de Heric presenta una estructura que posibilita una cierta elucidación teórica, ya que en ella se incluyen, separadamente, contribuciones provenientes de la mezcla “ideal” y términos que surgen de la interacción entre los componentes.

La extensión que Heric realiza sobre la ecuación de Katti y Chaudhri para adaptarla a sistemas multicomponentes, asumiendo sólo interacciones binarias, resultaría ser

$$\ln \nu = \sum_i x_i \ln \nu_i + \sum_i x_i \ln M_i - \ln \sum_i x_i M_i + \delta_{i...n} \quad (2.59)$$

donde  $\delta_{i...n}$  es una función desviación que representa el alejamiento, con respecto a un sistema no interactuante, y se expresa conforme a la expresión:

$$\delta_{i...n} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij} \quad (2.60)$$

siendo  $\alpha_{ij}$  un parámetro de interacción, con  $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$  y  $\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0$ . Para un sistema binario (1) + (2) la ecuación (2.60) adquiere la forma simplificada:

$$\delta_{12} = x_1 x_2 \alpha_{12} \quad (2.61)$$

Sin embargo, si admitimos la validez del término de interacción asumido, resulta que el parámetro  $\alpha_{12} = (\delta_{12}/x_1 x_2)$  es independiente de la concentración, lo cual no se corresponde con la realidad. Por consiguiente, con objeto de obtener una expresión más adecuada, Heric sugirió una dependencia lineal de este parámetro con la composición, de la forma:

$$\alpha_{12} = \beta_{12} + \beta'_{12} (x_1 - x_2) \quad (2.62)$$

Consecuentemente, para un sistema multicomponente, asumiendo sólo interacciones binarias, la ecuación (2.60) quedaría como:

$$\delta_{i...n} = \sum_{i < j} x_i x_j [ \beta_{ij} + \beta'_{ij} (x_i - x_j) ] \quad (2.63)$$

expresión que, introducida en (2.59) da lugar, para un sistema de dos componentes, a la ecuación:

$$\begin{aligned} \ln \nu = & x_1 \ln \nu_1 + x_2 \ln \nu_2 + x_1 \ln M_1 + x_2 \ln M_2 - \ln(x_1 M_1 + x_2 M_2) \\ & + x_1 x_2 [ \beta_{12} + \beta'_{12} (x_1 - x_2) ] \end{aligned} \quad (2.64)$$

Los coeficientes  $\beta_{12}$  y  $\beta'_{12}$  se obtienen mediante ajuste a los datos composición-viscosidad.

Con el objeto de obtener una ecuación de correlación para la viscosidad de las mezclas ternarias, extenderemos la ecuación de partida (2.59) del modelo de Heric, para el caso de tres componentes:

$$\ln \nu = \sum_{i=1}^3 x_i \ln \nu_i + \sum_{i=1}^3 x_i \ln M_i - \ln \sum_{i=1}^3 x_i M_i + \delta_{123} \quad (2.65)$$

donde  $\delta_{123}$ , según la definición expresada en (2.63), involucra seis constantes ( $\beta_{ij}$  y  $\beta'_{ij}$ ) procedentes de las tres binarias constituyentes. Ello implicaría que la función desviación contemplaría sólo interacciones totalmente binarias, lo cual, resulta inadecuado en el análisis de mezclas tricomponentes. Heric propone, entonces, para un sistema ternario, una expresión de  $\delta_{i...n}$  que contempla un término de interacción ternaria, es decir,

$$\delta_{123} = \sum_{\substack{i=1 \\ i < j}}^3 x_i x_j [ \beta_{ij} + \beta'_{ij} (x_i - x_j) ] + x_1 x_2 x_3 \gamma \quad (2.66)$$

donde  $\gamma$  puede ser una constante:

$$\gamma = \gamma_{123} \tag{2.67}$$

o ser una función dependiente de la concentración, del tipo:

$$\gamma = \gamma_{123} + \gamma'_{123} (x_1 - x_2) \tag{2.68}$$

En principio, la aproximación de  $\gamma$  expresada en (2.68) supone una cierta mejora con respecto a considerarla como una constante.

**Ecuación de Hind y col.**

Sachanov y Rjachowsky (1914) y Hind y col. (1960) sugirieron, por separado, la misma expresión formal para la viscosidad:

$$\eta = x_1^2 \eta_1 + 2 x_1 x_2 C + x_2^2 \eta_2 \tag{2.69}$$

donde  $C$  es una constante que puede ser interpretada como un parámetro de interacción. A pesar de que el primero y el tercero de los sumandos de (2.69) contengan términos cuadráticos en concentración, dicha ecuación es de tipo parabólica (Irving, 1977). Para confirmarlo, bastaría con sustituir en (2.69)  $x_1$  por  $(1-x_2)$  y obtener:

$$\eta = x_2^2 (\eta_1 + \eta_2 - 2C) + x_2 (2C - 2\eta_1) + \eta_1 \tag{2.70}$$

que ya es una función parabólica del tipo:  $f(\eta) = Ax_2^2 + Bx_2 + C$ .

La diferencia existente entre las fórmulas de Sachanov y Rjachowsky y Hind y col., reside en el valor del parámetro  $C$ . Para los primeros  $C = (\eta_1 \eta_2)^{1/2}$ , mientras que para los otros  $C = \eta_{12}$ . Por consiguiente, la forma definitiva de la ecuación de Hind y col. sería:

$$\eta = x_1^2 \eta_1 + 2 x_1 x_2 \eta_{12} + x_2^2 \eta_2 \quad (2.71)$$

ecuación a la llegaron también Bearman y Jones (1960) por procedimientos mecánico-estadísticos.

Hind y col. intentaron asociar el parámetro  $\eta_{12}$  con las interacciones entre parejas diferentes, de modo que su valor fuera igual a 0.5 ( $\eta_1 + \eta_2$ ). Sin embargo, esta relación no resultó lo suficientemente precisa con fines predictivos.

### 2.2.3. CORRELACIÓN SIMULTÁNEA CON LA COMPOSICIÓN Y LA TEMPERATURA DE FUNCIONES DE EXCESO

Según se indicó en la introducción de esta memoria, uno de los objetivos consistía en disponer de funciones  $V^E = V^E(x, T)$  adecuadas a partir de las cuales poder obtener, mediante derivación analítica, los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, los cuales, serían utilizados en el cálculo de otras propiedades volumétricas. El efecto de la temperatura y la composición fue ajustado haciendo uso de la función:

$$V^E = x(1-x) \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^q A_{ij} (2x-1)^{i-1} (T-T_0)^{j-1} \quad (2.72)$$

donde  $T_0$  es una temperatura de referencia y en nuestro caso se tomó como 298.15 K, ya que ésta corresponde con la temperatura central del intervalo de estudio [288.15 K–313.15 K]. Los volúmenes molares de exceso experimentales, para el conjunto de las temperaturas, fueron ajustados a la función:

$$\begin{aligned} V^E &= x(1-x) \sum_{i=1}^p \sum_{j=1}^3 A_{ij} (2x-1)^{i-1} (T-T_0)^{j-1} \\ &= x(1-x) \sum_{i=1}^p \left[ A_{i1} + A_{i2} (T-T_0) + A_{i3} (T-T_0)^2 \right] (2x-1)^{i-1} \end{aligned} \quad (2.73)$$

que no es más que la ecuación (2.27) propuesta por Redlich y Kister con la consideración de una dependencia cuadrática con la temperatura en los parámetros a ajustar.

#### 2.2.4. SELECCIÓN DEL NÚMERO DE PARÁMETROS EN LAS CORRELACIONES. EL TEST F

En las correlaciones de las distintas propiedades determinadas en el presente trabajo, se ha hecho uso del test-F (Bevington, 1969) para obtener el número óptimo de parámetros del ajuste. Con este test podemos obtener una medida certera de la conveniencia de incluir términos adicionales en las ecuaciones de ajuste.

Si ajustamos un conjunto de  $N$  datos mediante una función que posee  $n-1$  términos (a los que hay que añadir un término constante y, por lo tanto, dicha función tendría  $n$  parámetros) el valor resultante de la chi-cuadrado asociada  $\chi^2(n-1)$  tiene  $N-n$  grados de libertad. Si añadimos otro término a la función de ajuste, esto es, si agregamos un parámetro más, el valor correspondiente de la nueva chi-cuadrado,  $\chi^2(n)$ , tendría  $N-n-1$  grados de libertad. Debido a la naturaleza aditiva de los estadísticos que obedecen la chi-cuadrado, podemos asegurar que la diferencia  $\chi^2(n-1) - \chi^2(n)$  debe seguir la distribución  $\chi^2$  con un grado de libertad.

Además, si dos estadísticos  $\chi_1^2$  y  $\chi_2^2$  (cuyos números de grados de libertad son  $\nu_1$  y  $\nu_2$ , respectivamente) siguen una distribución  $\chi^2$ , la variable aleatoria  $f$  obtenida como el cociente entre las chi-cuadrado reducidas  $\chi_{\nu_1}^2 (= \chi_1^2 / \nu_1)$  y  $\chi_{\nu_2}^2 (= \chi_2^2 / \nu_2)$ ,

$$f = \frac{\chi_{\nu_1}^2}{\chi_{\nu_2}^2} = \frac{\chi_1^2 / \nu_1}{\chi_2^2 / \nu_2} \quad (2.74)$$

presenta una distribución  $F$  (con  $\nu_1$  y  $\nu_2$  grados de libertad) con una cierta función de distribución de probabilidad  $P_f(f, \nu_1, \nu_2)$ . Del mismo modo, la razón entre la diferencia  $\chi^2(n-1) - \chi^2(n)$  y el nuevo valor  $\chi^2(n)$ , da lugar a un estadístico  $F_\chi$  que sigue la distribución  $F$  con  $\nu_1 = 1$  y  $\nu_2 = N-n-1$ .

$$F_\chi = \frac{\chi^2(n-1) - \chi^2(n)}{\chi^2(n) / (N - n - 1)} \quad (2.75)$$

El cociente expresado por (2.75) es una medida de lo que ha mejorado el valor de la chi-cuadrado reducida con la introducción del término adicional. El valor de  $F_\chi$  será pequeño en el caso de que, con respecto a la función con  $n-1$  términos, la función con  $n$  términos no mejore significativamente el ajuste. Por consiguiente, cabe tener certidumbre sobre la correcta inclusión de un nuevo término si el valor de  $F_\chi$  es grande.

Para valorar, en el proceso de cálculo, la pertinencia de incluir un término adicional en la función de ajuste, se comparan los valores de  $F_\chi$  obtenidos con (2.75) con los valores  $F$ , obtenidos a partir de la integral de probabilidad

$$P_F(F, \nu_1, \nu_2) = \int_F^\infty P_f(f, \nu_1, \nu_2) df, \quad (2.76)$$

correspondientes a las probabilidades  $P_F(F, 1, \nu_2) = 0.05$  y  $P_F(F, 1, \nu_2) = 0.01$ . El criterio a seguir, por tanto, fue:

- a) Cuando  $F_\chi > F | P_F(F, 1, \nu_2) = 0.01 |$ , el último coeficiente incluido en la ecuación se considera significativo.
- b) Cuando  $F_\chi > F | P_F(F, 1, \nu_2) = 0.05 |$ , el último coeficiente incluido en la ecuación se rechaza.
- c) Cuando  $F | P_F(F, 1, \nu_2) = 0.05 | < F_\chi < F | P_F(F, 1, \nu_2) = 0.01 |$ , se considera que no hay motivo de aceptación o rechazo del último coeficiente introducido. Ante esta indefinición, habría que recurrir, por tanto, a otros criterios o bien aumentar el número de datos a ajustar.

Para contrastar la calidad del ajuste se usó, como índice significativo, la desviación estándar  $s$  dada por:

$$s = \left[ \frac{\sum_{i=1}^N (y_i^{exp} - y_i^{cal})^2}{N - n} \right]^{1/2} \quad (2.77)$$

determinándose también, a partir de ella, las incertidumbres de los parámetros de ajuste.

### 2.2.5. EL ALGORITMO DE MARQUARDT

Desarrollamos, a continuación, el algoritmo utilizado en el cálculo de los parámetros resultantes de los procesos de ajuste que, con excepción de aquellos realizados a través de las ecuaciones (2.27) o (2.33), se llevaron a cabo en este trabajo. Concretamente, este método se empleó en el ajuste simultáneo de  $V^E$  con la composición y la temperatura, en el ajuste de datos composición-viscosidad (binarios y ternarios) por medio de las ecuaciones específicas que fueron referidas en el epígrafe 2.2.2 (McAllister, 1960; Grunberg y Nissan, 1949; Heric, 1966; Hind y col., 1960) y en el ajuste de las funciones de exceso y/o desviación de los sistemas ternarios mediante la ecuación de Cibulka.

El algoritmo desarrollado por Marquardt (1963) combina los métodos del gradiente y de las series de Taylor basándose, para ello, en el procedimiento de máxima vecindad en virtud del cual una serie de Taylor, truncada, proporciona una representación apropiada del modelo no lineal.

El planteamiento general del problema es como sigue. Se parte de un modelo para ajustar a los datos, del tipo:

$$y^{MOD} = f(X_1, X_2, \dots, X_m; A_1, A_2, \dots, A_k) = f(\mathbf{X}, \mathbf{A}) \quad (2.78)$$

donde  $X_1, \dots, X_m$  son las  $m$  variables independientes,  $A_1, \dots, A_k$  es la población de valores de los  $k$  parámetros, e  $y^{MOD}$  es el valor esperado de la variable dependiente  $y$ . Tenemos, a su vez, un conjunto de  $n$  datos que denotaremos como:

$$(y_i, x_{1i}, x_{2i}, \dots, x_{mi}) \quad i = 1, 2, \dots, n \quad (2.79)$$

Por tanto, el problema se reduce a obtener el valor de los parámetros que minimice:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n [y_i - y_i^{MOD}]^2 = \|y - y^{MOD}\|^2 \quad (2.80)$$

Para dar respuesta a esta cuestión, Marquardt propone un algoritmo basado en el método de Gauss-Newton. Dicho método propone el desarrollo de la función de ajuste en una serie de Taylor de primer orden, de la forma:

$$y_i^{MOD} = f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}) = f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}^o) + \sum_{j=1}^k \left. \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_j} \right|_{\mathbf{a}^o} (a_j - a_j^o) \quad (2.81)$$

donde  $\mathbf{A}$  es reemplazado notacionalmente por  $\mathbf{a}$  (siendo el valor convergente de  $\mathbf{a}$ , la estimación por mínimos cuadrados de  $\mathbf{A}$ ) que representa el conjunto de los  $k$  parámetros para uno de los  $n$  datos (el superíndice  $o$  indica que corresponde al valor o aproximación inicial),  $\mathbf{x}_i$  es el vector de los valores de las  $m$  variables independientes correspondientes al  $i$ -ésimo caso y  $a_j - a_j^o$  (que denotaremos como  $\delta a_j$ ) representa los incrementos de los parámetros. Por consiguiente, incorporando los  $n$  casos, podremos reescribir la expresión (2.81) de la forma:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_o + \mathbf{V}^o \delta \mathbf{a} \quad (2.82)$$

donde  $\mathbf{V}^o$  es la matriz de derivadas ( $n \times k$ ) con elementos  $\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}) / \partial a_j$  evaluados para  $\mathbf{a}^o$ . Por tanto, el valor de  $\Phi$  predicho por (2.81) sería:

$$\Phi = \sum_{i=1}^n [y_i - y_i^{MOD}]^2 = \sum_{i=1}^n \left[ y_i - f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}^o) - \sum_{j=1}^k \left( \left. \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_j} \right|_{\mathbf{a}^o} \delta a_j \right) \right]^2 \quad (2.83)$$

La función que se muestra en (2.82) es lineal en  $\delta \mathbf{a}$ , por consiguiente, este vector de incrementos en los parámetros puede ser obtenido por un procedimiento de mínimos cuadrados estándar, haciendo

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \delta a_j} = -2 \sum_{i=1}^n \left\{ \left[ y_i - f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}^o) - \sum_{j=1}^k \left( \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_j} \Big|_{\mathbf{a}^o} \delta a_j \right) \right] \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_j} \Big|_{\mathbf{a}^o} \right\} = 0 \quad (2.84)$$

para todo  $j$ . Así, el vector  $\delta \mathbf{a}$  se obtiene, de forma genérica, resolviendo:

$$\alpha \delta \mathbf{a} = \beta \quad (2.85)$$

donde:

$$\begin{aligned} \alpha^{[k \times k]} &= \mathbf{V}^{rT} \mathbf{V}^r = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{a})}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(\mathbf{x}_n, \mathbf{a})}{\partial a_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{a})}{\partial a_k} & \dots & \frac{\partial f(\mathbf{x}_n, \mathbf{a})}{\partial a_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{a})}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{a})}{\partial a_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(\mathbf{x}_n, \mathbf{a})}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(\mathbf{x}_n, \mathbf{a})}{\partial a_k} \end{bmatrix} \\ &= \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_1} \right)^2 & \dots & \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_1} \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^n \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_1} & \dots & \sum_{i=1}^n \left( \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \right)^2 \end{bmatrix} \quad (2.86) \\ \beta^{[k \times 1]} &= \mathbf{V}^{rT} (\mathbf{y} - \mathbf{f}_r) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{a})}{\partial a_1} & \dots & \frac{\partial f(\mathbf{x}_n, \mathbf{a})}{\partial a_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f(\mathbf{x}_1, \mathbf{a})}{\partial a_k} & \dots & \frac{\partial f(\mathbf{x}_n, \mathbf{a})}{\partial a_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 - f(\mathbf{x}_1, \mathbf{a}^r) \\ \vdots \\ y_n - f(\mathbf{x}_n, \mathbf{a}^r) \end{bmatrix} \end{aligned}$$

$$= \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^n [y_i - f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}^r)] \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^n [y_i - f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a}^r)] \frac{\partial f(\mathbf{x}_i, \mathbf{a})}{\partial a_k} \end{bmatrix} \quad (2.87)$$

siendo  $\mathbf{y}$  el vector de los  $n$  valores de las variables dependientes. El superíndice  $T$  denota la transposición de la matriz. Nótese que las relaciones (2.85) a (2.87) han sido expresadas para el caso de una iteración  $r+1$  genérica, por consiguiente, el valor inicial de los parámetros sería el obtenido en el paso anterior, es decir, en la  $r$ -ésima iteración. Consecuentemente, los elementos de la matriz de las derivadas habrán de ser evaluados para  $\mathbf{a}^r$ . De ahí que la notación empleada para simbolizar dicha matriz sea  $\mathbf{V}^r$  (y  $\mathbf{V}^{rT}$  para la traspuesta), del mismo modo que, cuando se evalúan los elementos de  $\mathbf{V}$  para  $\mathbf{a}^o$  (en la primera iteración), denotamos la matriz como  $\mathbf{V}^o$ .

El procedimiento iterativo, del algoritmo de Gauss-Newton, sigue una mecánica convencional. Así, partiendo de la aproximación inicial (expresada en la ecuación (2.81), sobre la base de la estimación preliminar de los parámetros  $\mathbf{a}^o$ ), calcularíamos el  $\delta\mathbf{a}^o$  de la forma:

$$\delta\mathbf{a}^o = [\mathbf{V}^{oT} \mathbf{V}^o]^{-1} \mathbf{V}^{oT} (\mathbf{y} - \mathbf{f}_o) \quad (2.88)$$

de modo que, si la aproximación indicada en (2.81) es razonablemente buena, se podría esperar que:

$$\Phi(\mathbf{a}^o + \delta\mathbf{a}^o) < \Phi(\mathbf{a}^o) \quad (2.89)$$

De cualquier modo, se produzca o no lo indicado en (2.89), se puede continuar con el proceso iterativo. Así, en un segundo paso del proceso, empezaríamos con  $\mathbf{a}^1 = \mathbf{a}^o + \delta\mathbf{a}^o$ , y haríamos exactamente lo mismo sólo que sustituyendo  $\mathbf{a}^o$  por  $\mathbf{a}^1$ . En la iteración  $r + 1$ , por ejemplo, empezaríamos con  $\mathbf{a}^r = \mathbf{a}^{r-1} + \delta\mathbf{a}^{r-1}$  y obtendríamos un  $\delta\mathbf{a}^r$  con el que haríamos una comparación como la

de (2.89). Y así, sucesivamente, continuaríamos con las iteraciones hasta alcanzar el criterio de bondad establecido.

El método de Gauss-Newton puede presentar un comportamiento errático en sus iteraciones, debido a la singularidad de la matriz  $V$  causada por la colinealidad de las columnas. Una posible solución al problema de proximidad a la singularidad, fue aportada por Levenberg (1944) al modificar el incremento del método de Gauss-Newton, de la forma:

$$\delta \mathbf{a} = [\mathbf{V}^T \mathbf{V} + \lambda \mathbf{I}]^{-1} \mathbf{V}^T (\mathbf{y} - \mathbf{f}_o) \quad (2.90)$$

donde  $\lambda$  es un factor condicionado e  $\mathbf{I}$  es la matriz identidad. Por su parte, Marquardt sugirió un cambio diferente del incremento de Gauss-Newton, en el cual el término  $\lambda \mathbf{I}$  era sustituido por  $\lambda \mathbf{D}$ , es decir:

$$\delta \mathbf{a} = [\mathbf{V}^T \mathbf{V} + \lambda \mathbf{D}]^{-1} \mathbf{V}^T (\mathbf{y} - \mathbf{f}_o) \quad (2.91)$$

donde  $\mathbf{D}$  es una matriz diagonal con entradas iguales a los elementos de la diagonal de la matriz de curvatura  $\alpha$  ( $=\mathbf{V}^T \mathbf{V}$ ). Obsérvese que Levenberg recomienda aumentar la diagonal de  $\mathbf{V}^T \mathbf{V}$  mediante un factor aditivo, mientras que Marquardt aconseja incrementar la diagonal mediante un factor multiplicativo  $1+\lambda$ . La ecuación matricial (2.85) se transforma, con el procedimiento de Marquardt, en la forma:

$$\alpha' \delta \mathbf{a} = \beta \quad (2.92)$$

Donde

$$\alpha'_{jk} = \begin{cases} \alpha_{jk} (1 + \lambda) & \text{para } j = k \\ \alpha_{jk} & \text{para } j \neq k \end{cases} \quad (2.93)$$

Si  $\lambda$  es muy pequeño (aproximado a cero), la ecuación matricial (2.92) resultaría similar a la (2.85) desarrollada a partir de una expansión de Taylor. Por el contrario, si  $\lambda$  es muy grande, los términos de la matriz de curvatura  $\alpha'$  dominan (sería, pues, diagonalmente dominante) y la ecuación matricial (2.92) degeneraría en  $n$  ecuaciones separadas del tipo:

$$\lambda \alpha_{jj} \delta a_j \cong \beta_j \quad (2.94)$$

Los pasos seguidos para el desarrollo del algoritmo propuesto por Marquard se detallan en las líneas siguientes. Así, adoptando valores iniciales al juego de parámetros ajustables ( $\mathbf{a}$ ) se seguiría la secuencia:

- (1) Se calcula  $\Phi(\mathbf{a})$ .
- (2) Se toma un valor inicial moderado de  $\lambda$  (por ejemplo  $\lambda=0.001$ ).
- (3) Se resuelve (2.92), para calcular  $\delta \mathbf{a}$  y  $\Phi(\mathbf{a}+\delta \mathbf{a})$  con esta elección de  $\lambda$ .
- (4) Si  $\Phi(\mathbf{a}+\delta \mathbf{a}) \geq \Phi(\mathbf{a})$ , se incrementará  $\lambda$  en un factor de 10 (o cualquier otro factor sustancial) y se vuelve a (3).
- (5) Si  $\Phi(\mathbf{a}+\delta \mathbf{a}) < \Phi(\mathbf{a})$ , se disminuirá  $\lambda$  en un factor de 10, se considerará  $\mathbf{a}' = \mathbf{a}+\delta \mathbf{a}$  como nuevo punto de partida y se vuelve a (3) sustituyendo  $\mathbf{a}$  por  $\mathbf{a}'$ .

Finalmente, indicar que resulta necesario establecer una condición de parada del proceso (iterar hasta la convergencia suele ser, generalmente, inútil e innecesario), que bien podría consistir en fijar una precisión mínima, en términos de la diferencia entre dos  $\Phi$  consecutivas, que garantice la bondad del ajuste.

## **2.3. PRESENTACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES**

### **2.3.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS LÍQUIDOS PUROS**

Los líquidos utilizados en esta investigación procedían de las firmas FLUKA, PANREAC y ALDRICH. Una vez recibidos, los líquidos eran tratados con una cantidad suficiente de tamiz molecular de FLUKA (Union Carbide, 4 nm) con el fin de eliminar posibles trazas de humedad; posteriormente, las botellas eran selladas con parafilm M y almacenados en lugares protegidos de la luz. Antes de efectuar cualquier tipo de medición, aquellas porciones de cada líquido requeridas para las mismas, fueron previamente desgasificados mediante un baño ultrasónico de la firma SELECTA.

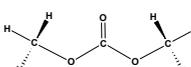
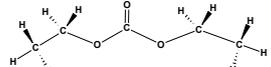
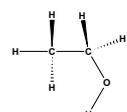
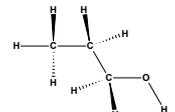
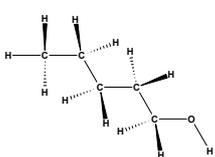
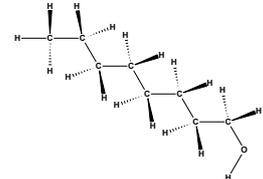
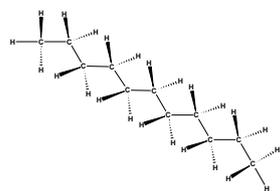
El análisis, realizado mediante cromatografía gaseosa, para evaluar el grado real de pureza de los líquidos, reveló que éste era siempre superior a aquel mostrado en los recipientes que los contenía. La pureza específica de cada uno de los líquidos es mostrada en la Tabla 2.4

En la Tabla 2.5 y en la Figura 2.14 (a) se muestran los valores de las densidades de los líquidos y los coeficientes de expansión térmica isobáricos, medidos a la presión atmosférica y a las temperaturas de, 283.15, 288.15, 293.15, 298.15, 303.15, 313.15 318.15 K, obtenidas conforme al procedimiento descrito en el apartado 2.2.1. En la Tabla 2.5 se incluyen, además, valores extraídos de la bibliografía, para su comparación. Nótese que las densidades de los líquidos puros han sido medidas no sólo a aquellas temperaturas a las que fueron medidas las propiedades de las mezclas. Con la medida efectuada a la temperatura 298.15 K, se perseguía un doble objetivo: contrastar con los datos bibliográficos (más frecuentes a 298.15 K) y asegurar, para las temperaturas extremas de este estudio (288.15 y 313.15 K), valores fiables del coeficiente de temperatura de la densidad, los cuales, serían usados con posterioridad en el cálculo de los coeficientes de expansión térmica.

Para la obtención de los coeficientes de expansión térmica isobáricos ( $\alpha$ ) de los diferentes líquidos se hizo uso de la ecuación (1.12) correlacionando, previamente, las densidades con la temperatura absoluta ( $T$ ) usando el polinomio  $\rho = a + bT + cT^2 + \dots$ , siendo obtenidos los parámetros por el método de mínimos cuadrados. Utilizando los coeficientes  $(\partial\rho/\partial T)_p$ , obtenidos por derivación analítica de las funciones  $\rho = \rho(T)$  correspondiente a cada líquido, y los datos de las densidades mostrados en la Tabla 2.5, se determinaron los coeficientes de expansión que aparecen listados en la misma Tabla 2.5. La Figura 2.14 (b) muestra la dependencia, con la temperatura, de esta propiedad para todos los líquidos involucrados en este trabajo. La incertidumbre promedio en los valores de  $\alpha$ , obtenida de las incertidumbres en la temperatura, densidad y parámetros derivados del ajuste, resultó ser inferior a  $\pm 0.0000016 \text{ K}^{-1}$ . Los valores de  $\rho$  listados en la Tabla 2.5 serían, posteriormente, usados en el cálculo de  $\alpha$ , para el caso de las mezclas binarias.

En la Tabla 2.6 se presentan los valores experimentales de viscosidad cinemática, además de a las cuatro temperaturas trabajo a la de 298.15 K, obtenidas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.1.2. En dicha tabla, se presentan también los valores para la viscosidad dinámica, calculados mediante la relación (1.16) y aquellos hallados en la bibliografía. La concordancia entre nuestros y los de otros autores es razonablemente buena. La dependencia con la temperatura de la viscosidad cinemática y la dinámica de los líquidos es mostrada en las Figuras 2.15 (a) y 2.15 (b), respectivamente.

**Tabla 2.4.** Origen y pureza de los productos de este trabajo

Producto	<i>Carbonato de Dimetilo</i>	<i>Carbonato de Dietilo</i>
Estructura		
Fórmula	$C_3H_4O_3$	$C_5H_{10}O_3$
Peso molecular	90.0788	118.1326
Pureza (botella)	$\geq 99\%$	$\geq 99.5\%$
Pureza C.G.	99.9%	99.9%
Marca	Fluka	Fluka
Producto	<i>Etanol</i>	<i>1-Propanol</i>
Estructura		
Fórmula	$C_2H_6O$	$C_3H_8O$
Peso molecular	46.0690	60.0959
Pureza (botella)	$\geq 99.8\%$	$\geq 99.7\%$
Pureza C.G.	99.98%	99.7%
Marca	Panreac	Panreac
Producto	<i>1-Pentanol</i>	<i>1-Octanol</i>
Estructura		
Fórmula	$C_5H_{12}O$	$C_8H_{18}O$
Peso molecular	88.1497	130.2303
Pureza (botella)	$\geq 99\%$	$\geq 99.5\%$
Pureza C.G.	99.6%	99.7%
Marca	Fluka	Fluka
Producto	<i>n-Undecano</i>	
Estructura		
Fórmula	$C_{11}H_{24}$	
Peso molecular	156.3116	
Pureza (botella)	$\geq 99\%$	
Pureza C.G.	99.0%	
Marca	Aldrich	

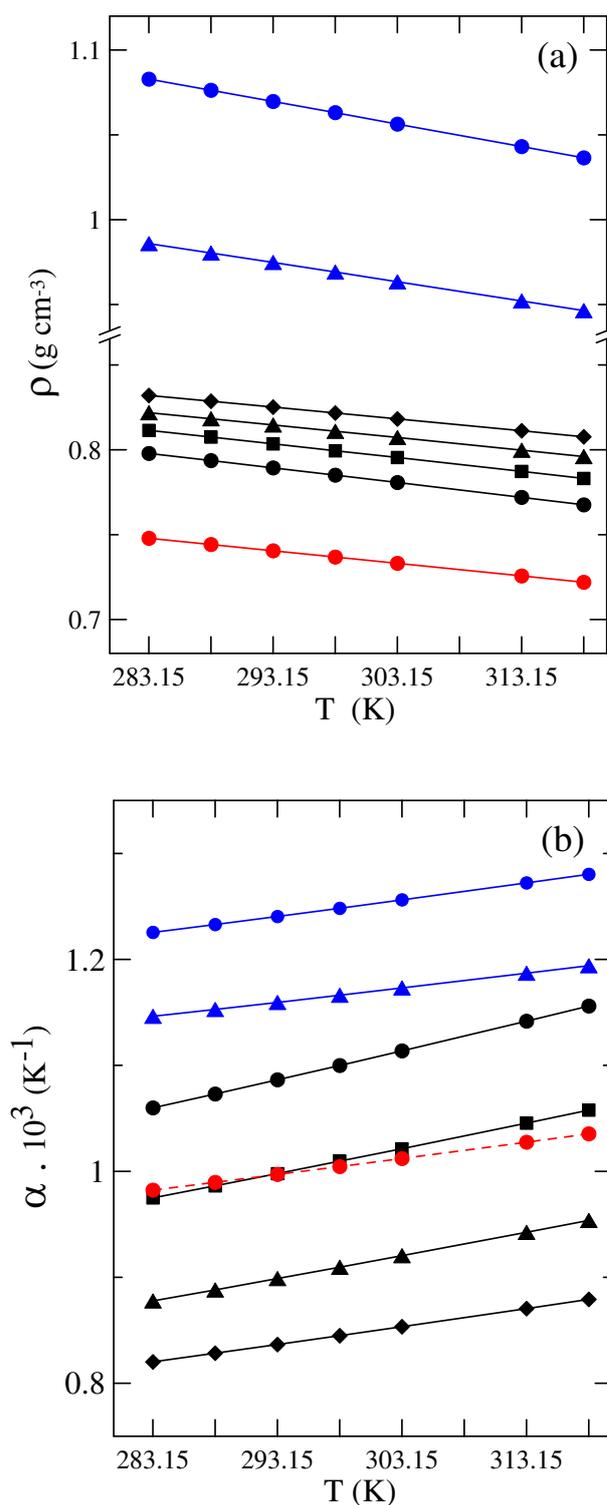
**Tabla 2.5.** Densidad,  $\rho$ , y coeficientes de expansión térmica isobáricos,  $\alpha$ , de los productos puros a distintas temperaturas.

SUSTANCIA	$T$ (K)	$\rho$ ( g cm <sup>-3</sup> )		$\alpha$ 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	
		Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
Carbonato de Dimetilo	283.15	1.08285		1.2255	
	288.15	1.07630	1.07656 <sup>a</sup>	1.2329	
	293.15	1.06969	1.0700 <sup>b</sup>	1.2405	
	298.15	1.06311	1.06307 <sup>c</sup>	1.2482	
	303.15	1.05635	1.0565 <sup>b</sup>	1.2562	
	313.15	1.04310	1.0434 <sup>b</sup>	1.2722	
	318.15	1.03646		1.2803	
Carbonato de Dietilo	283.15	0.98591		1.1463	
	288.15	0.98039	0.98043 <sup>d</sup>	1.1528	
	293.15	0.97483	0.9747 <sup>b</sup>	1.1594	
			0.97500 <sup>e</sup>		
	298.15	0.96915	0.96916 <sup>f</sup>	1.1662	
			0.96907 <sup>g</sup>		
	303.15	0.96339	0.9634 <sup>b</sup>	1.1731	
	313.15	0.95210	0.9522 <sup>b</sup>	1.1870	
318.15	0.94644	0.94767 <sup>g</sup>	1.1941		
Etanol	283.15	0.79787		1.0599	
	288.15	0.79365	0.79360 <sup>d</sup>	1.0730	
	293.15	0.78934	0.7893 <sup>b</sup>	1.0864	
	298.15	0.78507	0.78509 <sup>h</sup>	1.0999	
	303.15	0.78072	0.78075 <sup>i</sup>	1.1137	
	313.15	0.77197	0.77203 <sup>i</sup>	1.1417	
	318.15	0.76755		1.1560	
1-Propanol	283.15	0.81148		0.9750	
	288.15	0.80755	0.80760 <sup>j</sup>	0.9863	
	293.15	0.80352	0.80350 <sup>k</sup>	0.9979	
	298.15	0.79945	0.79941 <sup>e</sup>	1.0096	
			0.7995 <sup>b</sup>		
303.15	0.79547	0.79548 <sup>l</sup>	1.0213		

Tabla 2.5. Continuación

SUSTANCIA	T (K)	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )		$\alpha$ 10 <sup>3</sup> (K <sup>-1</sup> )	
		Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
1-Pentanol	313.15	0.78728	0.78729 <sup>h</sup>	1.0455	
	318.15	0.78312		1.0578	
	283.15	0.82189		0.8777	
	288.15	0.81832	0.81468 <sup>m</sup>	0.8881	
	293.15	0.81463	0.81468 <sup>m</sup>	0.8988	
	298.15	0.81096	0.81093 <sup>n</sup>	0.9095	
	303.15	0.80726	0.8072 <sup>o</sup>	0.9204	
	313.15	0.79978	0.79978 <sup>p</sup>	0.9425	
1-Octanol	318.15	0.79600		0.9537	
	283.15	0.83205		0.8202	
	288.15	0.82863	0.8292 <sup>q</sup>	0.8284	
	293.15	0.82520	0.8253 <sup>r</sup>	0.8366	
	298.15	0.82174	0.82164 <sup>s</sup>	0.8449	
			0.8218 <sup>r</sup>		
	303.15	0.81823	0.8182 <sup>k</sup>	0.8534	
	313.15	0.81122	0.8112 <sup>t</sup>	0.8705	
Undecano			0.8113 <sup>q</sup>		
	318.15	0.80769		0.8792	
	283.15	0.74784	0.74758 <sup>u</sup>	0.9823	
	288.15	0.74417	0.74385 <sup>u</sup>	0.9896	
	293.15	0.74046	0.74013 <sup>u</sup>	0.9971	
	298.15	0.73678	0.7365 <sup>v</sup>	1.0045	
	303.15	0.73308	0.73290 <sup>u</sup>	1.0121	
	313.15	0.72564		1.0275	
318.15	0.72190		1.0354		

<sup>a</sup> Pardo, (1999); <sup>b</sup> Rodríguez y col., (2001); <sup>c</sup> Francesconi y Comelli (1999a); <sup>d</sup> Riddick y col., (1986); <sup>e</sup> Yang y col., (2006b); <sup>f</sup> Lopéz y col. (2000); <sup>g</sup> Rivas y col. (2004); <sup>h</sup> Comelli y col., (1997); <sup>i</sup> Perry (1963); <sup>j</sup> Román y col., (1994); <sup>k</sup> Lide, (1999–2000); <sup>l</sup> Nikam y col., (1998); <sup>m</sup> Tsierkezos y col., (2000); <sup>n</sup> Canosa y col., (2000); <sup>o</sup> Weng, (1999); <sup>p</sup> N. Indraswati y col., (2001); <sup>q</sup> Liewy y col., (1992); <sup>r</sup> Shan y col., (1999); <sup>s</sup> Francesconi y col., (1997); <sup>t</sup> Lee, y col., (1997); <sup>u</sup> Peleteiro y col. (2005); <sup>v</sup> Touriño y col., (2005); <sup>x</sup> Troncoso y col., (2004<sup>a</sup>)



**Figura 2.14.** Propiedades físicas de las sustancias puras en función de la temperatura: (a) densidad y (b) coeficiente de expansión isobárico. (●) *Etanol*; (■) *1-Propanol*; (▲) *1-Pentanol*; (◆) *1-Octanol*; (●) *Carbonato de Dimetilo*; (▲) *Carbonato de Dietilo*; (●) *n- Undecano*

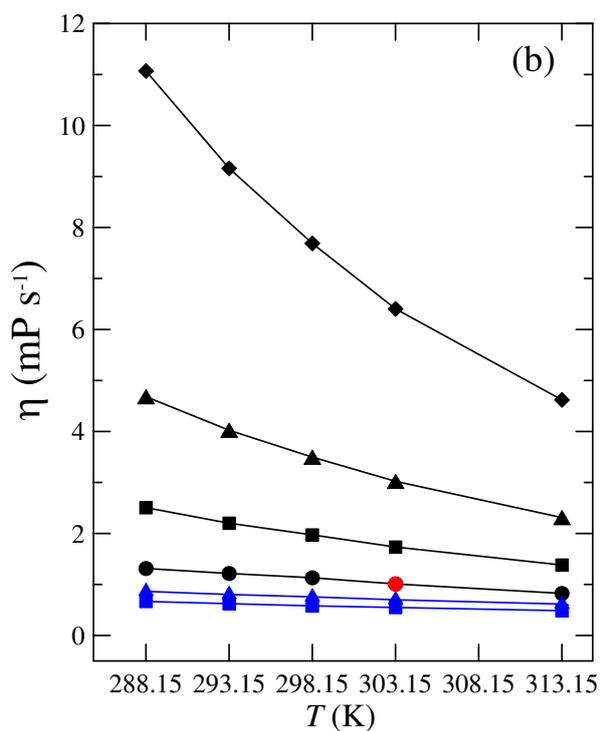
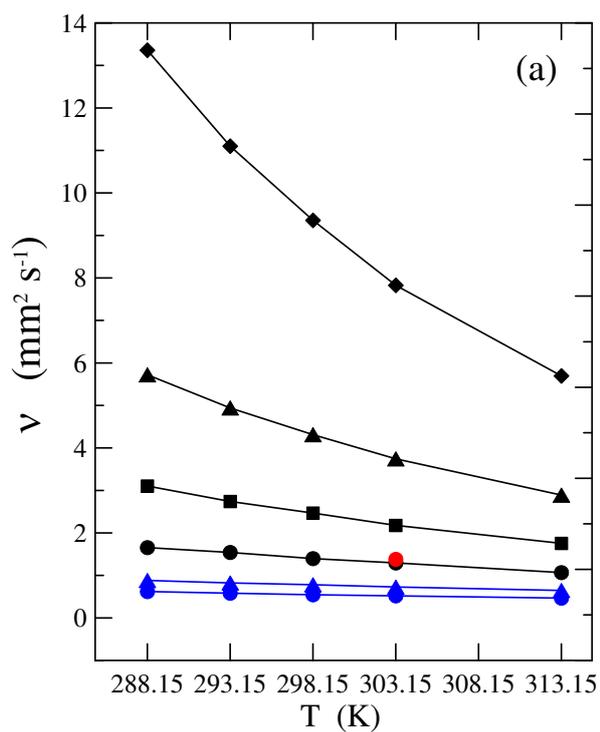
**Tabla 2.6.** Viscosidad cinemática,  $\nu$ , y viscosidad dinámica,  $\eta$ , de los productos puros a diferentes temperaturas.

SUSTANCIA	$T$ (K)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )		$\eta$ (mPa s)	
		Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
Carbonato de Dimetilo	288.15	0.620		0.667	
	293.15	0.582		0.623	0.623 <sup>a</sup>
					0.626 <sup>b</sup>
	298.15	0.545		0.579	0.585 <sup>b</sup>
	303.15	0.519		0.548	0.549 <sup>a</sup>
	313.15	0.466		0.486	0.488 <sup>a</sup>
					0.494 <sup>b</sup>
Carbonato de Dietilo	288.15	0.881		0.864	
	293.15	0.824		0.803	0.800 <sup>c</sup>
	298.15	0.781		0.757	0.750 <sup>a</sup>
	303.15	0.727		0.700	0.702 <sup>a</sup>
	313.15	0.647		0.616	0.618 <sup>a</sup>
Etanol	288.15	1.655		1.313	1.3096 <sup>d</sup>
	293.15	1.541		1.216	1.192 <sup>e</sup>
	298.15	1.396		1.132	1.099 <sup>f</sup>
	303.15	1.294		1.010	1.003 <sup>g</sup>
	313.15	1.067		0.824	0.823 <sup>e</sup>
1-Propanol	288.15	3.104		2.507	2.492 <sup>d</sup>
	293.15	2.740	2.741 <sup>p</sup>	2.202	2.203 <sup>h</sup>
	298.15	2.468		1.973	1.977 <sup>i</sup>
	303.15	2.178		1.733	1.725 <sup>d</sup>
	313.15	1.754		1.381	1.372 <sup>k</sup>
1-Pentanol	288.15	5.721		4.682	4.719 <sup>d</sup>
	293.15	4.941		4.025	4.030 <sup>k</sup>
	298.15	4.312		3.497	3.497 <sup>h</sup>
	303.15	3.743		3.022	2.973 <sup>j</sup>
					3.056 <sup>l</sup>

Tabla 2.6. Continuación

SUSTANCIA	$T$ (K)	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )		$\eta$ (mPa s)	
		Experimental	Literatura	Experimental	Literatura
1-Octanol	313.15	2.891		2.312	2.299 <sup>m</sup>
	288.15	13.360		11.070	10.662 <sup>d</sup>
	293.15	11.102	11.176 <sup>p</sup>	9.161	9.223 <sup>h</sup>
	298.15	9.356	9.325 <sup>p</sup>	7.688	7.663 <sup>h</sup>
	303.15	7.827		6.404	6.298 <sup>m</sup>
					6.4945 <sup>n</sup>
Undecano	313.15	5.695		4.620	4.577 <sup>m</sup>
					4.646 <sup>o</sup>
	303.15	1.379		1.011	

<sup>a</sup> Pereiro y col. (2004); <sup>b</sup> Rodríguez y col. (2003); <sup>c</sup> Yang y col. (2006b); <sup>d</sup> TRC Tables, Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Thermodynamics Research Center, (1971); <sup>e</sup> Riddick y col.(1986); <sup>f</sup> Tu y col. (2000) ; <sup>g</sup> Aralaguppi y col. (1999); <sup>h</sup> Weast (1988); <sup>i</sup> Shan y col. (1999); <sup>j</sup> Ferreyra de Ruiz Holgado y col. (2002); <sup>k</sup> Nikam y col. (2000); <sup>l</sup> Tsierkezos y col. (2000); <sup>m</sup> Weng, (1999); <sup>n</sup> Sing y col. (1990) ; <sup>o</sup> Liew y col. (1993); <sup>p</sup>Shan y col. (1998)



**Figura 2.15.** Propiedades físicas de las sustancias puras en función de la temperatura: (a) viscosidad cinemática y (b) viscosidad dinámica. (●) *Etanol*; (■) *1-Propanol*; (▲) *1-Pentanol*; (◆) *1-Octanol*; (●) *Carbonato de Dimetilo*; (▲) *Carbonato de Dietilo*; (●) *n- Undecano*

### 2.3.2. PRESENTACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS SISTEMAS BINARIOS

En este epígrafe se presentan los valores experimentales y calculados de las distintas propiedades que han sido sometidas a estudio para todos los sistemas binarios investigados. Igualmente se da cuenta de los resultados alcanzados con aquellas ecuaciones que han sido empleadas en la correlación con la composición de las distintas magnitudes experimentales. La elaboración y disposición de las distintas tablas y gráficas que aquí se presentan, se hizo conforme a criterios adecuados que nos permitieran dissociar la información experimental de la relativa a propiedades cuasiexperimentales. Siguiendo esa pauta, hemos dispuesto en primer lugar, y de forma secuencial, toda la información experimental (tablas y gráficos), agrupándola, a su vez, por sistema binario, completan el apartado los resultados obtenidos para las propiedades que fueron computadas tomando como base la derivación analítica de las funciones  $V^E=V^E(x, T)$ .

Magnitudes como la densidad ( $\rho$ ) y la viscosidad cinemática ( $\nu$ ), cuya obtención ya ha sido detallada (epígrafes 2.1.1 y 2.1.2, respectivamente), junto con otras, deducidas a partir de ellas, como la viscosidad dinámica,  $\eta$  (obtenida con la ecuación (1.16)), el volumen molar de exceso,  $V^E$  (obtenido con la ecuación (1.8)), la desviación de la viscosidad,  $\Delta\eta$  (obtenida con la ecuación (1.19)) se presentan, a todas las temperaturas, en tablas individualizadas para cada sistema. El uso de las expresiones (1.8), (1.16) y (1.19) en conjunción con el método de propagación del error permitió calcular, conocidas las incertidumbres (epígrafe 2.1) en la densidad, la viscosidad cinemática y la composición, las incertidumbres promedio en los valores de  $V^E$ ,  $\eta$  y  $\Delta\eta$ , que resultaron ser inferiores a  $\pm 0.002 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ ,  $\pm 0.003 \text{ mPa s}$  y  $\pm 0.0020 \text{ mPa s}$ , respectivamente.

También aparecen agrupados en las Tablas 2.7, 2.9, 2.11 y 2.13 (para los sistemas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol); en las Tablas 2.15, 2.17, 2.19 y 2.21 (para los sistemas Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol); en la Tabla 2.23 (para los sistemas Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo + n-Undecano) y en la

Tabla 2.25 (para los sistemas 1-Alcohol + n-Undecano) los coeficientes resultantes de la correlación frente a la composición, a las cuatro temperaturas de trabajo, de  $V^E$  y  $\Delta\eta$  (obtenidos con la ecuación (2.27)). El método de mínimos cuadrados (Bevington, 1969) fue empleado para el cálculo de los parámetros derivados de los distintos procesos de ajuste referidos, habiéndose seleccionado el número óptimo de los mismos mediante el test-F. En las mismas tablas figuran también las desviaciones estándares,  $s$ , que se obtuvieron en cada caso.

La expresión gráfica de los datos experimentales y de sus ajustes es también mostrada en esta sección. El criterio seguido en la elaboración de las representaciones fue mostrar, para cada sistema y en todo el intervalo de temperaturas, la variación con la composición de las distintas propiedades estudiadas ( $V^E$ ,  $\Delta\eta$  y  $H^E$ ). Por consiguiente, para  $V^E$  y  $\Delta\eta$ , en cada una de las figuras (una por propiedad) se incluyen, para las cuatro temperaturas, los puntos obtenidos a las composiciones experimentales y las curvas derivadas de sus ajustes. En el caso de  $H^E$ , solo medida a 303.15 K, cada una de las figuras recogerá un tipo de mezcla (Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol y Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol)

El ajuste simultáneo, para el conjunto de temperaturas, de los volúmenes molares de exceso experimentales, para las mezclas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol y Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol, fue llevado a cabo mediante las funciones  $V^E = V^E(x, T)$  expresadas por la ecuación (2.73). Los coeficientes derivados de esas correlaciones son mostrados en la Tabla 2.31. Esos parámetros junto con la expresión analítica obtenida para  $(\partial V^E / \partial T)_p$  a partir de la ecuación (2.73) posibilitaron el cálculo, del propio coeficiente de temperatura de volumen de exceso, del coeficiente de expansión térmica isobárico ( $\alpha$ , según la ecuación (1.11)) y del coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso ( $(\partial H^E / \partial p)_T$ , según la ecuación (1.13)). Las incertidumbres en los valores de estas magnitudes se obtuvieron mediante el método de propagación de errores y requirieron, para su cálculo, de las incertidumbres de los coeficientes derivados de la correlación de los volúmenes de exceso con la composición y la temperatura, así como de las incertidumbres en el valor de las magnitudes de los productos puros. Para  $\alpha$ ,

$(\partial V^E/\partial T)_p$  y  $(\partial H^E/\partial p)_T$  se obtuvieron incertidumbres promedio que resultaron inferiores a  $\pm 0.000021 \text{ K}^{-1}$ , a  $\pm 0.000016 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$  y a  $\pm 0.0017 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ , respectivamente. Las representaciones gráficas de estas propiedades cuasiexperimentales aparecen, agrupadas por sistema, en las Figuras 2.38 a 2.43.

Al final de este epígrafe se presentan los resultados obtenidos con las ecuaciones específicas para la viscosidad de mezcla (ver apartado 2.2.2), cuando éstas se emplearon para correlacionar los datos  $(x, \nu)$  o  $(x, \eta)$  de todos los sistemas binarios (Tablas 2.32 a 2.34).

**Tabla 2.7.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \textit{Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \textit{Etanol}\}$  a diferentes temperaturas.

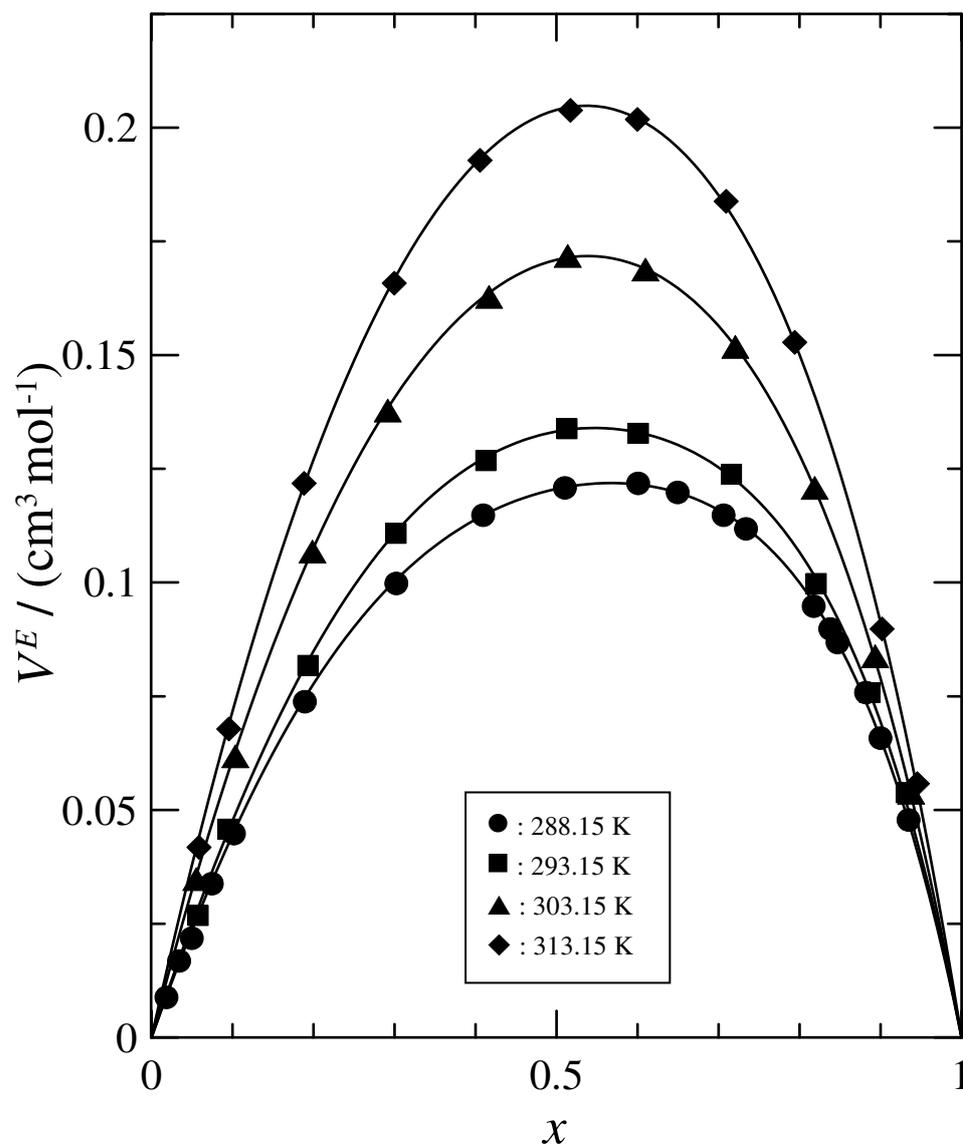
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.01728	0.80052	1.575	1.261	0.009	-0.0408
0.03290	0.80663	—	—	0.017	—
0.04857	0.81273	1.446	1.175	0.022	-0.1066
0.07334	0.82213	1.368	1.125	0.034	-0.1406
0.10056	0.83227	1.279	1.064	0.045	-0.1840
0.18809	0.86340	1.071	0.925	0.074	-0.2665
0.30108	0.90057	0.897	0.808	0.100	-0.3105
0.40824	0.93303	0.790	0.737	0.115	-0.3123
0.50911	0.96139	0.720	0.692	0.121	-0.2921
0.59957	0.98518	0.675	0.665	0.122	-0.2607
0.64835	0.99744	—	—	0.120	—
0.70500	1.01119	0.638	0.645	0.115	-0.2126
0.73268	1.01774	0.632	0.643	0.112	-0.1967
0.81626	1.03688	0.616	0.639	0.095	-0.1467
0.83668	1.04142	0.614	0.639	0.090	-0.1335
0.84574	1.04342	0.613	0.640	0.087	-0.1267
0.88089	1.05107	—	—	0.076	—
0.89864	1.05493	0.610	0.644	0.066	-0.0885
0.93337	1.06234	0.611	0.649	0.048	-0.0610
<b>T = 293.15 K</b>					
0.05638	0.81122	1.324	1.074	0.027	-0.1086
0.09346	0.82502	1.214	1.002	0.046	-0.1586
0.19207	0.85983	0.996	0.856	0.082	-0.2461
0.30074	0.89519	0.844	0.756	0.111	-0.2817
0.41165	0.92847	0.742	0.689	0.127	-0.2829
0.51170	0.95630	0.678	0.648	0.134	-0.2646
0.59991	0.97931	0.638	0.625	0.133	-0.2353
0.71462	1.00729	0.601	0.605	0.124	-0.1872
0.81926	1.03121	0.582	0.600	0.100	-0.1302
0.88512	1.04557	0.577	0.603	0.076	-0.0881
0.93053	1.05521	0.576	0.608	0.054	-0.0562
<b>T = 303.15 K</b>					
0.05414	0.80131	1.119	0.897	0.035	-0.0880
0.10227	0.81886	0.998	0.817	0.062	-0.1458
0.19746	0.85160	0.828	0.705	0.107	-0.2138
0.29058	0.88138	0.724	0.638	0.138	-0.2378
0.41546	0.91824	0.633	0.581	0.163	-0.2371
0.51260	0.94472	0.585	0.553	0.172	-0.2202

**Tabla 2.7.** Continuación.

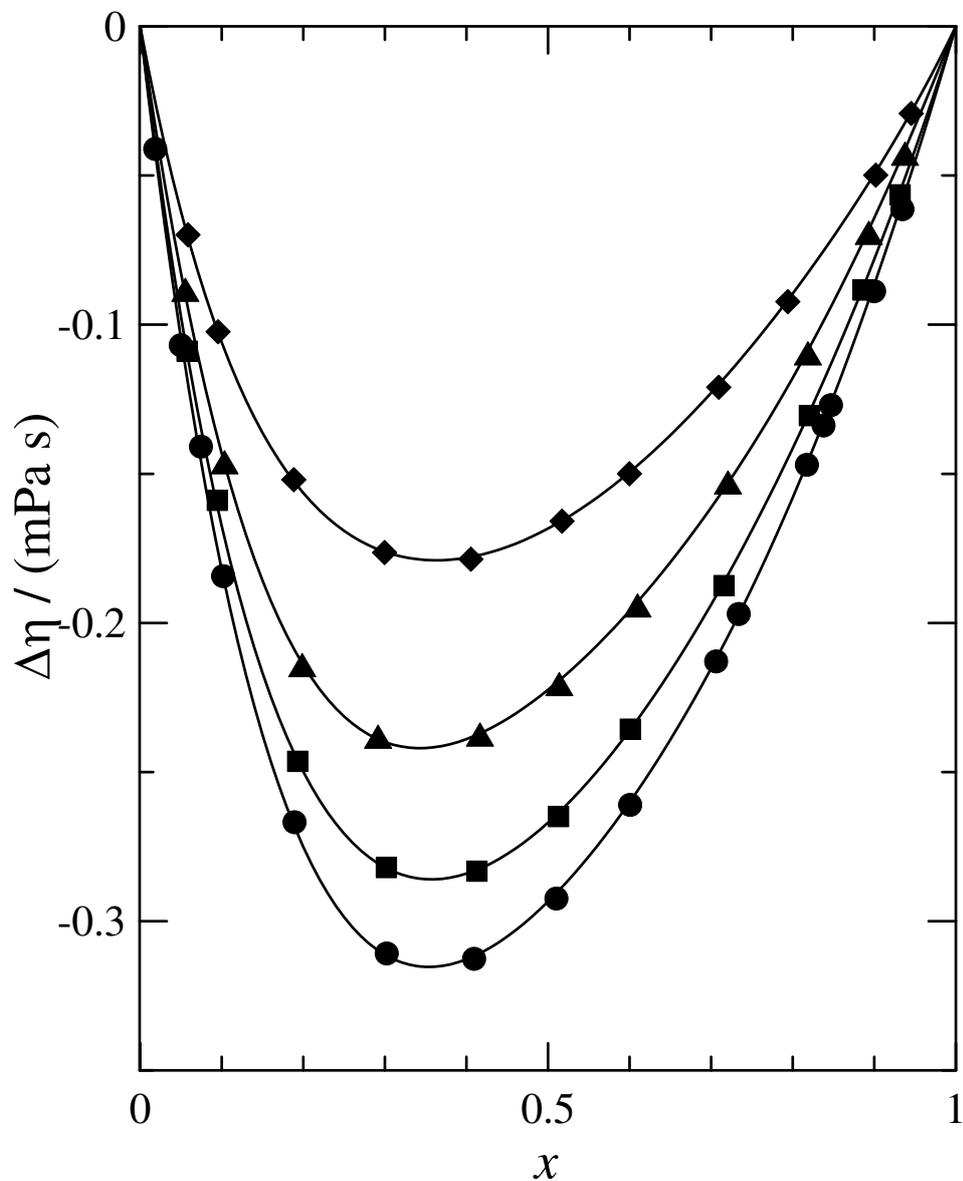
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.60864	0.96929	0.552	0.535	0.169	-0.1938
0.71949	0.99584	0.527	0.525	0.152	-0.1526
0.81758	1.01795	0.514	0.523	0.121	-0.1093
0.89209	1.03401	0.512	0.529	0.084	-0.0689
0.93644	1.04331	0.513	0.535	0.054	-0.0424
<b>T = 313.15 K</b>					
0.05754	0.79343	0.926	0.735	0.042	-0.0696
0.09426	0.80657	0.856	0.690	0.068	-0.1021
0.18721	0.83817	0.727	0.609	0.122	-0.1517
0.29858	0.87318	0.626	0.547	0.166	-0.1761
0.40436	0.90385	0.563	0.509	0.193	-0.1783
0.51606	0.93389	0.518	0.484	0.204	-0.1656
0.59865	0.95471	0.494	0.472	0.202	-0.1497
0.70812	0.98069	0.473	0.464	0.184	-0.1207
0.79277	0.99972	0.464	0.464	0.153	-0.0920
0.90064	1.02279	0.460	0.470	0.090	-0.0496
0.94416	1.03177	0.461	0.476	0.056	-0.0289

**Tabla 2.8.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<b>T=288.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.4823	0.0757	0.2028	0.1115	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.1737	0.5407	-0.4989	0.1922	—	0.002
<b>T=293.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.5328	0.0651	0.1827	0.1337	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.0678	0.4921	-0.3880	0.2019	-0.1184	0.001
<b>T= 303.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.6838	0.0841	0.1463	0.0614	—	0.0004
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.8897	0.4410	-0.4103	0.1681	—	0.001
<b>T= 313.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.8156	0.1000	0.1394	0.0552	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.6735	0.2925	-0.2224	0.1549	-0.1180	0.0004



**Figura 2.16.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$ . Las curvas de ajuste ( — ) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.17.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$  a varias temperaturas: (●), 283.15 K; (■), 293.15 K; (▲) 303.15 K; (◆), 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.9.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$  a diferentes temperaturas.

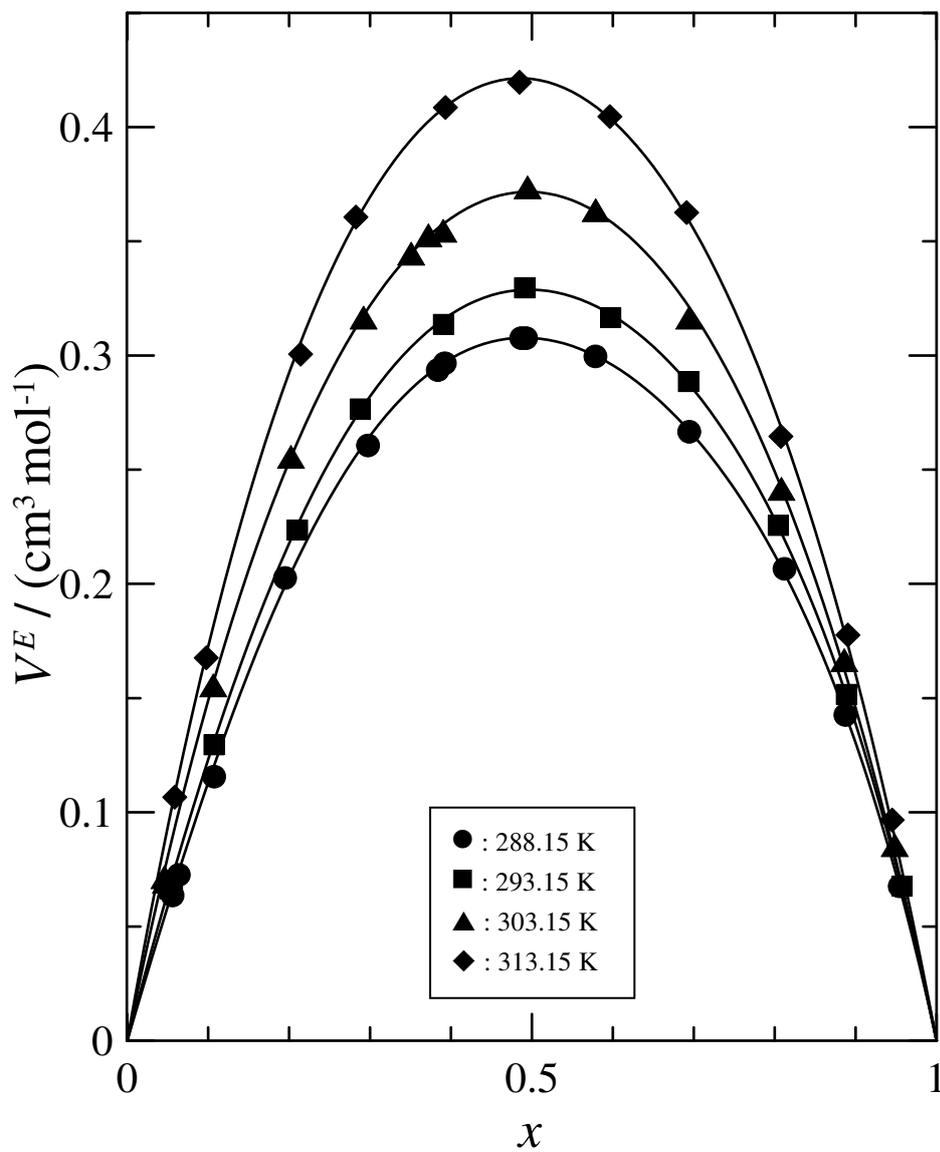
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.05475	0.82328	2.517	2.072	0.064	-0.3343
0.06249	0.82549	2.460	2.031	0.073	-0.3610
0.10617	0.83793	2.123	1.779	0.116	-0.5326
0.19388	0.86247	1.651	1.424	0.203	-0.7263
0.29635	0.89092	1.299	1.157	0.261	-0.8047
0.38258	0.91447	1.097	1.003	0.294	-0.8001
0.39125	0.91682	1.077	0.987	0.297	-0.8001
0.48567	0.94229	0.923	0.870	0.308	-0.7434
0.49151	0.94385	0.915	0.864	0.308	-0.7386
0.57730	0.96669	0.816	0.789	0.300	-0.6558
0.69326	0.99713	0.720	0.718	0.267	-0.5134
0.81099	1.02757	0.657	0.675	0.207	-0.3398
0.88622	1.04695	0.638	0.668	0.143	-0.2084
0.95330	1.06421	0.626	0.666	0.068	-0.0869
<b>T = 293.15 K</b>					
0.05163	0.81816	2.278	1.864	0.067	-0.2565
0.05465	0.81902	2.233	1.829	0.070	-0.2867
0.10617	0.83349	1.901	1.584	0.130	-0.4504
0.20918	0.86208	1.429	1.232	0.224	-0.6397
0.28680	0.88332	1.198	1.058	0.277	-0.6911
0.38967	0.91119	0.989	0.901	0.314	-0.6857
0.48983	0.93789	0.845	0.793	0.330	-0.6356
0.59617	0.96590	0.737	0.712	0.317	-0.5486
0.69240	0.99086	0.671	0.665	0.289	-0.4437
0.80327	1.01934	0.617	0.629	0.226	-0.3046
0.88751	1.04086	0.599	0.623	0.152	-0.1776
0.95622	1.05843	0.583	0.617	0.068	-0.0751
<b>T = 303.15 K</b>					
0.04491	0.80785	1.860	1.503	0.072	-0.1768
0.04671	0.80840	1.851	1.496	0.070	-0.1816
0.10520	0.82435	1.545	1.274	0.156	-0.3343
0.20119	0.85041	1.208	1.027	0.256	-0.4676
0.29086	0.87449	1.000	0.874	0.317	-0.5143
0.34959	0.89009	0.906	0.806	0.345	-0.5127

Tabla 2.9. Continuación.

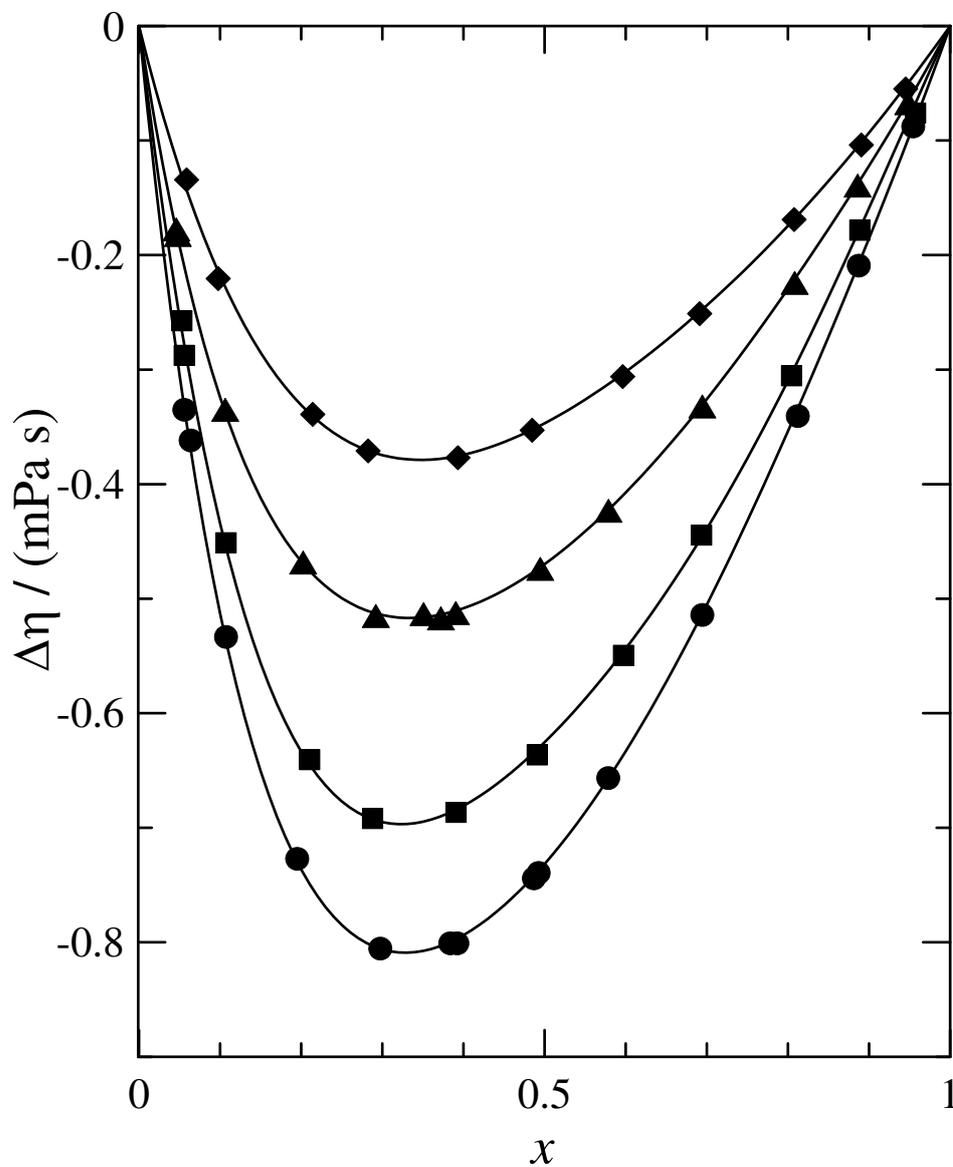
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.37094	0.89573	0.868	0.777	0.353	-0.5164
0.38927	0.90060	0.844	0.760	0.355	-0.5117
0.49356	0.92780	0.727	0.675	0.374	-0.4731
0.57771	0.94955	0.659	0.626	0.364	-0.4224
0.69333	0.97913	0.592	0.580	0.317	-0.3314
0.80715	1.00785	0.549	0.553	0.242	-0.2235
0.88481	1.02733	0.531	0.546	0.167	-0.1385
0.94718	1.04301	0.522	0.544	0.086	-0.0666
<b>T = 313.15 K</b>					
0.05751	0.80268	1.490	1.196	0.107	-0.1335
0.09644	0.81307	1.322	1.075	0.168	-0.2197
0.21302	0.84402	1.010	0.852	0.301	-0.3383
0.28134	0.86187	0.881	0.759	0.361	-0.3702
0.39205	0.89065	0.734	0.654	0.409	-0.3761
0.48355	0.91414	0.652	0.596	0.420	-0.3522
0.59520	0.94241	0.576	0.543	0.405	-0.3053
0.69002	0.96618	0.531	0.513	0.363	-0.2504
0.80650	0.99521	0.493	0.491	0.265	-0.1682
0.88931	1.01562	0.475	0.482	0.178	-0.1031
0.94402	1.02919	0.468	0.482	0.097	-0.0541

**Tabla 2.10.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<b>T=288.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.2306	-0.0408	0.1903	0.2529	—	0.002
$\Delta\eta$ (mPa s)	-2.9266	1.6312	-1.1357	1.0056	-0.5506	0.003
<b>T=293.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.3153	-0.0140	0.2174	0.1920	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-2.5014	1.3962	-1.2400	0.8059	—	0.006
<b>T= 303.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.4865	-0.0222	0.2345	—	—	0.003
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.8794	1.0287	-0.6946	0.5846	-0.3771	0.002
<b>T= 313.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.6843	-0.0841	0.2579	—	—	0.003
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.3876	0.7480	-0.5339	0.1868	—	0.004



**Figura 2.18.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$ . Las curvas de ajuste ( — ) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.19.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$  a varias temperaturas: (●), 283.15 K; (■), 293.15 K; (▲) 303.15 K; (◆), 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.11.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$  a diferentes temperaturas.

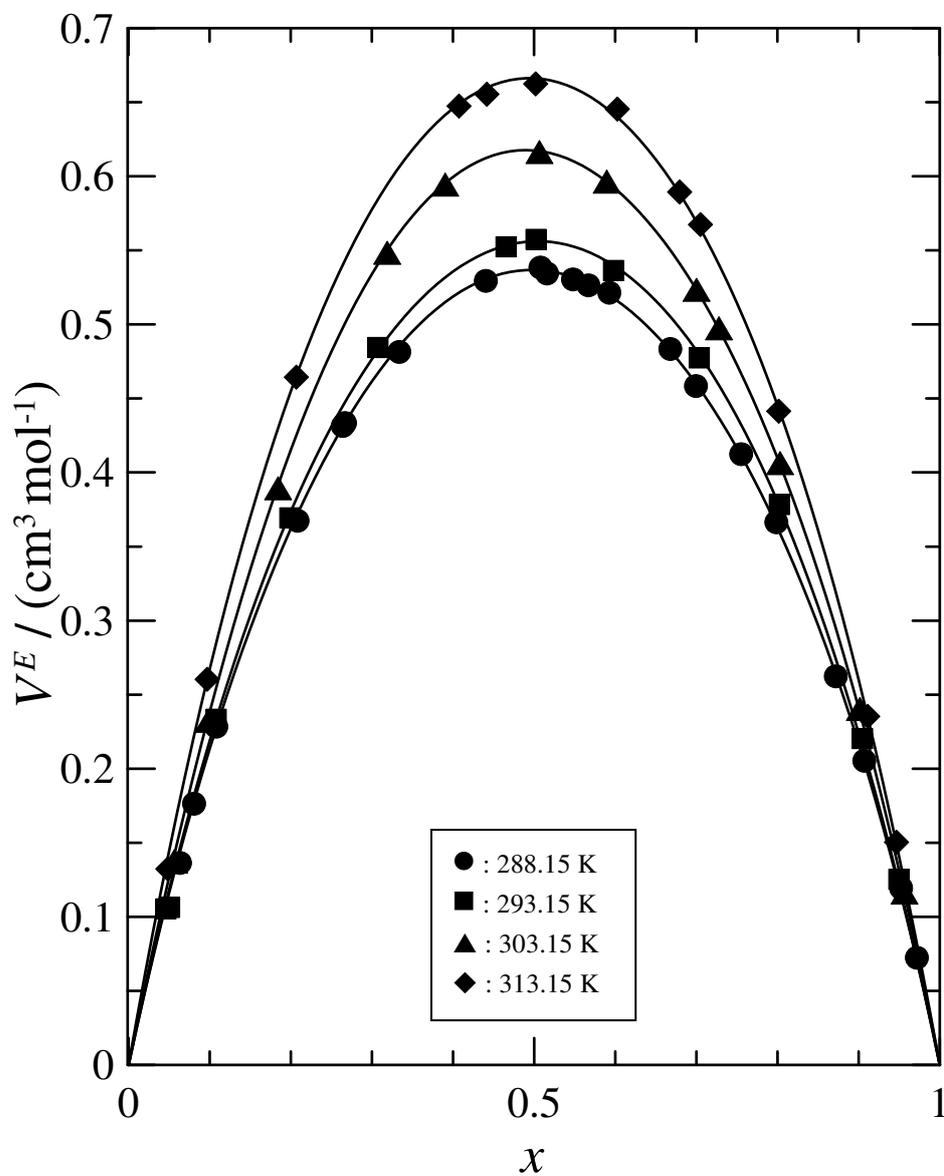
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.06222	0.82990	4.471	3.710	0.137	-0.7222
0.07957	0.83316	4.160	3.466	0.177	-0.8965
0.10693	0.83845	3.775	3.165	0.229	-1.0877
0.20709	0.85876	2.713	2.330	0.368	-1.5205
0.26283	0.87057	2.319	2.019	0.432	-1.6077
0.26565	0.87119	2.286	1.992	0.434	-1.6234
0.33250	0.88602	1.908	1.691	0.482	-1.6560
0.43925	0.91096	1.472	1.341	0.530	-1.5774
0.50651	0.92754	1.269	1.177	0.539	-1.4714
0.51464	0.92963	1.246	1.158	0.535	-1.4577
0.54672	0.93786	—	—	0.531	—
0.56567	0.94279	—	—	0.527	—
0.59150	0.94960	1.072	1.018	0.522	-1.2891
0.66665	0.97016	—	—	0.484	—
0.69827	0.97916	0.879	0.861	0.459	-1.0174
0.75398	0.99541	—	—	0.413	—
0.79738	1.00854	0.755	0.761	0.367	-0.7195
0.87071	1.03178	—	—	0.263	—
0.90583	1.04335	0.669	0.698	0.206	-0.3471
0.95116	1.05881	0.640	0.678	0.120	-0.1851
0.97063	1.06571	—	—	0.073	—
<b>T = 293.15 K</b>					
0.04485	0.82281	4.133	3.401	0.106	-0.4714
0.04933	0.82371	4.098	3.376	0.107	-0.4812
0.10684	0.83450	3.303	2.756	0.234	-0.9055
0.19763	0.85261	2.472	2.108	0.370	-1.2447
0.30618	0.87562	1.831	1.603	0.485	-1.3804
0.46419	0.91215	1.262	1.151	0.553	-1.2948
0.50109	0.92118	1.169	1.077	0.558	-1.2433
0.59669	0.94572	0.967	0.915	0.537	-1.0801
0.70226	0.97464	0.811	0.790	0.478	-0.8459
0.80124	1.00376	0.700	0.703	0.379	-0.5962
0.90362	1.03630	0.626	0.649	0.221	-0.3019
0.94849	1.05150	0.602	0.633	0.126	-0.1652
<b>T = 303.15 K</b>					
0.05499	0.81704	3.061	2.501	0.138	-0.3850
0.09733	0.82481	2.656	2.191	0.233	-0.5902

Tabla 2.11. Continuación.

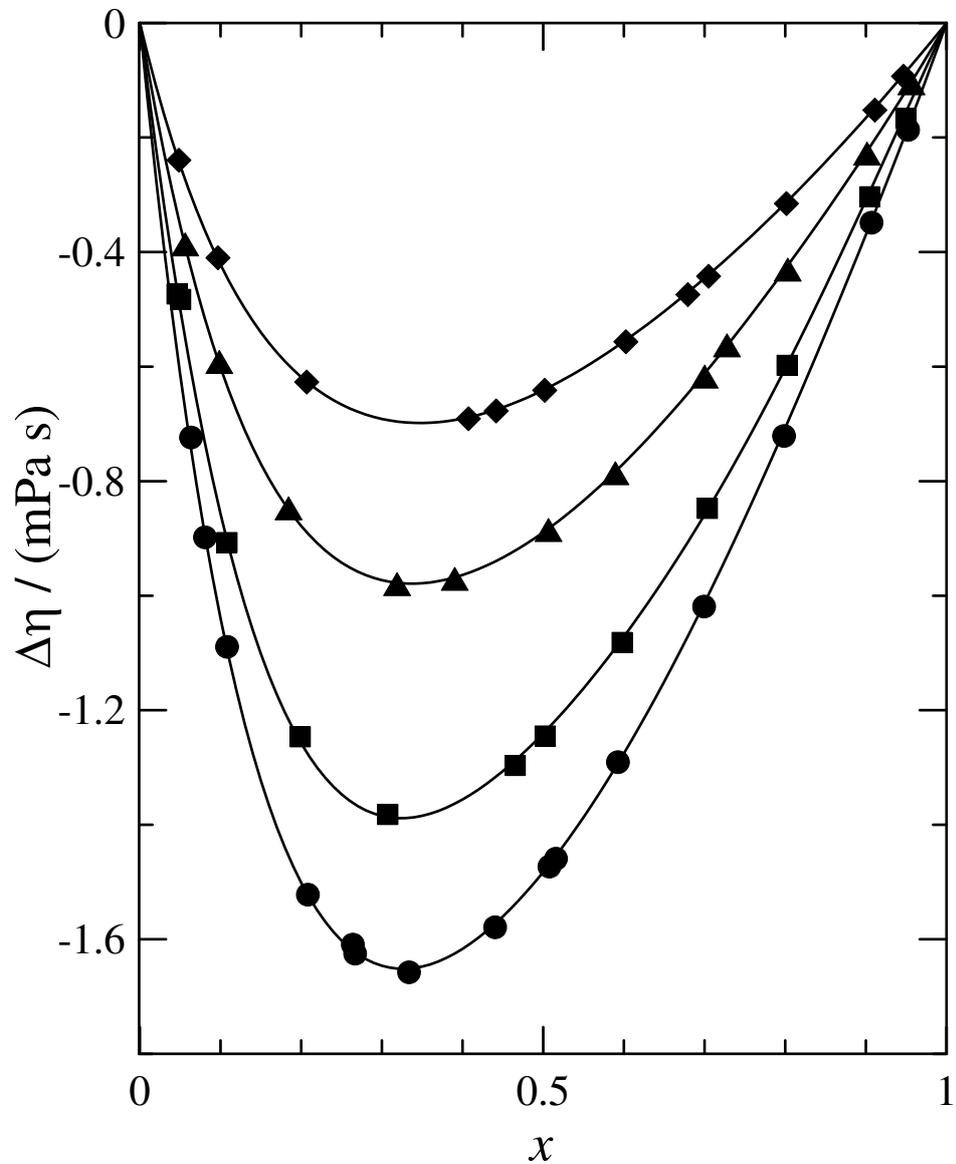
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.18317	0.84125	2.048	1.723	0.390	-0.8458
0.31762	0.86897	1.448	1.258	0.549	-0.9782
0.38923	0.88476	1.232	1.090	0.595	-0.9690
0.50537	0.91201	0.974	0.888	0.617	-0.8837
0.58832	0.93278	0.838	0.782	0.597	-0.7845
0.69896	0.96235	0.704	0.677	0.524	-0.6158
0.72662	0.97010	0.683	0.663	0.498	-0.5613
0.80199	0.99203	0.614	0.609	0.407	-0.4289
0.90033	1.02261	0.555	0.568	0.241	-0.2266
0.95533	1.04087	0.533	0.555	0.117	-0.1035
<b>T = 313.15 K</b>					
0.04710	0.80787	2.461	1.988	0.133	-0.2380
0.09570	0.81644	2.118	1.729	0.261	-0.4083
0.20570	0.83713	1.566	1.311	0.465	-0.6254
0.40613	0.87900	1.002	0.881	0.648	-0.6894
0.44043	0.88676	0.938	0.832	0.656	-0.6758
0.50065	0.90075	0.841	0.758	0.663	-0.6398
0.60135	0.92535	0.712	0.659	0.646	-0.5549
0.67820	0.94539	0.636	0.601	0.590	-0.4726
0.70391	0.95231	0.615	0.586	0.568	-0.4407
0.80030	0.97957	0.548	0.537	0.442	-0.3137
0.90993	1.01311	0.494	0.500	0.236	-0.1505
0.94558	1.02469	0.482	0.494	0.151	-0.0914

**Tabla 2.12.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$s$
<b>T=288.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	2.1470	-0.0235	0.2594	0.0740	0.1888	—	0.002
$\Delta\eta$ (mPa s)	-5.9300	3.4810	-2.3447	1.8249	-0.9728	—	0.007
<b>T=293.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	2.2243	0.0350	0.3672	—	—	—	0.004
$\Delta\eta$ (mPa s)	-4.9621	2.9055	-2.3718	1.4014	—	—	0.010
<b>T= 303.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	2.4696	-0.0902	0.3015	0.1701	—	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-3.5579	1.9964	-1.2541	0.9463	-0.5960	—	0.003
<b>T= 313.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	2.6646	-0.0494	0.4128	—	—	—	0.003
$\Delta\eta$ (mPa s)	-2.5643	1.3847	-0.8259	0.4428	-0.4191	0.2745	0.001



**Figura 2.20.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$ . Las curvas de ajuste ( — ) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.21.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$  a varias temperaturas: (●), 283.15 K; (■), 293.15 K; (▲) 303.15 K; (◆), 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.13.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$  a diferentes temperaturas.

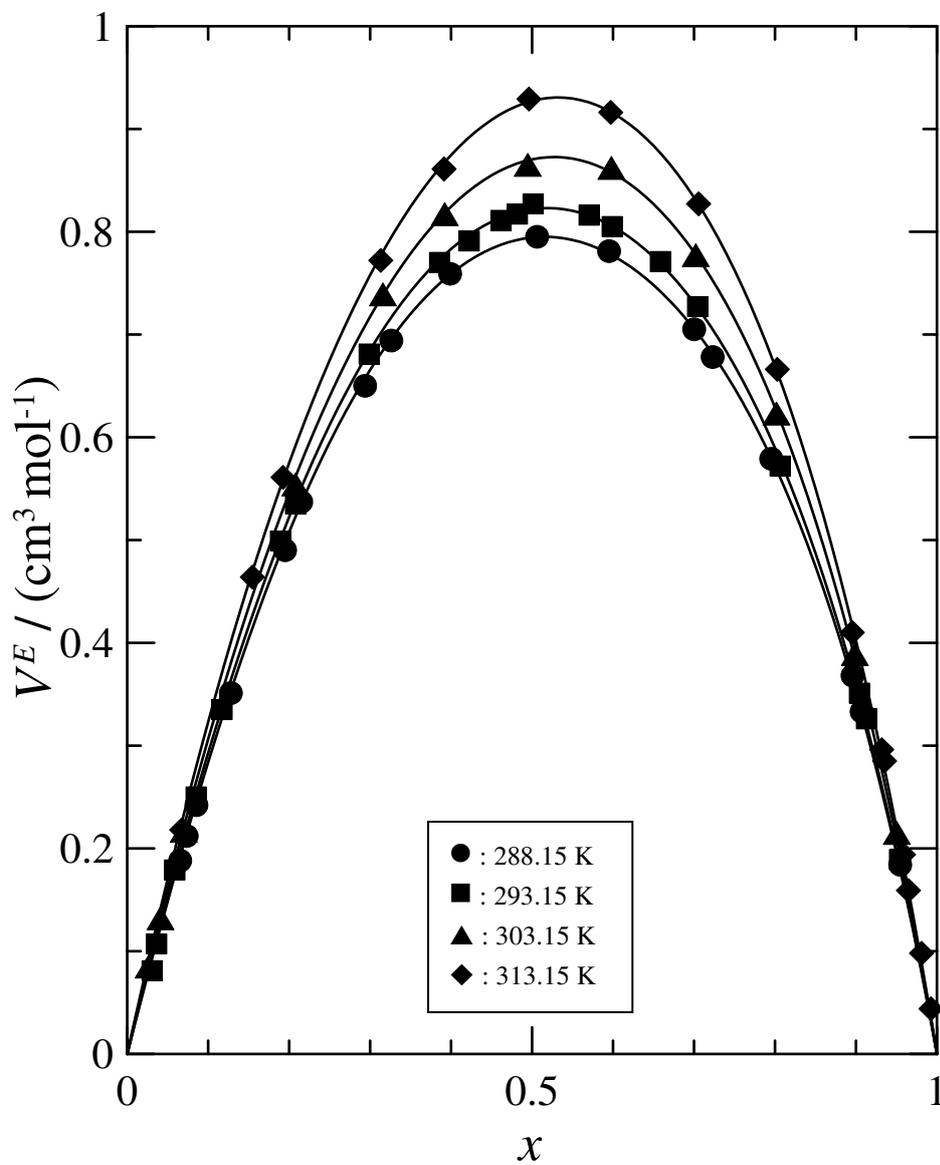
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.06425	0.83633	10.204	8.534	0.189	-1.8676
0.07232	0.83733	—	—	0.213	—
0.08433	0.83886	9.423	7.905	0.243	-2.2877
0.12687	0.84441	7.995	6.751	0.352	-2.9992
0.19385	0.85381	6.264	5.348	0.491	-3.7054
0.21373	0.85669	—	—	0.538	—
0.29270	0.86918	4.483	3.897	0.651	-4.1280
0.32504	0.87462	—	—	0.695	—
0.39767	0.88778	3.199	2.840	0.760	-4.0930
0.50510	0.90981	2.304	2.096	0.796	-3.7194
0.59397	0.93067	1.769	1.646	0.782	-3.2449
0.69905	0.95918	1.299	1.246	0.706	-2.5518
0.72188	0.96603	—	—	0.679	—
0.79417	0.98941	0.991	0.981	0.580	-1.8272
0.89462	1.02729	0.764	0.785	0.369	-0.9783
0.90580	1.03203	—	—	0.334	—
0.95350	1.05328	0.673	0.709	0.185	-0.4417
<b>T = 293.15 K</b>					
0.02969	0.82869	9.817	8.135	0.082	-0.7725
0.03512	0.82928	9.569	7.935	0.108	-0.9261
0.05770	0.83196	—	—	0.180	—
0.08397	0.83522	7.933	6.626	0.251	-1.8181
0.11601	0.83931	—	—	0.336	—
0.18817	0.84916	5.445	4.624	0.500	-2.9304
0.20690	0.85187	—	—	0.536	—
0.29772	0.86596	3.806	3.296	0.682	-3.3231
0.38461	0.88110	2.916	2.569	0.771	-3.3082
0.42120	0.88804	—	—	0.792	—
0.46057	0.89585	—	—	0.812	—
0.48060	0.90000	2.195	1.975	0.818	-3.0826
0.50021	0.90413	2.081	1.881	0.828	-3.0092
0.56930	0.91984	—	—	0.817	—
0.59777	0.92677	1.569	1.454	0.806	-2.6032
0.65730	0.94221	—	—	0.772	—
0.70332	0.95519	1.165	1.113	0.728	-2.0431

Tabla 2.13. Continuación.

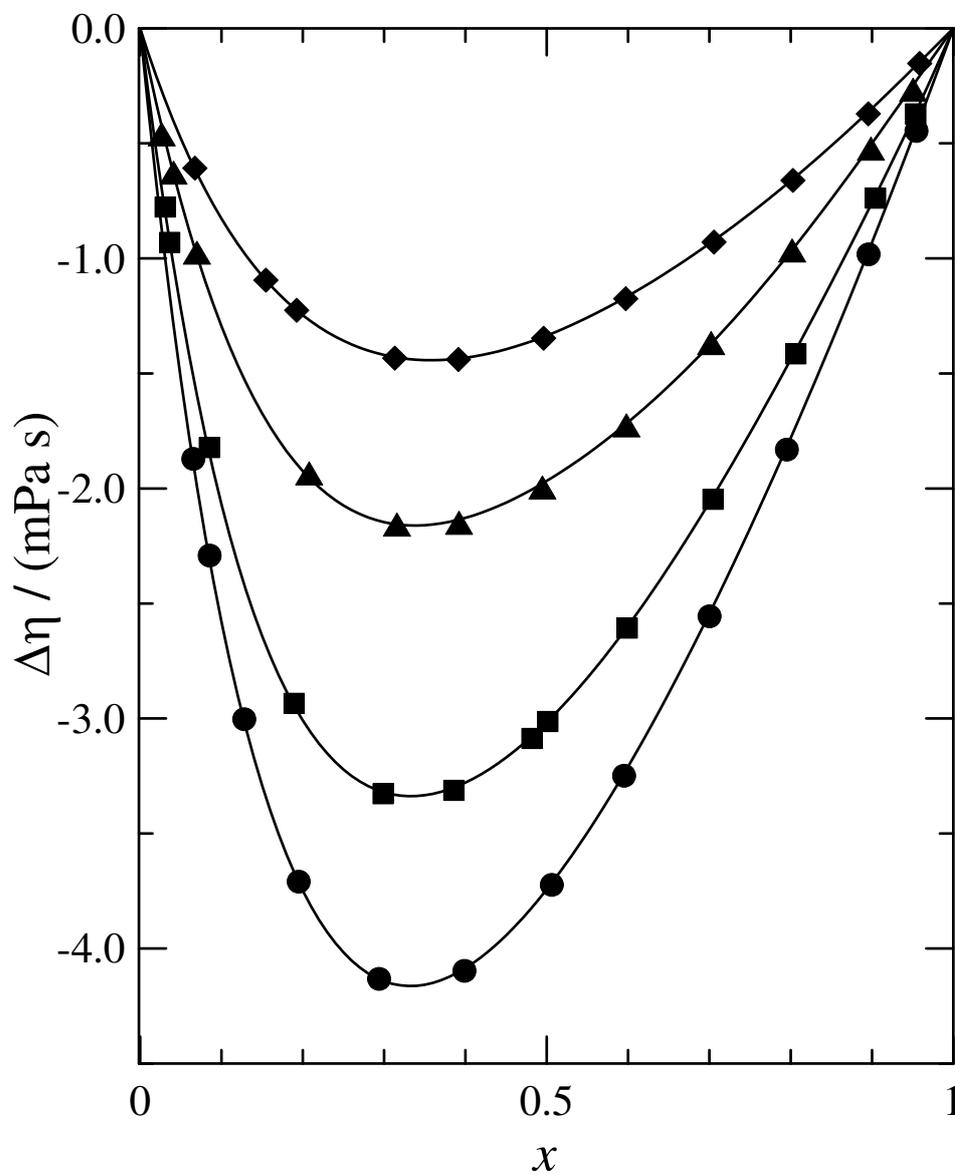
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.80516	0.98766	0.887	0.876	0.573	-1.4105
0.90310	1.02481	0.699	0.716	0.352	-0.7343
0.91181	1.02847	—	—	0.327	—
0.95259	1.04656	0.631	0.660	0.190	-0.3678
<b>T = 303.15 K</b>					
0.02539	0.82106	7.063	5.799	0.086	-0.4563
0.04008	0.82274	6.741	5.546	0.133	-0.6233
0.06865	0.82611	6.090	5.031	0.218	-0.9710
0.20673	0.84415	3.866	3.263	0.555	-1.9304
0.31474	0.86057	2.798	2.408	0.740	-2.1529
0.39102	0.87369	2.254	1.969	0.818	-2.1452
0.49355	0.89360	1.703	1.522	0.866	-1.9918
0.59688	0.91669	1.295	1.187	0.863	-1.7217
0.70101	0.94397	0.990	0.935	0.778	-1.3639
0.80068	0.97473	0.774	0.754	0.624	-0.9612
0.89756	1.01029	0.623	0.629	0.390	-0.5189
0.94925	1.03224	0.564	0.582	0.216	-0.2632
<b>T = 313.15 K</b>					
0.06615	0.81858	4.572	3.743	0.219	-0.6035
0.15354	0.82925	3.491	2.895	0.465	-1.0903
0.19128	0.83419	3.126	2.608	0.562	-1.2212
0.31193	0.85189	2.232	1.901	0.773	-1.4295
0.39010	0.86491	1.817	1.572	0.862	-1.4353
0.49497	0.88462	1.392	1.231	0.930	-1.3428
0.59606	0.90668	1.086	0.985	0.917	-1.1709
0.70457	0.93438	0.837	0.782	0.828	-0.9253
0.80162	0.96368	0.673	0.649	0.667	-0.6571
0.89435	0.99700	0.557	0.555	0.411	-0.3678
0.93070	1.01162	—	—	0.297	—
0.93414	1.01306	—	—	0.286	—
0.95749	1.02319	0.501	0.513	0.195	-0.1487
0.96366	1.02607	—	—	0.160	—
0.97979	1.03337	—	—	0.099	—
0.99153	1.03894	—	—	0.045	—

**Tabla 2.14.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$s$
<b>T=288.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.1777	0.1627	0.5462	0.4735	—	—	0.003
$\Delta\eta$ (mPa s)	-14.9720	8.9967	-5.5421	3.0272	-2.3946	1.2597	0.003
<b>T=293.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.2881	0.2107	0.5199	0.3869	—	—	0.004
$\Delta\eta$ (mPa s)	-12.0642	6.9683	-4.3485	3.3376	-2.0835	—	0.012
<b>T= 303.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.4818	0.3255	0.5264	0.3028	—	—	0.004
$\Delta\eta$ (mPa s)	-7.8693	4.2540	-3.2728	1.9770	—	—	0.020
<b>T= 313.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	3.7091	0.4160	0.4986	0.2093	—	—	0.005
$\Delta\eta$ (mPa s)	-5.3419	2.7762	-1.6112	0.5724	-0.3668	0.4533	0.001



**Figura 2.22.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$ . Las curvas de ajuste (—) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.23.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$  a varias temperaturas: (●), 283.15 K; (■), 293.15 K; (▲) 303.15 K; (◆), 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27).

**Tabla 2.15.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \textit{Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{Etanol}\}$  a diferentes temperaturas.

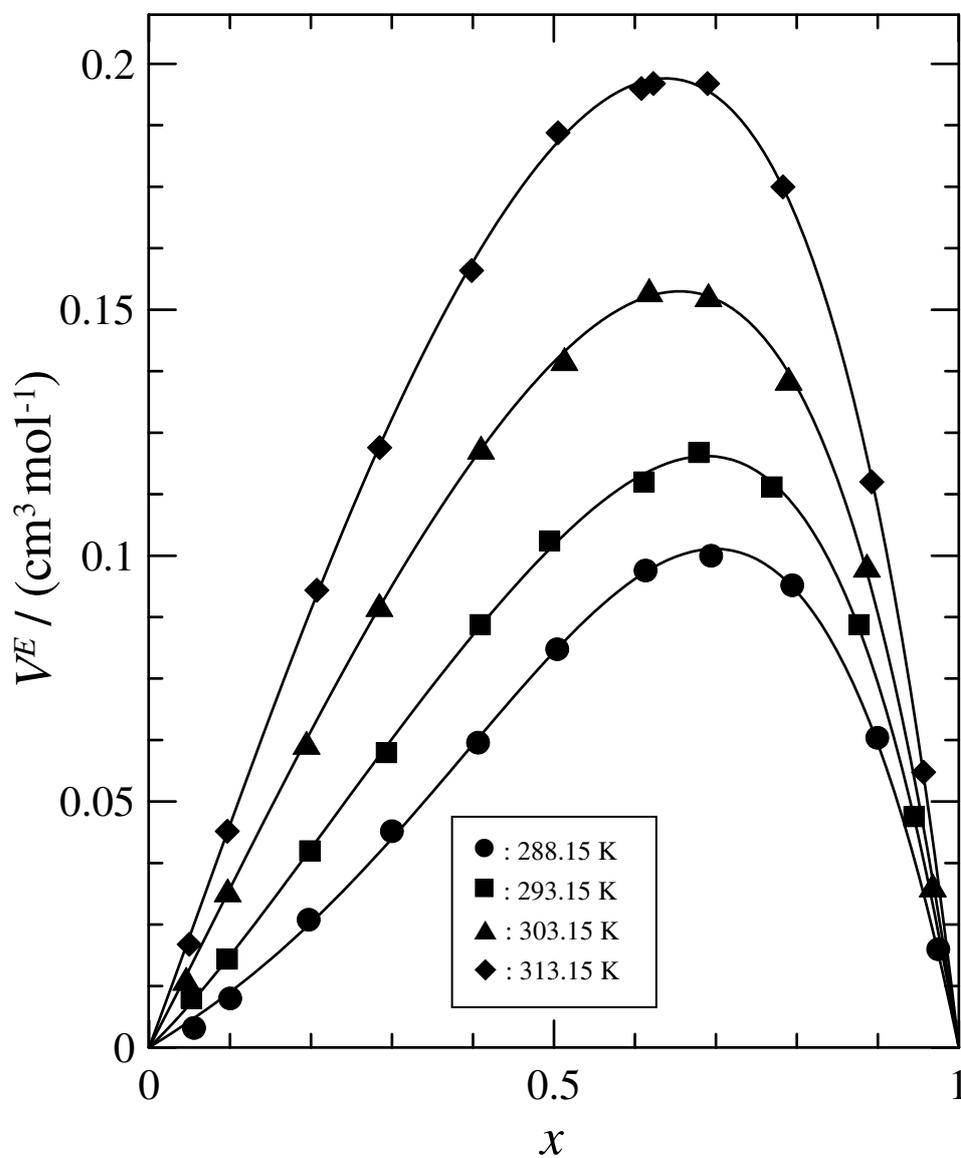
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.05544	0.81388	1.451	1.181	0.004	-0.1071
0.10004	0.82853	1.341	1.111	0.010	-0.1571
0.19696	0.85633	1.163	0.996	0.026	-0.2286
0.29981	0.88102	1.041	0.917	0.044	-0.2614
0.40616	0.90255	0.957	0.864	0.062	-0.2666
0.50391	0.91948	0.911	0.838	0.081	-0.2487
0.61305	0.93591	0.877	0.821	0.097	-0.2167
0.69394	0.94673	0.861	0.815	0.100	-0.1864
0.79421	0.95883	0.854	0.819	0.094	-0.1374
0.89920	0.97029	0.860	0.834	0.063	-0.0753
0.97442	0.97789	0.875	0.856	0.020	-0.0195
<b>T = 293.15 K</b>					
0.05208	0.80820	1.380	1.115	0.010	-0.0795
0.09645	0.82276	1.270	1.045	0.018	-0.1312
0.19831	0.85180	1.092	0.930	0.040	-0.2041
0.29306	0.87446	0.991	0.867	0.060	-0.2280
0.40891	0.89778	0.911	0.818	0.086	-0.2291
0.49447	0.91258	0.870	0.794	0.103	-0.2178
0.61114	0.93021	0.835	0.777	0.115	-0.1866
0.67868	0.93926	0.821	0.771	0.121	-0.1647
0.76920	0.95039	0.810	0.770	0.114	-0.1283
0.87673	0.96234	0.809	0.779	0.086	-0.0749
0.94443	0.96933	0.816	0.791	0.047	-0.0350
<b>T = 303.15 K</b>					
0.04589	0.79714	1.175	0.937	0.014	-0.0588
0.09693	0.81363	1.082	0.880	0.032	-0.1000
0.19432	0.84098	0.950	0.799	0.062	-0.1508
0.28434	0.86232	0.866	0.747	0.090	-0.1749
0.40976	0.88733	0.792	0.703	0.122	-0.1800
0.51281	0.90470	0.758	0.686	0.140	-0.1650
0.61756	0.92001	0.737	0.678	0.154	-0.1406
0.69066	0.92962	0.726	0.675	0.153	-0.1209
0.78961	0.94146	0.717	0.675	0.136	-0.0902
0.88630	0.95196	0.715	0.681	0.098	-0.0542
0.96759	0.96023	0.723	0.694	0.033	-0.0160
<b>T = 313.15 K</b>					
0.04956	0.78932	0.964	0.761	0.021	-0.0527
0.09649	0.80416	0.889	0.715	0.044	-0.0889

**Tabla 2.15.** Continuación.

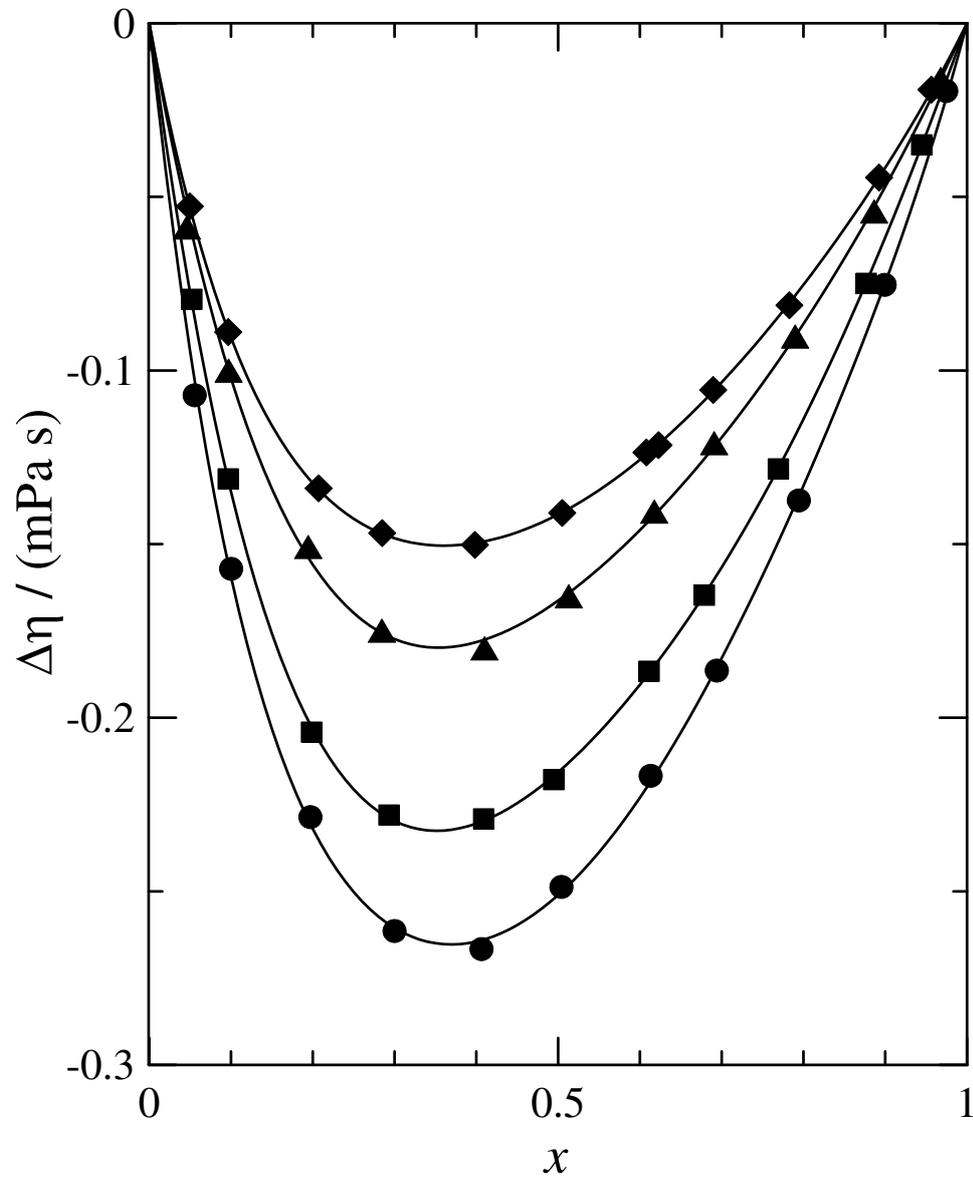
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.20702	0.83428	0.776	0.647	0.093	-0.1339
0.28474	0.85221	0.725	0.618	0.122	-0.1468
0.39819	0.87466	0.676	0.591	0.158	-0.1502
0.50486	0.89256	0.648	0.578	0.186	-0.1410
0.60789	0.90766	0.632	0.574	0.195	-0.1236
0.62272	0.90967	0.630	0.573	0.196	-0.1215
0.68952	0.91830	0.626	0.575	0.196	-0.1056
0.78264	0.92940	0.624	0.580	0.175	-0.0812
0.89238	0.94130	0.631	0.594	0.115	-0.0444
0.95634	0.94779	0.639	0.606	0.056	-0.0191

**Tabla 2.16.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \textit{Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{Etanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<b>T=288.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.3216	0.3505	0.1314	—	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.0042	0.4210	-0.2744	0.2603	-0.2953	0.003
<b>T=293.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.4090	0.3271	0.1663	0.0907	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.8627	0.4105	-0.3585	0.1527	—	0.0009
<b>T= 303.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.5577	0.3331	0.1753	0.0860	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.6652	0.3332	-0.2572	0.0779	—	0.003
<b>T= 313.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.7329	0.3713	0.2000	0.1188	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.5659	0.2432	-0.1911	0.1509	-0.1127	0.0005



**Figura 2.24.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$ . Las curvas de ajuste ( — ) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.25.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$  a varias temperaturas: (●), 283.15 K; (■), 293.15 K; (▲) 303.15 K; (◆), 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.17.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$  a diferentes temperaturas.

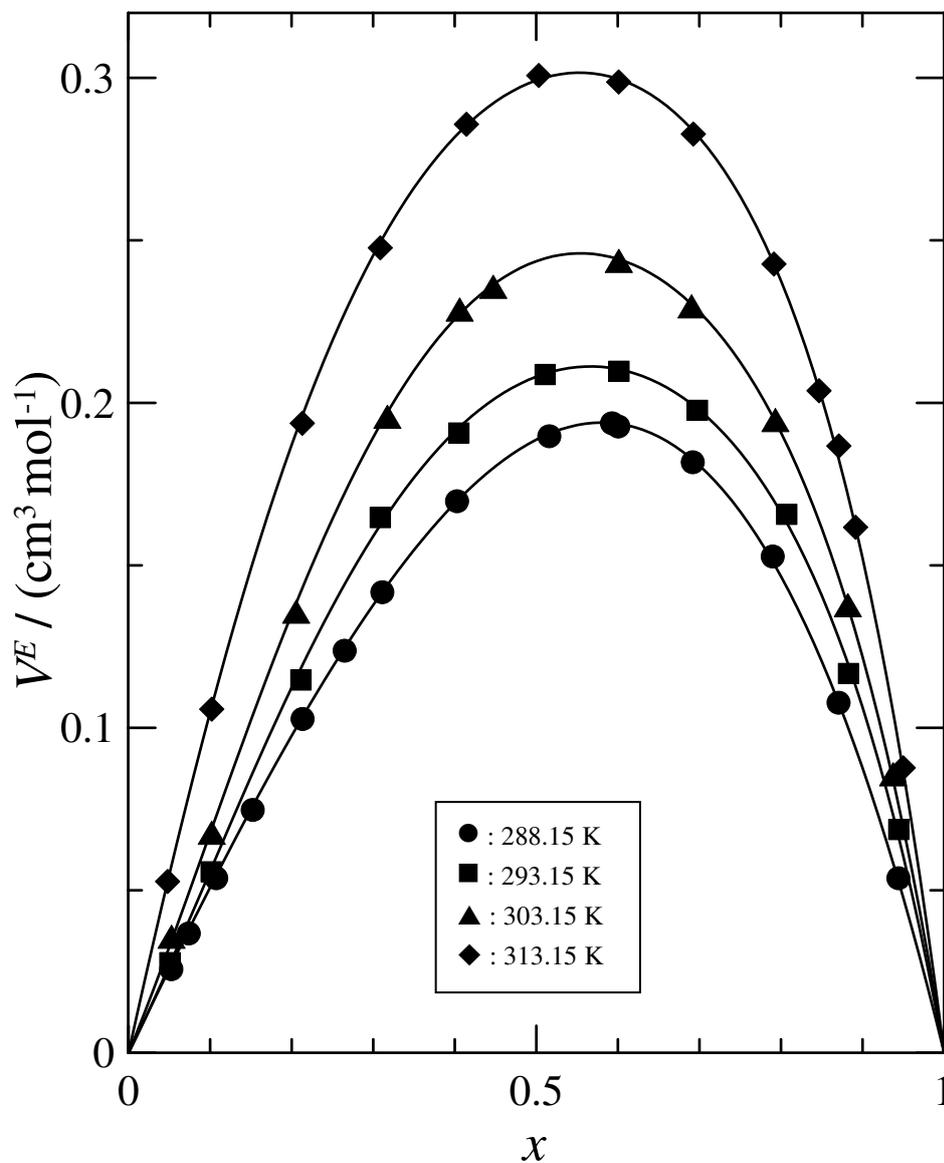
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.05124	0.82117	2.600	2.135	0.026	-0.2878
0.07262	0.82661	2.428	2.007	0.037	-0.3807
0.10630	0.83489	2.196	1.833	0.054	-0.4993
0.15107	0.84543	1.937	1.638	0.075	-0.6208
0.21218	0.85898	1.699	1.459	0.103	-0.6994
0.26378	0.86976	1.529	1.330	0.124	-0.7436
0.30997	0.87892	1.420	1.248	0.142	-0.7497
0.40161	0.89592	1.244	1.115	0.170	-0.7322
0.51471	0.91501	1.093	1.000	0.190	-0.6613
0.59163	0.92696	1.022	0.947	0.194	-0.5880
0.59935	0.92813	1.010	0.937	0.193	-0.5853
0.69064	0.94132	0.961	0.905	0.182	-0.4673
0.78869	0.95453	0.913	0.871	0.153	-0.3402
0.86945	0.96481	0.890	0.859	0.108	-0.2195
0.94284	0.97371	0.888	0.865	0.054	-0.0929
<b>T = 293.15 K</b>					
0.04957	0.81657	2.334	1.906	0.028	-0.2267
0.10011	0.82910	1.998	1.657	0.056	-0.4049
0.21012	0.85396	1.540	1.315	0.115	-0.5930
0.30742	0.87357	1.296	1.132	0.165	-0.6399
0.40382	0.89134	1.133	1.010	0.191	-0.6271
0.50972	0.90909	1.012	0.920	0.209	-0.5689
0.60023	0.92304	0.940	0.868	0.210	-0.4943
0.69628	0.93676	0.885	0.829	0.198	-0.3989
0.80588	0.95125	0.845	0.804	0.166	-0.2706
0.88171	0.96076	0.828	0.796	0.117	-0.1725
0.94334	0.96814	0.822	0.796	0.069	-0.0863
<b>T = 303.15 K</b>					
0.05148	0.80869	1.849	1.495	0.036	-0.1848
0.10081	0.82063	1.619	1.329	0.068	-0.2999
0.20436	0.84353	1.289	1.087	0.136	-0.4349
0.31609	0.86557	1.074	0.930	0.196	-0.4765
0.40483	0.88145	0.961	0.847	0.229	-0.4678
0.44592	0.88841	0.921	0.818	0.236	-0.4544
0.59996	0.91235	0.814	0.743	0.244	-0.3702
0.68922	0.92491	0.773	0.715	0.230	-0.3060
0.79204	0.93839	0.743	0.697	0.195	-0.2178
0.88086	0.94935	0.729	0.692	0.138	-0.1311

Tabla 2.17. Continuación.

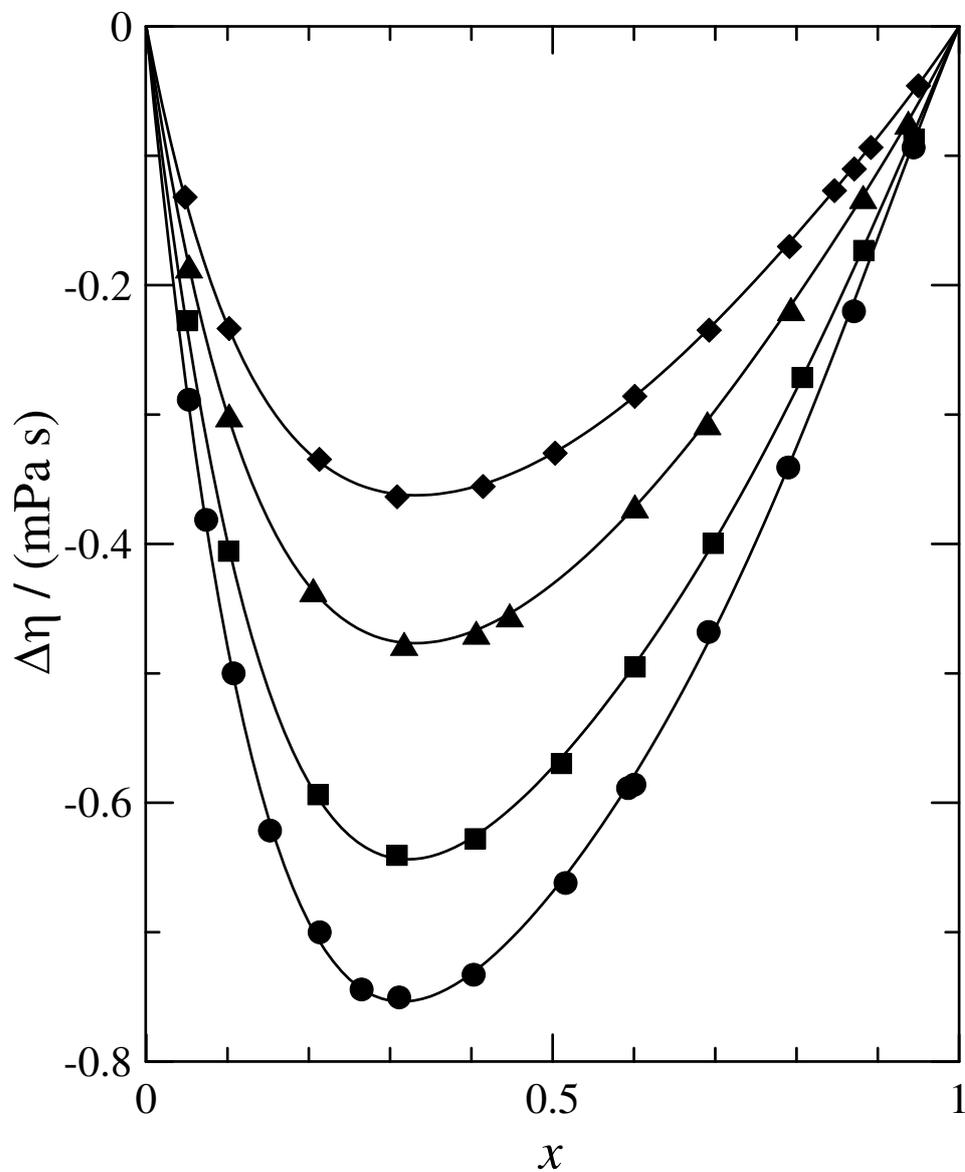
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.93635	0.95595	0.724	0.692	0.086	-0.0738
<b>T = 313.15 K</b>					
0.04668	0.79889	1.519	1.214	0.053	-0.1313
0.10085	0.81163	1.320	1.071	0.106	-0.2328
0.21187	0.83552	1.059	0.885	0.194	-0.3339
0.30748	0.85404	0.917	0.783	0.248	-0.3628
0.41325	0.87266	0.814	0.710	0.286	-0.3549
0.50186	0.88695	0.753	0.668	0.301	-0.3291
0.59979	0.90156	0.707	0.637	0.299	-0.2852
0.69131	0.91421	0.676	0.618	0.283	-0.2341
0.79018	0.92698	0.655	0.607	0.243	-0.1695
0.84555	0.93382	0.651	0.608	0.204	-0.1262
0.86990	0.93673	0.647	0.606	0.187	-0.1095
0.89033	0.93921	0.646	0.607	0.162	-0.0929
0.94879	0.94612	0.645	0.610	0.088	-0.0452

**Tabla 2.18.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<b>T=288.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.7546	0.2553	0.0232	—	—	0.0006
$\Delta\eta$ (mPa s)	-2.6755	1.5540	-1.4020	0.9620	—	0.005
<b>T=293.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.8322	0.1904	0.1071	0.2498	—	0.002
$\Delta\eta$ (mPa s)	-2.2907	1.3643	-1.1446	0.6090	—	0.004
<b>T= 303.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	0.9743	0.1805	0.1218	0.3069	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.7240	0.9792	-0.6418	0.5051	-0.3818	0.002
<b>T= 313.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.1970	0.1769	0.3612	0.2390	—	0.002
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.3200	0.7118	-0.4658	0.4672	-0.3450	0.001



**Figura 2.26.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$ . Las curvas de ajuste ( — ) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.27.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$  a varias temperaturas: (●), 283.15 K; (■), 293.15 K; (▲) 303.15 K; (◆), 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.19.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \textit{Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{1-Pentanol}\}$  a diferentes temperaturas.

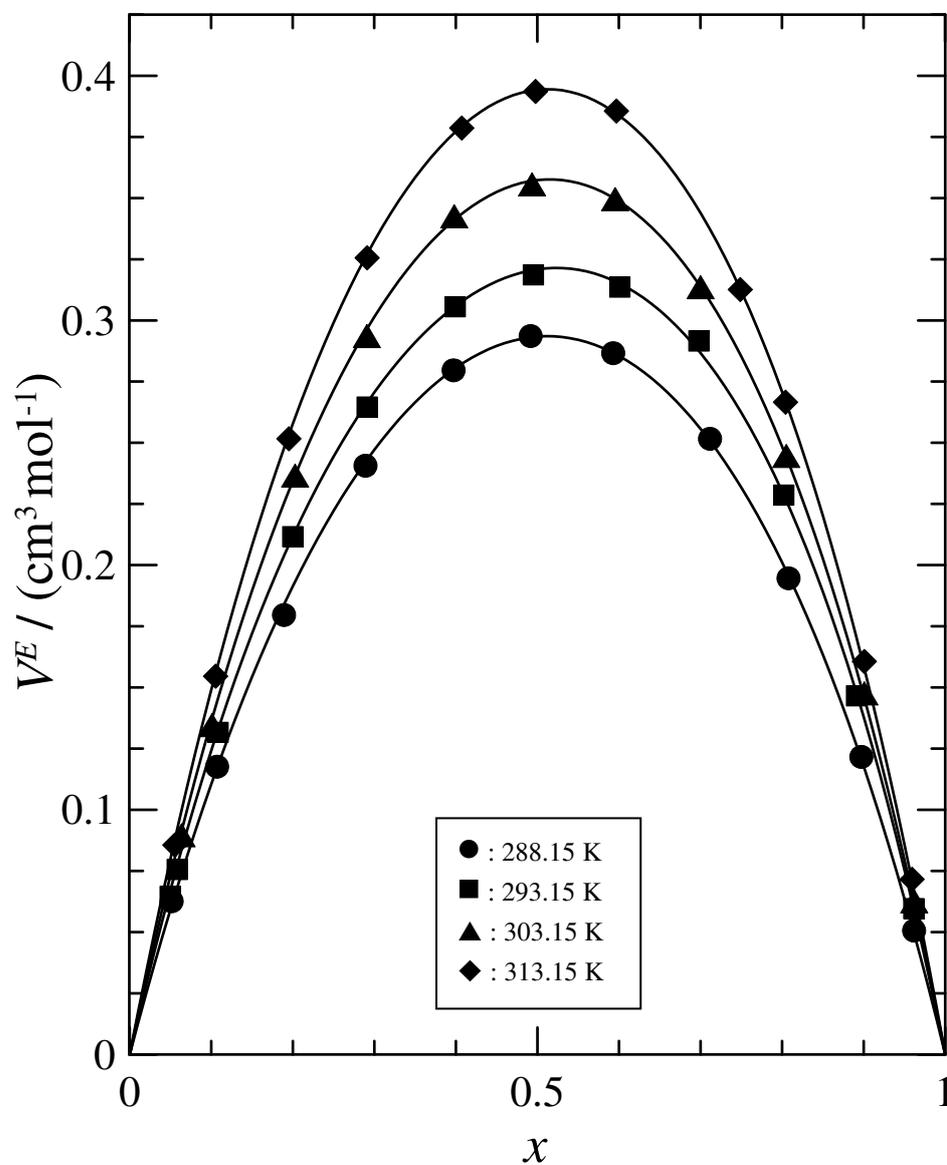
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.05026	0.82690	4.691	3.879	0.063	-0.6111
0.10602	0.83640	3.844	3.215	0.118	-1.0622
0.18806	0.85028	2.974	2.529	0.180	-1.4350
0.28794	0.86692	2.275	1.972	0.241	-1.6106
0.39597	0.88469	1.803	1.595	0.280	-1.5752
0.49047	0.90003	1.505	1.355	0.294	-1.4544
0.59171	0.91628	1.290	1.182	0.287	-1.2409
0.71042	0.93509	1.102	1.030	0.252	-0.9396
0.80674	0.95023	0.998	0.948	0.195	-0.6539
0.89601	0.96417	0.931	0.898	0.122	-0.3630
0.96065	0.97425	0.894	0.871	0.051	-0.1432
<b>T = 293.15 K</b>					
0.04854	0.82280	4.121	3.391	0.065	-0.4776
0.05720	0.82425	3.994	3.292	0.076	-0.5487
0.10709	0.83260	3.358	2.796	0.132	-0.8840
0.19882	0.84785	2.522	2.138	0.212	-1.2464
0.29002	0.86287	1.999	1.725	0.265	-1.3656
0.39801	0.88041	1.592	1.402	0.306	-1.3406
0.49386	0.89579	1.342	1.202	0.319	-1.2318
0.59983	0.91255	1.149	1.049	0.314	-1.0433
0.69683	0.92770	1.021	0.947	0.292	-0.8328
0.80091	0.94391	0.921	0.869	0.229	-0.5755
0.89019	0.95776	0.862	0.826	0.147	-0.3308
0.96040	0.96866	0.834	0.808	0.060	-0.1226
<b>T = 303.15 K</b>					
0.06248	0.81746	3.001	2.453	0.090	-0.4239
0.09976	0.82353	2.665	2.195	0.135	-0.5954
0.20172	0.83999	2.007	1.686	0.237	-0.8676
0.28975	0.85409	1.633	1.395	0.294	-0.9542
0.39688	0.87100	1.331	1.159	0.343	-0.9414
0.49223	0.88591	1.143	1.013	0.356	-0.8660
0.59412	0.90164	0.990	0.893	0.350	-0.7495
0.69875	0.91765	0.880	0.808	0.314	-0.5915
0.80394	0.93363	0.803	0.750	0.245	-0.4053
0.89966	0.94813	0.754	0.715	0.148	-0.2180
0.96081	0.95742	0.734	0.703	0.063	-0.0880
<b>T = 313.15 K</b>					
0.05411	0.80837	2.414	1.951	0.086	-0.2692

**Tabla 2.19.** *Continuación.*

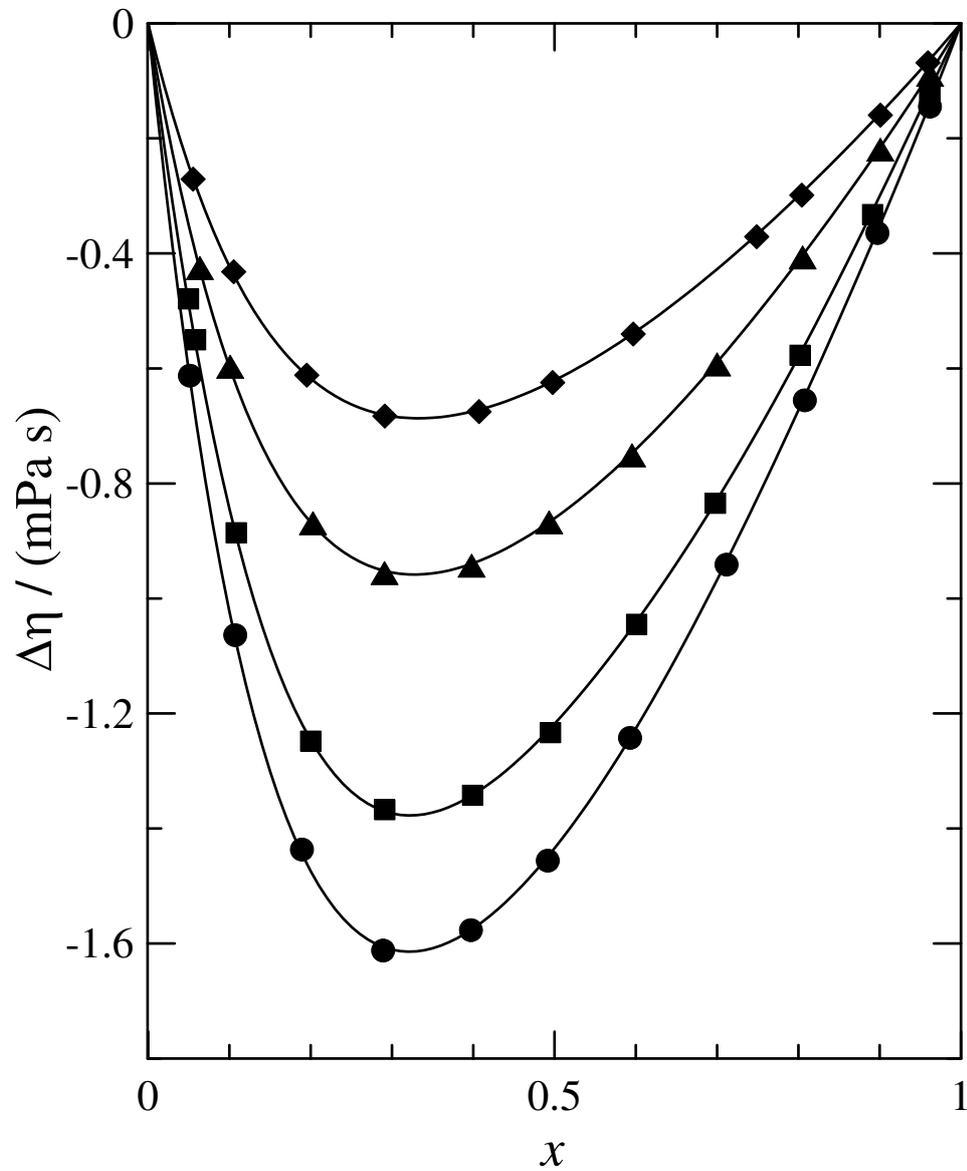
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.10416	0.81628	2.089	1.705	0.155	-0.4303
0.19393	0.83039	1.654	1.373	0.252	-0.6101
0.28998	0.84534	1.347	1.139	0.326	-0.6812
0.40599	0.86319	1.100	0.950	0.379	-0.6734
0.49650	0.87696	0.966	0.847	0.394	-0.6229
0.59569	0.89190	0.856	0.763	0.386	-0.5387
0.74744	0.91456	0.738	0.675	0.313	-0.3693
0.80299	0.92281	0.708	0.653	0.267	-0.2971
0.89971	0.93715	0.670	0.628	0.161	-0.1581
0.95818	0.94586	0.655	0.620	0.072	-0.0669

**Tabla 2.20.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<b>T=288.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.1738	0.0508	0.1474	—	—	0.002
$\Delta\eta$ (mPa s)	-5.7374	3.5520	-2.3550	1.7291	—	0.005
<b>T=293.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.2836	0.0956	0.2703	—	—	0.002
$\Delta\eta$ (mPa s)	-4.8712	3.0755	-2.3197	1.0878	—	0.003
<b>T= 303.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.4295	0.0733	0.2207	—	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-3.4430	2.0236	-1.3769	0.9610	-0.4878	0.002
<b>T= 313.15 K</b>						
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.5772	0.0680	0.2082	—	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-2.4825	1.4184	-0.9628	0.6544	-0.3015	0.003



**Figura 2.28.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$ . Las curvas de ajuste (—) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.29.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$  a varias temperaturas: (●), 283.15 K; (■), 293.15 K; (▲) 303.15 K; (◆), 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.21.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$  a diferentes temperaturas.

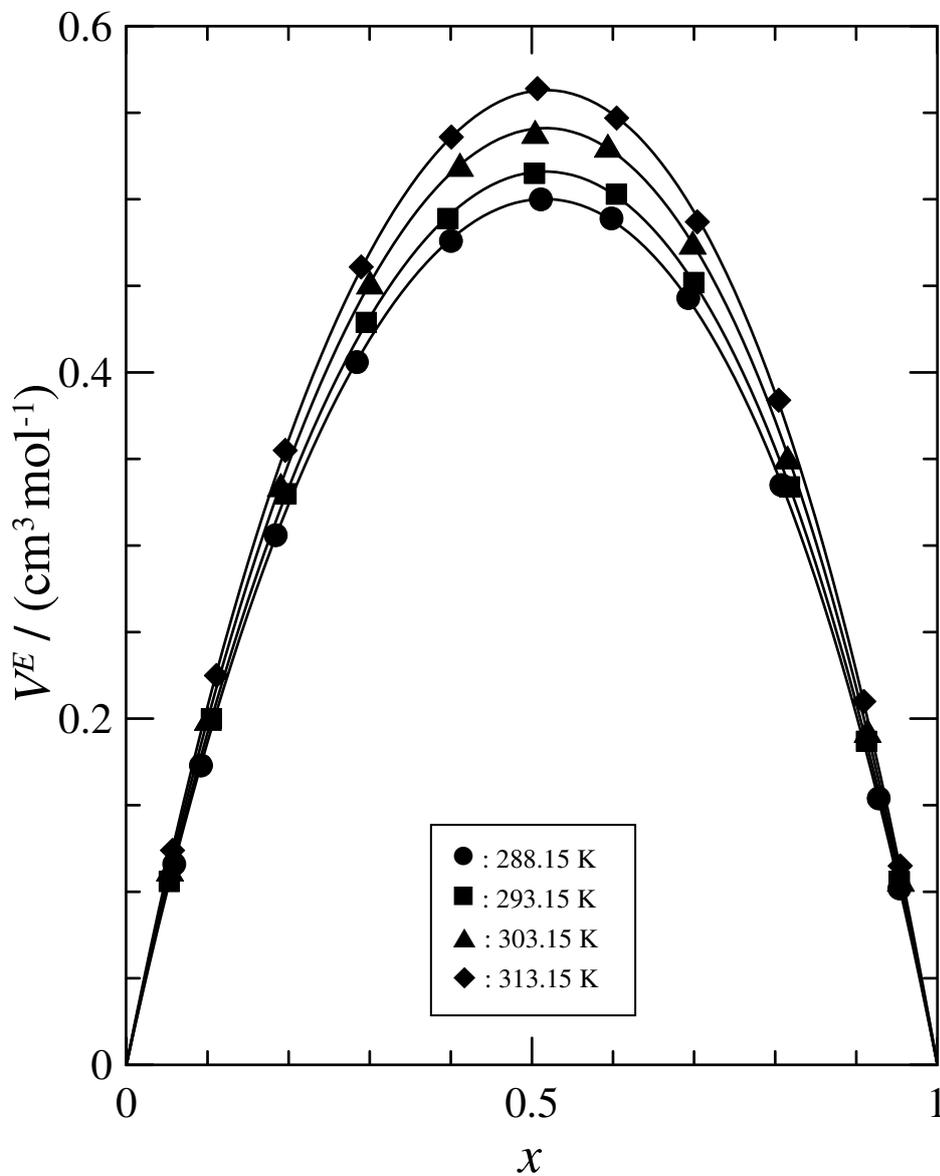
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>T = 288.15 K</b>					
0.05879	0.83494	10.447	8.723	0.116	-1.7470
0.09178	0.83860	9.156	7.678	0.173	-2.4553
0.18398	0.84927	6.501	5.521	0.306	-3.6713
0.28395	0.86163	4.633	3.992	0.406	-4.1800
0.40005	0.87704	3.279	2.876	0.476	-4.1111
0.51087	0.89289	2.416	2.157	0.500	-3.6991
0.59796	0.90621	1.957	1.773	0.489	-3.1942
0.69268	0.92166	1.564	1.441	0.443	-2.5595
0.80731	0.94189	1.228	1.157	0.335	-1.6736
0.92747	0.96514	0.987	0.953	0.154	-0.6512
0.95308	0.97042	0.949	0.921	0.102	-0.4219
<b>T = 293.15 K</b>					
0.05259	0.83075	8.957	7.441	0.106	-1.2805
0.10474	0.83645	7.247	6.062	0.200	-2.2236
0.19672	0.84703	5.357	4.538	0.330	-2.9788
0.29555	0.85915	3.850	3.308	0.429	-3.3828
0.39636	0.87238	2.916	2.544	0.489	-3.3042
0.50311	0.88737	2.199	1.951	0.515	-3.0050
0.60400	0.90257	1.743	1.573	0.503	-2.5398
0.69951	0.91801	1.400	1.285	0.452	-2.0295
0.81749	0.93867	1.107	1.039	0.334	-1.2894
0.91237	0.95676	0.941	0.900	0.187	-0.6354
0.95307	0.96498	0.884	0.853	0.106	-0.3422
<b>T = 303.15 K</b>					
0.05353	0.82370	6.412	5.282	0.113	-0.8167
0.10032	0.82865	5.457	4.522	0.200	-1.3098
0.19024	0.83863	4.092	3.432	0.335	-1.8869
0.30019	0.85169	2.978	2.536	0.452	-2.1557
0.41121	0.86589	2.227	1.928	0.520	-2.1305
0.50384	0.87858	1.803	1.584	0.539	-1.9461
0.59342	0.89162	1.480	1.320	0.531	-1.6991
0.69811	0.90798	1.184	1.075	0.475	-1.3470
0.81508	0.92785	0.953	0.884	0.351	-0.8708
0.91376	0.94610	0.817	0.773	0.193	-0.4189
0.95476	0.95416	0.776	0.740	0.107	-0.2180
<b>T = 313.15 K</b>					
0.05666	0.81683	4.703	3.842	0.124	-0.5511
0.11088	0.82242	3.973	3.267	0.225	-0.9090
0.19564	0.83159	3.114	2.590	0.355	-1.2467

Tabla 2.21. Continuación.

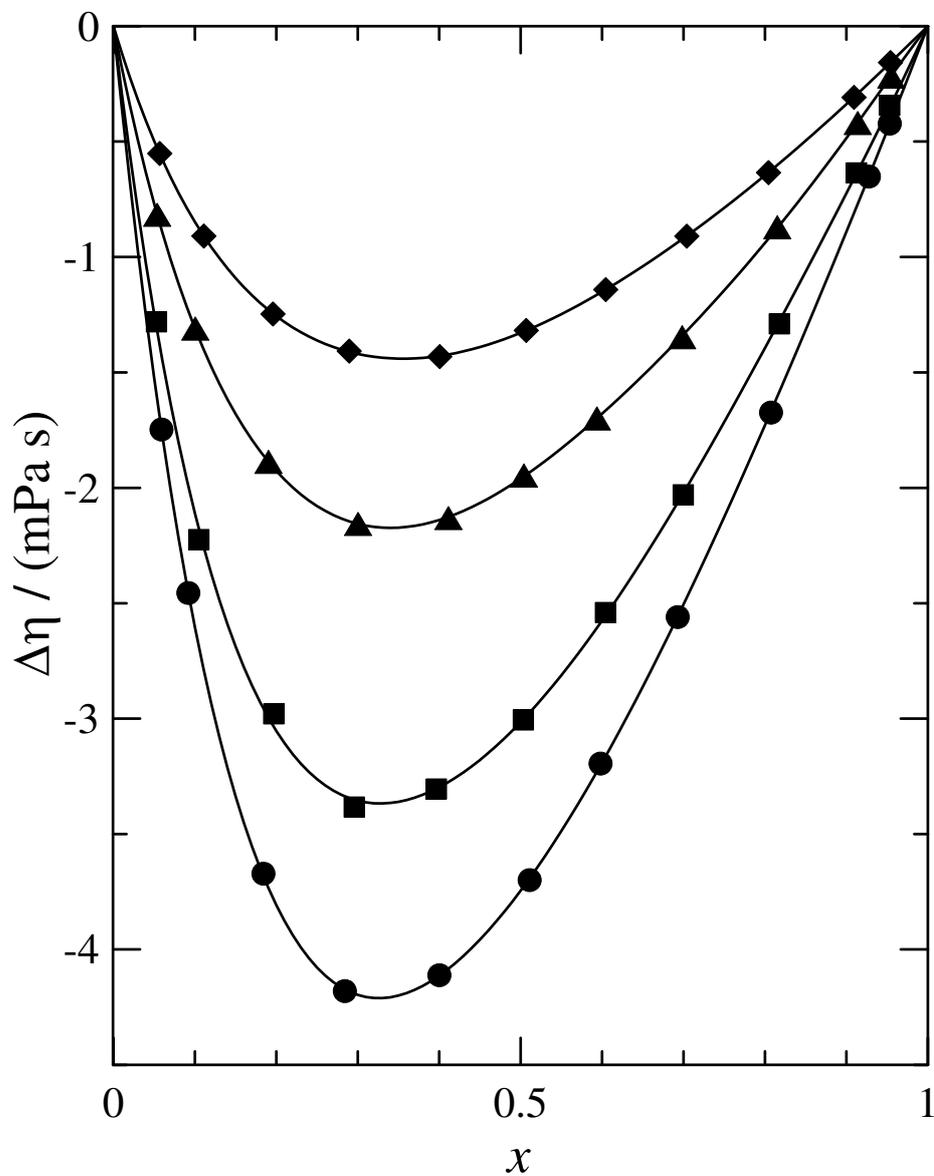
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.28933	0.84235	2.438	2.054	0.461	-1.4075
0.40054	0.85605	1.851	1.585	0.536	-1.4312
0.50674	0.87012	1.463	1.273	0.564	-1.3180
0.60440	0.88401	1.198	1.059	0.547	-1.1410
0.70378	0.89918	0.993	0.893	0.487	-0.9091
0.80411	0.91566	0.837	0.766	0.384	-0.6343
0.90916	0.93443	0.719	0.672	0.210	-0.3077
0.95396	0.94296	0.682	0.643	0.115	-0.1573

**Tabla 2.22.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$  a varias temperaturas.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$s$
<b>T=288.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	1.9991	0.1086	0.2509	—	—	—	0.0009
$\Delta\eta$ (mPa s)	-14.9801	9.4647	-5.8329	3.7921	-1.7028	—	0.008
<b>T=293.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	2.0622	0.1188	0.2565	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-12.0602	7.3760	-4.2632	3.5160	-2.3396	—	0.03
<b>T= 303.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	2.1622	0.1288	0.2416	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-7.8409	4.7738	-2.8275	0.4497	-0.7632	1.6100	0.004
<b>T= 313.15 K</b>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	2.2497	0.1404	0.2546	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$ (mPa s)	-5.3145	2.8725	-1.4492	0.5891	-0.8413	0.7199	0.002



**Figura 2.30.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$ . Las curvas de ajuste ( — ) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



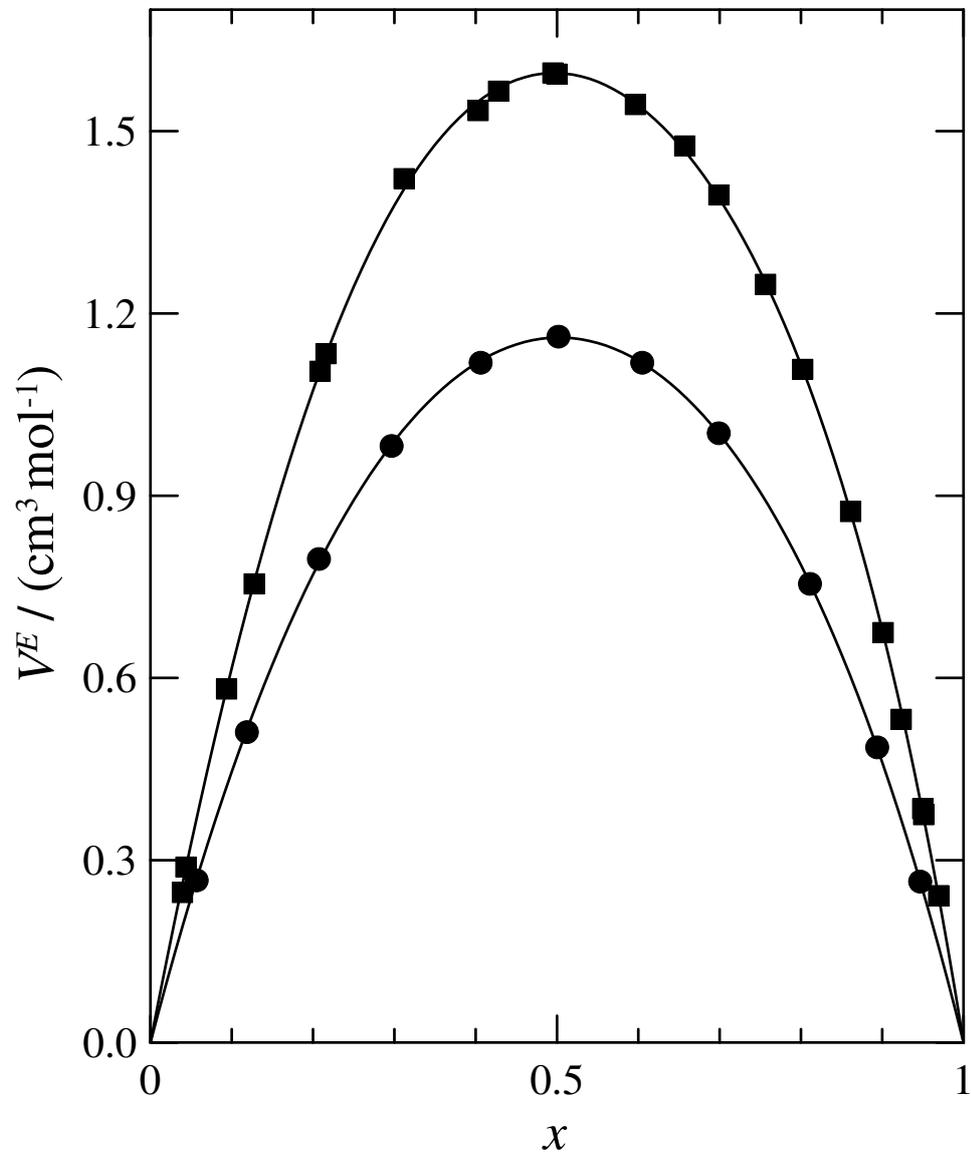
**Figura 2.31.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Octanol}\}$  a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.23.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \textit{Carbonato de Dimetilo} \textit{o Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{n-Undecano}\}$  a **303.15 K**

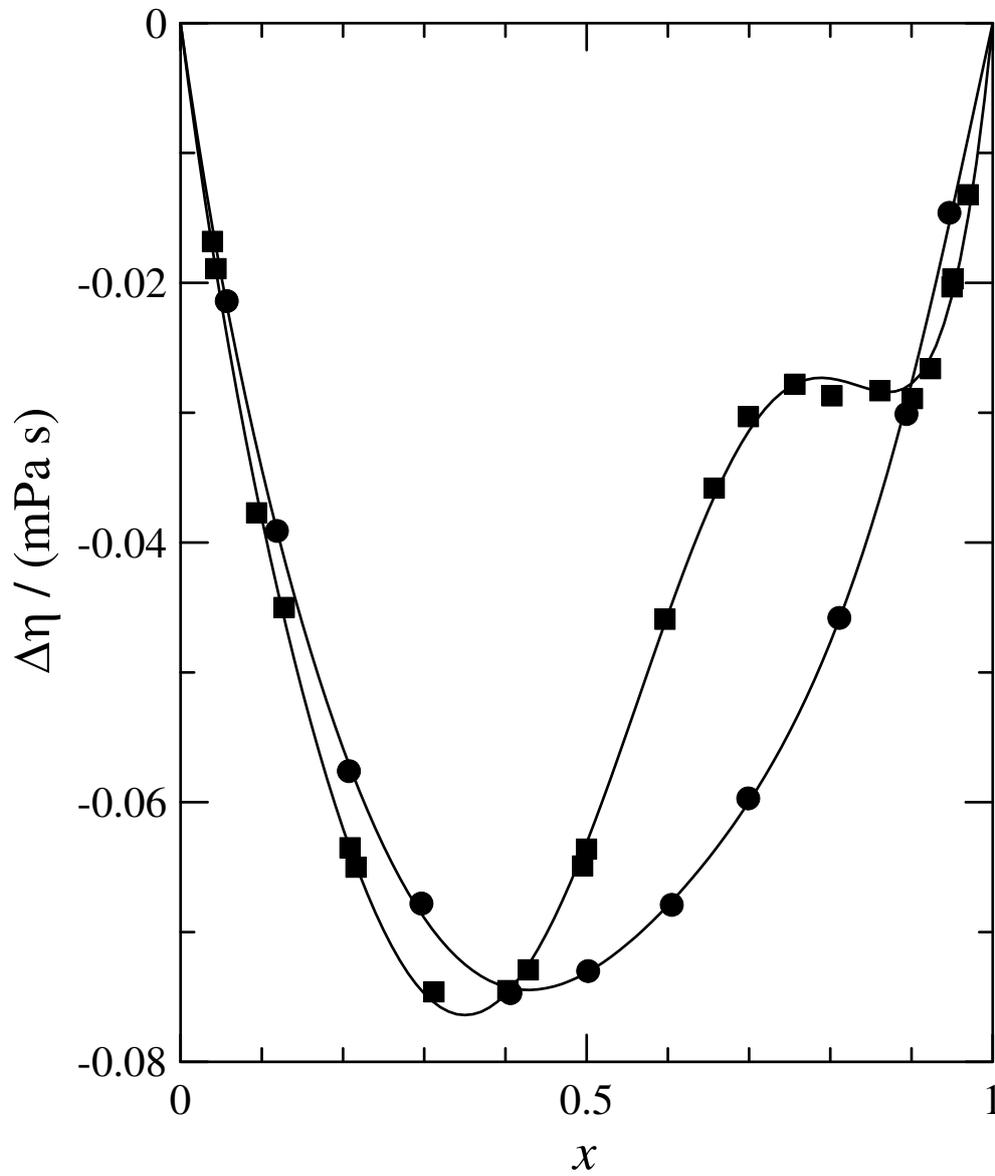
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<b>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) n-Undecano</b>					
0.03924	0.73740	1.323	0.976	0.247	-0.0168
0.04343	0.73782	1.318	0.972	0.289	-0.0189
0.09352	0.74374	1.251	0.930	0.582	-0.0377
0.12749	0.74806	1.212	0.907	0.755	-0.0450
0.20849	0.75939	1.120	0.851	1.105	-0.0635
0.21590	0.76050	1.113	0.846	1.134	-0.0650
0.31186	0.77631	1.020	0.792	1.422	-0.0746
0.40290	0.79424	0.944	0.750	1.534	-0.0745
0.42794	0.79962	0.925	0.740	1.566	-0.0729
0.49491	0.81541	0.879	0.717	1.596	-0.0649
0.49969	0.81663	0.877	0.716	1.594	-0.0636
0.59626	0.84360	0.817	0.689	1.544	-0.0459
0.65701	0.86344	0.777	0.671	1.476	-0.0358
0.69904	0.87885	0.747	0.657	1.395	-0.0303
0.75631	0.90244	0.701	0.633	1.248	-0.0278
0.80196	0.92369	0.662	0.611	1.108	-0.0287
0.86104	0.95530	0.611	0.584	0.874	-0.0283
0.90093	0.97988	0.577	0.565	0.675	-0.0289
0.92318	0.99511	0.560	0.557	0.532	-0.0266
0.94972	1.01430	0.543	0.551	0.385	-0.0203
0.95090	1.01523	0.543	0.551	0.375	-0.0197
0.96933	1.02986	0.533	0.549	0.242	-0.0132
<b>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) n-Undecano</b>					
0.05672	0.73983	1.314	0.972	0.267	-0.0214
0.11849	0.74772	1.251	0.935	0.511	-0.0391
0.20712	0.76005	1.170	0.889	0.796	-0.0576
0.29643	0.77392	1.099	0.851	0.982	-0.0678
0.40603	0.79304	1.022	0.810	1.119	-0.0747
0.50171	0.81191	0.963	0.782	1.162	-0.0730
0.60470	0.83497	0.904	0.755	1.119	-0.0679
0.69882	0.85898	0.854	0.734	1.003	-0.0597
0.81099	0.89215	0.799	0.713	0.755	-0.0458
0.89366	0.92052	0.764	0.703	0.486	-0.0301
0.94654	0.94084	0.746	0.702	0.265	-0.0146

**Tabla 2.24.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \textit{Carbonato de Dimetilo} \text{ o } \textit{Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{n-Undecano}\}$  a **303.15 K**.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$s$
<i>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) n-Undecano</i>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	6.3824	-0.0650	1.2710	0.7889	—	—	0.008
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.2525	0.3200	0.0578	-0.3872	-0.3678	—	0.001
<i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) n-Undecano</i>							
$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	4.6411	0.0465	0.6181	0.0963	—	—	0.003
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.2925	0.0701	-0.0920	-0.1266	-0.0162	0.1388	0.0007



**Figura 2.32.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) los sistemas  $\{x\}$  (■), *Carbonato de Dimetilo* o (●), *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *n-Undecano*. Las curvas de ajuste (—) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



**Figura 2.33.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  para  $\{(x) (\blacksquare), \text{Carbonato de Dimetilo} \circ (\bullet), \text{Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{n-Undecano}\}$  a 303.15 K. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.25.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta$ ) del sistema  $\{(x) \text{I-Alcohol} + (1-x) \text{n-Undecano}\}$  a **303.15 K**.

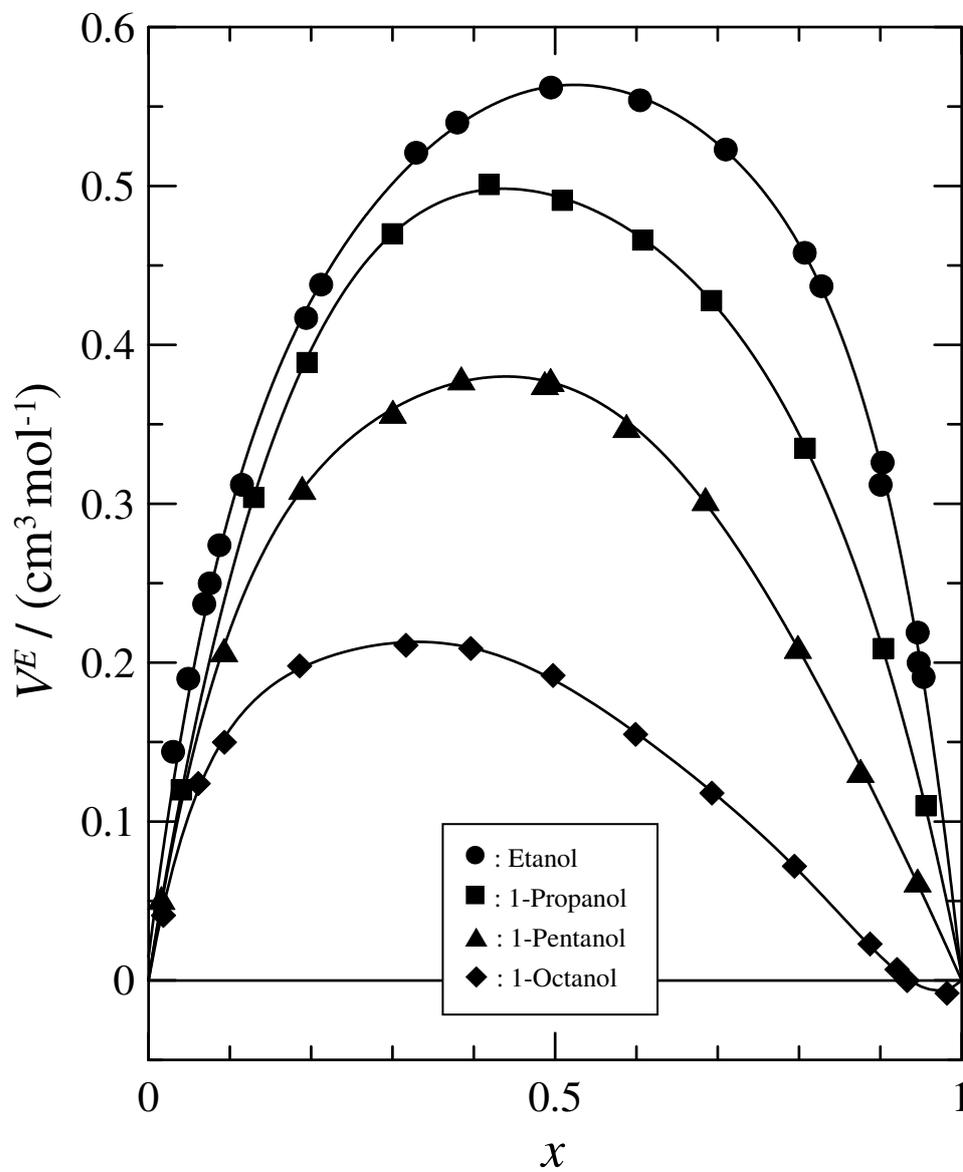
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
<i>(x) Etanol + (1-x) n-Undecano</i>					
0.03005	0.73298	1.357	0.995	0.144	-0.0160
0.04879	0.73307	1.348	0.988	0.190	-0.0230
0.06834	0.73317	1.344	0.985	0.237	-0.0259
0.07516	0.73322	1.340	0.983	0.250	-0.0279
0.08706	0.73330	1.341	0.983	0.274	-0.0279
0.11474	0.73356	1.328	0.974	0.312	-0.0369
0.19370	0.73438	1.311	0.963	0.417	-0.0478
0.21209	0.73460	1.309	0.962	0.438	-0.0488
0.32897	0.73641	1.304	0.960	0.521	-0.0507
0.37950	0.73740	1.305	0.962	0.540	-0.0486
0.49474	0.74020	1.328	0.983	0.562	-0.0275
0.60428	0.74380	1.362	1.013	0.554	0.0026
0.70970	0.74853	1.358	1.017	0.523	0.0067
0.80684	0.75473	1.331	1.005	0.458	-0.0052
0.82744	0.75639	1.326	1.003	0.437	-0.0072
0.90020	0.76389	1.303	0.995	0.312	-0.0151
0.90261	0.76399	1.302	0.995	0.326	-0.0151
0.94571	0.77003	1.294	0.996	0.219	-0.0141
0.94699	0.77041	1.293	0.996	0.200	-0.0141
0.95297	0.77129	1.292	0.997	0.191	-0.0130
<i>(x) I-Propanol + (1-x) n-Undecano</i>					
0.04022	0.73356	1.357	0.995	0.120	-0.0450
0.12915	0.73504	1.347	0.990	0.304	-0.1142
0.19478	0.73646	1.348	0.993	0.389	-0.1586
0.29959	0.73926	1.366	1.010	0.470	-0.2173
0.41865	0.74336	1.415	1.052	0.501	-0.2613
0.50864	0.74725	1.467	1.096	0.491	-0.2822
0.60762	0.75247	1.548	1.165	0.466	-0.2847
0.69216	0.75799	1.636	1.240	0.428	-0.2707
0.80728	0.76783	1.787	1.372	0.335	-0.2219
0.90388	0.77923	1.963	1.530	0.209	-0.1336
0.95600	0.78723	2.081	1.638	0.110	-0.0632
<i>(x) I-Pentanol + (1-x) n-Undecano</i>					
0.01566	0.73349	1.369	1.004	0.052	-0.0385
0.09281	0.73601	1.382	1.017	0.208	-0.1806
0.18889	0.73979	1.423	1.053	0.310	-0.3379
0.30029	0.74497	1.495	1.114	0.358	-0.5009
0.38447	0.74941	1.572	1.178	0.379	-0.6062
0.48712	0.75560	1.684	1.272	0.376	-0.7186
0.49441	0.75606	1.696	1.282	0.378	-0.7233

**Tabla 2.25.** Continuación.

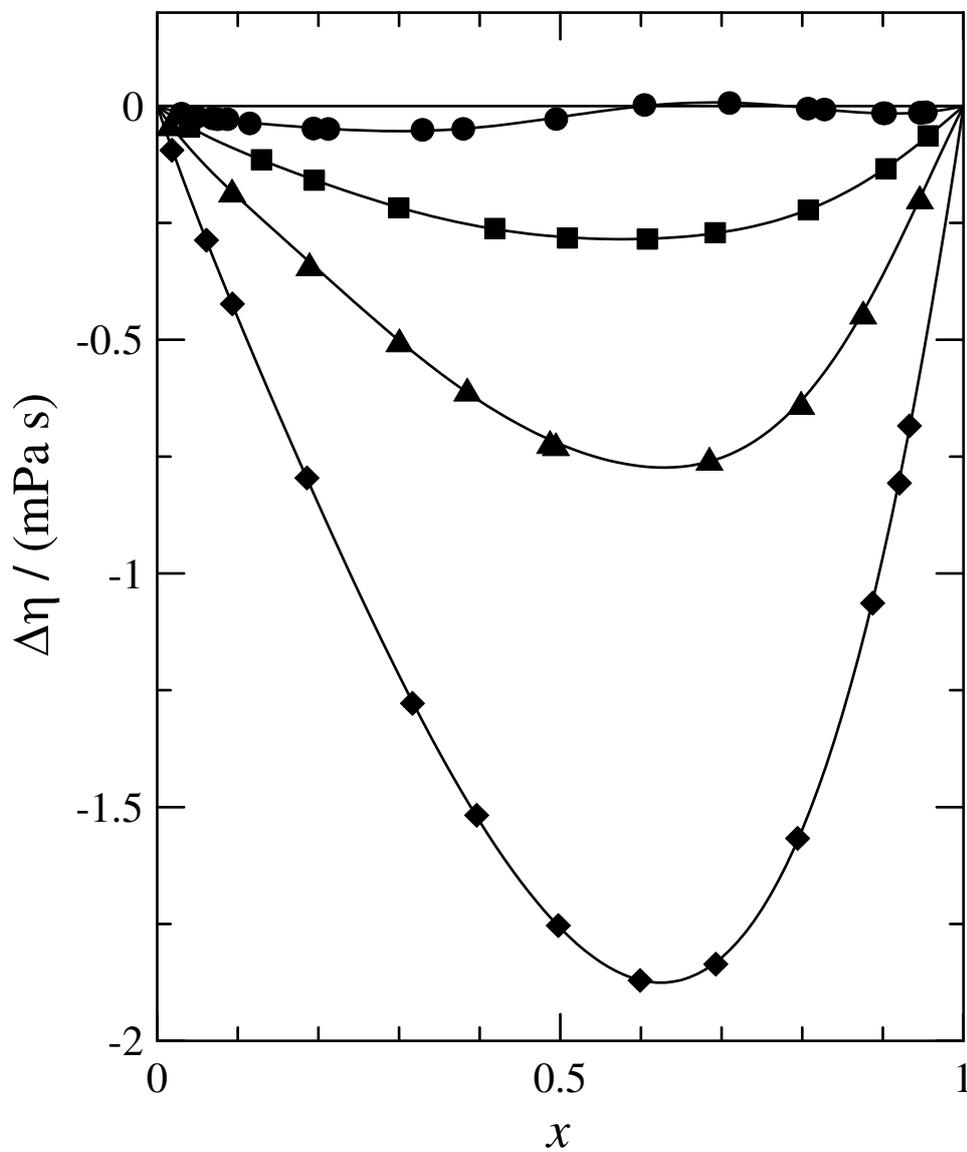
$x$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta$ (mPa s)
0.68481	0.77050	2.121	1.634	0.303	-0.7542
0.79854	0.78151	2.536	1.982	0.210	-0.6349
0.87542	0.79027	2.948	2.330	0.132	-0.4415
0.94574	0.79935	3.400	2.718	0.063	-0.1949
<i>(x) 1-Octanol + (1-x) n-Undecano</i>					
0.01820	0.73410	1.382	1.015	0.041	-0.0942
0.06096	0.73658	1.430	1.053	0.124	-0.2868
0.09311	0.73861	1.476	1.090	0.150	-0.4231
0.18568	0.74474	1.634	1.217	0.198	-0.7954
0.31648	0.75414	1.910	1.440	0.211	-1.2778
0.39611	0.76024	2.144	1.630	0.209	-1.5172
0.49731	0.76846	2.525	1.940	0.192	-1.7530
0.59884	0.77729	3.049	2.370	0.155	-1.8705
0.69270	0.78596	3.704	2.911	0.118	-1.8357
0.79410	0.79594	4.683	3.727	0.072	-1.5666
0.88713	0.80572	5.873	4.732	0.023	-1.0633
0.92036	0.80935	6.386	5.169	0.007	-0.8055
0.93286	0.81074	6.609	5.358	0.000	-0.6839
0.98182	0.81614	—	—	-0.008	—

**Tabla 2.26.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $V^E, \Delta\eta$ ] y desviaciones estándar ( $s$ ) para el sistema binario  $\{(x) \text{1-Alcohol} + (1-x) \text{n-Undecano}\}$  a **303.15 K**.

Propiedad	$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$A_5$	$A_6$	$s$
<i>(x) Etanol + (1-x) n-Undecano</i>								
$V^E$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	2.2325	0.0066	1.6760	1.0541	-1.6712	-1.2216	3.1080	0.007
$\Delta\eta$ (mPa s)	-0.0937	0.5053	-0.0418	-0.9772	-0.3686	0.5890	—	0.002
<i>(x) 1-Propanol + (1-x) n-Undecano</i>								
$V^E$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	1.9802	-0.2947	0.8392	0.0538	0.2155	—	—	0.002
$\Delta\eta$ (mPa s)	-1.1190	-0.2628	-0.2498	-0.4256	-0.0171	0.5833	—	0.002
<i>(x) 1-Pentanol + (1-x) n-Undecano</i>								
$V^E$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	1.5028	-0.2963	0.1917	0.7407	0.5069	—	—	0.003
$\Delta\eta$ (mPa s)	-2.8946	-1.4340	-0.6507	-0.6299	0.5409	1.6630	—	0.006
<i>(x) 1-Octanol + (1-x) n-Undecano</i>								
$V^E$ ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ )	0.7544	-0.5571	0.1156	0.0827	0.3275	-1.1883	—	0.003
$\Delta\eta$ (mPa s)	-7.0352	-3.5188	-1.2587	-0.6172	-0.0825	0.8872	—	0.005



**Figura 2.34.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ 1- Alcohol} + (1-x) \text{ n-Undecano}\}$ . Las curvas de ajuste ( — ) fueron obtenidas con la ecuación (2.27)



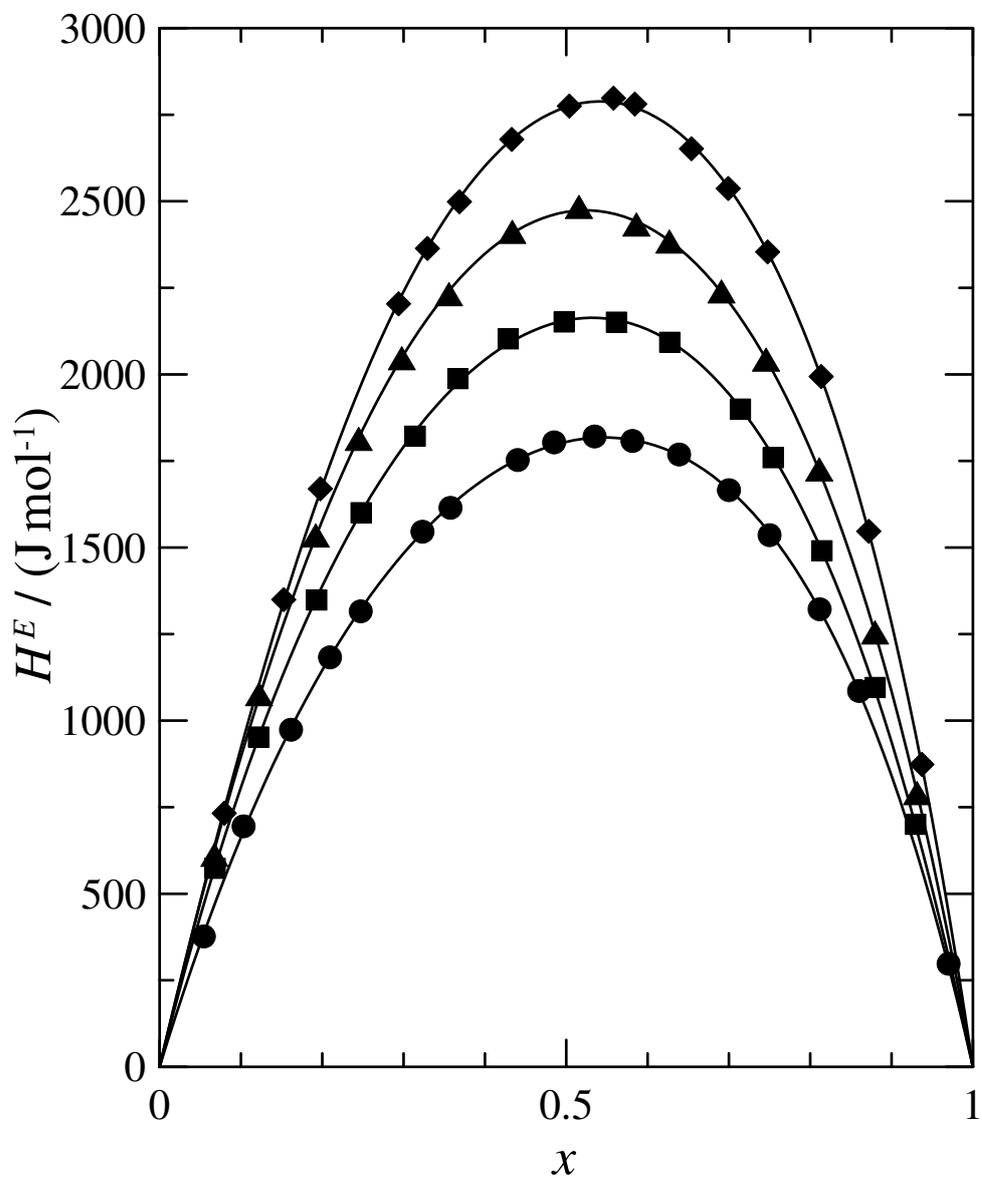
**Figura 2.35.** Valores experimentales de  $\Delta\eta$  a 303.15 K para los sistemas:  $\{(x)$  (●), *Etanol*; (■), *1-Propanol*; (▲), *1-Pentanol*; (◆), *1-Octanol* +  $(1-x)$  *n-Undecano*}. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.27.** Entalpías molares de exceso del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ I-Alcohol}\}$  a **303.15 K.**

$x$	$H^E$ J mol <sup>-1</sup>	$x$	$H^E$ J mol <sup>-1</sup>	$x$	$H^E$ J mol <sup>-1</sup>
<b>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) Etanol</b>					
0.05432	377	0.35752	1615	0.69991	1666
0.10311	695	0.44017	1753	0.74985	1536
0.16144	974	0.48494	1804	0.81143	1322
0.20937	1183	0.53473	1821	0.85997	1086
0.24716	1316	0.58128	1808	0.97001	298
0.32312	1546	0.63868	1769	—	—
<b>(x) Carbonato de Dimeilo + (1-x) I-Propanol</b>					
0.06814	574	0.36674	1988	0.71396	1900
0.12146	953	0.42858	2103	0.75435	1760
0.19298	1349	0.49739	2152	0.81440	1491
0.24775	1601	0.56169	2151	0.87971	1096
0.31422	1822	0.62711	2093	0.92945	701
<b>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) I-Pentanol</b>					
0.06729	613	0.35573	2232	0.69069	2240
0.12225	1077	0.43347	2412	0.74551	2043
0.19189	1535	0.51547	2484	0.81096	1726
0.24467	1814	0.58622	2433	0.87949	1255
0.29773	2047	0.62674	2384	0.93122	791
<b>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) I-Octanol</b>					
0.07941	733	0.43288	2679	0.74747	2354
0.15253	1350	0.50370	2775	0.81338	1994
0.19753	1670	0.55799	2798	0.87188	1547
0.29367	2204	0.58421	2781	0.93712	874
0.32909	2364	0.65385	2652	—	—
0.36853	2499	0.69893	2537	—	—

**Tabla 2.28.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27)  $H^E$  ( $\text{J mol}^{-1}$ ) y desviaciones estándar ( $s$ ) para los sistemas binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Alcohol}\}$  a **303.15 K**

$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<i>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) Etanol</i>					
7221	1057	1765	283	—	7
<i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Propanol</i>					
8624	909	1673	—	—	8
<i>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) 1-Pentanol</i>					
9877	774	1754	833	—	8
<i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Octanol</i>					
11089	1544	1788	1485	—	8



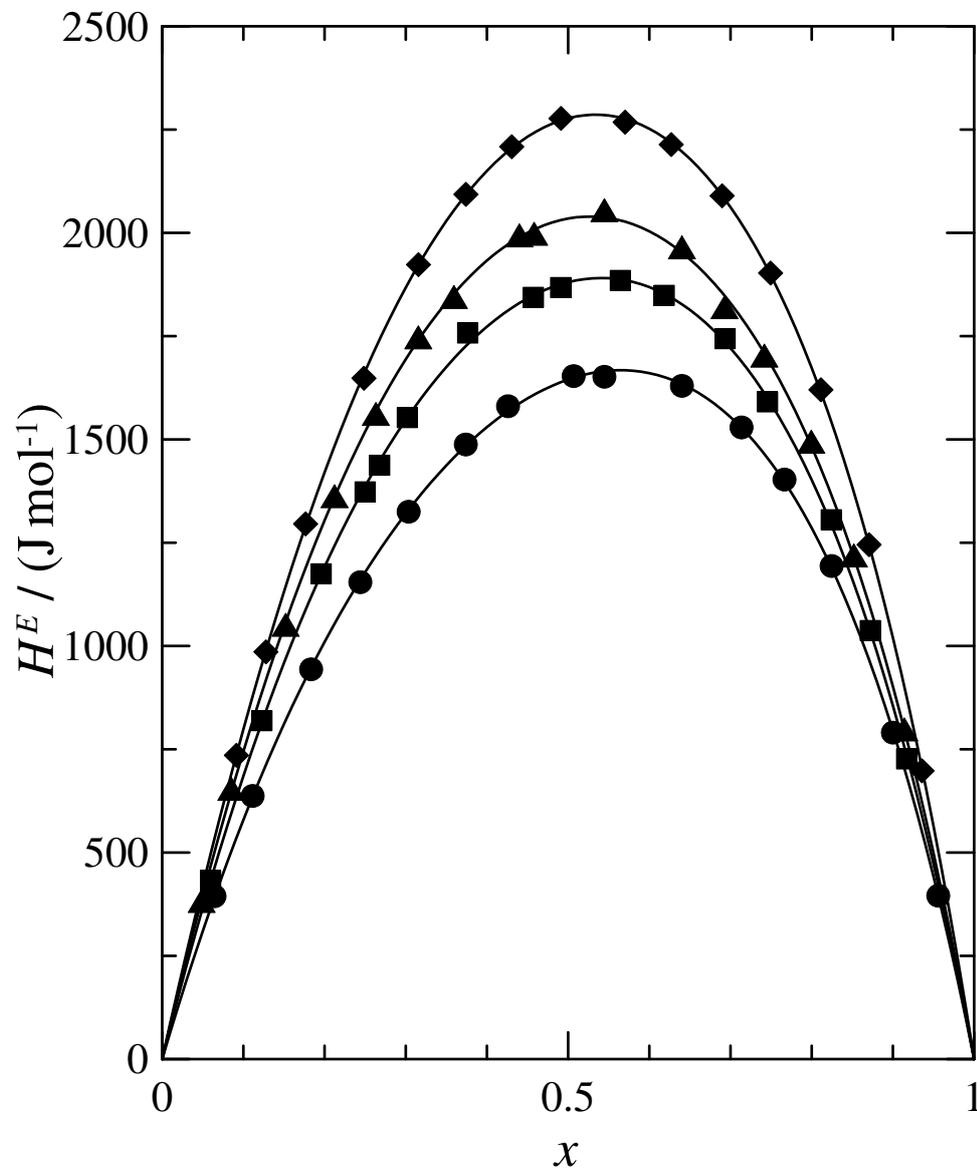
**Figura 2.36.** Valores experimentales de  $H^E$  a 303.15 K para los sistemas:  $\{(x)$  Carbonato de Dimetilo +  $(1-x)$   $(\bullet)$ , Etanol;  $(\blacksquare)$ , 1-Propanol;  $(\blacktriangle)$ , 1-Pentanol;  $(\blacklozenge)$ , 1-Octanol}. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.29.** Entalpías molares de exceso,  $H^E$ , de los sistemas  $\{(x) \textit{Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{I-Alcohol}\}$  a 303.15 K.

$x$	$H^E$ J mol <sup>-1</sup>	$x$	$H^E$ J mol <sup>-1</sup>	$x$	$H^E$ J mol <sup>-1</sup>
<b><i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) Etanol</i></b>					
0.06432	394.5	0.37386	1488.0	0.71338	1529.3
0.11131	637.3	0.42582	1580.6	0.76628	1403.1
0.18330	943.8	0.50663	1653.6	0.82433	1193.9
0.24389	1154.7	0.54449	1651.9	0.89981	790.5
0.30342	1325.2	0.64000	1629.9	0.95569	395.7
<b><i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) I-Propanol</i></b>					
0.05945	432.8	0.37618	1757.8	0.74535	1591.1
0.12274	819.6	0.45692	1844.2	0.82396	1305.7
0.19561	1174.9	0.49061	1868.0	0.87197	1037.6
0.24982	1373.5	0.56418	1885.1	0.91679	726.9
0.26772	1437.6	0.61817	1849.1	—	—
0.30176	1553.1	0.69316	1744.0	—	—
<b><i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) I-Pentanol</i></b>					
0.04842	383.1	0.35923	1845.1	0.74154	1703.2
0.08500	654.5	0.43987	1994.2	0.79932	1494.9
0.15206	1051.5	0.45808	1998.1	0.85191	1219.5
0.21215	1362.9	0.54443	2055.3	0.91385	798.4
0.26304	1562.0	0.64003	1965.4	—	—
0.31537	1747.3	0.69253	1820.3	—	—
<b><i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) I-Octanol</i></b>					
0.09134	735.6	0.37403	2093.5	0.68952	2089.9
0.12764	986.1	0.43040	2208.7	0.74918	1902.8
0.17644	1295.9	0.49098	2277.2	0.81111	1620.5
0.24837	1648.3	0.56994	2268.1	0.87047	1245.4
0.31555	1923.5	0.62683	2214.1	0.93567	698.1

**Tabla 2.30.** Parámetros ( $A_k$ ) obtenidos con la ecuación (2.27) [ $H^E$  (J mol<sup>-1</sup>)] y desviaciones estándar ( $s$ ) para los sistemas binarios  $\{(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *1-Alcohol* $\}$  a 303.15 K.

$A_0$	$A_1$	$A_2$	$A_3$	$A_4$	$s$
<i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) Etanol</i>					
6581	1352	1646	237	—	7
<i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Propanol</i>					
7522	983	1619	313	—	11
<i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Pentanol</i>					
8138	712	1575	599	—	12
<i>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Octanol</i>					
9101	1029	1546	802	—	6



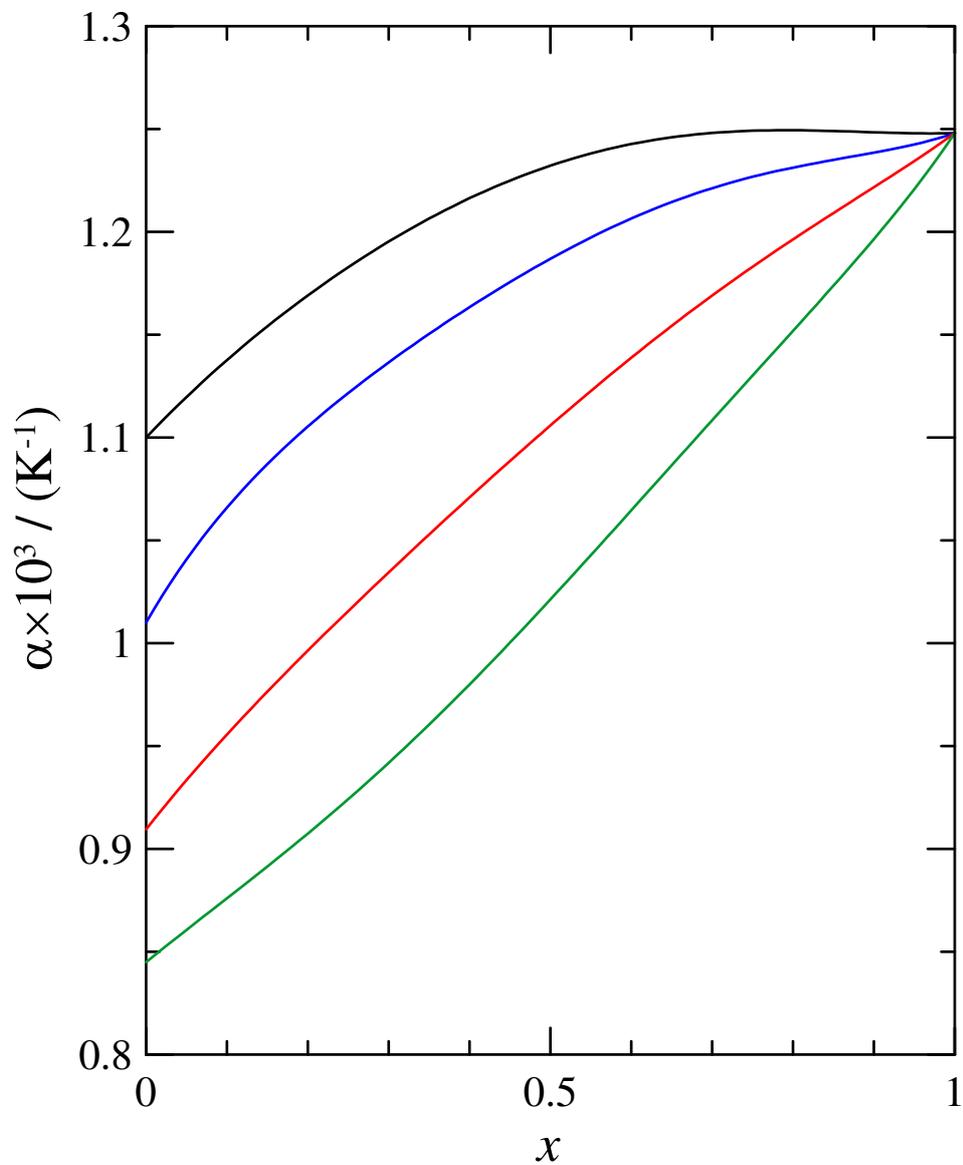
**Figura 2.37.** Valores experimentales de  $H^E$  a 303.15 K para los sistemas:  $\{(x)$  Carbonato de Dietilo +  $(1-x)$  (●), Etanol; (■), 1-Propanol; (▲), 1-Pentanol; (◆), 1-Octanol}. Curvas, —, obtenidas a partir de la ecuación (2.27)

**Tabla 2.31.** Parámetros  $A_{ij}$  de las ecuaciones (2.73), respectivamente, desviaciones estándar ( $s$ ) y desviaciones porcentuales ( $\varepsilon$ ), para los diferentes sistemas binarios estudiados.

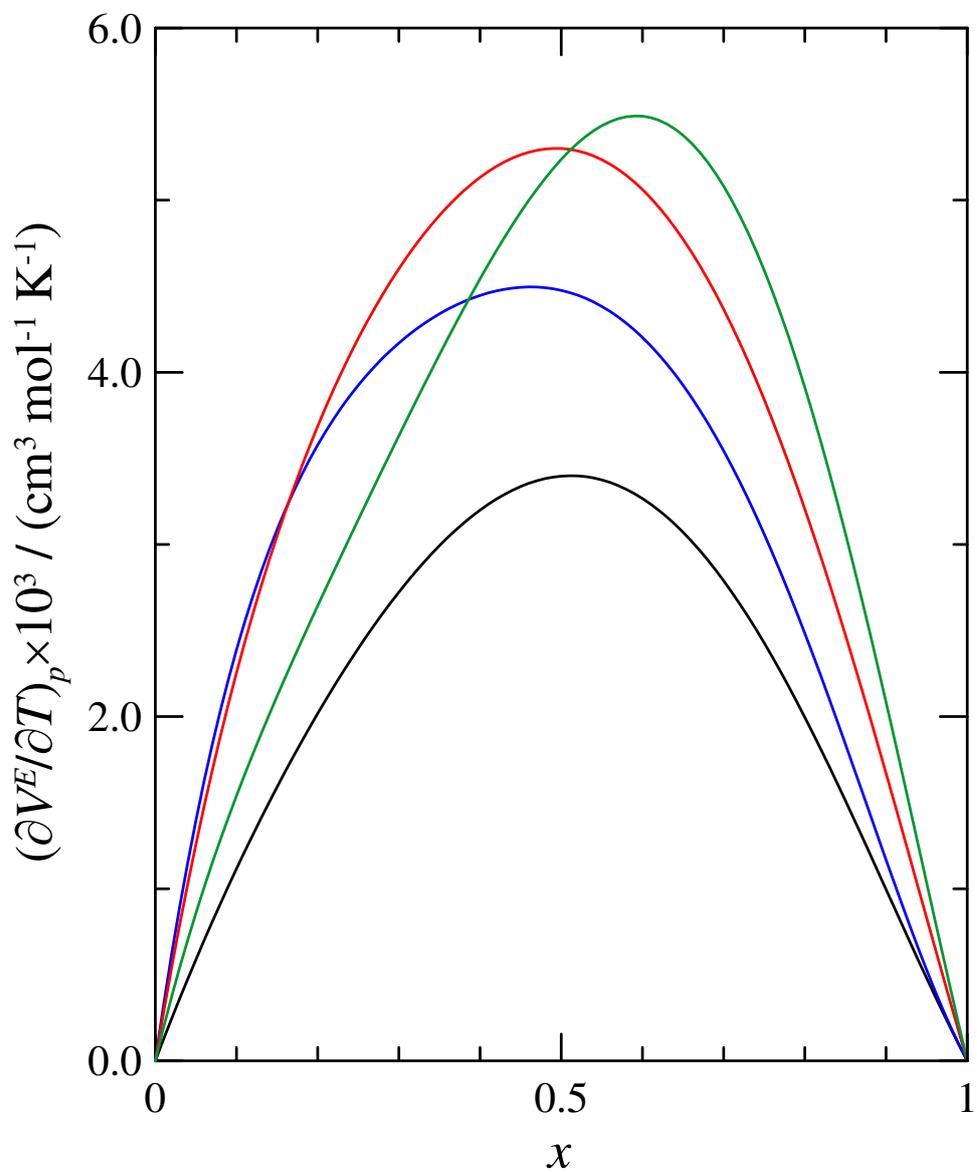
<b>Carbonato de Dimetilo + n- Alcohol</b>				
	<b>Etanol</b>		<b>1-Propanol</b>	
	$s = 1.4 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 1.67 \%$		$s = 2.4 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 0.94 \%$	
	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$
$i=1$	61.2008	13.5877	140.5811	17.9036
$i=2$	8.3630	0.8020	-4.3861	-2.1477
$i=3$	17.3128	-2.8992	22.2984	2.8883
$i=4$	8.8414	-2.5489	14.4357	-9.8753
	<b>1-Pentanol</b>		<b>1-Octanol</b>	
	$s = 3.4 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 0.93 \%$		$s = 3.6 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 1.06 \%$	
	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$
$i=1$	234.9945	21.1997	338.8983	20.9481
$i=2$	-3.9072	-0.5184	26.6131	10.2458
$i=3$	36.0035	0.9458	52.3797	-1.2765
$i=4$	8.2033	-5.5256	35.3441	-10.1001

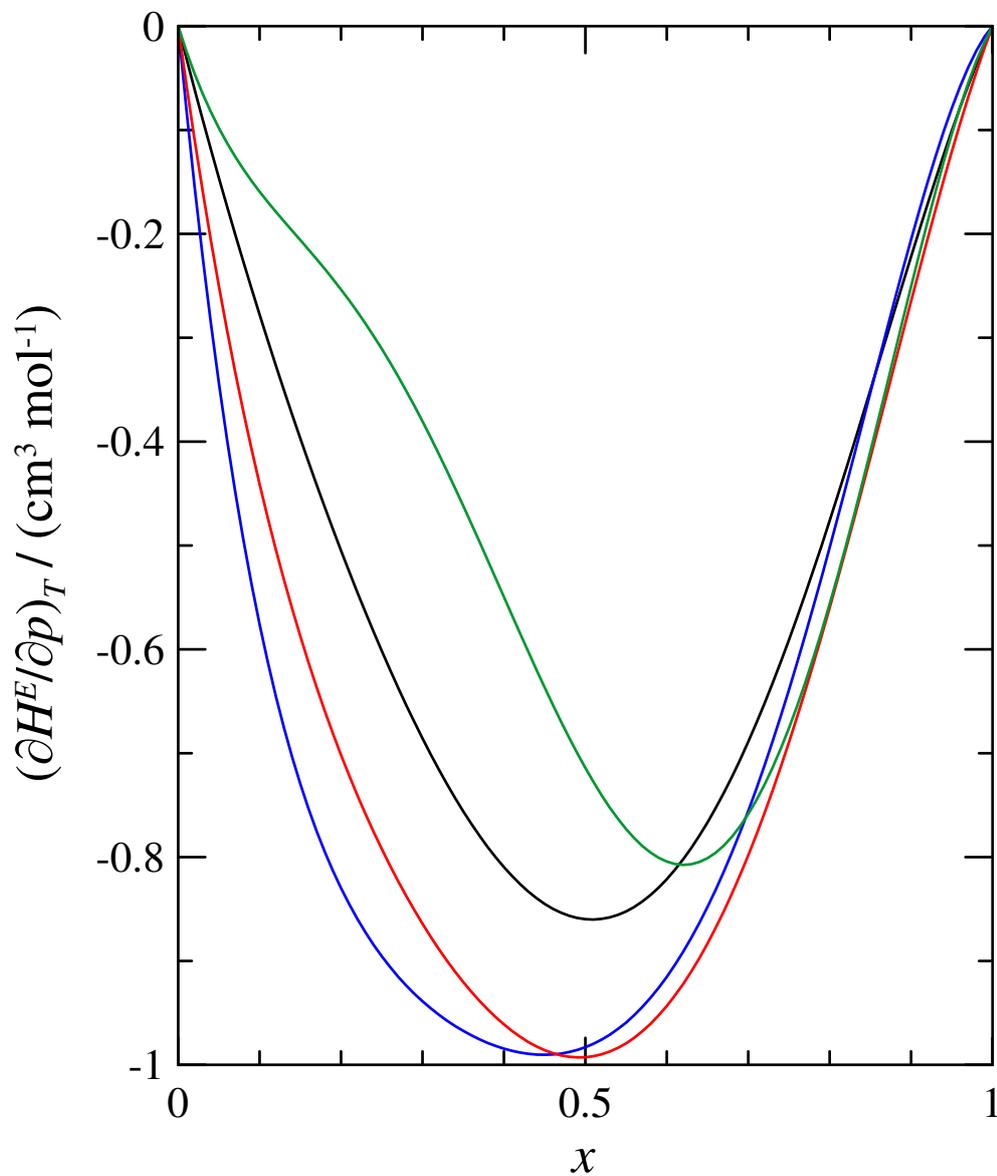
<b>Carbonato de Dietilo + n- Alcohol</b>				
	<b>Etanol</b>		<b>1-Propanol</b>	
	$s = 1.6 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 2.9 \%$		$s = 4.9 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 3.34 \%$	
	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$
$i=1$	48.5160	16.3014	91.8471	17.3365
$i=2$	33.9338	1.6853	20.7442	-2.5303
$i=3$	16.5644	2.2464	14.4832	11.9578
$i=4$	838.5306	1.9068	17.9290	9.0573
	<b>1-Pentanol</b>		<b>1-Octanol</b>	
	$s = 3.8 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 1.55 \%$		$s = 1.4 \times 10^{-3} \quad \varepsilon = 0.39\%$	
	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$	$A_{i1} \times 10^2$	$A_{i2} \times 10^3$
$i=1$	134.6560	15.7796	210.5942	9.9499
$i=2$	8.1563	-0.7925	11.9363	0.2754
$i=3$	20.9568	0.8850	25.0881	-0.1049
$i=4$	-2.7894	2.4161	0.8660	2.5356



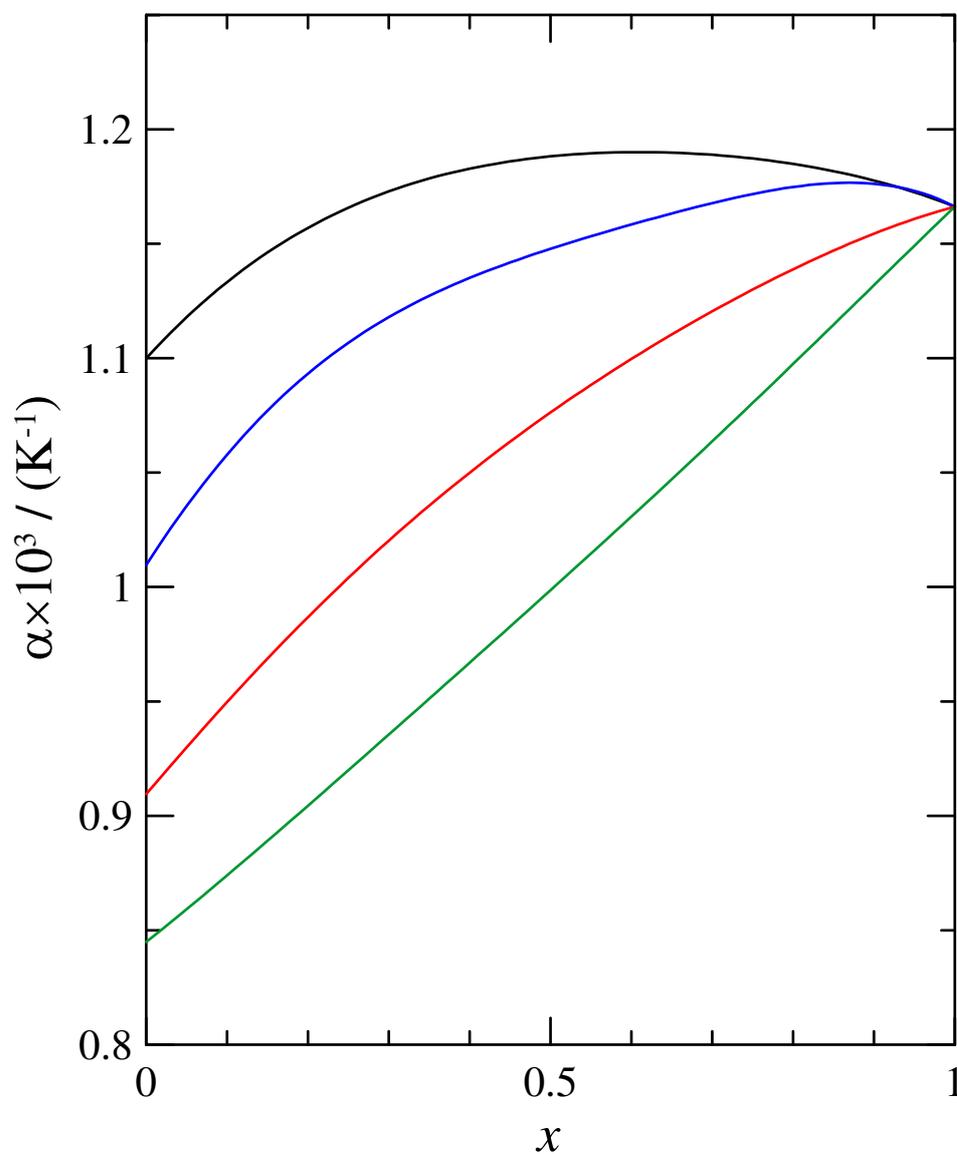
**Figura 2.38.** Coeficientes de expansión térmica isobáricos,  $\alpha$  ( $\text{K}^{-1}$ ), a 298.15 K, obtenidos para los sistemas  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(1-x)$ : *Etanol*, *1-Propanol*, *1-Pentanol* y *1-Octanol* $\}$



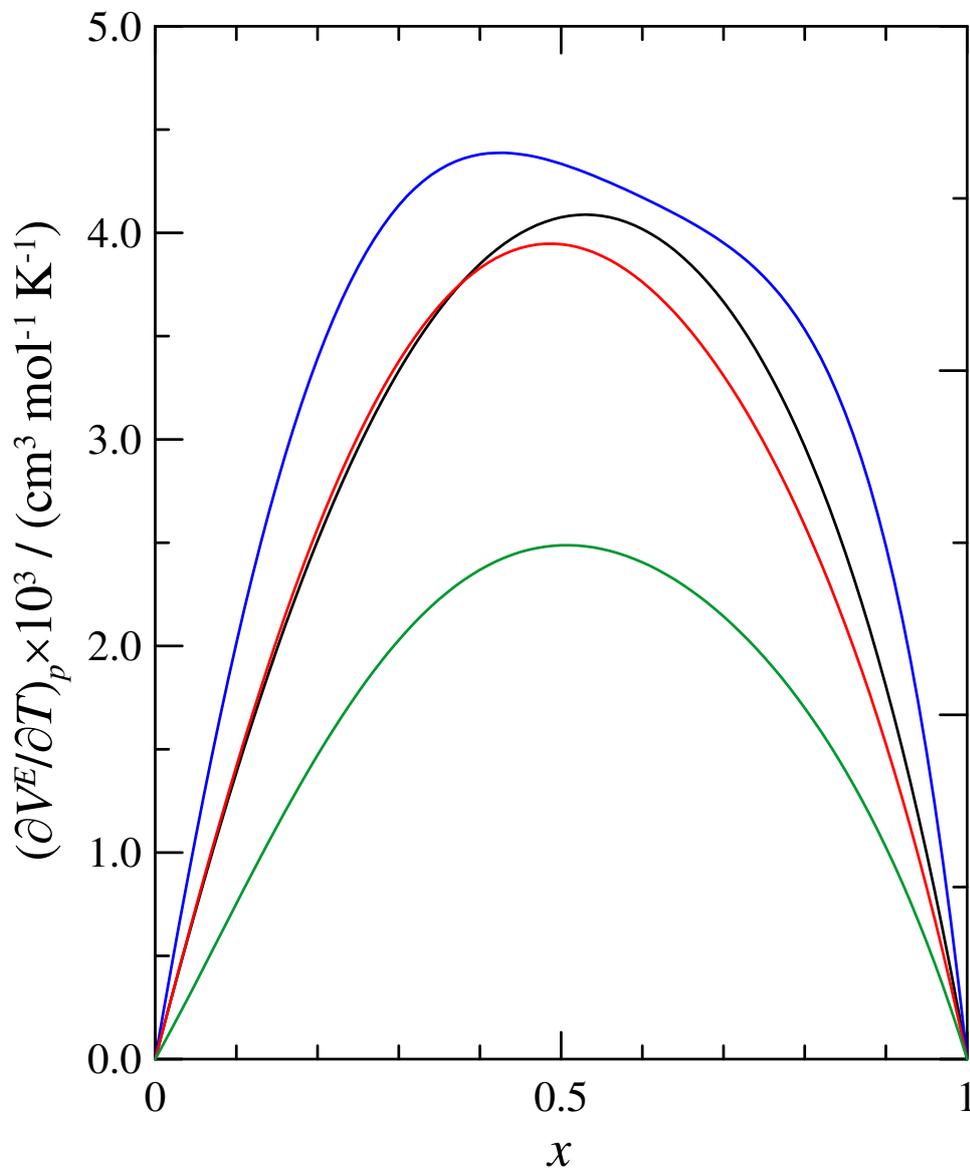
**Figura 2.39.** Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso,  $(\partial V^E/\partial T)_p$  ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), a **298.15 K**, obtenidos para los sistemas  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x): \text{ Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol y 1-Octanol}\}$



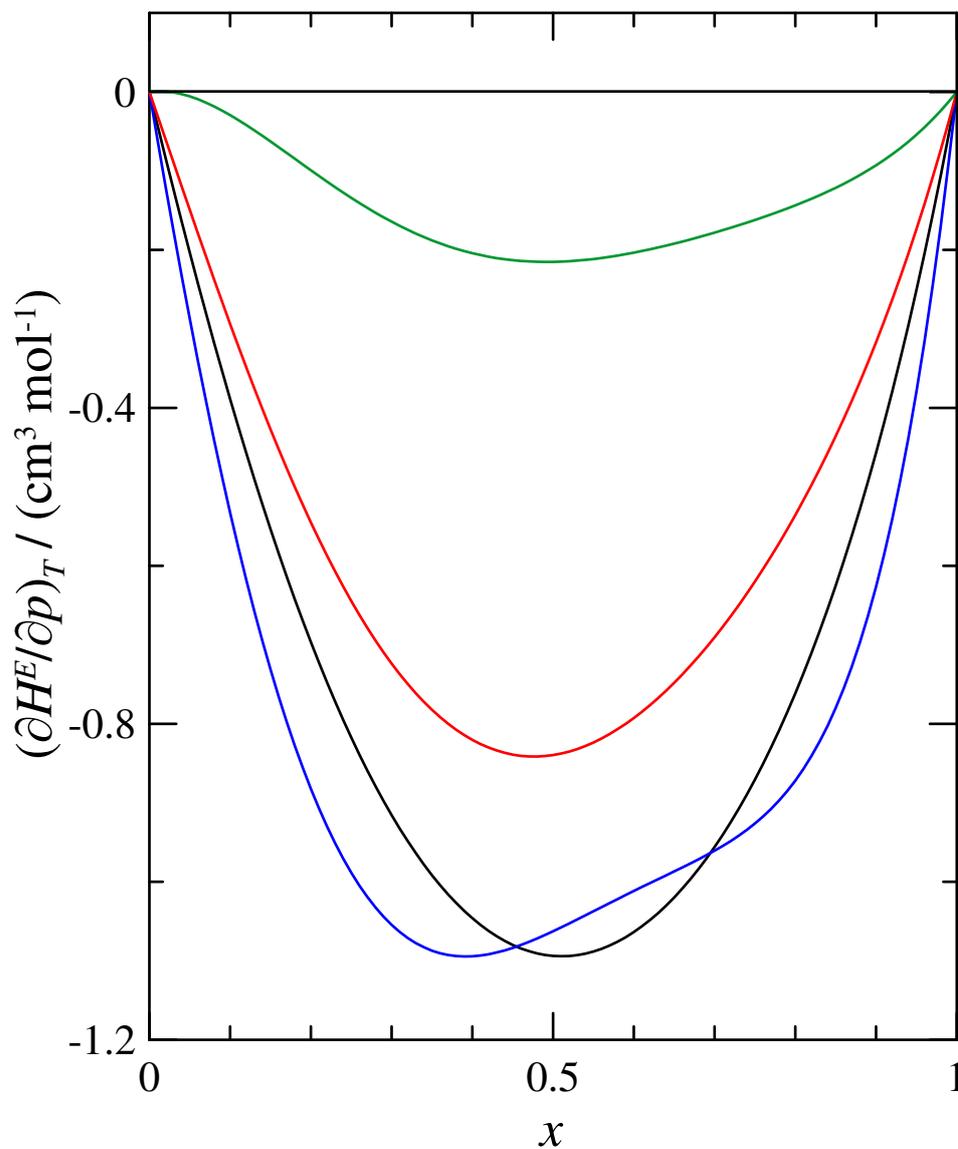
**Figura 2.40.** Coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso,  $(\partial H^E/\partial p)_T$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ), a **298.15 K**, obtenidos para los sistemas  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(1-x)$ : *Etanol*, *1-Propanol*, *1-Pentanol* y *1-Octanol* }



**Figura 2.41.** Coeficientes de expansión térmica isobáricos,  $\alpha$  ( $\text{K}^{-1}$ ), a 298.15 K, obtenidos para los sistemas  $\{(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$ : *Etanol*, *1-Propanol*, *1-Pentanol* y *1-Octanol* $\}$



**Figura 2.42.** Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso,  $(\partial V^E/\partial T)_p$  ( $\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ), a **298.15 K**, obtenidos para los sistemas  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x): \text{ Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol y 1-Octanol}\}$



**Figura 2.43.** Coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso,  $(\partial H^E/\partial p)_T$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ), a 298.15 K, obtenidos para los sistemas  $\{(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$ : *Etanol*, *1-Propanol*, *1-Pentanol* y *1-Octanol* $\}$

**Tabla 2.32.** Parámetros, desviaciones estándar ( $s$ ) y desviaciones porcentuales ( $\varepsilon$ ) obtenidos con diversas ecuaciones de correlación a partir de datos experimentales ( $x, \nu$ ) o ( $x, \eta$ ) para los distintos sistemas binarios y a varias temperaturas.

Ecuación	Parámetros	T (K)			
		283.15	293.15	303.15	313.15
<i>x Carbonato de Dimetilo + (1-x) Etanol</i>					
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$\nu_{12}$	0.6144	0.5922	0.5249	0.4697
	$\nu_{21}$	0.6928	0.6505	0.5413	0.4882
	$s$	0.008	0.007	0.007	0.006
	$\varepsilon$ (%)	0.805	0.857	0.923	0.804
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$\nu_{1112}$	0.5788	0.5510	0.4873	0.4375
	$\nu_{1122}$	0.7189	0.6813	0.5906	0.5268
	$\nu_{1222}$	0.8218	0.7695	0.6394	0.5654
	$s$	0.002	0.001	0.001	0.001
Grunberg y Nissan (1949)	$d$	-1.2539	-1.2290	-1.2548	-1.1181
	$s$	0.018	0.018	0.019	0.014
	$\varepsilon$ (%)	1.868	2.079	2.575	2.150
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	-1.2027	-1.1710	-1.2004	-1.0543
	$s$	0.020	0.020	0.021	0.016
Heric (1966) ec. (2.54)	$\varepsilon$ (%)	1.964	2.186	2.659	2.170
	$\beta_{12}$	-1.1719	-1.1197	-1.1386	-1.0105
	$\beta'_{12}$	0.2999	0.3353	0.3998	0.3450
Hind y col. (1960)	$s$	0.008	0.007	0.007	0.006
	$\varepsilon$ (%)	0.805	0.857	0.918	0.800
	$\eta_{12}$	0.3847	0.3557	0.3043	0.2996
Hind y col. (1960)	$s$	0.045	0.044	0.039	0.027
	$\varepsilon$ (%)	4.739	5.008	5.263	4.226
	<i>x Carbonato de Dimetilo + (1-x) I-Propanol</i>				
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$\nu_{12}$	0.6144	0.5922	0.5249	0.4697
	$\nu_{21}$	0.6928	0.6505	0.5413	0.4882
	$s$	0.008	0.007	0.007	0.006
	$\varepsilon$ (%)	1.026	0.887	0.968	0.570
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$\nu_{1112}$	0.5788	0.5510	0.4873	0.4375
	$\nu_{1122}$	0.7189	0.6813	0.5906	0.5268
	$\nu_{1222}$	0.8218	0.7695	0.6394	0.5654
	$s$	0.002	0.001	0.001	0.001
Grunberg y Nissan (1949)	$\varepsilon$ (%)	0.285	0.258	0.214	0.291
	$d$	-1.2539	-1.2290	-1.2548	-1.1181
	$s$	0.018	0.018	0.019	0.014
Heric (1966)	$\varepsilon$ (%)	2.744	2.832	2.500	1.958
	$\alpha_{12}$	-1.2027	-1.1710	-1.2004	-1.0543
Heric (1966)	$s$	0.020	0.020	0.021	0.016
	$\varepsilon$ (%)	2.882	2.951	2.597	2.000
Heric (1966)	$\beta_{12}$	-1.1719	-1.1197	-1.1386	-1.0105
	$\beta'_{12}$	0.2999	0.3353	0.3998	0.3450
	$s$	0.008	0.007	0.007	0.006
Hind y col. (1960)	$\varepsilon$ (%)	1.026	0.887	0.968	0.570
	$\eta_{12}$	0.3847	0.3557	0.3043	0.2996
	$s$	0.045	0.044	0.039	0.027
Hind y col. (1960)	$\varepsilon$ (%)	11.759	11.845	9.618	8.020

Tabla 2.32. Continuación

Ecuación	Parámetros	T (K)			
		283.15	293.15	303.15	313.15
<i>x Carbonato de Dimetilo + (1-x) Pentanol</i>					
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$v_{12}$	0.8719	0.7950	0.6855	0.6029
	$v_{21}$	1.4565	1.3163	1.0944	0.9310
	$s$	0.019	0.016	0.012	0.009
	$\varepsilon$ (%)	1.092	1.109	1.014	0.882
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$v_{1112}$	0.7049	0.6667	0.5826	0.5204
	$v_{1122}$	1.2707	1.1332	0.9674	0.8255
	$v_{1222}$	1.9812	1.7835	1.4378	1.1979
	$s$	0.008	0.010	0.002	0.002
	$\varepsilon$ (%)	0.223	0.210	0.154	0.139
Grunberg y Nissan (1949)	$d$	-1.7159	-1.6712	-1.5555	-1.4122
	$s$	0.037	0.031	0.023	0.017
	$\varepsilon$ (%)	1.789	1.744	1.685	1.423
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	-1.6735	-1.6293	-1.5123	-1.3672
	$s$	0.042	0.036	0.027	0.020
	$\varepsilon$ (%)	1.891	1.907	1.827	1.565
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta_{12}$	-1.5404	-1.5159	-1.4270	-1.3132
	$\beta'_{12}$	0.3413	0.3130	0.2860	0.2608
	$s$	0.019	0.016	0.012	0.009
	$\varepsilon$ (%)	1.091	1.108	1.014	0.882
Hind y col. (1960)	$\eta_{12}$	-0.6257	-0.3138	-0.0563	0.1072
	$s$	0.319	0.254	0.176	0.110
	$\varepsilon$ (%)	20.115	16.639	15.045	10.512
<i>x Carbonato de Dimetilo + (1-x) Octanol</i>					
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$v_{12}$	1.4680	1.3415	1.0910	0.8938
	$v_{21}$	3.2534	2.8246	2.2789	1.8850
	$s$	0.039	0.036	0.030	0.014
	$\varepsilon$ (%)	1.983	1.914	1.621	1.040
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$v_{1112}$	0.9942	0.9069	0.7749	0.6885
	$v_{1122}$	2.5204	2.2591	1.8072	1.4255
	$v_{1222}$	4.4750	3.8276	2.9853	2.4122
	$s$	0.007	0.011	0.016	0.002
	$\varepsilon$ (%)	0.377	0.313	0.240	0.171
Grunberg y Nissan (1949)	$d$	-1.1469	-1.0964	-0.9857	-0.8889
	$s$	0.065	0.056	0.034	0.015
	$\varepsilon$ (%)	1.936	1.821	1.336	0.965
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	-0.9535	-0.8979	-0.7864	-0.6876
	$s$	0.082	0.072	0.045	0.020
	$\varepsilon$ (%)	2.114	1.916	1.375	0.947
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta_{12}$	-0.7808	-0.7554	-0.6908	-0.6357
	$\beta'_{12}$	0.3434	0.3593	0.2537	0.1343
	$s$	0.039	0.036	0.030	0.014
	$\varepsilon$ (%)	1.983	1.915	1.622	1.042
Hind y col. (1960)	$\eta_{12}$	-2.2907	-1.4885	-0.6815	-0.2882
	$s$	0.835	0.560	0.400	0.237
	$\varepsilon$ (%)	34.580	25.470	20.009	17.472

Tabla 2.32. Continuación

Ecuación	Parámetros	T (K)			
		283.15	293.15	303.15	313.15
<i>x Carbonato de Dietilo + (1-x) Etanol</i>					
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$v_{12}$	0.8646	0.8252	0.7336	0.6343
	$v_{21}$	0.8545	0.8236	0.7258	0.6029
	$s$	0.010	0.007	0.006	0.006
	$\varepsilon$ (%)	0.736	0.610	0.487	0.656
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$v_{1112}$	0.8090	0.7812	0.6985	0.5972
	$v_{1122}$	0.9427	0.8819	0.7721	0.6734
	$v_{1222}$	0.9482	0.9153	0.8019	0.6550
	$s$	0.004	0.001	0.003	0.002
Grunberg y Nissan (1949)	$\varepsilon$ (%)	0.228	0.096	0.184	0.169
	$d$	-1.0209	-0.9327	-0.8456	-0.8715
	$s$	0.025	0.022	0.018	0.017
	$\varepsilon$ (%)	2.190	2.169	2.118	2.230
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	-0.7596	-0.6720	-0.5834	-0.6055
	$s$	0.024	0.021	0.017	0.016
	$\varepsilon$ (%)	1.851	1.824	1.732	1.838
	$\beta_{12}$	-0.7306	-0.6487	-0.5634	-0.5964
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta'_{12}$	0.3039	0.2872	0.2740	0.2969
	$s$	0.010	0.007	0.006	0.006
	$\varepsilon$ (%)	0.735	0.610	0.472	0.652
	$\eta_{12}$	0.5581	0.5543	0.5055	0.4256
Hind y col. (1960)	$s$	0.041	0.036	0.028	0.023
	$\varepsilon$ (%)	3.652	3.500	3.164	3.070
	<i>x Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Propanol</i>				
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$v_{12}$	0.9761	0.8882	0.7791	0.6800
	$v_{21}$	0.9843	0.9260	0.7897	0.6742
	$s$	0.014	0.012	0.012	0.010
	$\varepsilon$ (%)	0.886	0.883	0.979	0.967
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$v_{1112}$	0.8663	0.8102	0.7040	0.6237
	$v_{1122}$	1.0966	0.9970	0.8789	0.7637
	$v_{1222}$	1.2511	1.1585	0.9611	0.8036
	$s$	0.006	0.005	0.002	0.003
Grunberg y Nissan (1949)	$\varepsilon$ (%)	0.3053	0.138	0.105	0.286
	$d$	-1.6916	-1.5748	-1.4755	-1.3759
	$s$	0.055	0.043	0.035	0.029
	$\varepsilon$ (%)	4.129	3.450	3.276	3.280
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	-1.5835	-1.4656	-1.3627	-1.2615
	$s$	0.060	0.047	0.039	0.033
	$\varepsilon$ (%)	4.071	3.418	3.250	3.283
	$\beta_{12}$	-1.4186	-1.3644	-1.2677	-1.2077
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta'_{12}$	0.6062	0.5274	0.5173	0.4994
	$s$	0.014	0.012	0.012	0.010
	$\varepsilon$ (%)	0.886	0.883	0.980	0.965
	$\eta_{12}$	0.1951	0.2779	0.2923	0.3158
Hind y col. (1960)	$s$	0.158	0.120	0.088	0.064
	$\varepsilon$ (%)	11.546	9.560	8.098	7.216

Tabla 2.32. Continuación

Ecuación	Parámetros	T (K)			
		283.15	293.15	303.15	313.15
<i>x Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Pentanol</i>					
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$v_{12}$	1.1019	0.9760	0.8661	0.7590
	$v_{21}$	1.5016	1.3543	1.1217	0.9481
	$s$	0.016	0.010	0.012	0.010
	$\varepsilon$ (%)	0.858	0.590	0.866	0.813
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$v_{1112}$	0.9637	0.9054	0.7641	0.6806
	$v_{1122}$	1.4072	1.1916	1.0871	0.9273
	$v_{1222}$	2.0363	1.8497	1.4650	1.2123
	$s$	0.004	0.009	0.002	0.002
	$\varepsilon$ (%)	0.148	0.386	0.107	0.102
Grunberg y Nissan (1949)	$d$	-1.8024	-1.8017	-1.6482	-1.5235
	$s$	0.055	0.042	0.038	0.030
	$\varepsilon$ (%)	3.053	2.683	2.755	2.671
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	-1.7977	-1.7965	-1.6421	-1.5146
	$s$	0.062	0.048	0.043	0.035
	$\varepsilon$ (%)	3.134	2.730	2.794	2.732
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta_{12}$	-1.6422	-1.6589	-1.5165	-1.4043
	$\beta'_{12}$	0.4702	0.4032	0.4306	0.4139
	$s$	0.016	0.010	0.012	0.010
	$\varepsilon$ (%)	0.858	0.590	0.866	0.813
Hind y col. (1960)	$\eta_{12}$	-0.3256	-0.2292	0.0057	0.1329
	$s$	0.320	0.264	0.183	0.127
	$\varepsilon$ (%)	17.615	15.885	13.464	11.206
<i>x Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Octanol</i>					
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$v_{12}$	1.5588	1.4563	1.2098	0.9959
	$v_{21}$	3.1950	2.7421	2.2344	1.8482
	$s$	0.014	0.040	0.016	0.015
	$\varepsilon$ (%)	0.548	1.015	0.810	0.795
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$v_{1112}$	1.2913	1.1446	0.9881	0.8217
	$v_{1122}$	2.3267	2.1947	1.7709	1.4841
	$v_{1222}$	4.5205	3.7909	2.9931	2.3834
	$s$	0.007	0.035	0.007	0.005
	$\varepsilon$ (%)	0.208	0.472	0.305	0.202
Grunberg y Nissan (1949)	$d$	-1.4530	-1.4249	-1.2548	-1.1384
	$s$	0.056	0.666	0.037	0.023
	$\varepsilon$ (%)	1.844	2.101	1.551	0.840
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	-1.4103	-1.3845	-1.2135	-1.0944
	$s$	0.065	0.078	0.044	0.025
	$\varepsilon$ (%)	1.940	2.201	1.640	0.901
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta_{12}$	-1.2869	-1.2402	1.1133	-1.0377
	$\beta'_{12}$	0.2831	0.3512	0.2681	0.1597
	$s$	0.0137	0.040	0.016	0.014
	$\varepsilon$ (%)	0.548	1.015	0.810	0.794
Hind y col. (1960)	$\eta_{12}$	-2.0405	-1.4784	-0.6102	-0.1853
	$s$	0.8189	0.6541	0.3893	0.2456
	$\varepsilon$ (%)	30.652	28.038	20.229	15.744

**Tabla 2.33.** Parámetros, desviaciones estándar ( $s$ ) y desviaciones porcentuales ( $\varepsilon$ ) obtenidos con diversas ecuaciones de correlación a partir de datos experimentales  $(x, \nu)$  o  $(x, \eta)$  para los sistemas  $\{(x) \textit{Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{n-Undecano}\}$  a la temperatura **303.15 K**

Ecuación	Parámetros	303.15 (K)	
		(x) <i>Carbonato de Dimetilo</i> + (1-x) <i>n-Undecano</i>	(x) <i>Carbonato de Dietilo</i> + (1-x) <i>n-Undecano</i>
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$\nu_{12}$	0.8497	0.8663
	$\nu_{21}$	0.9592	1.0463
	$s$	0.008	0.003
	$\varepsilon$ (%)	0.941	0.214
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$\nu_{1112}$	0.7389	0.8139
	$\nu_{1122}$	0.9145	0.9763
	$\nu_{1222}$	1.0395	1.1060
	$s$	0.009	0.001
	$\varepsilon$ (%)	0.954	0.084
Grunberg y Nissan (1949)	$d$	-0.1739	-1.3698
	$s$	0.012	0.113
	$\varepsilon$ (%)	1.434	9.074
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	0.2569	-0.1291
	$s$	0.020	0.004
	$\varepsilon$ (%)	1.861	0.283
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta_{12}$	0.2953	-0.1252
	$\beta'_{12}$	0.3129	0.0377
	$s$	0.008	0.003
	$\varepsilon$ (%)	0.941	0.214
Hind y col. (1960)	$\eta_{12}$	0.6485	0.7024
	$s$	0.014	0.005
	$\varepsilon$ (%)	1.677	0.446

**Tabla 2.34.** Parámetros, desviaciones estándar ( $s$ ) y desviaciones porcentuales ( $\varepsilon$ ) obtenidos con diversas ecuaciones de correlación a partir de datos experimentales  $(x, \nu)$  o  $(x, \eta)$  para los sistemas  $\{(x) \text{ 1-Alcohol} + (1-x) \text{ n-Undecano}\}$  a la temperatura **303.15 K**

Ecuación	Parámetros	303.15 (K)			
		<i>Etanol + n-Undecano</i>	<i>1-Propanol + n-Undecano</i>	<i>1-Pentanol + n-Undecano</i>	<i>1-Octanol + n-Undecano</i>
McAllister (1960) (3 cuerpos)	$\nu_{12}$	1.6782	1.6335	1.8896	3.2622
	$\nu_{21}$	1.2203	1.2830	1.3498	1.6762
	$s$	0.010	0.005	0.026	0.018
	$\varepsilon$ (%)	0.533	0.179	0.945	0.518
McAllister (1960) (4 cuerpos)	$\nu_{1112}$	1.4986	1.7265	2.3246	4.1203
	$\nu_{1122}$	1.4644	1.4336	1.4273	2.2209
	$\nu_{1222}$	1.2257	1.2986	1.4641	1.6716
	$s$	0.009	0.005	0.020	0.012
	$\varepsilon$ (%)	0.518	0.180	0.713	0.405
Grunberg y Nissan (1949)	$d$	-0.1475	-0.7873	-1.1874	-1.0113
	$s$	0.020	0.005	0.019	0.025
	$\varepsilon$ (%)	1.618	0.336	1.038	0.938
Heric (1966)	$\alpha_{12}$	0.6599	-0.2316	-0.9473	-0.9664
	$s$	0.053	0.020	0.025	0.032
	$\varepsilon$ (%)	3.542	1.073	0.910	0.915
Heric (1966) ec. (2.54)	$\beta_{12}$	0.6844	-0.2428	-0.9490	-1.0089
	$\beta'_{12}$	0.5697	0.1639	0.0117	0.1308
	$s$	0.010	0.005	0.026	0.018
	$\varepsilon$ (%)	0.533	0.179	0.944	0.518
Hind y col. (1960)	$\eta_{12}$	0.9373	0.7937	0.5587	0.0471
	$s$	0.019	0.024	0.098	0.253
	$\varepsilon$ (%)	1.625	1.621	5.334	10.754

### 2.3.3. PRESENTACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS SISTEMAS TERNARIOS

En el presente apartado se introducen los resultados obtenidos para los sistemas ternarios contemplados en este trabajo. Como ya se indicó en la introducción de esta memoria, dichos resultados fueron obtenidos, únicamente, para la temperatura de 303.15 K. Los valores de las propiedades de mezcla derivadas directamente de la medición ( $\rho$ ,  $\nu$ ), así como los de las restantes magnitudes deducidas de ellas ( $\eta$ ,  $V_{123}^E$ ,  $\Delta\eta_{123}$ ), son mostrados en la Tabla 2.35 (para los sistemas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol + n-Undecano) y la Tabla 2.37 (para los sistemas Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol + n-Undecano). Nótese que, para distinguirlas de sus homónimas binarias, hemos añadido el subíndice “123” a la simbolización de las funciones de exceso y/o desviación de los sistemas ternarios, tal y como se puntualizó en el apartado 1.3.

También se presentan, en esta sección, los resultados que proporcionaron las correlaciones obtenidas mediante la ecuación, de tres parámetros, debida a Cibulka ecuación (2.32) usada en el ajuste de los datos de  $V_{123}^E$  y  $\Delta\eta_{123}$ , para los sistemas ternarios: Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol + n-Undecano Tabla 2.36 y Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol + n-Undecano Tabla 2.38

**Tabla 2.35.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V_{123}^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta_{123}$ ) de los sistemas ternarios  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(x_2)$  *1-Alcohol* +  $(x_3)$  *n-Undecano* $\}$  a 303.15 K

$x_1$	$x_2$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V_{123}^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
<b><math>(x_1)</math> <i>Carbonato de Dimetilo</i> + <math>(x_2)</math> <i>Etanol</i> + <math>(x_3)</math> <i>n-Undecano</i></b>						
0.03355	0.05981	0.73699	—	—	0.424	—
0.04756	0.20244	0.74094	1.226	0.908	0.671	-0.0738
0.06557	0.06550	0.74097	1.240	0.919	0.614	-0.0513
0.06810	0.07224	0.74150	—	—	0.610	—
0.07282	0.42592	0.75173	1.173	0.882	0.834	-0.0932
0.07454	0.09499	0.74258	1.218	0.904	0.708	-0.0620
0.09895	0.24050	0.74962	1.151	0.863	0.934	-0.1019
0.11879	0.10179	0.74885	1.161	0.869	0.915	-0.0869
0.13647	0.56103	0.77593	1.051	0.816	0.848	-0.1312
0.14004	0.20290	0.75519	1.107	0.836	1.065	-0.1100
0.14798	0.24788	0.75843	1.089	0.826	1.081	-0.1162
0.16445	0.03442	0.75371	1.135	0.855	1.028	-0.0798
0.17196	0.73071	0.81452	0.910	0.741	0.489	-0.1897
0.17584	0.11832	0.75809	1.093	0.829	1.143	-0.1005
0.19547	0.31033	0.77120	1.021	0.787	1.180	-0.1332
0.23573	0.13451	0.76922	1.026	0.789	1.313	-0.1127
0.28538	0.42597	0.80667	0.889	0.717	1.109	-0.1614
0.30844	0.49035	0.82595	0.825	0.681	0.928	-0.1867
0.31074	0.19826	0.78918	0.939	0.741	1.403	-0.1259
0.33590	0.10161	0.78717	0.947	0.745	1.504	-0.1104
0.34901	0.55201	0.85993	0.735	0.632	—	-0.2168
0.40923	0.08814	0.80287	0.894	0.718	1.558	-0.1034
0.41757	0.29482	0.83189	0.807	0.671	1.253	-0.1464
0.47566	0.12814	0.82529	0.832	0.687	1.509	-0.1036
0.47798	0.31503	0.85982	0.736	0.633	1.101	-0.1564
0.55338	0.34641	0.90769	0.631	0.573	—	-0.1814
0.64164	0.15884	0.89342	0.677	0.605	1.161	-0.1088
<b><math>(x_1)</math> <i>Carbonato de Dimetilo</i> + <math>(x_2)</math> <i>1-Propanol</i> + <math>(x_3)</math> <i>n-Undecano</i></b>						
0.05952	0.22516	0.74547	1.249	0.931	0.722	-0.2150
0.08679	0.08945	0.74506	—	—	0.725	—
0.09248	0.05504	0.74490	—	—	0.695	—
0.09450	0.42683	0.76089	1.236	0.940	0.864	-0.3354
0.13372	0.18547	0.75532	1.153	0.871	1.015	-0.2120
0.14698	0.55278	0.78349	1.193	0.935	0.884	-0.4071
0.15101	0.63958	0.79524	1.218	0.969	0.752	-0.4338
0.18319	0.71611	0.82023	1.194	0.979	—	-0.4642
0.18779	0.12157	0.76128	1.098	0.836	1.164	-0.1758

Tabla 2.35. Continuación.

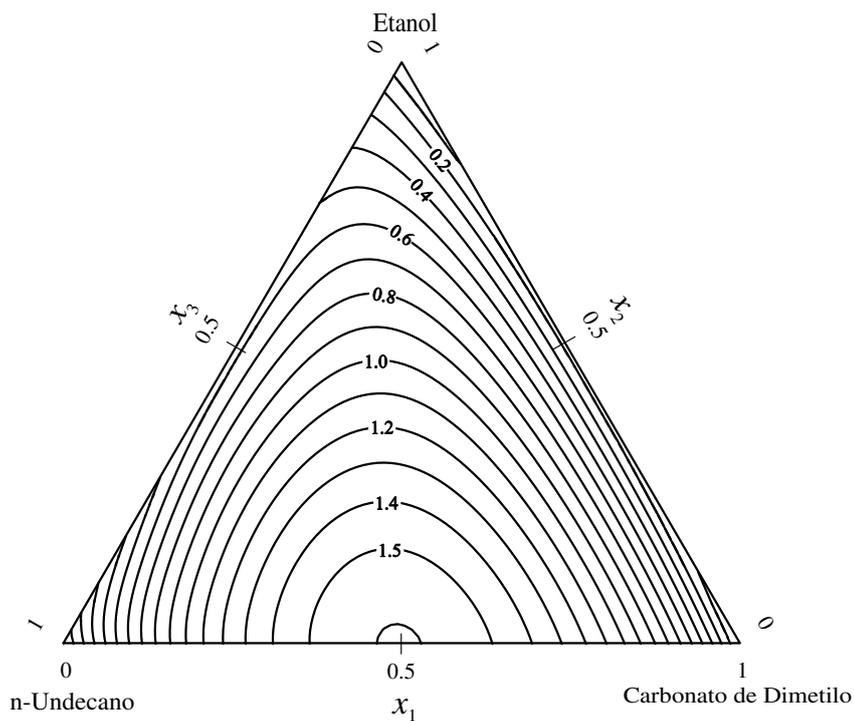
$x_1$	$x_2$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V_{123}^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
0.21376	0.29795	0.77693	1.052	0.817	1.216	-0.3101
0.23202	0.35066	0.78559	1.029	0.808	1.205	-0.3488
0.28834	0.41375	0.80812	0.976	0.789	1.165	-0.3872
0.31294	0.17432	0.78920	0.967	0.763	—	-0.2290
0.32460	0.48039	0.83144	0.927	0.771	0.998	-0.4366
0.36621	0.53128	0.86084	0.872	0.751	0.800	-0.4740
0.36774	0.24141	0.80945	0.908	0.735	1.387	-0.2800
0.40959	0.09235	0.80378	0.903	0.726	1.562	-0.1620
0.41288	0.29119	0.83004	0.859	0.713	1.312	-0.3171
0.47411	0.32963	0.86040	0.788	0.678	1.136	-0.3515
0.53085	0.36353	0.89654	0.720	0.646	0.867	-0.3817
0.56355	0.13485	0.85509	0.772	0.66	1.424	-0.1874
0.63508	0.16268	0.88998	0.698	0.621	1.216	-0.2134
0.70750	0.19736	0.93864	0.619	0.581	—	-0.2449
<i>(x<sub>1</sub>) Carbonato de Dimetilo + (x<sub>2</sub>) 1-Pentanol + (x<sub>3</sub>) n- Undecano</i>						
0.03104	0.09817	0.73985	1.327	0.982	—	-0.2120
0.04815	0.12739	0.74325	1.314	0.977	—	-0.2679
0.04885	0.24154	0.74886	1.366	1.023	0.579	-0.4511
0.11585	0.39681	0.76979	1.380	1.062	0.831	-0.6933
0.12937	0.17034	0.75688	1.225	0.927	0.908	-0.3666
0.15788	0.63880	0.80391	1.634	1.314	0.699	-0.9085
0.16387	0.54213	0.79378	1.465	1.163	0.834	-0.8624
0.18319	0.12009	0.76231	—	—	1.102	—
0.18409	0.71952	0.82386	1.760	1.450	0.582	-0.9227
0.19362	0.30869	0.77788	1.212	0.943	1.072	-0.5991
0.23521	0.06316	0.76728	—	—	1.247	—
0.23795	0.36647	0.79287	1.194	0.947	1.109	-0.6908
0.29492	0.39734	0.81085	1.151	0.933	1.129	-0.7405
0.30075	0.46680	0.82208	1.193	0.981	1.024	-0.8295
0.30871	0.18223	0.79054	1.037	0.820	1.383	-0.4145
0.36622	0.53352	0.85689	1.177	1.009	—	-0.9053
0.37298	0.22429	0.81032	0.984	0.797	1.379	-0.4923
0.39398	0.10957	0.80276	0.941	0.755	1.492	-0.2939
0.41595	0.27846	0.82947	—	—	1.316	—
0.49239	0.31597	0.86195	0.902	0.777	1.171	-0.6414
0.52631	0.36765	0.88766	0.861	0.764	0.955	-0.7427
0.55475	0.14435	0.85289	0.815	0.695	1.429	-0.3494
0.64023	0.16012	0.88878	0.742	0.659	1.232	-0.3776
0.71251	0.18418	0.92994	0.682	0.634	0.943	-0.4175

Tabla 2.35. Continuación.

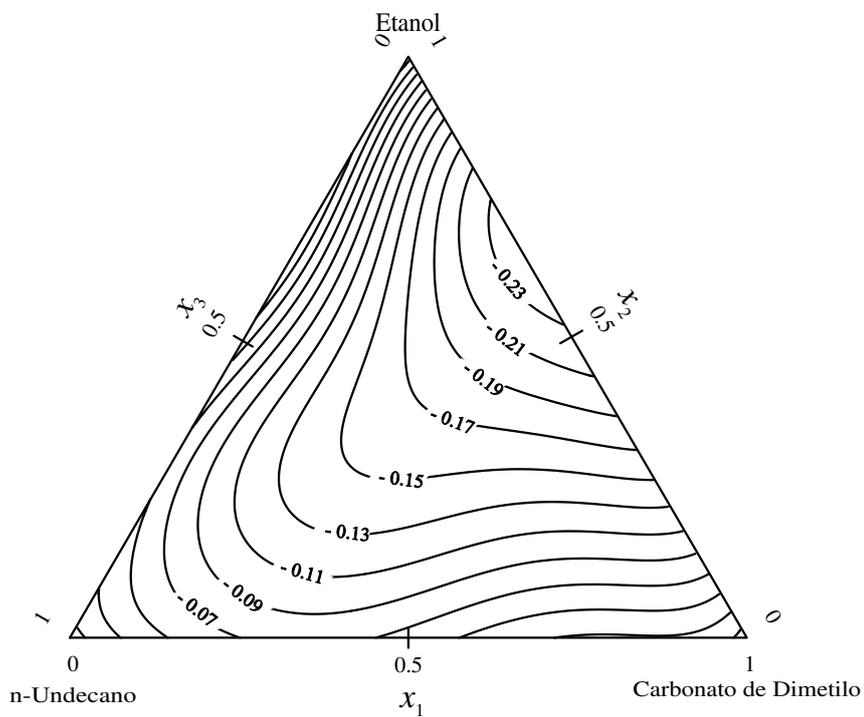
$x_1$	$x_2$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V_{123}^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
<b>(<math>x_1</math>) Carbonato de Dimetilo + (<math>x_2</math>) 1-Octanol + (<math>x_3</math>) n- Undecano</b>						
0.02920	0.08397	0.74196	1.397	1.037	—	-0.4133
0.05885	0.01779	0.74063	—	—	0.429	—
0.11046	0.07465	0.75103	—	—	0.739	—
0.13633	0.16944	0.76285	1.375	1.049	—	-0.8127
0.15877	0.13092	0.76241	1.297	0.989	0.919	-0.6545
0.16568	0.63110	0.81354	2.756	2.242	0.510	-2.0958
0.16634	0.54502	0.80384	2.332	1.875	0.591	-1.9983
0.17959	0.71857	0.82767	3.286	2.720	0.445	-2.0831
0.21254	0.29305	0.78644	1.500	1.180	0.953	-1.3130
0.22048	0.07247	0.76724	—	—	1.139	—
0.22293	0.36701	0.79616	1.651	1.314	0.904	-1.5731
0.24552	0.17191	0.78051	1.250	0.976	1.173	-0.8484
0.28385	0.41782	0.81563	1.694	1.382	0.917	-1.7509
0.30847	0.19832	0.79550	1.218	0.969	1.275	-0.9687
0.32550	0.47253	0.83319	1.804	1.503	0.909	-1.9057
0.36657	0.23675	0.81306	1.214	0.987	1.273	-1.1311
0.40955	0.11108	0.80798	1.012	0.818	1.484	-0.6024
0.41332	0.28732	0.83172	1.250	1.040	1.207	-1.3291
0.41818	0.49252	0.86416	1.766	1.526	0.876	-1.9475
0.48015	0.32322	0.85708	1.245	1.067	1.121	-1.4648
0.53873	0.36157	0.88433	1.257	1.112	0.998	-1.5995
0.55973	0.14111	0.85335	0.916	0.782	1.440	-0.7309
0.63225	0.16206	0.88279	0.875	0.772	1.276	-0.8203
0.07593	0.10665	0.74961	1.360	1.019	0.360	-0.5320
0.71926	0.17786	0.92380	0.817	0.755	1.036	-0.8822

**Tabla 2.36.** Parámetros  $B_i$  de la ecuación de Cibulka y desviaciones estándar obtenidos en el ajuste de los volúmenes molares de exceso ( $V_{123}^E$ ) y las desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta_{123}$ ) de los sistemas ternarios  $\{(x_1)$  **Carbonato de Dimetilo** +  $(x_2)$  **1-Alcohol** +  $(x_3)$  **n-Undecano**  $\}$  a 303.15 K

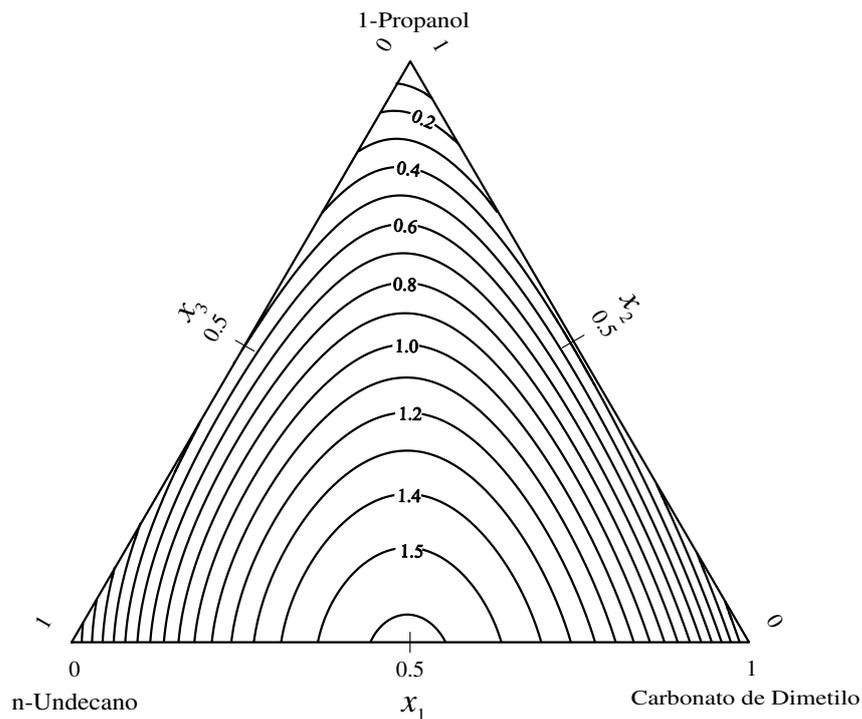
	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$s$
<b>Carbonato de Dimetilo + Etanol + n-Undecano</b>				
$V_{123}^E$	4.6221	2.8992	1.5839	0.01
$\Delta\eta_{123}$	-0.5667	1.1449	-1.2962	0.007
<b>Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol + n-Undecano</b>				
$V_{123}^E$	2.0136	4.1928	5.8247	0.02
$\Delta\eta_{123}$	0.1893	0.1637	0.1137	0.005
<b>Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol + n-Undecano</b>				
$V_{123}^E$	2.6659	1.2662	-1.7849	0.01
$\Delta\eta_{123}$	1.7265	-1.4521	2.8678	0.009
<b>Carbonato de Dimetilo + 1-Octanol + n-Undecano</b>				
$V_{123}^E$	1.5096	0.4238	-12.0145	0.02
$\Delta\eta_{123}$	2.5265	0.9163	7.1869	0.01



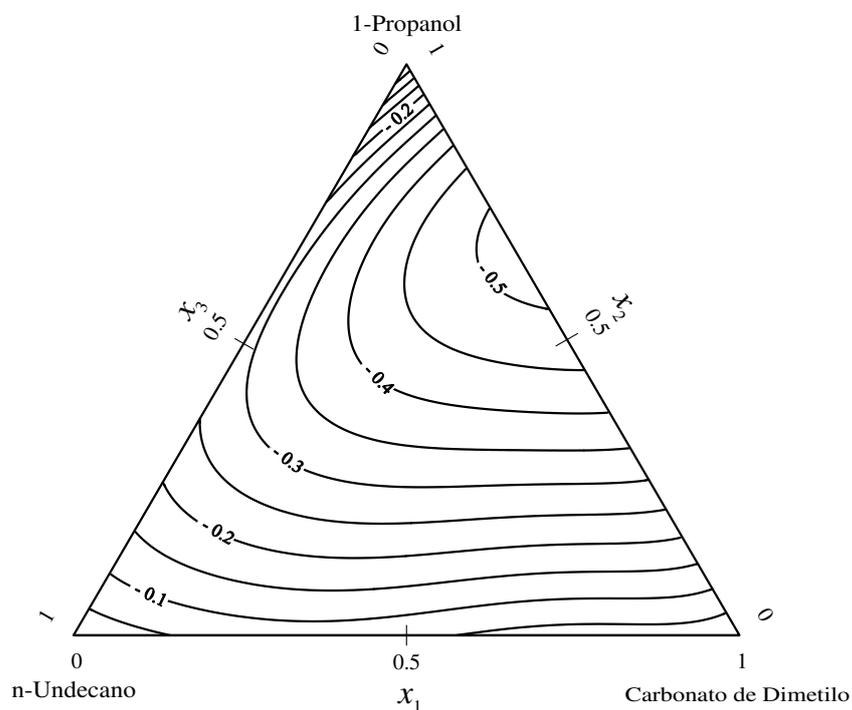
**Figura 2.44.** Curvas de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) constante para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (x_2) \text{ Etanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a la temperatura 303.15K



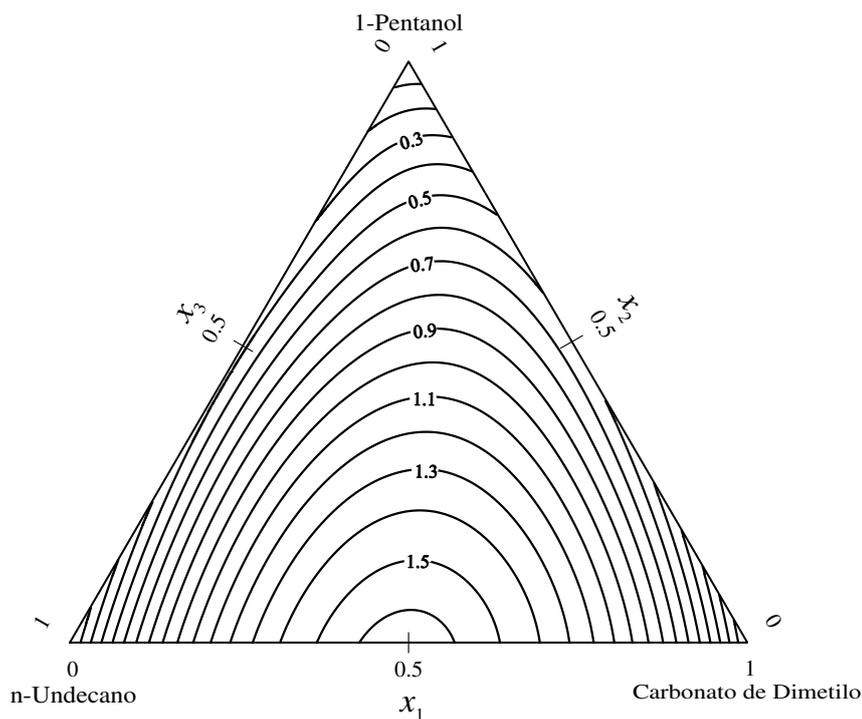
**Figura 2.45.** Curvas de desviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante ( $\text{mP s}$ ) para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (x_2) \text{ Etanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K



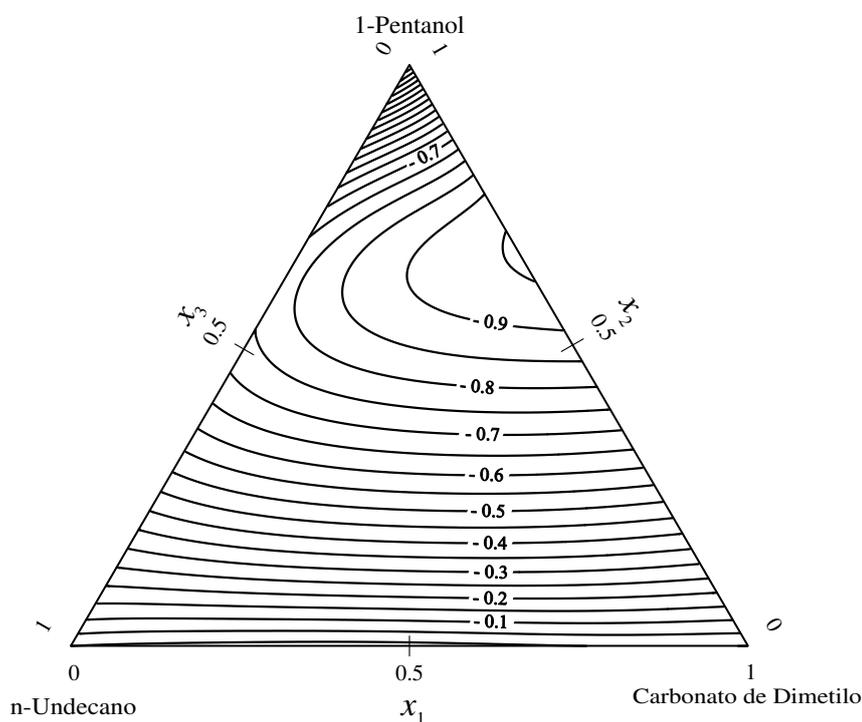
**Figura 2.46.** Curvas de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) constante para el sistema ternario  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(x_2)$  *1-Propanol* +  $(x_3)$  *n-Undecano* $\}$  calculadas a la temperatura 303.15 K



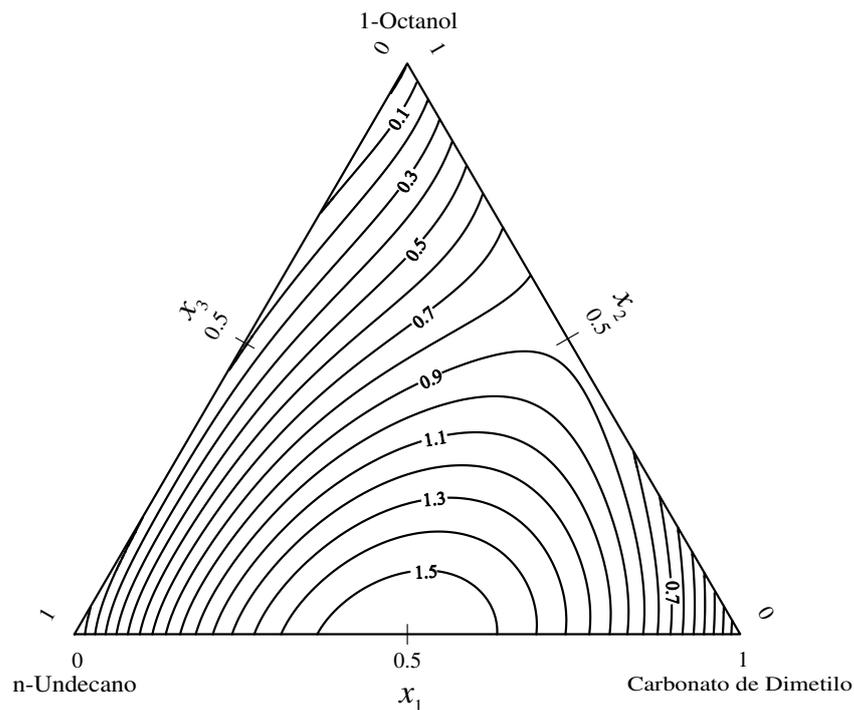
**Figura 2.47.** Curvas de disviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante (mP s) para el sistema ternario  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(x_2)$  *Propanol* +  $(x_3)$  *n-Undecano* $\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K



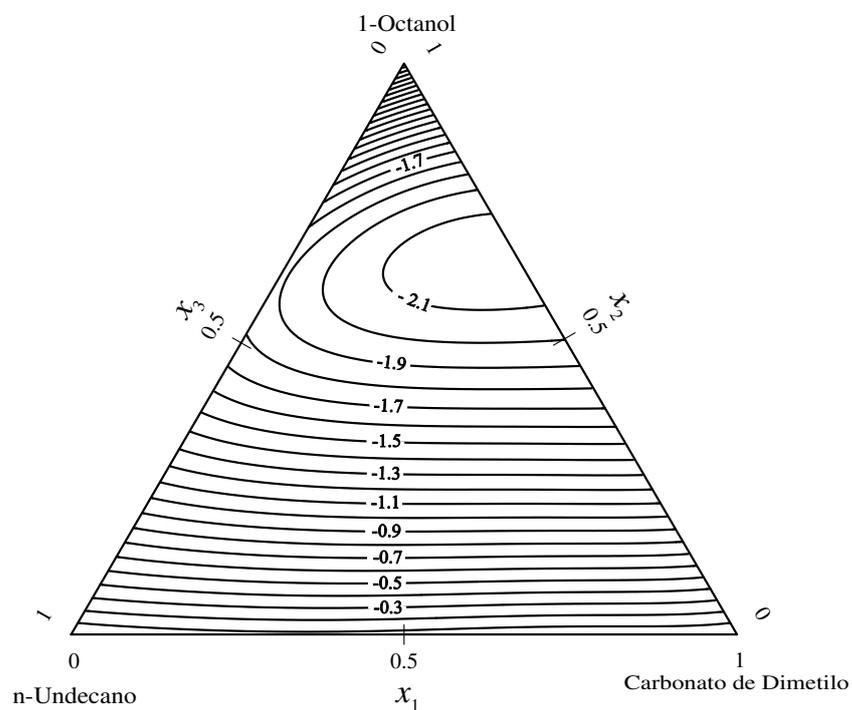
**Figura 2.48.** Curvas de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) constante para el sistema ternario  $\{(x_1)$  Carbonato de Dimetilo +  $(x_2)$  1-Pentanol+  $(x_3)$  n-Undecano $\}$  calculadas a la temperatura 303.15 K



**Figura 2.49.** Curvas de desviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante (mP s) para el sistema ternario  $\{(x_1)$  Carbonato de Dimetilo +  $(x_2)$  Pentanol +  $(x_3)$  n-Undecano $\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K



**Figura 2.50.** Curvas de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) constante para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (x_2) \text{ 1-Octanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a la temperatura 303.15 K



**Figura 2.51.** Curvas de disviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante ( $\text{mP s}$ ) para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (x_2) \text{ Octanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K

**Tabla 2.37.** Densidades ( $\rho$ ), viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ), viscosidades dinámicas ( $\eta$ ), volúmenes molares de exceso ( $V_{123}^E$ ) y desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta_{123}$ ) de los sistemas ternarios  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(x_2)$  *1-Alcohol* +  $(x_3)$  *n-Undecano*  $\}$  a 303.15 K

$x_1$	$x_2$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V_{123}^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
<i>(x<sub>1</sub>) Carbonato de Dietilo + (x<sub>2</sub>) Etanol + (x<sub>3</sub>) n- Undecano</i>						
0.02313	0.09656	0.73635	—	—	0.384	-0.0517
0.03594	0.05288	0.73759	1.292	0.953	—	-0.0468
0.07094	0.15197	0.74379	1.228	0.913	0.628	-0.0758
0.07135	0.04240	0.74195	1.260	0.935		-0.0538
0.07376	0.22751	0.74603	1.215	0.906	0.673	-0.0818
0.07473	0.05760	0.74262	1.250	0.928	0.522	-0.0597
0.10848	0.40601	0.75884	1.154	0.876	0.762	-0.1009
0.11599	0.48290	0.76484	1.137	0.870	0.732	-0.1044
0.12697	0.09659	0.75068	1.187	0.891	0.758	-0.0804
0.12888	0.16534	0.75293	1.166	0.878	0.810	-0.0928
0.13258	0.57710	0.77631	1.100	0.854	0.664	-0.1152
0.15215	0.64623	0.78994	1.051	0.830	0.557	-0.1330
0.15658	0.24340	0.76049	1.123	0.854	0.893	-0.1081
0.20388	0.29783	0.77243	1.066	0.823	0.957	-0.1243
0.23806	0.34637	0.78332	1.025	0.803	0.959	-0.1336
0.23967	0.16543	0.77189	1.069	0.825	1.025	-0.1113
0.24866	0.05777	0.76832	1.100	0.845	1.013	-0.0886
0.29468	0.19087	0.78405	1.025	0.804	1.086	-0.1152
0.31764	0.08470	0.78165	1.037	0.811	1.013	-0.1011
0.31912	0.48325	0.82211	0.902	0.742	0.726	-0.1693
0.36481	0.22596	0.80233	0.954	0.765	1.089	-0.1323
0.37765	0.52275	0.85224	0.833	0.710	0.481	-0.1830
0.40532	0.09149	0.79933	0.975	0.779	1.183	-0.1059
0.40862	0.28885	0.82074	0.900	0.739	0.988	-0.1446
0.47595	0.32906	0.84775	0.834	0.707	0.802	-0.1557
0.53277	0.36835	0.87754	0.780	0.684	0.522	-0.1609
0.55399	0.14157	0.84024	0.860	0.723	1.086	-0.1156
0.70937	0.18727	0.89994	0.754	0.679	0.583	-0.1112
<i>(x<sub>1</sub>) Carbonato de Dietilo + (x<sub>2</sub>) 1-Propanol + (x<sub>3</sub>) n- Undecano</i>						
0.06467	0.10681	0.74306	—	—	0.548	—
0.06506	0.07133	0.74215	1.268	0.941	0.515	-0.1013
0.08395	0.33803	0.75478	—	—	0.678	—
0.08838	0.41244	0.75956	1.276	0.969	0.671	-0.3123
0.10671	0.19716	0.75229	1.218	0.916	0.736	-0.2042
0.11534	0.08319	0.74941	1.214	0.91	0.701	-0.1252
0.12255	0.46871	0.77059	1.252	0.965	0.661	-0.3463
0.13315	0.56878	0.78203	1.273	0.996	0.547	-0.3843

Tabla 2.37. Continuación

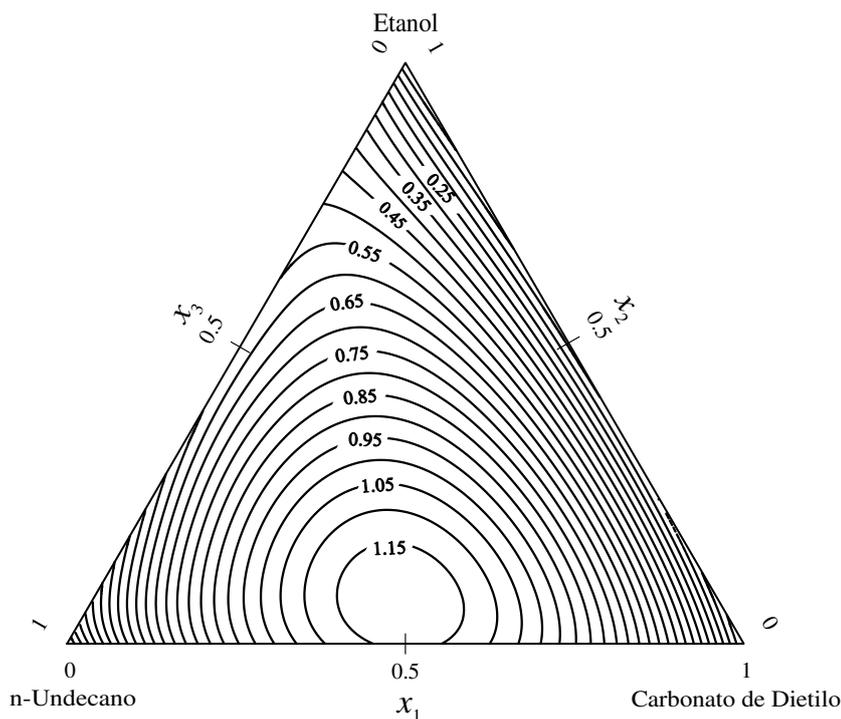
$x_1$	$x_2$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V_{123}^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
0.16201	0.64011	0.85224	1.265	1.010	0.508	-0.4128
0.16391	0.23032	0.76333	1.163	0.888	0.882	-0.2383
0.18356	0.71748	0.81798	1.275	1.043	0.320	-0.4289
0.18528	0.31372	0.77252	1.147	0.886	0.864	-0.2939
0.18687	0.10942	0.76119	1.147	0.873	0.918	-0.1589
0.24208	0.36427	0.78856	1.096	0.864	0.917	-0.3347
0.25185	0.16522	0.77528	1.087	0.843	1.052	-0.2090
0.26943	0.43122	0.80238	1.076	0.863	0.836	-0.3755
0.29717	0.19074	0.78574	1.049	0.824	1.099	-0.2323
0.33449	0.08043	0.78503	1.038	0.815	1.144	-0.1501
0.35066	0.23890	0.80142	1.002	0.803	1.093	-0.2714
0.35482	0.54137	0.84715	1.003	0.850	0.494	-0.4415
0.39381	0.10910	0.79886	0.992	0.792	1.183	-0.1753
0.42255	0.27539	0.82347	0.947	0.780	1.027	-0.2984
0.46559	0.13021	0.81701	0.939	0.767	1.116	-0.1932
0.47132	0.33664	0.84737	0.904	0.766	0.832	-0.3415
0.54702	0.35774	0.87849	0.852	0.748	0.567	-0.3512
0.56232	0.13163	0.84122	0.881	0.741	1.084	-0.1902
0.63972	0.16422	0.8693	0.828	0.720	0.886	-0.2106
0.72804	0.17716	0.90264	0.779	0.703	0.622	-0.2095
$(x_1)$ Carbonato de Dietilo + $(x_2)$ 1-Pentanol + $(x_3)$ n- Undecano						
0.07443	0.11022	0.74650	1.292	0.964	0.506	-0.2455
0.08358	0.31920	0.75896	1.39	1.055	0.636	-0.5719
0.10034	0.40514	0.76771	1.444	1.109	0.659	-0.6855
0.11073	0.17999	0.75512	1.281	0.967	0.688	-0.3715
0.12488	0.08163	0.76408	1.186	0.906	0.690	-0.2093
0.13170	0.47224	0.77919	1.474	1.149	0.678	-0.7707
0.14701	0.55588	0.79052	1.560	1.233	0.624	-0.8502
0.15340	0.23072	0.76382	1.263	0.965	—	-0.4623
0.16323	0.63320	0.80325	1.667	1.339	0.544	-0.8946
0.19116	0.11854	0.76408	1.186	0.906	0.874	-0.2839
0.19116	0.70867	0.82139	1.783	1.465	0.425	-0.9117
0.20539	0.31057	0.78011	1.252	0.977	0.875	-0.5947
0.23343	0.36496	0.79057	1.263	0.998	0.871	-0.6743
0.23953	0.15867	0.77479	1.152	0.893	0.968	-0.3626
0.27439	0.42759	0.80633	1.267	1.022	0.835	-0.7635
0.31377	0.19559	0.79198	1.106	0.876	—	-0.4307
0.31691	0.48316	0.82434	1.275	1.051	0.742	-0.8331
0.32992	0.08004	0.78509	1.065	0.836	1.100	-0.2333
0.34778	0.24840	0.80373	1.098	0.882	1.022	-0.5204
0.35826	0.54105	0.84562	1.296	1.096	0.581	-0.8916
0.39620	0.08910	0.79851	1.020	0.814	1.145	-0.2530
0.41499	0.28844	0.82413	1.062	0.875	0.968	-0.5870

Tabla 2.37. Continuación

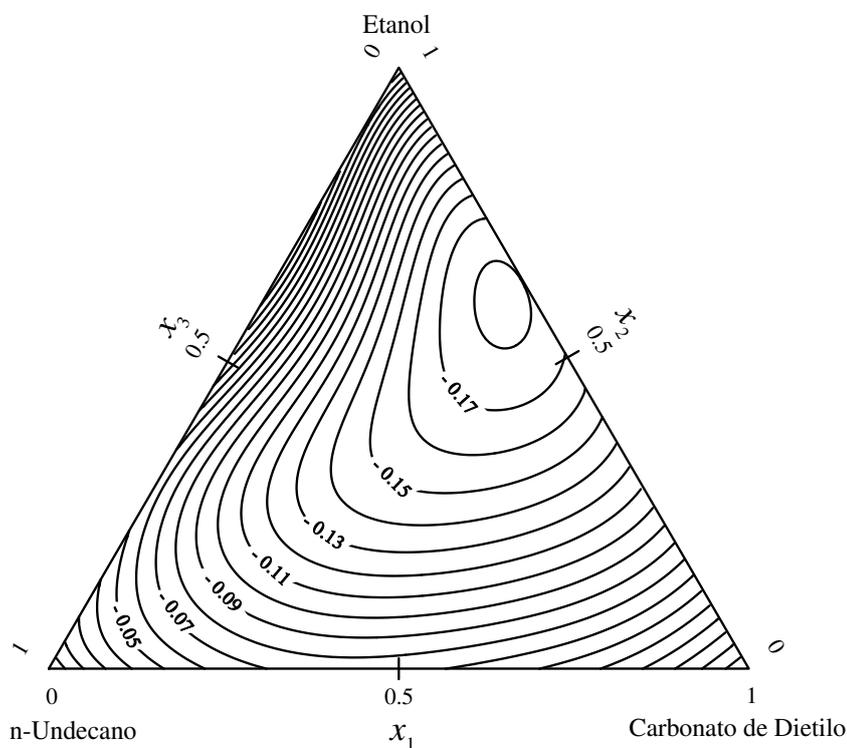
$x_1$	$x_2$	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$\nu$ (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	$\eta$ (mPa s)	$V_{123}^E$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
0.47650	0.33449	0.84749	1.047	0.887	0.816	-0.6485
0.48213	0.10971	0.81890	0.969	0.794	1.140	-0.2877
0.54868	0.15240	0.84041	0.932	0.783	1.049	-0.3638
0.55354	0.34842	0.87428	0.991	0.866	0.625	-0.6735
0.65246	0.14513	0.86856	0.873	0.758	0.885	-0.3419
0.70489	0.19264	0.89463	0.852	0.762	0.643	-0.4172
<b>(<math>x_1</math>) Carbonato de Dietilo + (<math>x_2</math>) 1-Octanol + (<math>x_3</math>) n- Undecano</b>						
0.02266	0.08716	0.74104	1.425	1.056	0.240	-0.4180
0.05445	0.04433	0.74222	1.332	0.989	0.346	-0.2441
0.05667	0.04470	0.74254	1.331	0.988	0.3510	-0.2464
0.06363	0.10546	0.74756	1.401	1.047	0.408	-0.5130
0.06961	0.24278	0.75845	1.634	1.239	0.448	-1.0597
0.07935	0.01408	0.74344	—	—	0.410	—
0.09371	0.40695	0.77576	2.010	1.559	0.467	-1.6175
0.11573	0.47656	0.78602	2.206	1.734	0.455	-1.8111
0.12026	0.17962	0.76098	1.454	1.106	0.600	-0.8363
0.15221	0.56062	0.80107	2.491	1.995	0.496	-1.9921
0.15373	0.63750	0.80961	2.886	2.337	—	-2.0642
0.16463	0.22759	0.77172	1.490	1.150	0.708	-1.0372
0.17727	0.03412	0.75817	—	—	0.749	—
0.19348	0.13046	0.76816	1.301	0.999	0.800	-0.6554
0.19502	0.29657	0.78291	1.589	1.244	0.742	-1.3058
0.30387	0.48555	0.82454	1.960	1.616	0.703	-1.9191
0.30544	0.08735	0.78292	1.153	0.903	1.018	-0.4841
0.31130	0.19951	0.79464	1.294	1.028	0.968	-0.9621
0.35921	0.53571	0.84429	2.082	1.758	0.630	-2.0304
0.36166	0.28414	0.81372	1.387	1.129	0.923	-1.3019
0.36174	0.24610	0.80952	1.325	1.073	0.957	-1.1527
0.42144	0.07751	0.80364	1.060	0.852	1.116	-0.4459
0.53719	0.35871	0.86452	1.390	1.202	—	-1.5765
0.55427	0.14090	0.84053	1.037	0.872	1.030	-0.7265
0.64225	0.15581	0.86590	1.001	0.867	0.897	-0.7845
0.71571	0.18475	0.89287	0.992	0.886	0.675	-0.8988

**Tabla 2.38.** Parámetros  $B_i$  de la ecuación de Cibulka y desviaciones estándar obtenidos en el ajuste de los volúmenes molares de exceso ( $V_{123}^E$ ) y las desviaciones en la viscosidad ( $\Delta\eta_{123}$ ) de los sistemas ternarios  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(x_2)$  *1-Alcohol* +  $(x_3)$  *n-Undecano*  $\}$  a 303.15 K

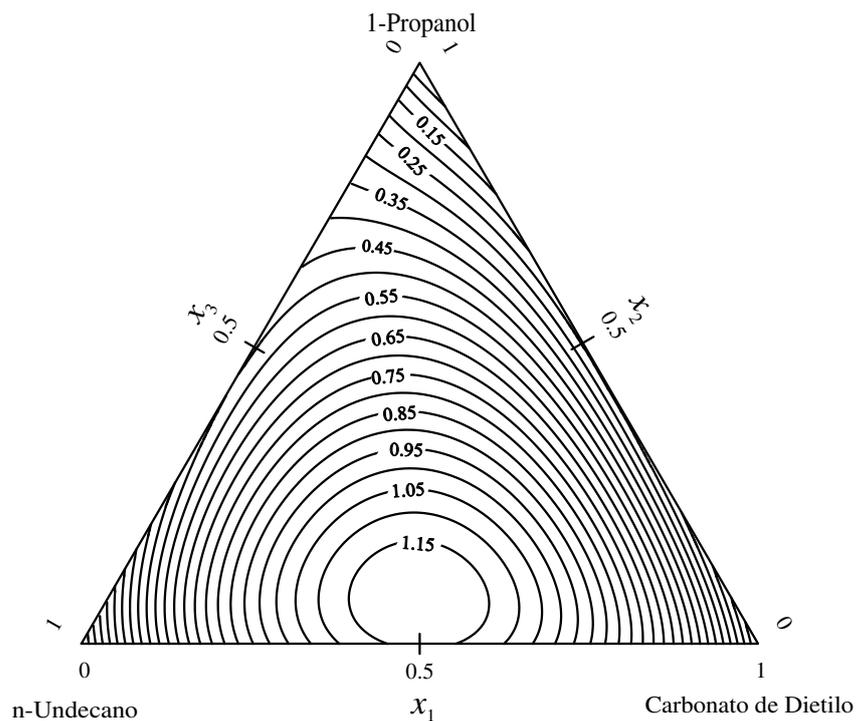
	$B_0$	$B_1$	$B_2$	$s$
<b><i>Carbonato de Dietilo + Etanol + n-Undecano</i></b>				
$V_{123}^E$	4.4138	2.8946	-4.4184	0.03
$\Delta\eta_{123}$	-0.1690	-0.0315	-2.4448	0.007
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Propanol + n-Undecano</i></b>				
$V_{123}^E$	3.9599	4.8883	-7.9825	0.03
$\Delta\eta_{123}$	0.0042	0.2160	1.0499	0.005
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Pentanol + n-Undecano</i></b>				
$V_{123}^E$	5.1256	-2.5001	-4.0982	0.02
$\Delta\eta_{123}$	0.8298	0.1970	4.6324	0.01
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Octanol + n-Undecano</i></b>				
$V_{123}^E$	0.8451	0.8859	-1.2585	0.01
$\Delta\eta_{123}$	3.3308	-1.7904	9.3068	0.02



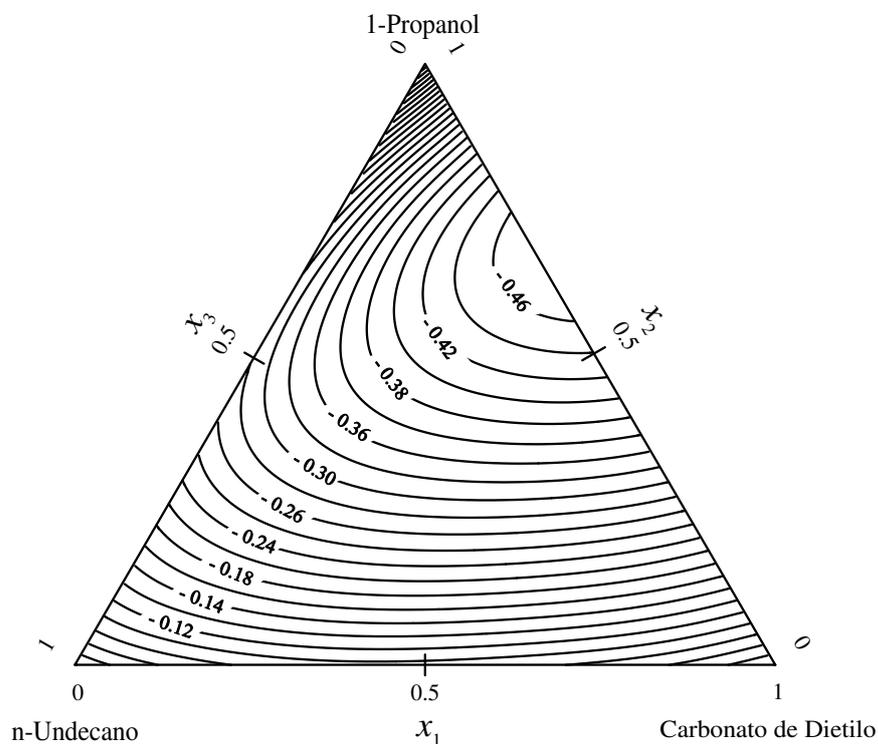
**Figura 2.52.** Curvas de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) constante para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dietilo} + (x_2) \text{ Etanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a la temperatura 303.15K



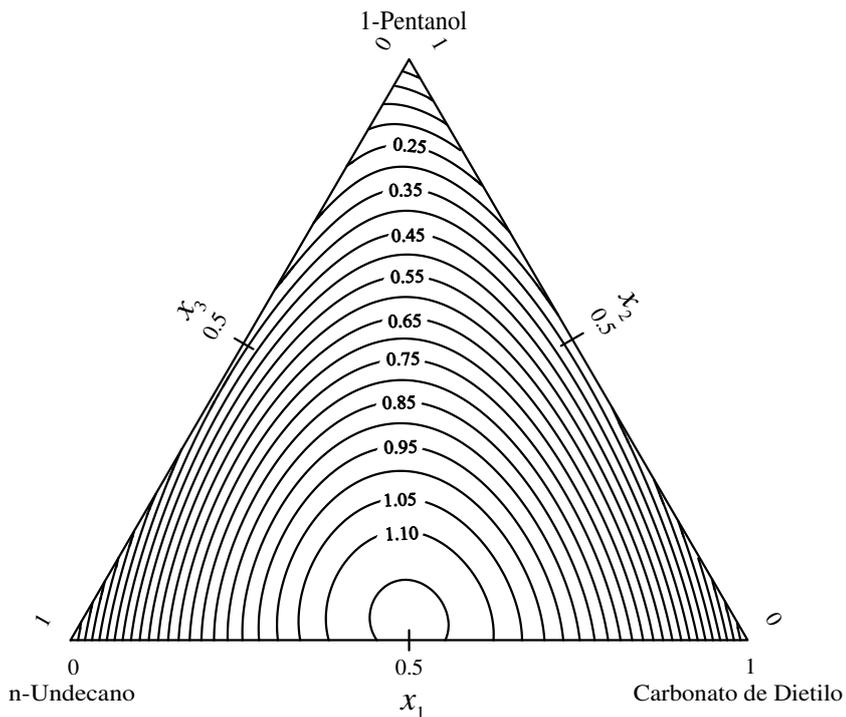
**Figura 2.53.** Curvas de disviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante (mP s) para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dietilo} + (x_2) \text{ Etanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K



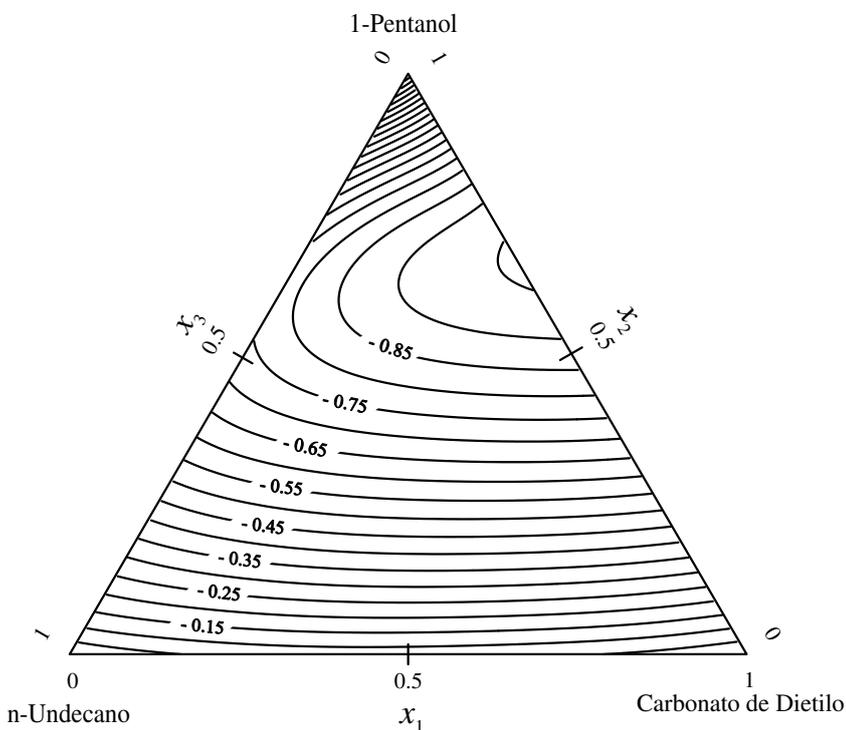
**Figura 2.54.** Curvas de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) constante para el sistema ternario  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(x_2)$  *Propanol* +  $(x_3)$  *n-Undecano* $\}$  calculadas a la temperatura 303.15K



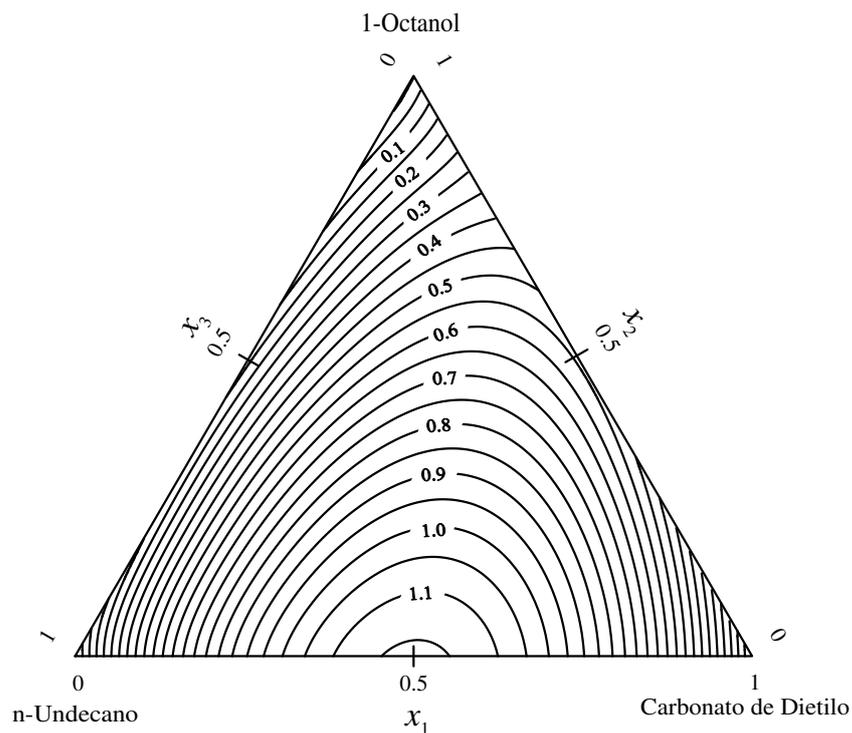
**Figura 2.55.** Curvas de desviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante ( $\text{mP s}$ ) para el sistema ternario  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(x_2)$  *Propanol* +  $(x_3)$  *n-Undecano* $\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K



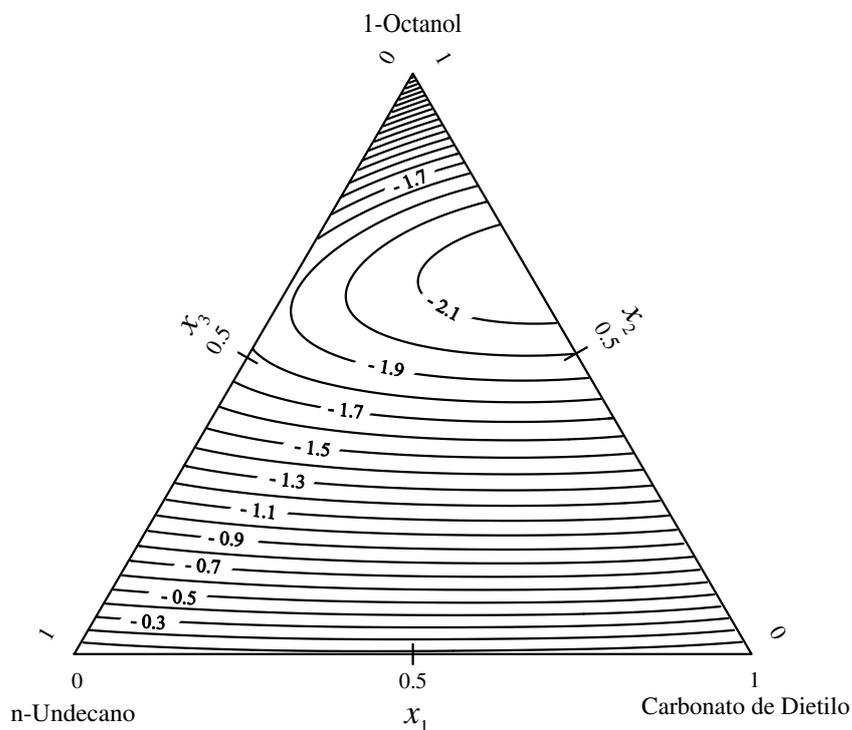
**Figura 2.56.** Curvas de  $V_{123}^E$  (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) constante para el sistema ternario  $\{(x_1)$  Carbonato de Dietilo +  $(x_2)$  Pentanol +  $(x_3)$  n-Undecano $\}$  calculadas a la temperatura 303.15K



**Figura 2.57.** Curvas de disviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante (mP s) para el sistema ternario  $\{(x_1)$  Carbonato de Dietilo +  $(x_2)$  Pentanol +  $(x_3)$  n-Undecano $\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K



**Figura 2.58.** Curvas de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) constante para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dietilo} + (x_2) \text{ Octanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a la temperatura 303.15K



**Figura 2.59.** Curvas de desviación de la viscosidad cinemática ( $\Delta\eta_{123}$ ) constante ( $\text{mP s}$ ) para el sistema ternario  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dietilo} + (x_2) \text{ Octanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  calculadas a partir de la ecuación (2.32) a temperatura 303.15K



## **CAPÍTULO 3**

### **ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LAS CORRELACIONES**

### **3.1. SISTEMAS BINARIOS**

El signo y magnitud de las propiedades de exceso de un sistema binario es una consecuencia de la variación de las interacciones moleculares en los compuestos puros y las que se dan entre los componentes que forman la mezcla. Por ello es importante conocer que tipo de interacciones que se dan entre las moléculas de los componentes puros y las que se dan en las mezclas tanto entre moléculas iguales como entre moléculas distintas. En ese sentido las características de los productos utilizados en este trabajo son:

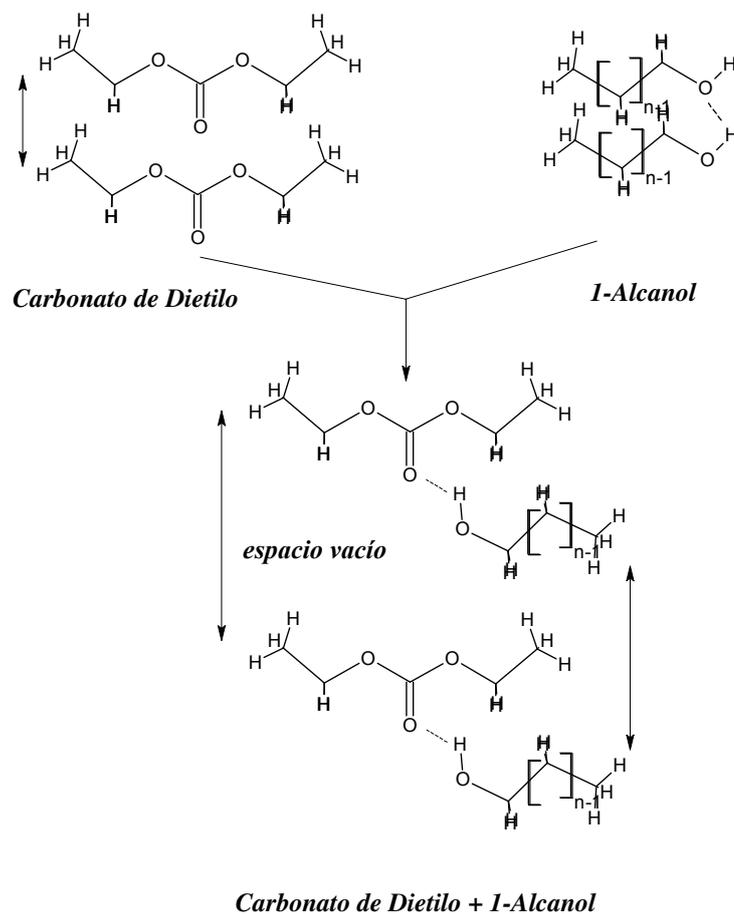
- Carbonatos de Dimetilo y de Dietilo: las fuerzas intermoleculares que se da en estos compuestos son del tipo dipolo-dipolo; son moléculas con un grupo  $\text{—O—CO—O—}$  unidos a dos cadenas alifáticas cortas, lo que les da rigidez configuracional y una forma no lineal. También es muy importante tener en cuenta que a medida que aumenta el número de carbonos que forman las cadenas alquílicas disminuye el carácter polar de la molécula de carbonato.
- Los 1- Alcoholes: poseen un grupo polar  $\text{—O—H}$ , por lo que entre estas moléculas las atracciones serán de dos tipos: puente de hidrógeno y dipolo-dipolo. Son moléculas lineales. A medida que aumenta el peso molecular de 1-Alcohol las interacciones intermoleculares se hacen más débiles.
- El n-Undecano, no posee momento dipolar permanente por lo que las fuerzas de interacción intermoleculares serán de dispersión, mucho más débiles y de menos alcance que las de los compuestos anteriores

Los volúmenes molares de exceso y las entalpías molares de exceso determinados para todas las mezclas binarias estudiadas en este trabajo son positivos en todo el rango de composición y a cualquier temperatura. Esto es debido a dos efectos:

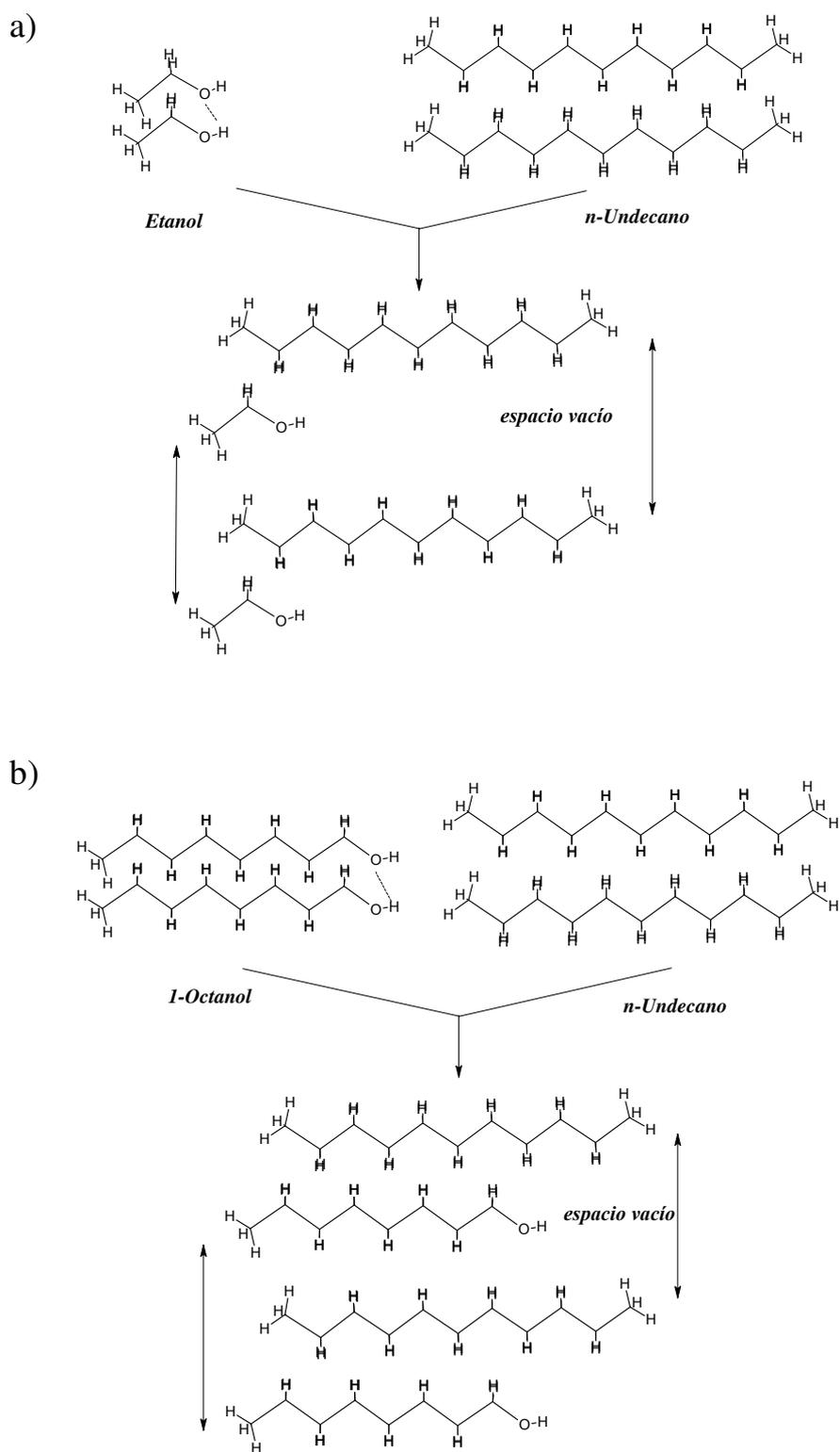
- La rotura de los puentes de hidrógeno y la destrucción de las interacciones intermoleculares dipolo-dipolo y de Van der Waals, esto tiene como consecuencia un efecto endotérmico en las  $H^E$  y expansivo en los  $V^E$ , *contribución positiva*
- Las interacciones intermoleculares en la mezclas de estos componentes (dipolo-dipolo inducido, dispersivas, puentes de hidrógeno...) resultan más débiles que la de los componentes puros, por lo que la promoción de nuevas interacciones heteronucleares (*contribución negativa: exotérmico en  $H^E$  y contracción en el volumen*) quedan supeditadas al efecto positivo antes mencionado, dando lugar a un resultado neto positivo

En la Figura 3.1, se pretende interpretar el tipo de fuerzas intermoleculares que se ponen en manifiesto en el proceso de mezcla para los sistemas Carbonato de Dimetilo ó Carbonato de Dietilo + 1-Alcoholes. Las atracciones dipolo-dipolo entre moléculas iguales disminuye con respecto a las de los componentes puros ya que la distancias entre ellas se hace mayor, y además los puentes de hidrógeno en el alcohol se rompen y son sustituidos por una interacción de tipo  $C=O-H-O$ — más débiles. Además hay que tener en cuenta que el número de atracciones de Van der Waals disminuye como consecuencia del descenso de la superficie de contacto entre las moléculas ya que aparecen espacios vacíos. Cuanto más larga sea la cadena del 1-Alcohol los efectos de la dilatación son mayores, de hecho en el trabajo publicado por Aminabhavi (1998) se puede comprobar que para los sistemas que contienen Metanol los  $V^E$  son negativos (Figuras 3.3 y 3.6), es decir, cuanto más corta sea la cadena del 1-Alcohol mejor será su empaquetamiento y las distancias entre moléculas iguales será menor por lo cuál aumentarán las interacciones de Van der Waals. Por otro lado, si lo que crece es la cadena del carbonato, como se ha comentado antes, el carácter polar de éste disminuye, la atracción entre las moléculas es menor y el proceso de disolución es menos endotérmico. Así, en este estudio, para un mismo 1-Alcohol y a la misma temperatura, el valor más pequeño del  $V^E$  corresponde a las mezclas con

Carbonato de Dietilo. Todo ello justifica que el proceso de disolución sea endotérmico y vaya acompañado de una dilatación



**Figura 3.1.** Simulación de la interacción molecular para los sistemas *Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol*.



**Figura 3.2.** Simulación de la interacción molecular para los sistemas *1-Alcohol* + *n-Undecano*. a) Etanol + *n-Undecano* y b) 1-Octanol + *n-Undecano*

En el caso de las mezclas Carbonato de Dimetilo ó Carbonato de Dietilo + n-Undecano, el valor fuertemente positivo que presenta  $V^E$ , es debido a la ruptura de las interacciones dipolares del compuesto polar (carbonatos) y de las interacciones dispersivas del n-Undecano durante el proceso de mezcla. Por el contrario, las contribuciones negativas a la referida magnitud de exceso, relacionadas con las interacciones dispersivas entre moléculas distintas, son en general pequeñas. Todo ello implica que cuanto mayores son el carácter polar del componente polar y la longitud del alcano, la diferencia de fortaleza de las interacciones entre moléculas iguales y distintas es más marcada, y por tanto los volúmenes de exceso son mayores. Esta conclusión es perfectamente coherente con el hecho de que el efecto de empaquetamiento en los sistemas binarios que contienen carbonatos de dialquilo y alcano es mayor cuando la longitud de la cadena del alcano disminuye (probablemente debido al decremento en el tamaño molecular) lo que justifica el aumento de  $V^E$  con la cadena del alcano para un carbonato y temperatura dadas.

Para las mezclas 1-Alcoholes + n-Undecano (Figura 3.2) al igual que en los casos anteriores también son procesos endotérmicos acompañados de dilatación, los efectos positivos debido a la ruptura de los puentes de hidrógeno en los 1-Alcoholes y a la acomodación de n-Undecano entre la moléculas de Carbonatos. En este caso a medida que aumenta la cadena alquílica del 1- Alcohol el volumen de exceso disminuye, esto puede ser debido a que cuanto mayor sea su masa molecular mejor es el empaquetamiento ya que hay menos espacios vacíos y por otro lado el número de interacciones de Van de Waals aumenta ya que aumenta la superficie de contacto entre las moléculas.

De la influencia de la temperatura en los  $V^E$  y  $H^E$  se puede observar que para todas las mezclas aquí estudiadas el valor de la propiedad crece al aumentar la temperatura, ya que con el aumento de la temperatura la estructura de ambos líquidos se rompe más fácilmente por el proceso de mezcla. En otras palabras, al aumentar la agitación térmica, las distancias intermoleculares también crecen creando huecos más voluminosos y debilitando a su vez la intensidad de las

interacciones homomoleculares. Por todo ello, en el proceso de mezclado, cabe esperar que la ruptura neta de interacciones sea mayor a más altas temperaturas y que las interacciones heteromoleculares que se formen sean también más débiles. Ambos efectos contribuyen a un crecimiento neto positivo del volumen de exceso con la temperatura.

Al igual que en el caso de los volúmenes molares de exceso (o las entalpías molares de exceso) la viscosidad está relacionada con las interacciones moleculares entre los componentes de la mezcla. De este modo, las desviaciones en la viscosidad dinámica ( $\Delta\eta$ ) son función de las interacciones moleculares así como del tamaño y forma de las moléculas. Fort y Moore (1966) establecieron que las desviaciones en la viscosidad dinámica negativas son características de sistemas donde las fuerzas de dispersión son predominantes, mientras que las mezclas con interacciones fuertes entre moléculas distintas presentan desviaciones en la viscosidad dinámica positivas. Según esto, en la mayoría de los sistemas aquí estudiados, los efectos predominantes son la ruptura de las interacciones dipolo-dipolo (carbonatos y 1-Alcoholes), puente de hidrógeno (1-Alcoholes) y la prevalencia de la energía dispersiva, mientras que no se verifican interacciones fuertes entre moléculas de Carbonatos – 1-Alcohol, Carbonatos –n-Alcanos. 1-Alcohol- n-Alcanos

La dependencia con la temperatura de la desviación de la viscosidad, está asociada, en la mayoría de los sistemas, a los mismos efectos estructurales y energéticos argumentados para razonar dicha dependencia en el caso de los volúmenes molares de exceso.

### Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol

Podemos observar en las Figuras: 2.16, 2.18, 2.20 y 2.22 que los volúmenes de exceso de los sistemas representados en ellas son todos positivos en todo el rango de composiciones y que el crecimiento de estos valores de estas mezclas a la composición equimolar es casi lineal con el aumento de la temperatura (Tabla 3.1 y Figura 3.3). La correlación con la composición de esta propiedad es buena con la ecuación de Relich y Kister, mostrando, a cada temperatura, desviaciones estándares menores que el error experimental. Con respecto a la simetría de las curvas, podemos observar como los máximos se presentan en todos los casos prácticamente a la fracción molar de 0.5.

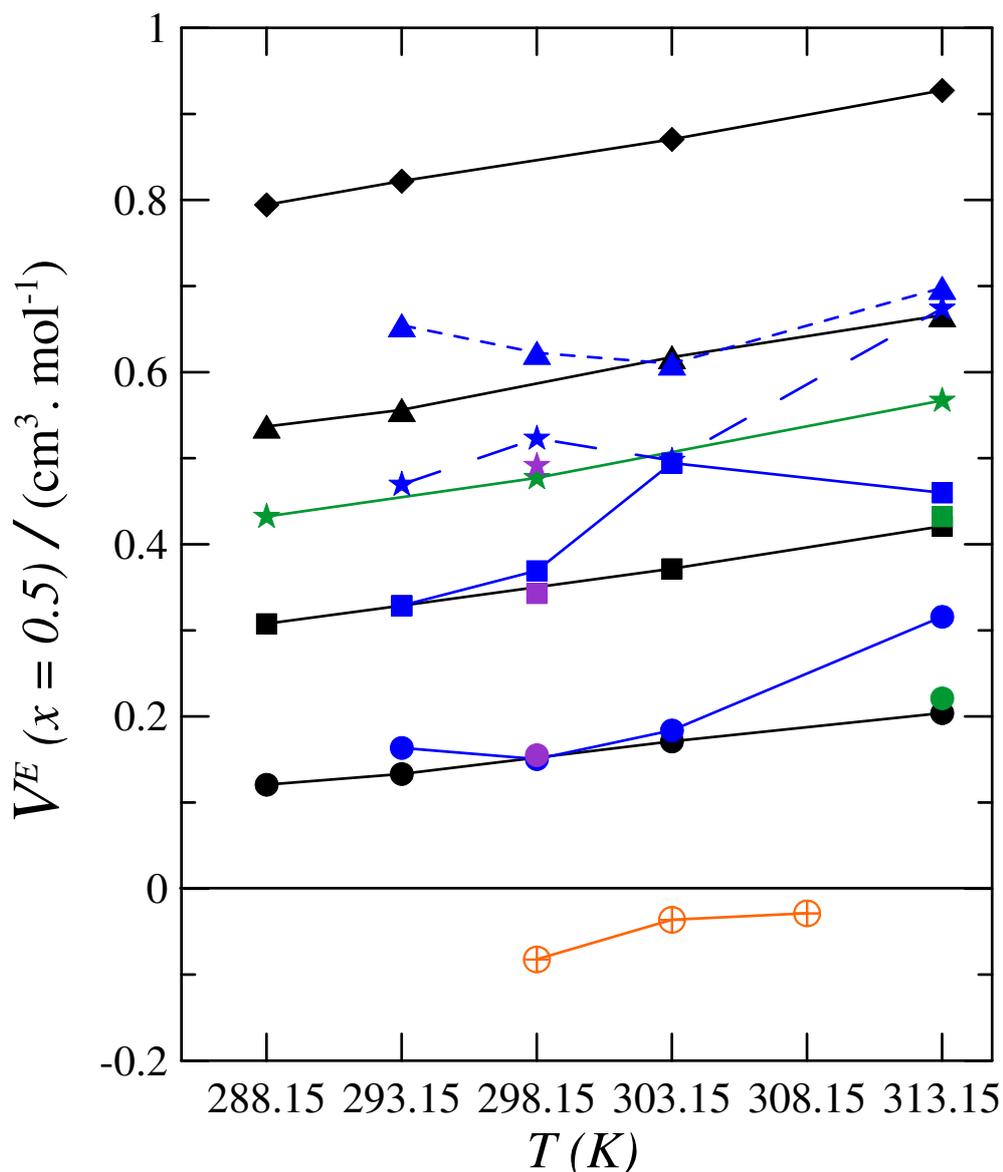
La correlación de los volúmenes molares de exceso con la composición y la temperatura se obtuvo, para este sistema, usando la ecuación (2.73) siendo mostrados los valores de los coeficientes  $A_{ij}$  en la Tabla 2.31. En las Figuras 2.38, 2.39 y 2.40 se muestran las propiedades calculadas a 298.15 K, usando la expresión de la función  $V^E = V^E(x,T)$ . Los coeficientes de expansión térmica isobáricos aumentan de forma sistemática con la composición y al disminuir la masa molecular del 1-Alcohol, poniéndose de manifiesto (Figura 2.38) que el coeficiente de temperatura de  $\alpha$  crece sistemáticamente cuando lo hace la fracción molar del Carbonato de Dimetilo. Los valores de  $(\partial V^E/\partial T)_p$  son positivos. Por otro lado, los valores de  $(\partial H^E/\partial p)_T$  son negativos en todo el intervalo de fracciones molares, presentando una dependencia con el 1-Alcohol invertida respecto a la que fue observada para  $(\partial V^E/\partial T)_p$

Para los cuatro sistemas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol analizados los valores  $\Delta\eta$  (Figuras: 2.17, 2.19, 2.21 y 2.23) son negativos en toda la gama de composiciones, apreciándose un aumento en los valores de la propiedad (se hacen menos negativos) al aumentar la temperatura; en la Tabla 3.2 y en la Figura 3.4 se muestra la dependencia con la temperatura de los valores de  $\Delta\eta$  ( $x=0.5$ ) observándose que los mismos se hacen más negativos a medida que crece la cadena del alcohol.

**Tabla 3.1.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) a  $x = 0.5$  de los sistema  $\{(x)$   
*Carbonato de Dimetilo + (1-x) 1-Alcohol}*

	288.15	293.15	303.15	313.15
<b><i>Carbonato de Dimetilo + Etanol</i></b>				
Experimental	0.1207	0.1332	0.1710	0.2039
Literatura	—	0.1635 <sup>a</sup>	0.1838 <sup>a</sup>	0.3158 <sup>b</sup>
	—	—	—	0.2211 <sup>c</sup>
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol</i></b>				
Experimental	0.3077	0.3288	0.3716	0.4211
Literatura	—	0.3288 <sup>a</sup>	0.4945 <sup>a</sup>	0.4598 <sup>b</sup>
	—	—	—	0.4323 <sup>c</sup>
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol</i></b>				
Experimental	0.5368	0.5561	0.6174	0.6662
Literatura	—	0.6545 <sup>a</sup>	0.6100 <sup>a</sup>	0.6980 <sup>b</sup>
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Octanol</i></b>				
Experimental	0.7944	0.8220	0.8705	0.9273
Literatura	—	—	—	—

<sup>a</sup> Rodríguez y col. (2004c); <sup>b</sup> Rodríguez y col. (2001c); <sup>c</sup> Comelli y Francesconi (1997)



**Figura. 3.3.** Volúmenes molares de exceso a la fracción equimolar de los sistemas: (x) *Carbonato de Dimetilo* + (1-x) { *Metanol*: (⊕) Aminabhavi (1998); *Etanol*: (●) Este trabajo, (●) Rodríguez y col. (2001c), (●) Oh y col. (2006a), (●) Comelli y Francesconi (1997); *1-Propanol*: (■) Este trabajo, (■) Rodríguez y col. (2001c), (■) Oh y col. (2006a); (■) Comelli y Francesconi (1997); *1-Butanol*: (★) Oh y col. (2006a), (★) Francesconi y Comelli (1999a); *1-Pentanol*: (▲) Este trabajo, (▲) Rodríguez y col. (2001c); *1-Octanol*: (◆) Este trabajo }

Los mínimos de las curvas de esta propiedad se localizaron entre las fracciones molares 0.3 y 0.4 del Carbonato de Dimetilo, a todas las temperaturas.

De las ecuaciones específicas que se usaron en la correlación de los datos de viscosidad-composición, la única que da resultados buenos es la propuesta por McAllister (para cuatro cuerpos) en la que se obtuvieron errores estándar entre 0.1 y el 0.4 %, y un error total estándar (calculado para todos los sistemas y temperaturas) del 0.2 %. Las ecuaciones de dos parámetros dieron errores estándar muy parecidos (el 0.8-2.0 %), y un error estándar total 1.1 % (este valor es mayor que la incertidumbre de viscosidades experimental). Con respecto a las ecuaciones de un parámetro, aunque las ecuaciones propuestas por Heric y por Grunberg y Nissan generaron desviaciones diversas para los distintos sistemas y las diferentes temperaturas (desde 1.0 al 3.0 %), debe ser destacado que el error total estándar era casi igual 2.1 y el 2.0 %, respectivamente. La ecuación propuesta por Hind y col. presenta los errores estándar más grandes del 4.2 al 34.6 %, en este caso, el error total estándar fue del 13.8 %.

Las entalpías molares de exceso fueron medidas a una sola temperatura, para los sistemas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol (Fig. 2.36) y son todas positivas. El valor de la propiedad aumenta a medida que se alarga la cadena del alcohol, que como se ha comentado, el acomodamiento de las moléculas se hace más complicado cuanto más grande sea su tamaño. El ajuste de los datos experimentales, fue descrito con la ecuación de Redlich y Kister (Tabla 2.28), obteniéndose una desviación estándar media del 9%. En la Figura 3.5 se representa los valores de  $H^E$  a  $x = 0.5$  para las mezclas estudiadas en este trabajo y las todas las encontradas en la bibliografía para las mezclas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol a diversas temperaturas.

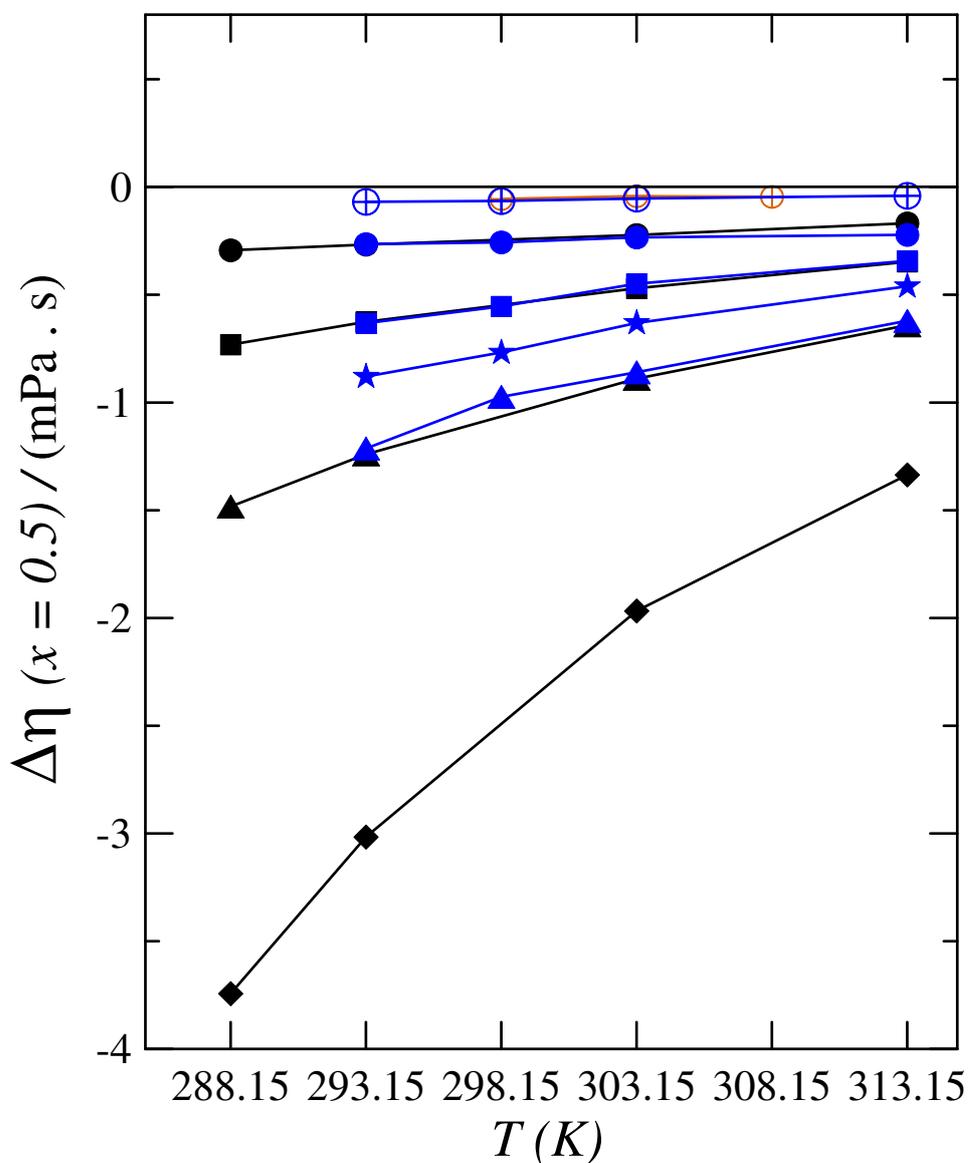
**Tabla 3.2.** Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , a  $x = 0.5$  de los sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Alcohol}\}$

	288.15	293.15	303.15	313.15
<b><i>Carbonato de Dimetilo + Etanol</i></b>				
Experimental	-0.2934	-0.2670	-0.2224	-0.1684
Literatura	—	-0.2648 <sup>a</sup>	-0.2338 <sup>a</sup>	-0.2220 <sup>a</sup>
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol</i></b>				
Experimental	-0.7317	-0.6254	-0.4699	-0.3469
Literatura	—	-0.6319 <sup>a</sup>	-0.4486 <sup>a</sup>	-0.3426 <sup>a</sup>
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol</i></b>				
Experimental	-1.4825	-1.2405	-0.8895	-0.6411
Literatura	—	-1.2132 <sup>a</sup>	-0.8592 <sup>a</sup>	-0.6206 <sup>a</sup>
<b><i>Carbonato de Dimetilo + 1-Octanol</i></b>				
Experimental	-3.7430	-3.0161	-1.9673	-1.3355
Literatura	—	—	—	—

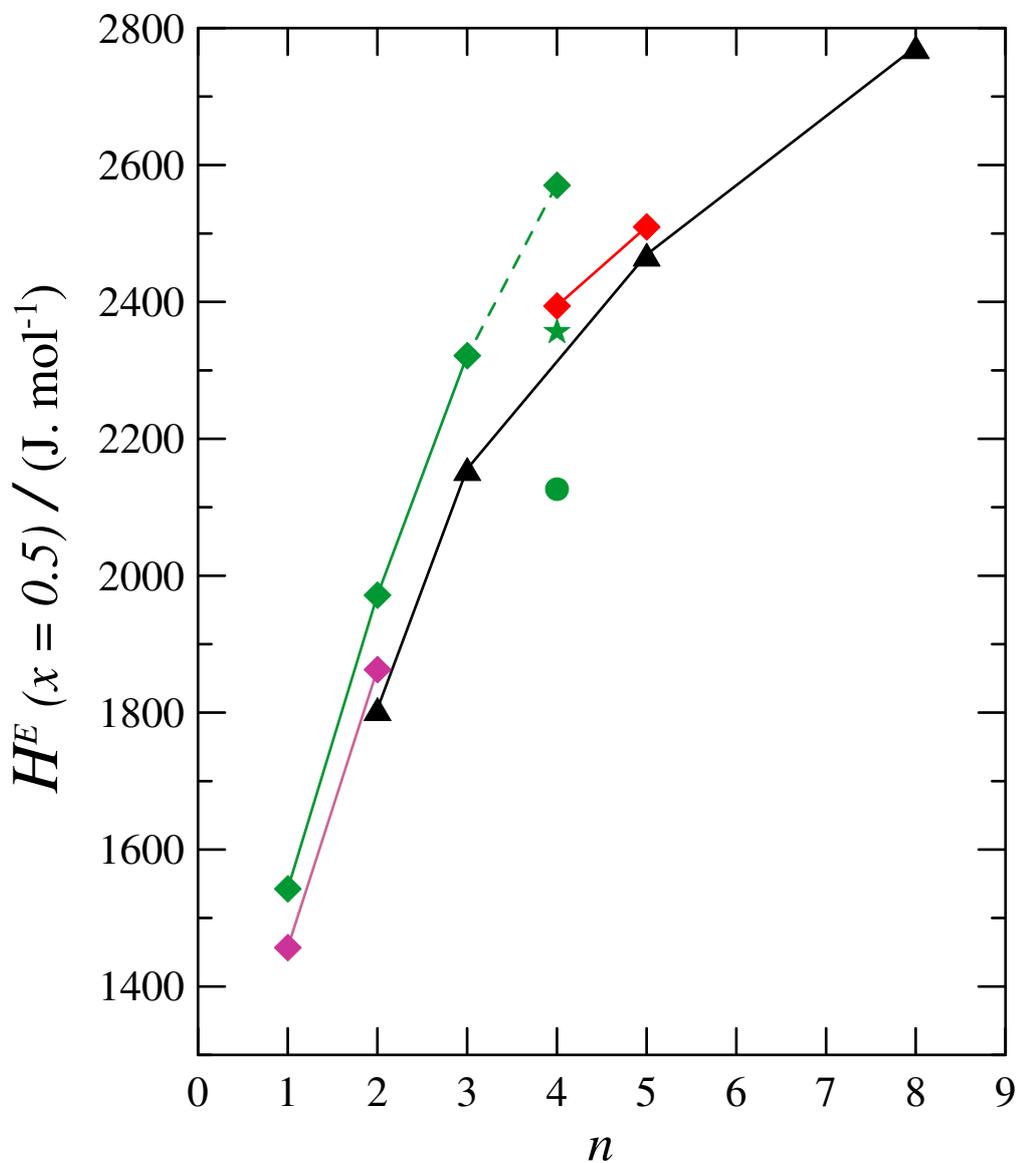
<sup>a</sup>Rodríguez y col. (2004b)

**Tabla 3.3.** Entalpías molares de exceso,  $H^E$ , a  $x = 0.5$  de los sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} \text{ y } \text{Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Alcohol}\}$  a **303.15 K**

	<b><i>Carbonato de Dimetilo</i></b>		<b><i>Carbonato de Dietilo</i></b>	
	<b><i>+ 1-Alcohol</i></b>		<b><i>+ 1-Alcohol</i></b>	
	<u>Experimental</u>	<u>Literatura</u>	<u>Experimental</u>	<u>Literatura</u>
<b><i>Etanol</i></b>	1805.3	—	1645.3	—
<b><i>1-Propanol</i></b>	2156.0	—	1880.5	—
<b><i>1-Pentanol</i></b>	2469.3	—	2034.5	—
<b><i>1-Octanol</i></b>	2772.3	—	2275.3	—



**Figura. 3.4.** Desviaciones de la viscosidad a la fracción equimolar de los sistemas  $(x)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(1-x)$  { *Metanol*: (⊕) Rodríguez y col. (2001b), (⊕)Aminabhavi (1998); *Ethanol*: (●) Este trabajo, (●) Rodríguez y col. (2001b); *1-Propanol*: (■) Este trabajo, (■) Rodríguez y col. (2001b); *1-Butanol*: (★) Rodríguez y col. (2001b); *1-Pentanol*: (▲) Este trabajo, (▲) Rodríguez y col. (2001c); *1-Octanol*: (◆) Este trabajo }



**Figura 3.5.** Valores de la  $H^E$  a la  $x = 0.5$  en función del número de átomos de carbono, ( $n$ ) para los sistemas  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Alcohol}\}$  a las temperaturas **288.15 K:** (●) Comelli y Francesconi (1997); **298.15 K:** (★) Comelli y Francesconi (1997); **303.15 K:** (▲) Este trabajo; **313.15 K:** (◆) Yang y col. (2006c); (◆) Li, S. y col. (2005), (◆) Francesconi y Comelli (1999a), (◆) Comelli y Francesconi (1997);

### **Carbonato de Dietilo +1-Alcohol**

Los  $V^E$  obtenidos para los sistemas Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol son positivos en todo el intervalo de fracciones molares y para todas las temperaturas (Figuras 2.24, 2.26, 2.28 y 2.30), observándose que en las curvas hay un cambio de simetría a medida que la cadena del alcohol crece, ya que cuando se trata del Etanol los máximos de las curvas están claramente desplazados hacia la zona donde el Carbonato de Dietilo es el componente mayoritario (a una fracción molar entre 0.6 y 0.7), para el 1-Propanol los máximos están entre 0.6 y 0.5 y en el caso de los dos alcoholes más pesados las curvas se centran y tienen sus máximos a la fracción equimolar

La correlación de los volúmenes molares de exceso con la composición y la temperatura, simultáneamente, haciendo uso de la ecuación de Redlich y Kister con parámetros dependientes de la temperatura, se obtuvo para este sistema con una desviación porcentual relativa del orden del 0.1%. Los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso  $(\partial V^E/\partial T)_p$ , obtenidos de las ecuaciones  $V^E = V^E(x, T)$ , (Figura 2.42), fueron positivos para todo el intervalo de composiciones. Por el contrario, los coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso  $(\partial H^E/\partial p)_T$  son negativos (Figura 2.43) a cualquier composición.

En las ecuaciones específicas (epígrafe 2.2.2) de la viscosidad cinemática y/o dinámica con la composición, se observa que las correlaciones con un solo parámetro presentan los peores resultados siendo las desviaciones, promediando a todas las temperaturas, del 12.7% con la ecuación de Hind y col. (1960) y 2.5% tanto para las ecuaciones de Grunberg y Nissan (1949) y Heric (1966). Con las ecuaciones de dos parámetros (Heric (1966), McAllister (1960)) se obtuvieron idénticos resultados (0.8%) y, finalmente, cabe indicar que los mejores resultados (0.2%) se obtienen con la ecuación de McAllister con tres parámetros.

Los resultados obtenidos para la función  $\Delta\eta$  a la composición equimolar que se muestran en la Tabla 3.5 y la Figura 3.7, presentan valores negativos

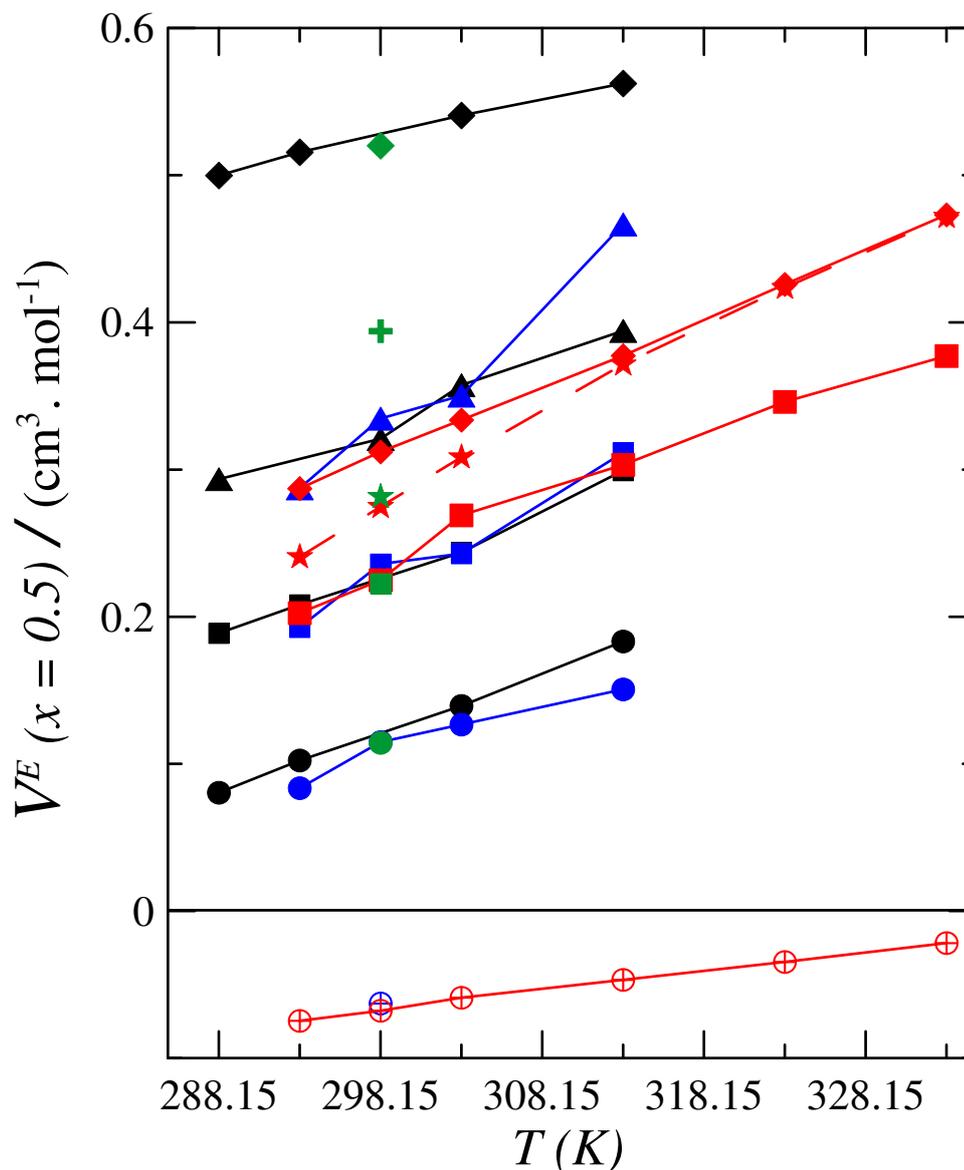
cualquier composición, decreciendo su magnitud conforme aumenta la temperatura. Los mínimos de las curvas  $\Delta\eta(x)$  se presentan entre las fracciones molares  $x=0.3$  y  $0.4$ , aproximadamente. Las correlaciones de esta propiedad con la composición muestran desviaciones inferiores al 1% a todas las temperaturas analizadas.

Las entalpías de exceso, Figura 2.37, para estas mezclas al igual que para las correspondientes al Carbonato de Dimetilo con 1-Alcohol tienen sus máximos entre las composiciones de  $x=0.5$  y  $0.55$ . En la Tabla 3.3 están representados los valores de esta propiedad a  $x=0.5$  tanto para las mezclas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol como para las del Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol, se puede observar que los valores a la composición equimolar son menores para las mezclas Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol en todos los casos. Esto podría deberse a que al aumentar la cadena alquílica del Carbonato el momento dipolar de la molécula disminuye por lo que la energía requerida para romper las interacciones homomoleculares en el proceso de mezcla es menor, dando lugar a una contribución positiva menor. La correlación con la composición de la  $H^E$  se realizó con la ecuación 2.27, los resultados aparecen en la Tabla 2.30, obteniéndose una desviación estándar media del 9%. En la Figura 3.8 se representan los valores de las  $H^E$  a la composición equimolar obtenidos en este trabajo y los encontrados en la bibliografía.

**Tabla 3.4.** Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) a  $x = 0.5$  de los sistema  $\{(x)$   
*Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Alcohol}*

	288.15	293.15	303.15	313.15
<b><i>Carbonato de Dietilo + Etanol</i></b>				
Experimental	0.0804	0.1023	0.1394	0.1832
Literatura	—	0.0835 <sup>a</sup>	0.1267 <sup>a</sup>	0.1506 <sup>a</sup>
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Propanol</i></b>				
Experimental	0.1887	0.2081	0.2436	0.2993
Literatura	—	0.1927 <sup>a</sup>	0.2428 <sup>a</sup>	0.3115 <sup>a</sup>
	—	0.2025 <sup>b</sup>	0.2689 <sup>b</sup>	0.3032 <sup>b</sup>
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Pentanol</i></b>				
Experimental	0.2935	0.3209	0.3574	0.3943
Literatura	—	0.2873 <sup>a</sup>	0.3503 <sup>a</sup>	0.4666 <sup>a</sup>
		0.2871 <sup>b</sup>	0.3336 <sup>b</sup>	0.3774 <sup>b</sup>
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Octanol</i></b>				
Experimental	0.4998	0.5156	0.5406	0.5624
Literatura	—	—	—	—

<sup>a</sup> Rodríguez y col. (2001d); <sup>b</sup> Yang y col. (2006b)

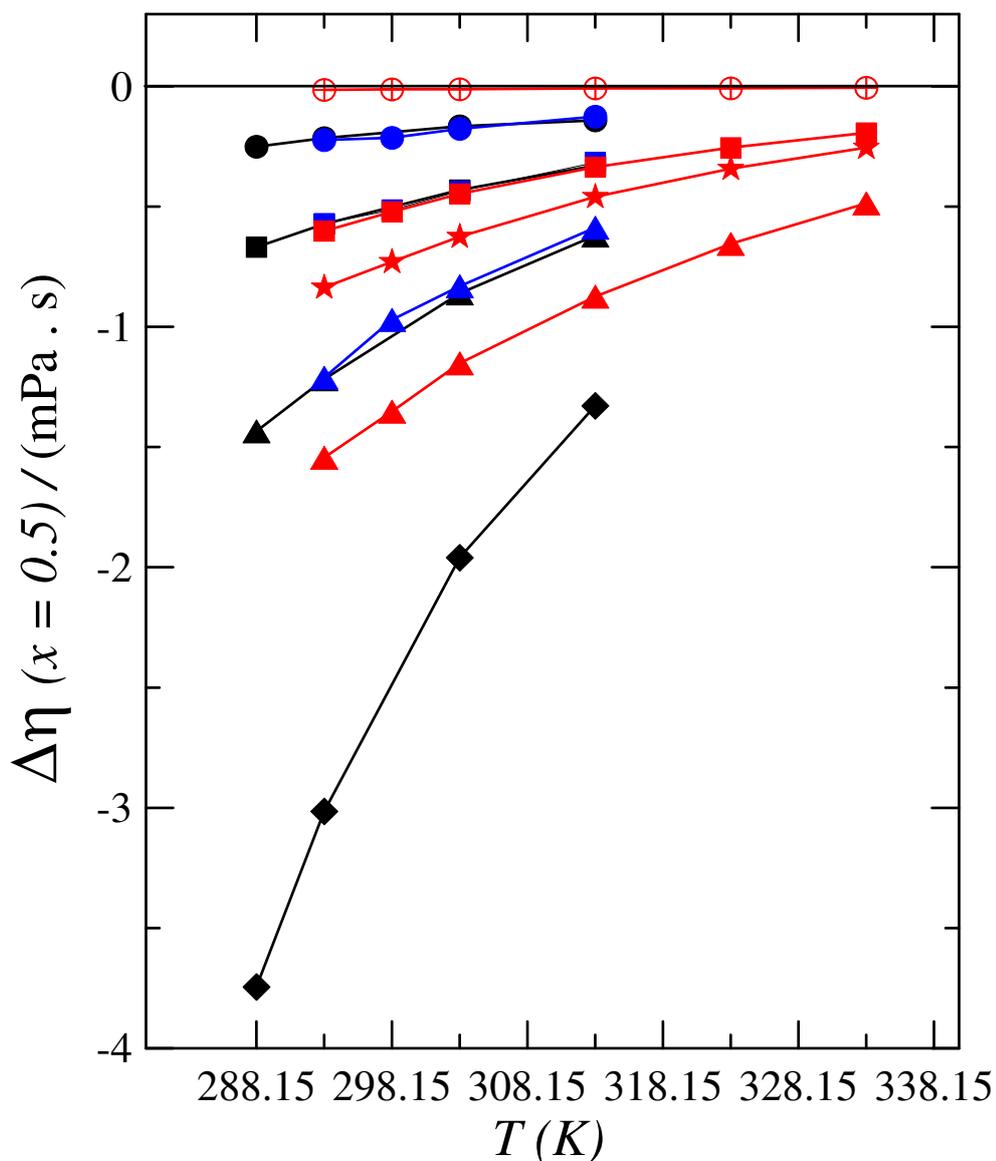


**Figura. 3.6.** Volúmenes molares de exceso a la fracción equimolar de los sistemas  $(x)$  Carbonato de Dietilo +  $(1-x)$  {*Metanol*: ( $\oplus$ ) Rodríguez y col. (2001d); ( $\oplus$ ) Yang y col. (2006a). *Etanol*: ( $\bullet$ ) Este trabajo, ( $\bullet$ ) Rodríguez y col. (2001d), ( $\bullet$ ) Francesconi y Comelli (1997). *1-Propanol*: ( $\blacksquare$ ) Este trabajo, ( $\blacksquare$ ) Rodríguez y col. (2001d), ( $\blacksquare$ ) Yang y col. (2006b); ( $\blacksquare$ ) Francesconi y Comelli (1997). *1-Butanol*: ( $\star$ ) Yang y col. (2006b); ( $\star$ ) Francesconi y Comelli (1997); *1-Pentanol*: ( $\blacktriangle$ ) Este trabajo; ( $\blacktriangle$ ) Rodríguez y col. (2001d). *1-Hexanol*: ( $+$ ) Francesconi y Comelli (1997). *1-Octanol*: ( $\blacklozenge$ ) Este trabajo, ( $\blacklozenge$ ) Yang y col. (2006b); ( $\blacklozenge$ ) Francesconi y Comelli (1997)}

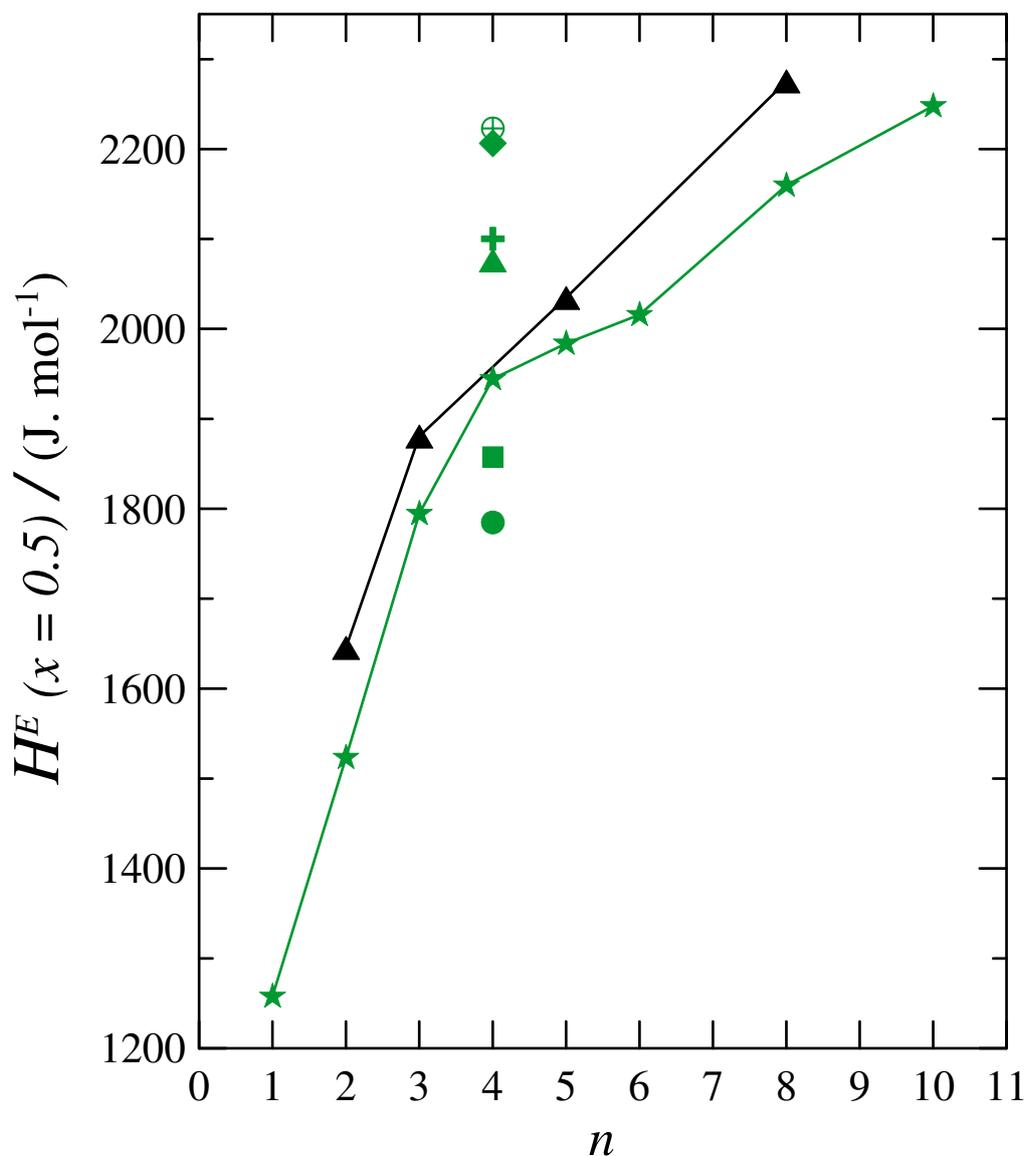
**Tabla 3.5.** Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , a  $x = 0.5$  de los sistema  $\{(x)$   
*Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Alcohol*

	288.15	293.15	303.15	313.15
<b><i>Carbonato de Dietilo + Etanol</i></b>				
Experimental	-0.2511	-0.2157	-0.1663	-0.1415
Literatura	—	-0.2235 <sup>a</sup>	-0.1768 <sup>a</sup>	-0.1263 <sup>a</sup>
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Propanol</i></b>				
Experimental	-0.6689	-0.5727	-0.4310	-0.3300
Literatura	—	-0.5508 <sup>a</sup>	-0.4354 <sup>a</sup>	-0.3163 <sup>a</sup>
		-0.6017 <sup>b</sup>	-0.4474 <sup>b</sup>	-0.3359 <sup>b</sup>
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Pentanol</i></b>				
Experimental	-1.4344	-1.2178	-0.8608	-0.6206
Literatura	—	-1.2113 <sup>a</sup>	-0.8316 <sup>a</sup>	-0.5877 <sup>a</sup>
		-1.5439 <sup>b</sup>	-1.1518 <sup>b</sup>	-0.8744 <sup>b</sup>
<b><i>Carbonato de Dietilo + 1-Octanol</i></b>				
Experimental	-3.7450	-3.0151	-1.9602	-1.3286
Literatura	—	—	—	—

<sup>a</sup>Rodríguez y col. (2004a); <sup>b</sup>Yang y col. (2006b)



**Figura. 3.7.** Desviaciones de la viscosidad a la fracción equimolar de los sistemas  $(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  { *Metanol*: (⊕) Yang y col. (2006b); *Etanol*: (●) Este trabajo, (●) Rodríguez y col. (2004a); *1-Propanol*: (■) Este trabajo, (■) Rodríguez y col. (2004a), (■) Yang y col. (2006b); *1-Butanol*: (★) Yang y col. (2006b); *1-Pentanol*: (▲) Este trabajo, (▲) Rodríguez y col. (2004a), (▲) Yang y col. (2006b); *1-Octanol*: (◆) Este trabajo



**Figura 3.8.** Valores de la  $H^E$  a la  $x = 0.5$  en función del número de átomos de carbono, ( $n$ ) para los sistemas  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ I-Alcohol}\}$  a las temperaturas de  $288.15 \text{ K}$ : (●) Comelli, F. y col. (1999);  $293.15 \text{ K}$ : (■) Comelli, F. y col. (1999);  $298.15 \text{ K}$ : (★) Francesconi y Comelli (1997) y Francesconi y col. (1999b);  $303.15 \text{ K}$ : (▲) Este trabajo, (▲) Comelli, F. y col. (1999);  $308.15 \text{ K}$ : (+) Comelli, F. y col. (1999);  $313.15 \text{ K}$ : (◆) Comelli, F. y col. (1999);  $318.15 \text{ K}$ : (⊕) Comelli F. y col. (1999);.

**Carbonato de Dimetilo, Carbonato de Dietilo + n-Undecano**

Ambas mezclas fueron medidas a única temperatura, 303.15 K, y los resultados  $(x, V^E)$  y  $(x, \Delta\eta)$ , como en todos los sistemas estudiados en este trabajo, fueron correlacionados mediante un polinomio de grado variable de tipo Redlich-Kister, siendo calculados los coeficientes mediante el método de mínimos cuadrados y el test-F como criterio para la selección del grado óptimo del polinomio. Las Figuras 2.32 y 2.33 muestran la dependencia con la composición de los datos de  $V^E$  y  $\Delta\eta$ , respectivamente, para estos sistemas.

En las dos mezclas Los  $V^E$  (Figura 2.32) son positivos y los máximos de las curvas están  $x = 0.5$ . También puede observarse que los volúmenes de exceso son menores, en todo el rango de composición, para la mezcla Carbonato de Dietilo + n-Undecano

Las desviaciones de la viscosidad son en ambos casos negativas, los mínimos de las curvas se encuentran a la composición  $x= 0.3$  en la mezcla Carbonato de Dimetilo + n-Undecano y  $x=0.4$  en la de Carbonato de Dietilo. El valor es ligeramente más negativo en la mezcla Carbonato de Dimetilo + n-Undecano, además en esta mezcla se observa un comportamiento anómalo de  $\Delta\eta$  a medida que aumenta la fracción molar del Carbonato.

Todas las ecuaciones específicas ensayadas en la correlación de los datos viscosidad-composición (Tabla 2.33) dan buenos resultados para ambos sistemas, siendo algo mejores para la mezcla Carbonato de Dietilo + n-Undecano exceptuando en el caso de la ecuación de de Grunberg y Nissan que alcanza el valor de la desviación más alto de todos 9.1%. La desviación más baja es para la misma mezcla y es del 0.08% (ecuación cuártica de McAllister)

### **1-Alcohol + n-Undecano**

Los volúmenes molares de exceso son positivos en las cuatro mezclas, observándose que a medida que aumenta la cadena alquílica del alcohol el valor de la propiedad disminuye. Esto podría deberse al aumento del número de interacciones de Van der Waals entre moléculas distintas al crecer la masa molecular del 1-Alcohol.

La incertidumbre promedio de los valores de viscosidad fue siempre menor que 0.4%. Tanto los  $V^E$  como las  $\Delta\eta$  de estos sistemas fueron correlacionados con la fracción molar del 1-Alcohol  $x$  por medio de una ecuación tipo Redlich-Kister (Tabla 2.26)

Se aplicó las mismas ecuaciones semiempíricas que en las mezclas anteriores para correlacionar datos composición-viscosidad ( $x$ ,  $\nu$  o  $\eta$ ) de sistemas binarios (Tabla 2.34). En general, la mayor parte de estas ecuaciones describen de forma razonable el comportamiento experimental de la viscosidad para los sistemas estudiados, oscilando los errores promedio globales (computando el total de sistemas) entre el 0.45% (McAllister, para interacciones de cuatro cuerpos) y el 4.83% (Hind y col.).

### **3.2. COMPARACIÓN CON OTROS AUTORES**

#### **Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol**

##### ***Volumen molar de exceso***

Como se vio en el apartado 1.4, en la bibliografía hemos encontrado trabajos realizados con algunas de las mezclas tratadas en esta investigación, hay gran discrepancia entre los estos resultados que se presentan en esta memoria para estas mezclas y los obtenidos por otros autores. Debido a ello, se ha hecho un análisis comparativo entre los resultados publicados y los aportados en este estudio, se puede observar lo siguiente:

- 1) La dependencia con la composición y con la temperatura de datos  $V^E$  obtenidos por Rodríguez y col. resulta inusual en la mayor parte de los casos (Fig. 3.9);
- 2) La dependencia con la composición y con la temperatura de los datos experimentales aquí presentados concuerda con aquellos obtenidos por Francesconi y Comelli para el sistema binario Carbonato de Dimetilo + 1-butanol (Fig. 3.3)
- 3) La simetría de las curvas del  $V^E$  en 313.15K para los sistemas Carbonato de Dimetilo + (Etanol y 1-Propanol) presentadas por Comelli y Francesconi (Fig. 3.9 y Fig. 3.10) son coherentes con las obtenidas en este trabajo, aunque hay unas pequeñas diferencias a nivel cuantitativo.

En la Figura 3.3, se muestra la variación de  $V^E$  ( $x=0.5$ ) con la temperatura para todos los sistemas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol encontrados en la bibliografía y en las Figuras 3.9, 3.10 y 3.11 se representa las curvas obtenidas a partir de la ecuación (2.27) de los resultados de esta investigación y los ya publicados, en ellas puede apreciarse algunos de los aspectos reseñados.

Las desviaciones medias absolutas entre los datos  $V^E$  de presentadas en este trabajo para Carbonato de Dimetilo + Etanol y 1-Propanol a 313.15 K y los obtenidos por Comelli y Francesconi son 0.016 y 0.009  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ , respectivamente; mientras que las desviaciones entre Comelli y Francesconi y los dados por Rodríguez son: 0.072 y 0.021  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ . Las diferencias entre los resultados obtenidos en esta investigación y los publicados por Rodríguez son:

Para el Carbonato de Dimetilo + Etanol:

0.027  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 283.15 K

0.020  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 303.15 K

0.083  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol:

0.011  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 283.15 K

0.095  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 303.15 K

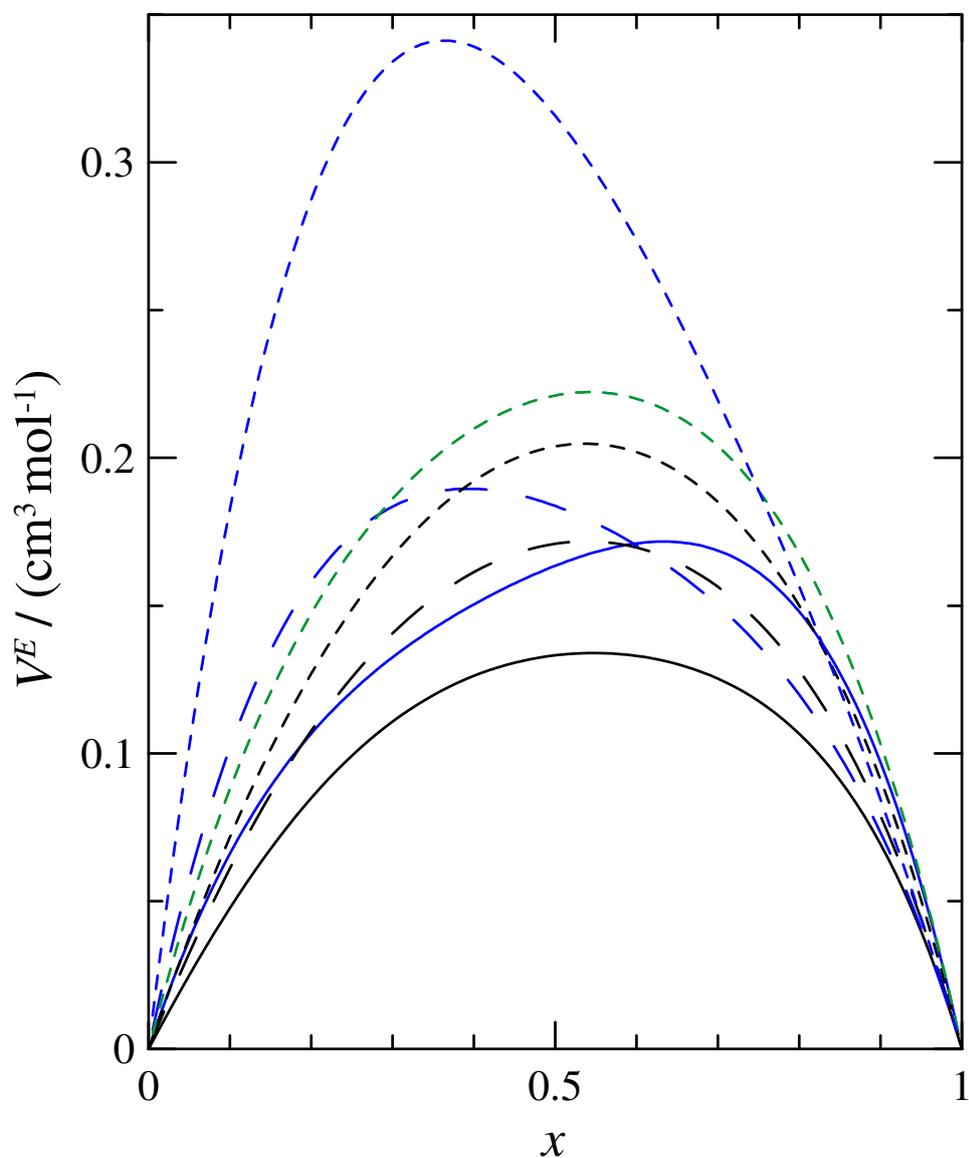
0.031  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol:

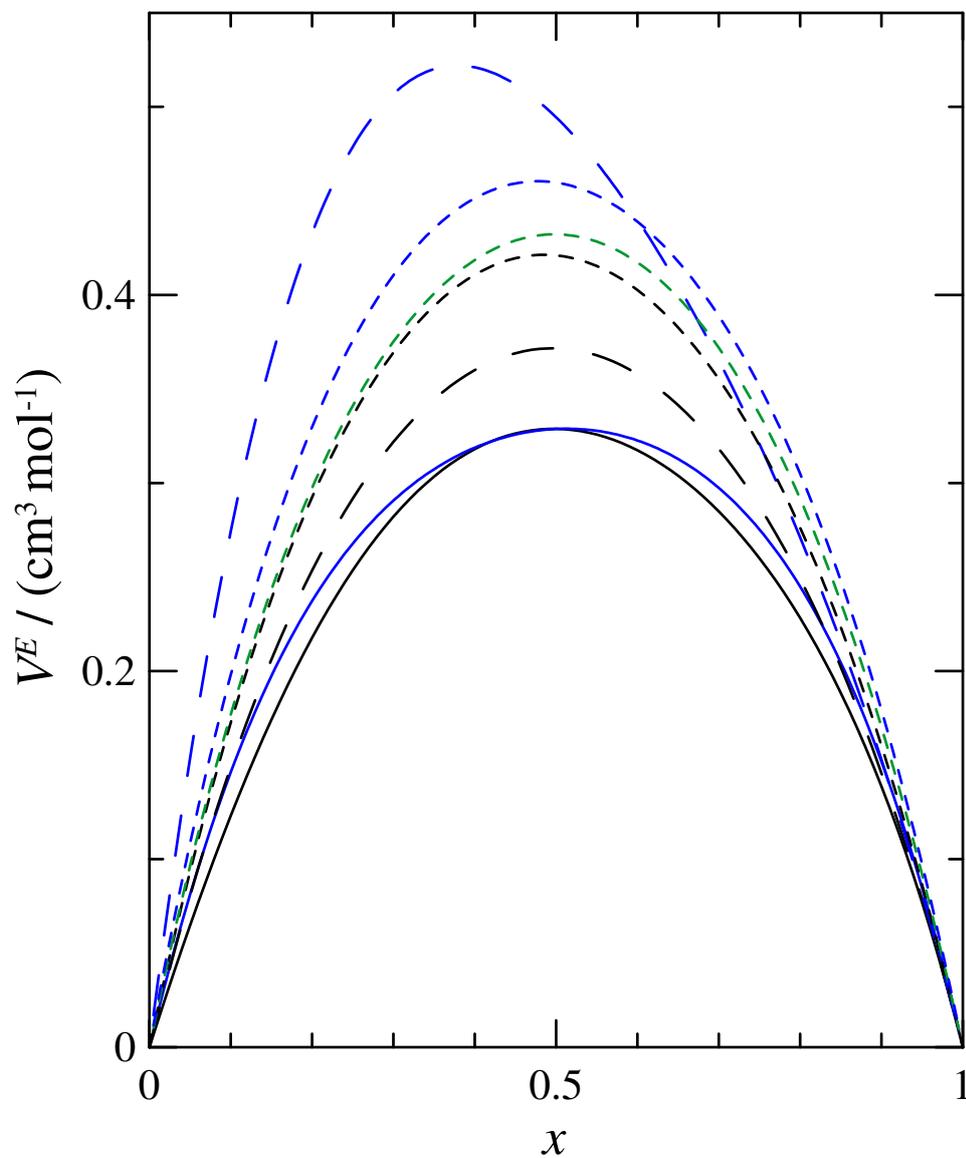
0.073  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 283.15 K

0.010  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 303.15 K

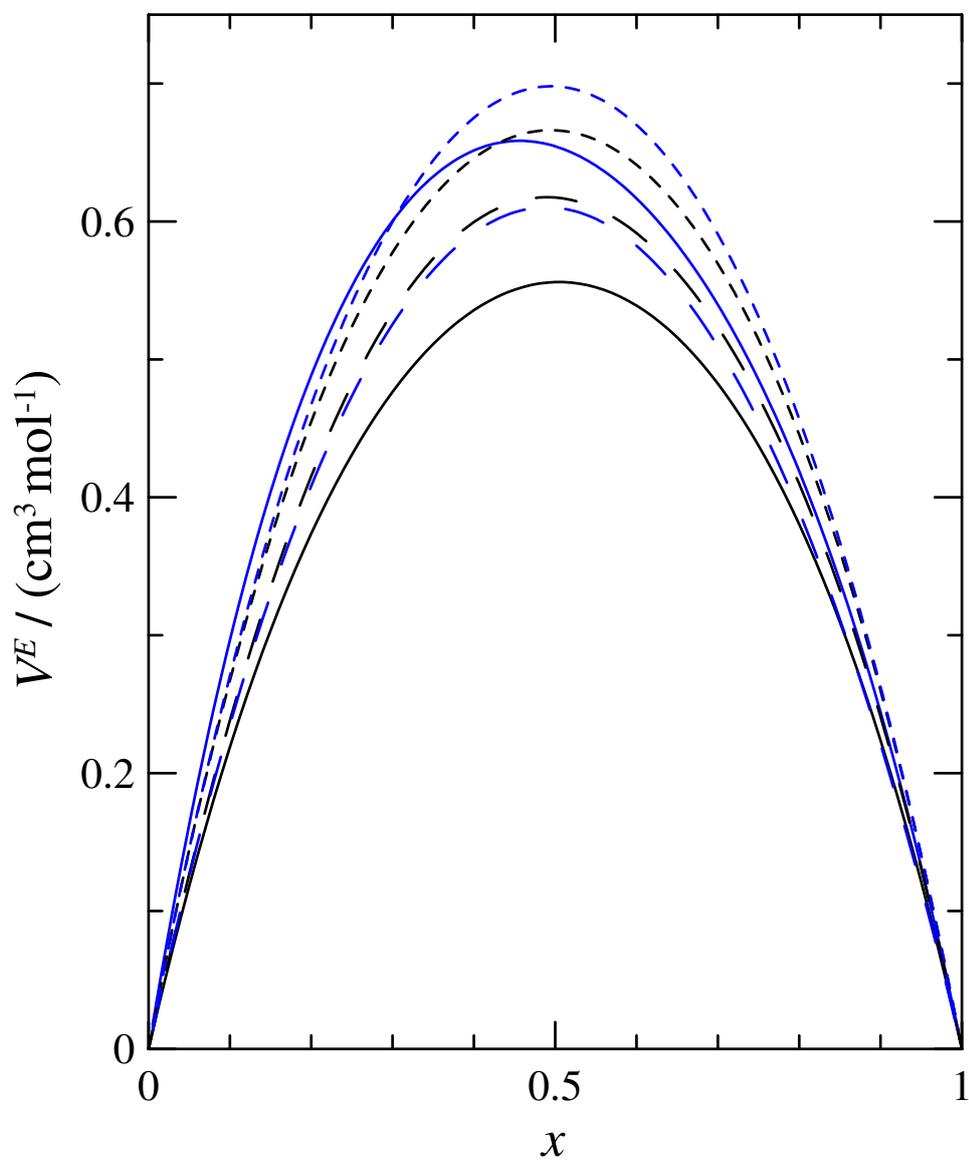
0.016  $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$  a 313.15 K



**Figura 3.9.** Comparación con otros autores. Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15 K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2004c); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2004c); ( - - - ) Comelli y Francesconi (1997); **313.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2001c)



**Figura 3.10.** Comparación con otros autores. Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2004c); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2004c); ( - - - ) Comelli y Francesconi (1997); **313.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2001c)



**Figura 3.11.** Comparación con otros autores. Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2004c); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2004c); **313.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2001c)

### ***Desviaciones de la viscosidad***

En la Tabla 3.2 y en la figura 3.4, podemos ver los valores a  $x = 0.5$  de las desviaciones de la viscosidad de las mezclas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol estudiadas en este trabajo y las que se han encontrado publicadas. Rodríguez y col. publicaron en el 2004 las  $\Delta\eta$  de las mismas mezclas de las que en el mismo año (2004c) trataban el  $V^E$ , antes comentado. En las figuras 3.12 a 3.14, se compara las desviaciones de la viscosidad obtenidas en su trabajo con las determinadas por Rodríguez y col. Las desviaciones medias absolutas entre nuestros datos y los de estos autores son:

Para el Carbonato de Dimetilo + Etanol:

0.006 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.010 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.040 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol:

0.010 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.060 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.004 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

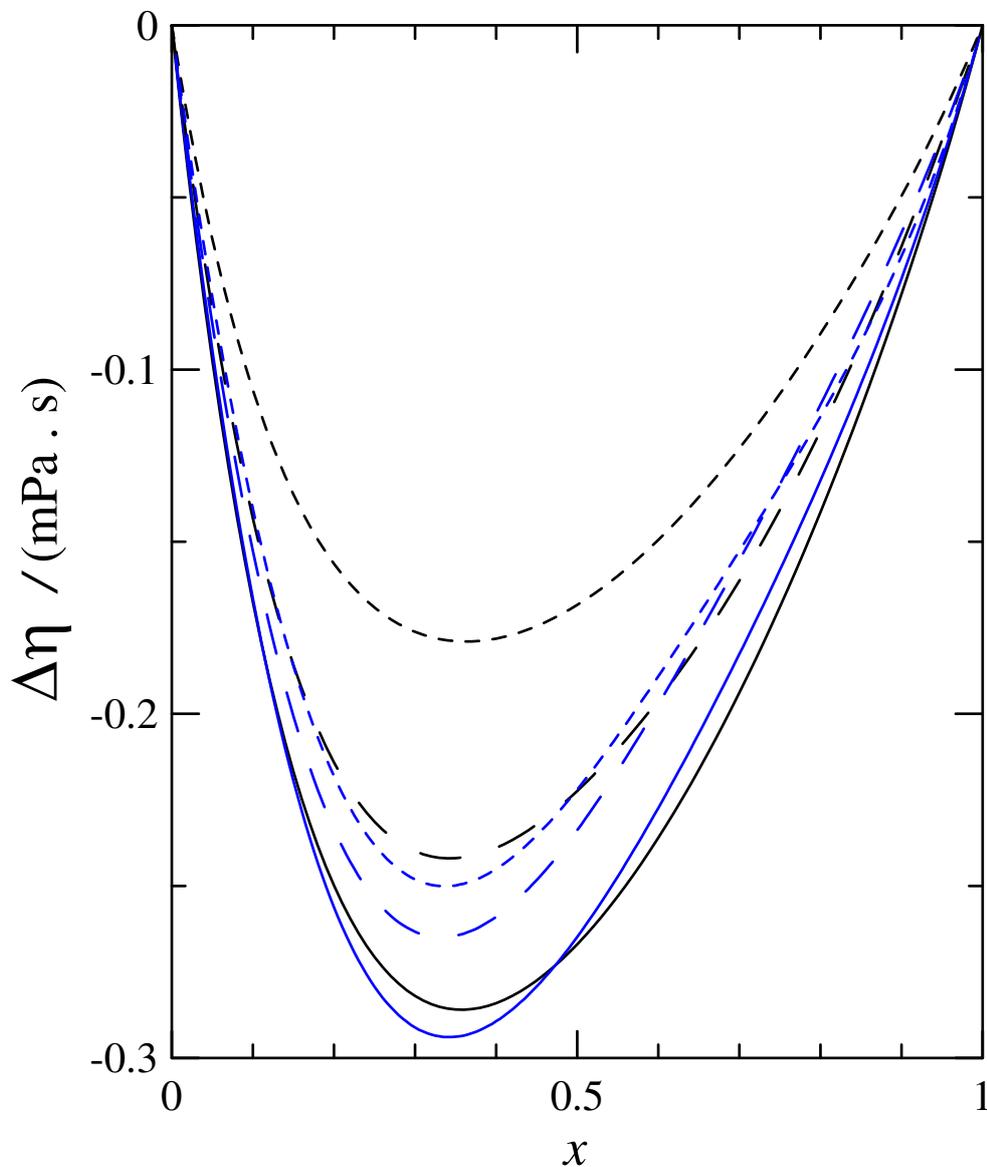
Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol:

0.024 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

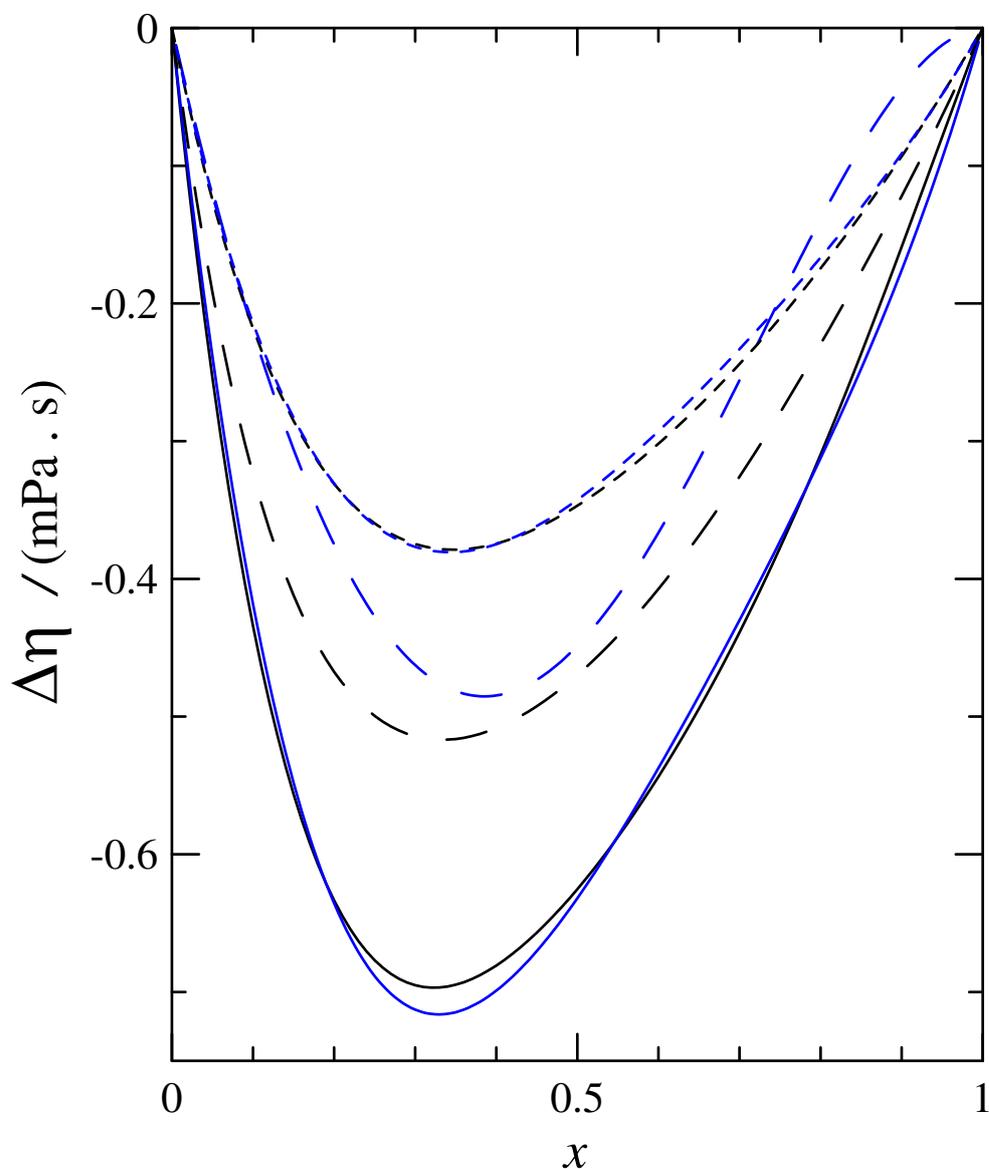
0.035 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.018 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

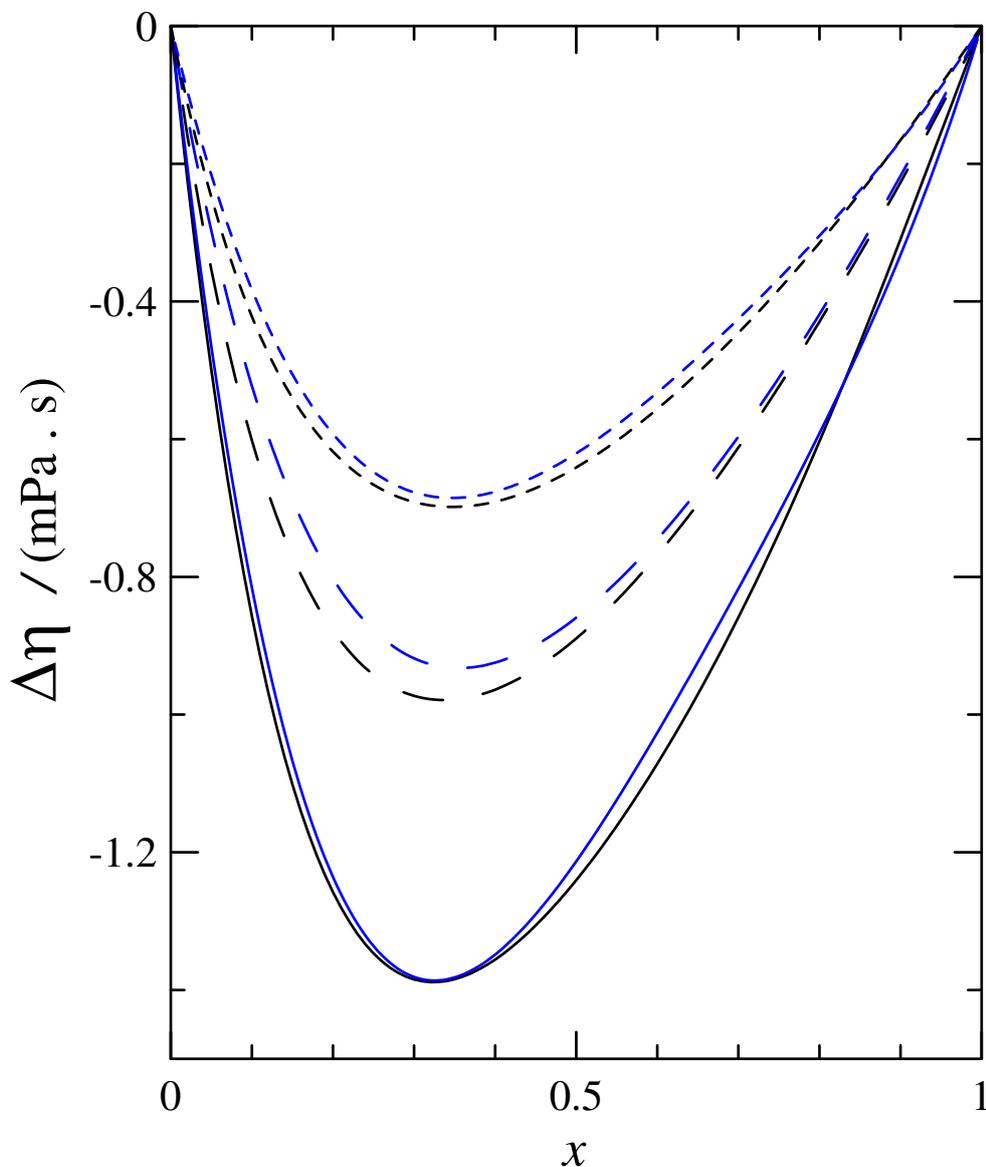
En general, la concordancia de los datos con los correspondientes a los  $V^E$ , mejora significativamente, aunque siguen existiendo diferencias.



**Figura 3.12.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2004b); **303.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2004b); **313.15 K**: ( - · - · ) Este trabajo; ( - · - · ) Rodríguez (2004b)



**Figura 3.13.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**: ( ——— ) Este trabajo; ( ——— ) Rodríguez (2004b); **303.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2004b); **313.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2004b)



**Figura 3.14.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**: (—) Este trabajo; (—) Rodríguez (2004b); **303.15 K**: (---) Este trabajo; (---) Rodríguez (2004b); **313.15 K**: (-----) Este trabajo; (-----) Rodríguez (2004b)

### **Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol**

Además de los datos de  $V^E$  y  $\Delta\eta$  reportados por Rodríguez y col. (2001d y 2004a, para las mezclas Carbonato de Dietilo con Etano, 1-Propanol y 1-Pentanol a 293.15 K, 303.15 K y 313.15 K), se ha encontrado en la bibliografía un trabajo más reciente de Yang y col. (2006b) en el que trata a las mismas temperaturas las mezclas Carbonato de Dietilo con 1-Propanol y 1-Pentanol, determinando también los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de la viscosidad. En la Tabla 3.5 se representan los valores de los volúmenes molares de exceso a la composición equimolecular frente a la temperatura de todas las mezclas encontradas en la bibliografía y en las Figuras 3.15, 3.16 y 3.17 se representan las curvas correspondientes a las mezclas que coinciden con Rodríguez y col. y con Yang y col.

### ***Volumen molar de exceso***

En general para estas mezclas la concordancia de los resultados mejora con respecto a las del Carbonato de Dimetilo, tanto en la simetría de las curvas como a nivel cuantitativo. Las desviaciones medias absolutas entre los datos  $V^E$  de presentadas en este trabajo y los publicados por Rodríguez y col (2001d) son:

Para el Carbonato de Dimetilo + Etanol:

0.012 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 293.15 K

0.016 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.019 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol:

0.021 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 293.15 K

0.020 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.017 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol:

0.005 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.009 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.051 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Las desviaciones medias absolutas entre nuestros datos para los volúmenes molares de exceso y los dados por Yang y col. (2006b)

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol:

0.010 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 293.15 K

0.023 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

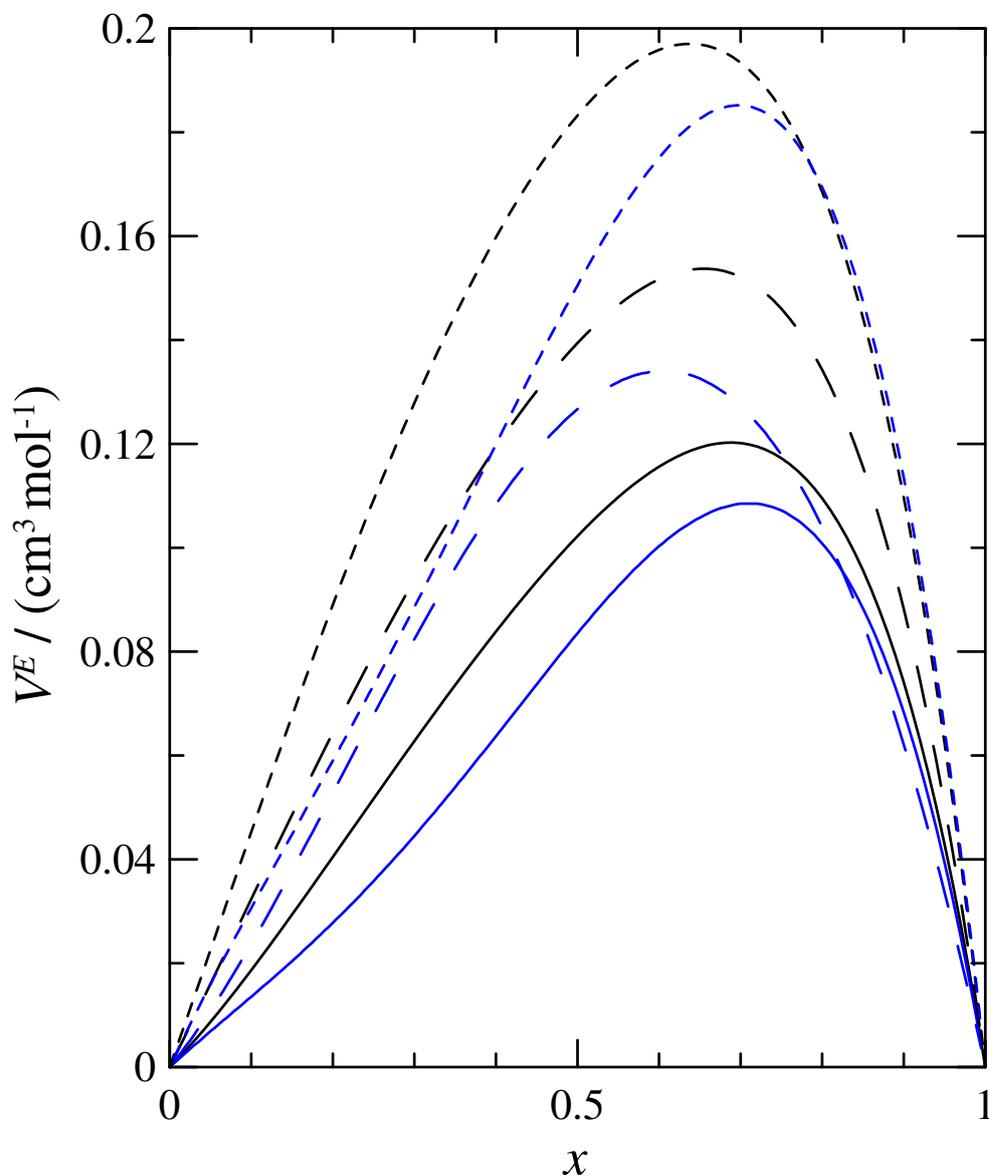
0.016 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol:

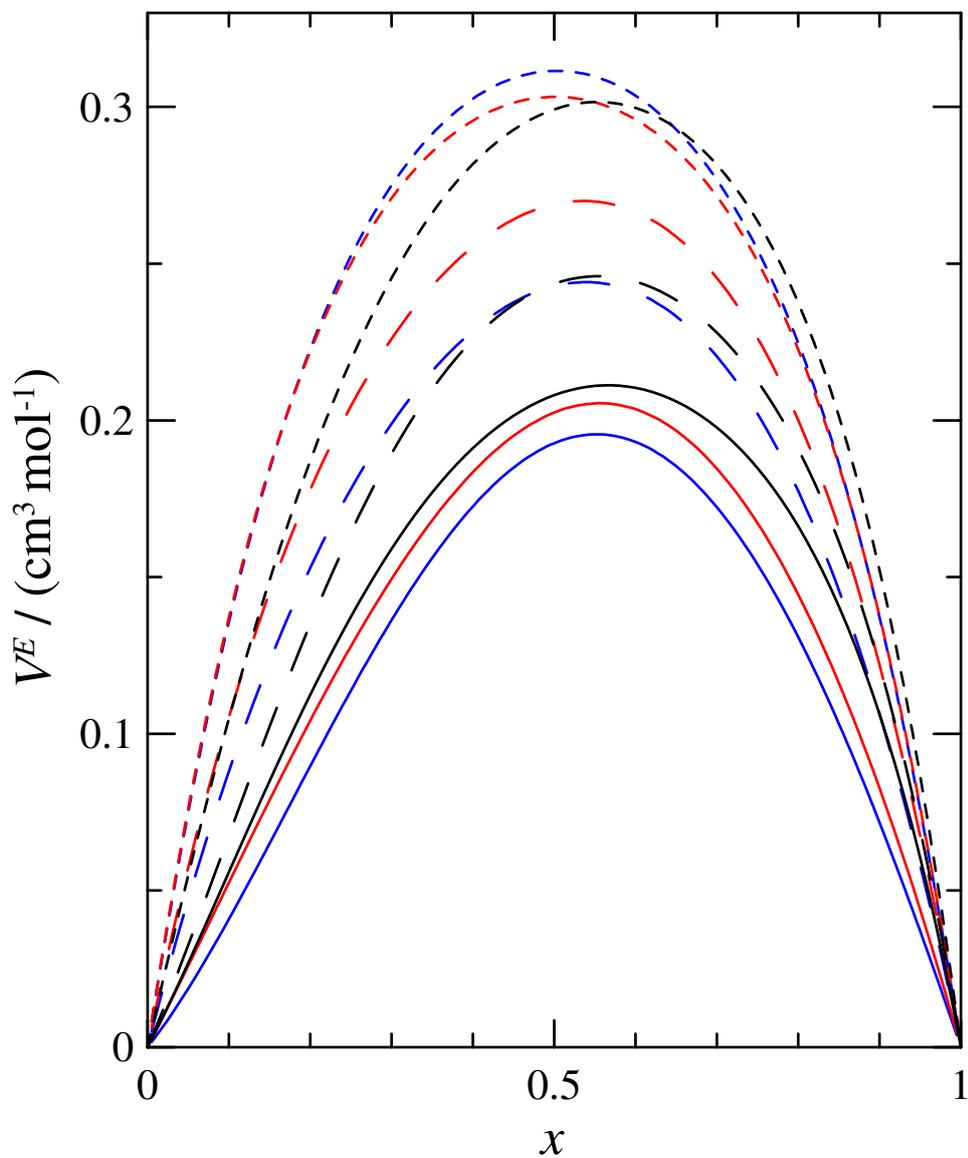
0.029 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 293.15 K

0.018 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

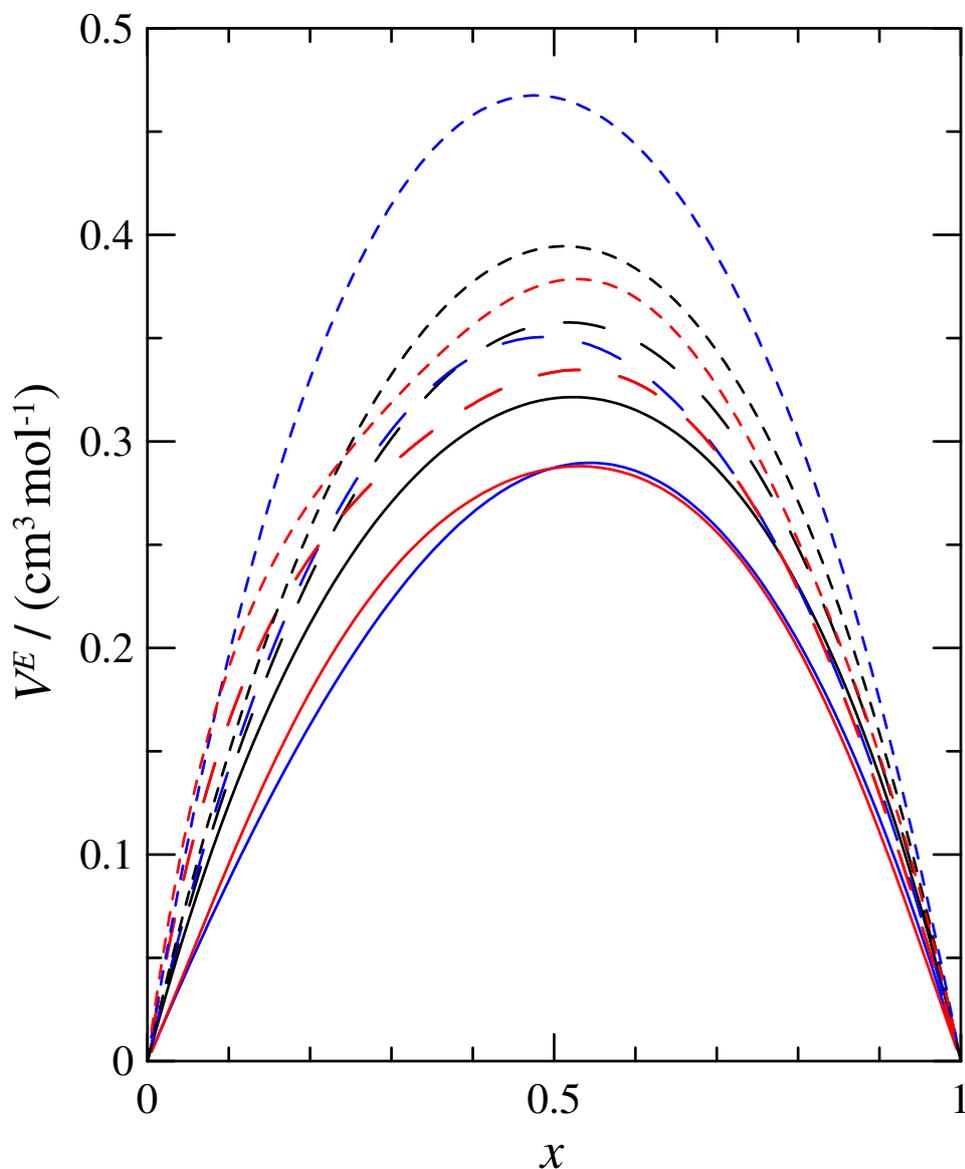
0.017 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K



**Figura 3.15.** Comparación con otros autores. Volúmenes molares de exceso ( $V^E$ ) del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**::  
 ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2001d); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2001d); **313.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2001d)



**Figura 3.16.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{x \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2001d), ( — ) Yang y col. (2006b); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2001d), ( - - - ) Yang y col. (2006b); **313.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2001d); ( - - - - ) Yang y col. (2006b)



**Figura 3.17.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Pentanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15 K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2001d), ( — ) Yang y col. (2006b); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2001d), ( - - - ) Yang y col. (2006b); **313.15 K**: ( ····· ) Este trabajo; ( ····· ) Rodríguez (2001d); ( ····· ) Yang y col. (2006b)

### ***Desviaciones de la viscosidad***

Para esta propiedad los datos de Rodríguez y col. (2004a) se aproximan bastante a los nuestros. Las curvas en prácticamente todos los casos tiene igual simetría y las desviaciones medias absoluta son bastante bajas excepto para la mezcla Carbonato de Dietilo + Pentanol, a todas las temperaturas donde la desviación es mayor. En la Figura 3.7, se muestra la variación de  $\Delta\eta$  ( $x=0.5$ ) con la temperatura y en las Figuras 3.18, 3.19 y 3.20 se representa juntas las curvas obtenidas en este trabajo y las obtenidas por de Rodríguez y el de Yang.

Las desviaciones medias absolutas de Rodríguez con los realizados en este trabajo son.

Para el Carbonato de Dimetilo + Etanol:

0.005 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.012 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.015 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol:

0.010 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.011 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.014 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol:

0.041 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.022 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

0.031 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Con el trabajo de Yang y col. (2006b) la concordancia es relativamente buena en la mezcla con el 1-Propanol, pero sin embargo, para la mezcla con el 1-Pentanol la simetría y las desviaciones medias absolutas no son satisfactorias con esta investigación y tampoco con los datos publicados por Rodríguez.

Desviaciones medias absolutas de los datos publicados por Yang y col y los aportados en este documento.

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol:

0.024 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.015 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

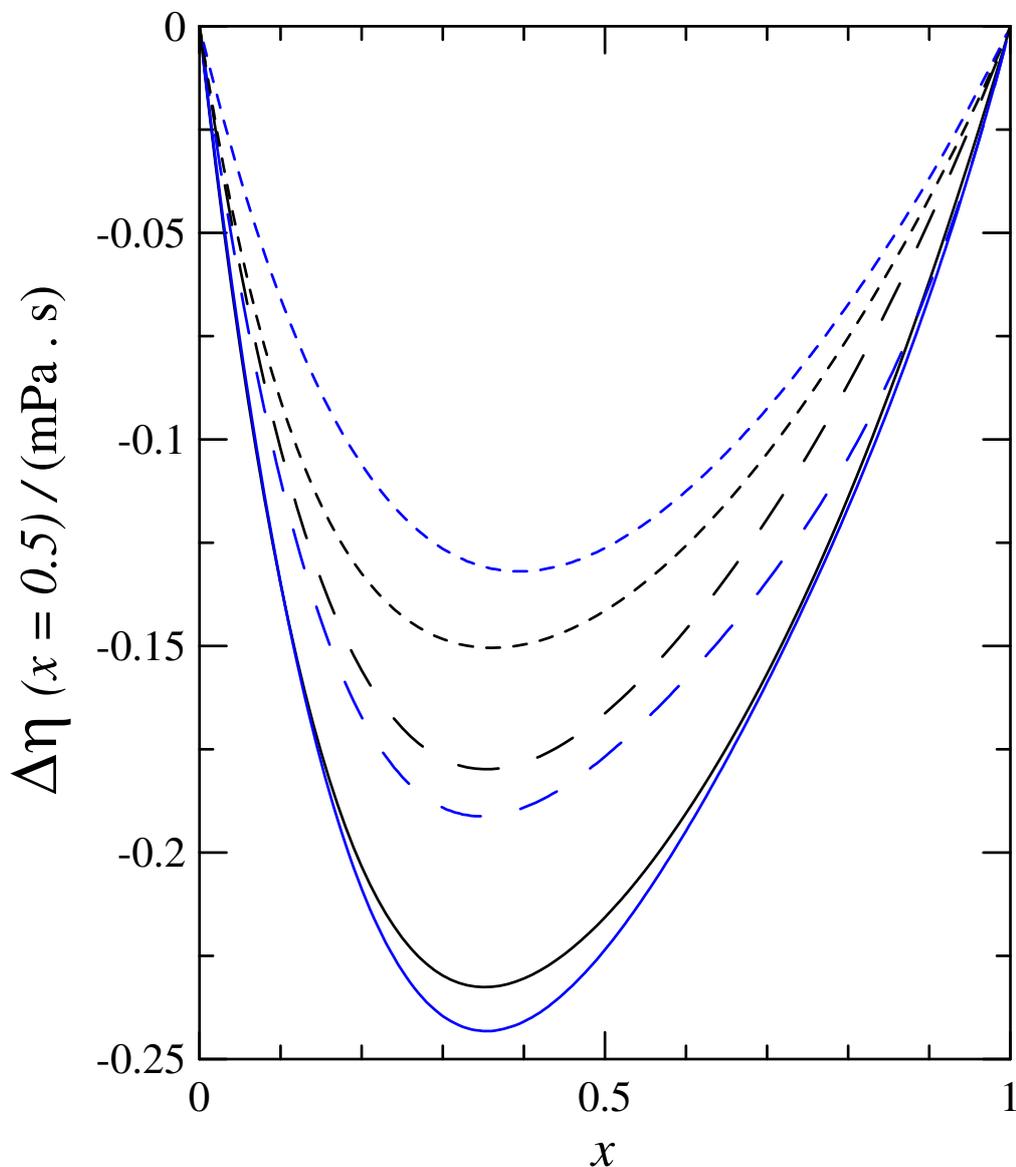
0.008 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K

Para el Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol:

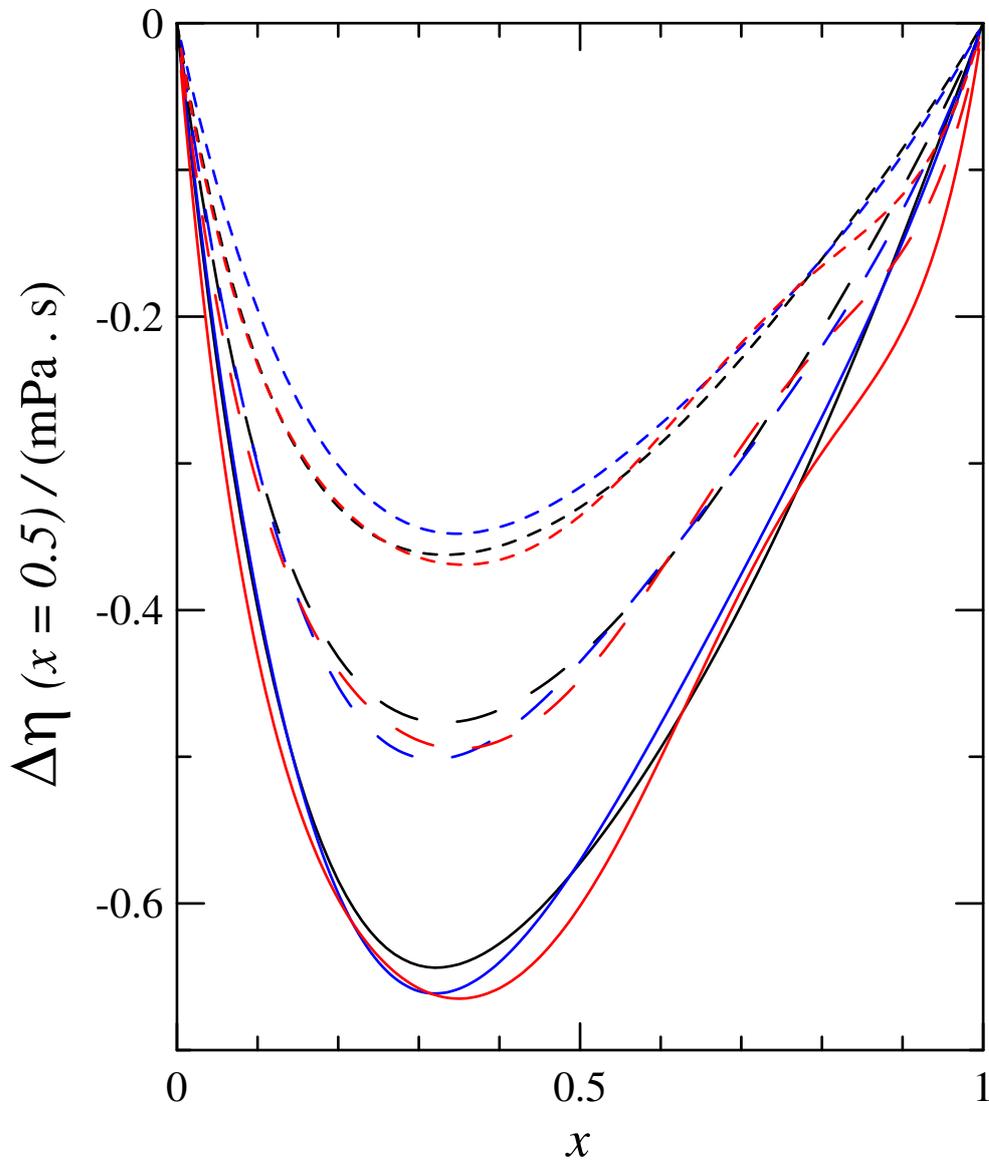
0.194 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 283.15 K

0.159 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 303.15 K

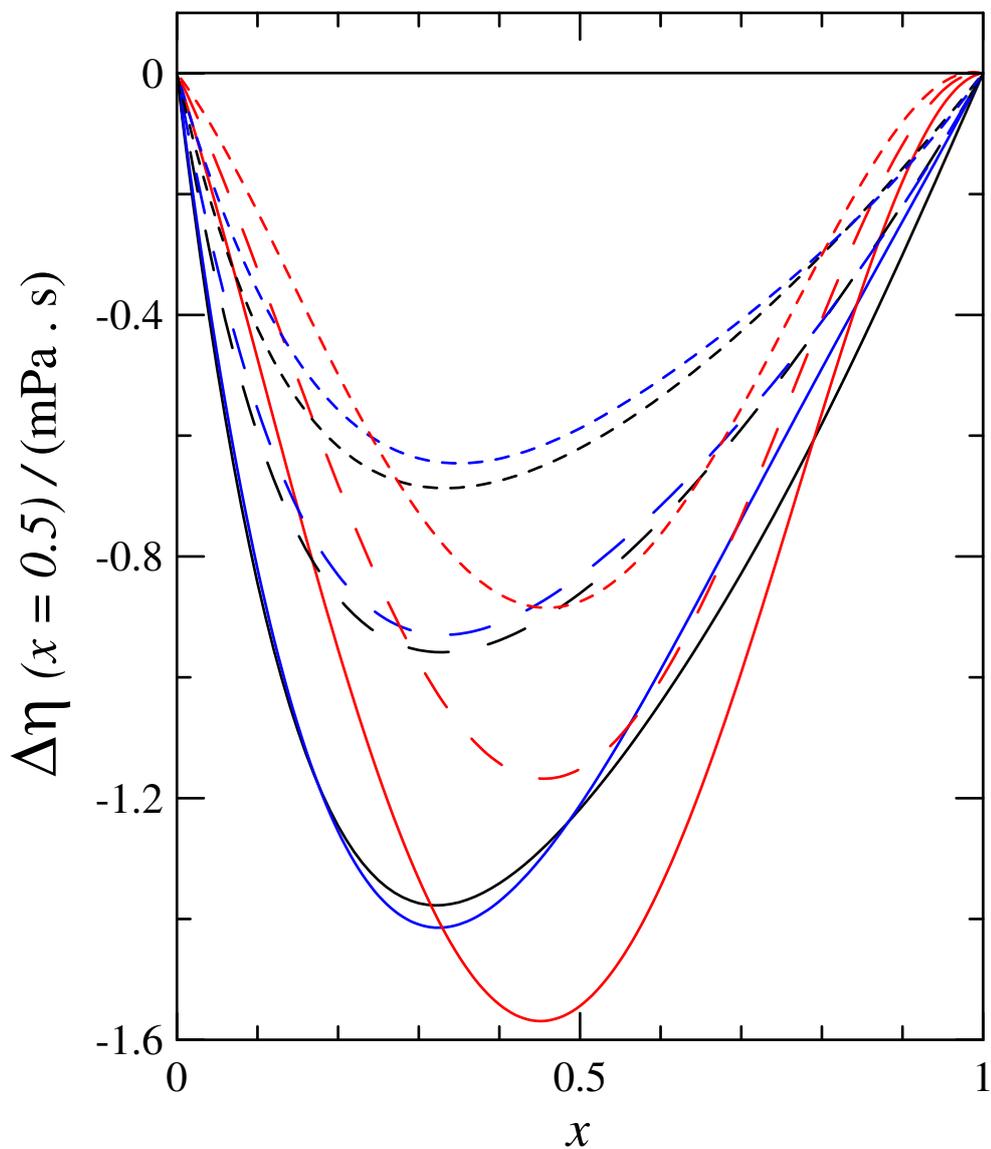
0.129 cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup> a 313.15 K



**Figura 3.18.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K** ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2004a); **303.15 K:** ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2004a); **313.15 K:** ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2004a)



**Figura 3.19.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{x \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Propanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2004a), ( — ) Yang y col. (2006b); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ); Rodríguez (2004a), ( - - - ) Yang y col. (2006b); **313.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2004a); ( - - - - ) Yang y col. (2006b)



**Figura 3.20.** Comparación con otros autores. Desviaciones de la viscosidad,  $\Delta\eta$ , del sistema  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ I-Pentanol}\}$ . A las temperaturas de **293.15 K**: ( — ) Este trabajo; ( — ) Rodríguez (2004a), ( — ) Yang y col. (2006b); **303.15 K**: ( - - - ) Este trabajo; ( - - - ) Rodríguez (2004a), ( - - - ) Yang y col. (2006b); **313.15 K**: ( - - - - ) Este trabajo; ( - - - - ) Rodríguez (2004a); ( - - - - ) Yang y col. (2006b)

### **3.3. SISTEMAS TERNARIOS**

Los volúmenes molares de exceso de los sistemas Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo + 1-Alcanol + n- Undecano se muestran, a la temperatura 303.15, en las Figuras 2.44, 2.46, 2.48, 2.50, 2.52, 2.54, 2.56 y 2.58, donde las isolíneas fueron determinadas mediante la ecuación (2.32) haciendo uso de los parámetros obtenidos previamente para los sistemas binarios implicados. La ecuación (2.32) fue utilizada también para obtener la correlación de  $\Delta\eta_{123}$  (Figuras 2.45, 2.47, 2.49, 2.51, 2.53, 2.55, 2.57 y 2.59) con la composición  $(x_1, x_2)$ . Las desviaciones estándar para ambas propiedades son mostradas en las Tablas 2.36 y 2.38.

Las superficies  $V_{123}^E(x_1, x_2)$  en todos los sistemas son positivas y las diferencias son ligeramente menores para las mezclas que contienen Carbonato de Dietilo. También a medida que aumenta la cadena del alcohol las diferencias se hacen menores. Ningunas de las mezclas presentan máximos definidos, pero en todas ellas los valores más altos de la superficie los encontramos en las zonas donde la proporción en 1-Alcanol es más escasa.

Las superficies  $\Delta\eta_{123}(x_1, x_2)$  son todas negativas y a medida que aumenta la masa molecular del 1-Alcohol los valores son más negativos. Cuando el componente 1-Alcohol, en ambos grupos de sistemas, es el Etanol el trazado de las superficies presenta cierta anomalía con respecto al trazado de las líneas en las demás mezclas.

Las mezclas no presentan mínimos definidos para las superficies  $\Delta\eta_{123}(x_1, x_2)$ , exceptuando el sistema Carbonato de Dietilo + Etanol + n- Undecano, pero todas ellas presentan los valores mínimos en la zona donde el componente mayoritario es el 1-Alcanol.

## **CAPÍTULO 4**

# **MODELADO Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS LÍQUIDAS**

#### **4.1. MODELOS PREDICTIVOS ENSAYADOS EN ESTE ESTUDIO PARA**

Los métodos de contribución de grupos son los más utilizados en la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas líquidas. La ventaja más notable que presentan estos métodos es la de poder representar una gran cantidad de compuestos químicos con sólo un reducido número de grupos funcionales constituyentes. Además, si asumimos que, para una mezcla líquida, determinada propiedad física es la suma de las contribuciones efectuadas por los grupos funcionales de las moléculas, sería posible, entonces, predecir las propiedades de un elevado número de compuestos en términos de un conjunto mucho menor de parámetros que caractericen las contribuciones de los grupos individuales.

##### **4.1.1. MODELO MOLECULAR DE NITTA Y COL. APLICACIÓN Y ANÁLISIS**

Nitta y col. (1977) adoptan la teoría de celda de Flory y col. (1964), adecuada al modelo de contribución de grupos de Lee y col. (1972), para obtener la función de partición de un líquido dado, y así predecir algunas propiedades termodinámicas como:

- Energías de vaporización
- Relaciones P- T- V
- Propiedades de exceso y coeficientes de actividad, para líquidos polares y no polares y sus disoluciones

Este modelo utiliza la aproximación cuasiquímica de Guggenheim (1952) así como la teoría de Kehiaian (1979) para determinar el número de interacciones entre grupos. La función de partición configuracional consta de dos contribuciones, una celda y otra de red. Para calcular la función de partición de la primera utiliza la función de estado de esferas rígidas de Carnaha y Starling (1969) y la contribución de red se determina con el modelo de Guggenheim

(1952), para obtener los números pares de interacciones de distinto tipos entre los distintos grupos presentes.

El modelo de Nitta Chao se basa en las hipótesis de los modelos de celdas, que podemos resumir como:

- El volumen del líquido está dividido en pequeñas celdas, todas del mismo tamaño y distribuidas de forma que organizan los nudos de una red regular
- Por cada celda, una molécula confinada en su interior
- El movimiento de cada molécula es independiente del de las demás

La función de partición configuracional para un líquido monocomponente, según Prigogine y col. (1953), viene dada por:

$$Z = \sum_{E^c} g^c \psi^N \exp(-E^c / kT) \quad (4.1)$$

donde

$\psi$  es la función de partición de celda de una molécula

$E^c$  es la energía potencial total de la red

$k$  es la constante de Boltzmann

$T$  es la temperatura absoluta

$N$  es el número de moléculas que hay en un líquido.

$g^c$  es el factor combinatorial de las posiciones de las moléculas en las celdas (y representa el número de configuraciones discernibles que dan un mismo valor de  $E^c$ )

Partiendo de las dos últimas hipótesis del modelo de celda, para un líquido multicomponente, se puede generalizar (4.1) de la forma:

$$Z = \sum_{E^c} g^c \left[ \prod_A \psi_A^{N_A} \right] \exp(-E^c / kT) \quad (4.2)$$

siendo  $N_A$  el número de moléculas del tipo  $A$  y  $\psi_A$  la función de partición de celda para moléculas del tipo  $A$ . Considerando que cada molécula de una cierta especie

está formada por varios grupos de distinto tipo, la función de partición de celda para una molécula dada (en función de las contribuciones de sus grupos) vendría expresada de la siguiente forma:

$$\psi_A = \prod_i \psi_i^{n_i^A c_i} \quad (4.3)$$

donde

$n_i^A$  es el número de grupos del tipo  $i$  en la molécula  $A$

$c_i$  es el número de grados de libertad externos del grupo  $i$

$\psi_i$  es la función de partición de celda de un grupo

Sabiendo que existe un valor de la energía configuracional, denominado energía de equilibrio  $E$ , para el cual ocurre que el término correspondiente del sumatorio es mayor que la suma de los restantes términos, podemos aproximar la función de partición configuracional a:

$$Z = g^c \prod_A \left[ \prod_i \psi_i^{n_i^A c_i} \right]^{N_A} \exp(-E/kT) \quad (4.4)$$

Teniendo en cuenta la ecuación de estado de Carnahan y Starling (1969) para esferas rígidas (obtenida modificando empíricamente la ecuación de estado de Reiss y col., 1965) la función de partición de celda se puede expresar como:

$$\psi_i = \tilde{v} \exp \left[ -\frac{(4\tilde{v} - 3)}{(\tilde{v} - 1)^2} \right] \quad (4.5)$$

donde  $\tilde{v}$  representa el volumen reducido que se define como:  $\tilde{v} = V/V^*$ ,  $V$  representa el volumen del líquido y  $V^*$  el volumen del núcleo (*hard core*). La propia suma de los volúmenes de las moléculas de un líquido es lo que constituye el volumen *hard core* de ese líquido, es decir,  $V^*$  es el volumen que ocuparía un líquido si consideramos que sus moléculas se ajustan perfectamente sin dejar intersticios entre ellas. Obviamente, el volumen real del líquido ( $V$ ) va a ser siempre mayor que  $V^*$  en la medida que existen huecos entre las moléculas. La ecuación de Carnahan y Starling es el resultado de una serie de investigaciones

sobre distribuciones radiales (que en el modelo se transforma en ecuación de estado) y estructura fina de fluidos debida a fuerzas repulsivas de corto alcance. La ecuación de estado, en función del volumen reducido, adopta la siguiente expresión:

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{\tilde{v}^3 + \tilde{v}^2 + \tilde{v} - 1}{(\tilde{v} - 1)^3} \quad (4.6)$$

Según Bienkowski y Chao (1975), el volumen de núcleo,  $V^*$ , disminuye ligeramente con el aumento de la temperatura. Esta variación se representa mediante la expresión empírica:

$$V_i^* = V_{io}^* \exp \left[ a_i \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \right] \quad (4.7)$$

donde  $V_{io}^*$  es el volumen neto del grupo  $i$  a la temperatura de referencia  $T_o$ , establecida en 298.15 K; y  $a_i$  es un parámetro ajustable que expresa la dependencia de  $V^*$  con  $T$ .

La aproximación cuasiquímica de Guggenheim (1944) nos va a permitir establecer diferencias en el comportamiento interactivo entre grupos, ya que la energía de interacción entre dos grupos depende de la naturaleza de los mismos. Igualmente, la energía de interacción es directamente proporcional a la fuerza de atracción entre grupos, de modo que valores elevados de la energía de interacción indican atracciones más fuertes. Así pues, para un conjunto de grupos distintos, existirá un orden de energías, determinado por las magnitudes relativas a las fuerzas de interacción entre ellos. Por consiguiente, la energía configuracional, expresada mediante la energía de red, viene dada por la suma de las contribuciones energéticas de las interacciones entre grupos:

$$E = \sum_{i \geq j} \sum N_{ij} \phi_{ij} \quad (4.8)$$

donde  $N_{ij}$  representa el número de pares de interacciones entre los grupos  $i$  y  $j$  y  $\phi_{ij}$  simboliza la energía de interacción de cada par. La energía  $\phi_{ij}$  representa el promedio de las energías debidas a todas las posibles configuraciones y es función de variables macroscópicas como  $\tilde{v}$  y  $T$ ; y no debe confundirse con la energía de interacción instantánea de un par, que depende de variables microscópicas tales como distancias y ángulos. Esta energía de interacción entre los grupos  $i$  y  $j$  está, a su vez, compuesta por dos términos:

$$\phi_{ij} = -\frac{\varepsilon_{ij}}{\tilde{v}} \exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) - \sigma_{ij} \quad (4.9)$$

El primer término de  $\phi_{ij}$  representa la energía dispersiva, justificada por la concordancia de los resultados de presión interna con los dados por Allen y col. (1960) y Bagley y col. (1970) (que son muy superiores a los obtenidos con otro tipo de funciones como las de Hildebrand y Scott (1950), Flory y col. (1964) y Lee y col. (1972)), y que nos permiten asignar, mediante ajuste de la expresión teórica correspondiente a los citados datos de presión interna, el valor de 0.7 a la constante  $\kappa$ .  $\varepsilon_{ij}$  es un parámetro energético característico de la interacción  $i$ - $j$ . La energía media de interacción de un par  $ij$  posee, como muestra (4.9), un segundo término,  $\sigma_{ij}$ , que representa la energía debida a las interacciones por asociación química (lo cual permite aplicar el modelo a mezclas que presenten fenómenos de asociación) tales como los enlaces de hidrógeno. El término  $\sigma_{ij}$  es función de la temperatura (aunque para pequeñas expansiones isotérmicas se toma como constante) como han demostrado Wiehe y Bagley (1967) y Winnick (1962), quedando expresada esa dependencia mediante la relación empírica:

$$\frac{\sigma_{ij}}{T} = \frac{\sigma_{ij}^o}{T_o} + \sigma'_{ij} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \quad (4.10)$$

donde  $\sigma_{ij}^o$  y  $\sigma'_{ij}$  son dos constantes características de cada interacción  $i$ - $j$ , a las temperaturas  $T_o$  y  $T$ .

Con objeto de obtener el número de pares de contactos  $i$ - $j$ ,  $N_{ij}$ , se hace uso, por una parte, de la aproximación cuasiquímica de Guggenheim, que se expresa según:

$$\frac{N_{ij}^2}{N_{ii} N_{jj}} = 4 \exp\left(-\frac{2\omega_{ij}}{kT}\right); \quad (i \neq j) \quad (4.11)$$

donde la energía de contacto (energía de intercambio en la formación del contacto  $i$ - $j$ )  $\omega_{ij}$  está definida por:

$$\omega_{ij} = \phi_{ij} - \frac{\phi_{ii} + \phi_{jj}}{2} \quad (4.12)$$

Por otro lado, si consideramos un líquido puro o una disolución (el tratamiento es idéntico para ambos, ya que la teoría de interacción de grupos no hace distinción entre ellos), cuyas moléculas se representan por  $m$  tipos de grupos funcionales; podemos asignar a cada grupo del tipo  $i$  un número de contactos (o posibilidad de interacción con otros grupos), expresado por  $Q_i$ . Si para una disolución de fracción molar  $x_A$ , hay presentes un cierto número de grupos  $i$  de la molécula  $A$ ,  $n_i^A$ , se define el número medio de grupos  $i$  por molécula, según:

$$n_i = \sum_A n_i^A \cdot x_A \quad (4.13)$$

La estequiometría de contactos, para las  $m$  relaciones es:

$$2N_{ii} + \sum_{j(\neq i)} N_{ij} = Q_i n_i N; \quad (i = 1, 2, \dots, m) \quad (4.14)$$

donde  $N$  es el número total de moléculas. El término  $Q_i n_i N$  representa el número total de contactos de los grupos del tipo  $i$  que hay en la disolución, pudiendo ser generalizado, para el total de grupos existentes en la mezcla, de la forma:

$$N_i = \sum_i Q_i n_i N \quad (4.15)$$

siendo  $N_t$ , por tanto, el número total de contactos que tiene lugar entre los grupos que hay en la disolución. Por consiguiente, el balance total de pares de contactos es:

$$\frac{N_t}{2} = \sum_i N_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \sum_i N_{ij} \quad (4.16)$$

Para el caso de un líquido que contenga  $m$  tipos de grupos, la ecuación (4.14) nos proporcionaría un total de  $m$  relaciones, las cuales, en conjunción con las  $m(m-1)/2$  ecuaciones que se podrían obtener de la expresión (4.11), hacen un sistema con un total de  $m(m+1)/2$  ecuaciones, que permiten resolver el problema de calcular los valores de  $N_{ii}$  y  $N_{ij}$ .

El factor combinatorial que aparece en la ecuación (4.1) puede ser expresado como:

$$g^c = g^* g_1 \quad (4.17)$$

donde  $g^*$  es el factor combinatorio de Flory-Huggins para el caso en el que no existen interacciones preferenciales (distribuciones al azar) y  $g_1$  es el factor de Guggenheim, que puede expresarse de forma conveniente como:

$$\ln g_1 = \sum_i \ln \frac{N_{ii}^*!}{N_{ii}!} + \sum_{j>i} \ln \frac{N_{ij}^*! 2^{N_{ij}}}{N_{ij}! 2^{N_{ij}^*}} \quad (4.18)$$

donde  $N_{ii}^*$  y  $N_{ij}^*$  son los números de pares de contactos de la mezcla aleatoria.

Para alcanzar la forma final que adopta, en el modelo de Nitta y col., la función de partición configuracional, basta con sustituir las ecuaciones (4.5), (4.8) y (4.17) en la expresión de  $Z$  a la que habíamos llegado en (4.4), de modo que:

$$\ln Z = \ln g^* + \ln g_1 + N c \left[ \ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v} - 3}{(\tilde{v} - 1)^2} \right] - \sum_{i \geq j} \sum_j \frac{N_{ij} \phi_{ij}}{kT} \quad (4.19)$$

donde  $c$ , que simboliza el número de grados de libertad externos por molécula, viene expresado por:

$$c = \sum_i c_i n_i = \sum_A c_A x_A \quad (4.20)$$

siendo  $c_A$  el número de grados de libertad externos de la molécula A, definido por:

$$c_A = \sum_i c_i n_i^A \quad (4.21)$$

### **Ecuación de estado**

Considerando la función de partición configuracional definida por la ecuación (4.19), se puede obtener las ecuaciones de trabajo con sólo seguir los procedimientos de la termodinámica estadística. De ese modo, a partir de la  $Z$  conocida, se obtendría la correspondiente ecuación de estado mediante la relación:

$$p = k T \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T, N_A} = \frac{k T}{V^*} \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}} \right)_{T, N_A} \quad (4.22)$$

Con lo que se obtiene que:

$$\frac{p V}{N k T} = c + \frac{c \tilde{v} (4 \tilde{v} - 2)}{(\tilde{v} - 1)^3} - \frac{n \bar{Q}_\varepsilon}{2 k T \tilde{v}} \left( 1 + \frac{\kappa}{\tilde{v}} \right) \exp \left( \frac{\kappa}{\tilde{v}} \right) \quad (4.23)$$

donde  $\bar{Q}_\varepsilon$  es el coeficiente de interacción promedio, dado por:

$$\bar{Q}_\varepsilon = \frac{2}{n N} \sum_{i \geq j} \sum N_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (4.24)$$

y  $n$  es el número medio de grupos por moléculas:

$$n = \sum_i n_i \quad (4.25)$$

Esta ecuación puede ser expresada completamente en variables reducidas de la forma:

$$\frac{\tilde{p} \tilde{v}}{\tilde{T}} = 1 + \frac{\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3} - \frac{(1+\kappa/\tilde{v})}{\tilde{T} \tilde{v}} \exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \quad (4.26)$$

siendo las variables reducidas  $\tilde{p}$ ,  $\tilde{T}$  y  $\tilde{v}$ , por definición:

$$\tilde{p} = \frac{p}{p^*} \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \quad \tilde{v} = \frac{V}{V^*} \quad (4.27)$$

donde:

$$p^* = \frac{c N k T}{V^*} \quad (\text{presión neta}) \quad (4.28)$$

$$T^* = \frac{n \bar{Q}_\varepsilon}{2 c k} \quad (\text{temperatura neta}) \quad (4.29)$$

$$V^* = N \frac{v^*}{N_A} \quad (\text{volumen neto}) \quad (4.30)$$

La ecuación de estado obtenida es aplicable a disoluciones multicomponentes pero no a gases, ya que en el límite, cuando  $\tilde{v} \rightarrow \infty$ , no se llega a una aproximación a la ecuación de estado de los gases ideales.

En la aproximación cero ( $\omega_{ij} = 0$ ), esto es, para mezclas aleatorias en las cuales están ausentes los efectos de orientación preferencial, el coeficiente de interacción medio,  $\bar{Q}_\varepsilon$ , toma la forma simplificada:

$$\bar{Q}_\varepsilon = \sum_i \frac{n_i Q_i}{n} \sum_j \frac{n_j Q_j \varepsilon_{ij}}{\sum_k n_k Q_k} \quad (4.31)$$

### **Energía configuracional y energía interna de vaporización**

La energía configuracional,  $U_c$ , se obtiene a partir de la función de partición  $Z$  mediante la expresión:

$$U_c = k T^2 \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V, N_A} \quad (4.32)$$

Por tanto:

$$\frac{U_C}{NkT} = -\sum_i \sum_j \frac{N_{ij}}{NkT} \left( \frac{\varepsilon_{ij}}{\tilde{v}} \exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) + \sigma'_{ij} \right) - \frac{d \ln V^*}{d \ln T} \frac{pV}{NkT} \quad (4.33)$$

Para bajas presiones ( $p = 0$ ) y en la aproximación cero (con interacciones no específicas,  $\omega_{ij} = 0$ ):

$$\frac{U_C}{NkT} = -\frac{n\bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}} \exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) = -\frac{c}{T\tilde{v}} \exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \quad (4.34)$$

La energía configuracional dada en las expresiones anteriores puede ser identificada con la energía interna de vaporización en el vacío ( $U_C = -\Delta U_V$ ). Esta igualdad se cumple de forma rigurosa en el caso de moléculas simples para las que no hay diferencias en los modos vibracional y rotacional de los estados líquido y gaseoso. No obstante lo anterior, se puede asumir que la referida identidad se mantiene, aunque de forma aproximada, en el caso de moléculas complejas. De hecho, Prigogine (1957) y Hijmans y Hollman (1969) asumieron dicha igualdad en sus trabajos sobre moléculas de cadena.

### Potenciales químicos y coeficientes de actividad

El potencial químico del componente A en una disolución, se obtiene a partir de la función de partición mediante la relación:

$$\mu_A = -kT \left( \frac{\partial \ln Z}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_{B \neq A}} \quad (4.35)$$

$$\begin{aligned} \frac{\mu_A}{kT} = & - \left( \frac{\partial \ln g^*}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_{B \neq A}} - c_A \left( \ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v} - 3}{(\tilde{v} - 1)^2} \right) \\ & + \frac{1}{2} \sum_i Q_i n_i^A \left[ \ln \left( \frac{N_{ii}}{N_{ii}^*} \right) + \frac{\phi_{ii}}{kT} \right] \end{aligned} \quad (4.36)$$

El coeficiente de actividad de A se obtiene a partir de la ecuación:

$$\ln \gamma_A = \frac{\mu_A - \mu_{A_o}}{k T} - \ln x_A \quad (4.37)$$

con sólo sustituir en ella las expresiones de  $\mu_A$  y  $\mu_{A_o}$ , obteniéndose la ecuación:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_A = & \ln \frac{V_A^*}{V^*} + 1 - \frac{V_A^*}{V^*} + c_A \left[ \ln \frac{\tilde{v}_{A_o}}{\tilde{v}} + \frac{4\tilde{v} - 3}{(\tilde{v} - 1)^2} - \frac{4\tilde{v}_{A_o} - 3}{(\tilde{v}_{A_o} - 1)^2} \right] \\ & + \frac{1}{2} \sum_i Q_i n_i^A \left( \frac{\phi_{ii} - \phi_{ii}^{A_o}}{k T} \right) + \sum_i Q_i n_i^A \ln \left( \frac{N_{ii} N_{ii}^{*A_o}}{N_{ii}^* N_{ii}^{A_o}} \right)^{\frac{1}{2}} \end{aligned} \quad (4.38)$$

Los diferentes términos que aparecen en el segundo miembro de (4.38) se agrupan entre sí conformando partes que representan o reflejan diferentes contribuciones y efectos. Así, los tres primeros términos constituyen la contribución entrópica en la forma propuesta por Flory-Huggins. Los siguientes dos términos reflejan el efecto de los cambios en el volumen reducido, asociado al proceso de mezcla de los líquidos. El último término muestra el efecto de los cambios que se producen en la mezcla debido a las interacciones específicas, por lo cual este término será nulo para el caso de líquidos en los que no exista este tipo de interacciones.

### **Entalpías de exceso**

El modelo de Nitta y col. permite, una vez conocida la ecuación de estado, determinar las energías de vaporización, las relaciones  $p$ - $V$ - $T$ , las propiedades de exceso y los coeficientes de actividad de líquidos polares y no-polares y de sus mezclas. A continuación señalaremos las expresiones que el modelo de Nitta y col. propone para la predicción de algunas propiedades de exceso. La entalpía molar de exceso,  $H^E$ , se define, estrictamente, como:

$$H^E = H - \sum_A x_A H_{A_o} \quad (4.39)$$

donde  $H$  es la entalpía molar de mezcla y  $H_{Ao}$  se refiere al líquido puro. Para el caso de líquidos a bajas presiones, se puede usar la ecuación aproximada:

$$H^E = U_C - \sum_A x_A U_{AoC} \quad (4.40)$$

donde  $U_C$  es la energía de configuración  $U_{AoC}$  energía de configuración del componente  $A$  puro, que se obtienen a partir de de la función de partición:

Análogamente, el volumen molar de exceso,  $V^E$ , viene dado por la expresión:

$$V^E = V_M - \sum_A x_A V_{Ao} \quad (4.41)$$

donde  $V_M$  es el volumen molar de mezcla y  $V_{Ao}$  son los volúmenes molares de los líquidos puros. A su vez,  $V_M$  viene dado por:

$$V_M = \tilde{v} V_M^* \quad (4.42)$$

siendo necesario para su cálculo, la obtención de  $\tilde{v}$  mediante la resolución de la ecuación de estado (4.23).

La energía de Gibbs molar de exceso viene dada por:

$$G^E = RT \sum_A x_A \ln \gamma_A \quad (4.43)$$

y la energía de Gibbs molar de mezcla está dada por:

$$G = RT \sum_A x_A \ln(x_A \gamma_A) \quad (4.44)$$

resultando inmediato el cálculo teórico de ambas magnitudes a partir de la expresión (4.38) para los coeficientes de actividad.

**Coefficiente de compresibilidad isotérmico y coeficiente de presión térmica**

El coeficiente de compresibilidad isotérmico,  $\kappa_T$ , se define como la rapidez de cambio, con signo menos, del volumen con el cambio de la presión, por unidad de volumen y a temperatura constante, es decir:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial p} \right)_T \quad (4.45)$$

$$\begin{aligned} \frac{V \gamma_V}{N k} = c \left[ 1 + \frac{\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3} \right] + \left( \frac{V}{\kappa_T N k T} - \frac{pV}{N k T} \right) \frac{d \ln V^*}{d \ln T} - \sum_{i \geq j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left( \frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T \\ \left[ \left( \frac{\partial \ln N_{ij}}{\partial \ln T} \right)_V + \left( \frac{\partial \ln N_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T \frac{d \ln V^*}{d \ln T} \right] \end{aligned} \quad (4.46)$$

ecuación que, para el caso de líquidos sin interacciones específicas, adopta la forma simplificada:

$$\frac{V \gamma_V}{N k} = c \left[ 1 + \frac{\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3} \right] + \left( \frac{V}{\kappa_T N k T} - \frac{pV}{N k T} \right) \frac{d \ln V^*}{d \ln T} \quad (4.47)$$

El coeficiente de presión térmica resulta de gran interés por cuanto está estrechamente relacionado con la presión interna de un líquido,  $-(\partial U / \partial V)_T$ , mediante la ecuación:

$$-\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = p - T \left( \frac{\partial p}{\partial T} \right)_V = p - T \gamma_V \quad (4.48)$$

la cual, para líquidos a bajas presiones (en los que se admite la aproximación  $p = 0$ ), queda reducida a:

$$-\left( \frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = -T \gamma_V \quad (4.49)$$

Dada la complejidad del cálculo iterativo requerido en este modelo, resulta adecuado establecer un esquema que, en forma de pasos ordenados, explique el procedimiento de aplicación del método. Desde un punto de vista computacional, este tipo de apuntes resulta muy útil como apoyo para el diseño de diagramas de flujo convenientes. Los pasos fundamentales a seguir son:

- (1) Concretar la estructura de las moléculas intervinientes basándose en el tipo y número de grupos funcionales que las componen. Igualmente, precisar la temperatura y presión a las que el cálculo va a ser realizado.
- (2) Aportar una estimación preliminar del volumen reducido,  $\tilde{v}$ , para poder comenzar el proceso iterativo. Se recomienda el valor 1.9 como estimación inicial.
- (3) Calcular, mediante la ecuación (4.7) y usando valores tabulados de los parámetros de grupo  $V_{io}^*$  y  $a_i$ , el volumen de núcleo,  $V_i^*$ , para cada uno de los grupos involucrados. Determinar también, a través de las ecuaciones (4.9), (4.10) y (4.12), los valores de  $\phi_{ij}$ ,  $\sigma_{ij}$  y  $\omega_{ij}$  para cada posible par de interacción. Para efectuar este último cálculo, habrán de utilizarse los parámetros energéticos relativos a las interacciones de carácter dispersivo ( $\varepsilon_{ij}$ ), la energía debida a interacciones por asociación química a 298.15 K ( $\sigma_{ij}^o$ ) y los parámetros energéticos que caracterizan la dependencia con la temperatura de las interacciones por asociación química ( $\sigma'_{ij}$ ), cuyos valores están tabulados.
- (4) Computar el número de pares de contactos entre grupos,  $N_{ij}$ . Para ello, resulta más fácil apoyarse en una variable auxiliar  $Y_i$ , para cada grupo  $i$ , definida como:

$$Y_i = \frac{\sqrt{N_{ii}/N}}{Q_i n_i} \quad (4.50)$$

donde  $Q_i$  es el número de contactos del grupo  $i$  (valor tabulado),  $N$  es el número total de moléculas (que coincide con el número de Avogadro cuando nos referimos a un mol),  $N_{ii}$  es el número local de contactos entre grupos  $i-i$  y  $n_i$  es el número medio de grupos  $i$  por molécula, calculado según (4.13).

La relación cuasiquímica, en conjunción con la estequiometría de los contactos, puede ser escrita en términos de  $Y_i$  de la forma:

$$Y_i \sum_j Q_j n_j \eta_{ij} Y_j = \frac{1}{2} \quad (4.51)$$

donde  $\eta_{ij}$  se define como:

$$\eta_{ij} = \exp\left(-\frac{\omega_{ij}}{kT}\right) \quad (4.52)$$

Para cada grupo hay una ecuación como la (4.51). Por consiguiente, si se consideran simultáneamente todos los grupos, obtendremos un sistema de ecuaciones (resoluble por un procedimiento numérico como, por ejemplo, el de Newton-Raphson) que me permitirá determinar  $Y_i$ . Una aproximación inicial adecuada de  $Y_i$ , a efectos de la resolución del sistema, es la que corresponde a una distribución aleatoria (sin interacciones preferenciales) de los grupos,

$$Y_i^* = \frac{1}{\sqrt{2 \sum_j Q_j n_j}} \quad (4.53)$$

Las ecuaciones (4.50) y (4.51) determinan  $N_{ii}$  y  $N_{jj}$  los cuales, en conjunción con la relación

$$N_{ij} = 2 \eta_{ij} \sqrt{N_{ii} N_{jj}} \quad (4.54)$$

permiten determinar el número de pares de grupos.

- (5) Calcular el coeficiente de interacción medio,  $\bar{Q}_\varepsilon$ , definido por:

$$\bar{Q}_\varepsilon = \frac{2}{nN} \sum_{i \geq j} N_{ij} \varepsilon_{ij} \quad (4.55)$$

- (6) Determinar las variables reducidas  $\tilde{p}$  y  $\tilde{T}$ , mediante la ecuación (4.27) en combinación con las ecuaciones (4.28) y (4.29) que definen  $p^*$  y  $T^*$ , respectivamente. Para el cálculo de la presión y temperatura netas es necesario obtener, a su vez, el número de grados de libertad externo por molécula,  $c$  (según la definición que figura en (4.20)) y el volumen efectivo de núcleo  $V^*$ , según la relación:

$$V^* = \sum_A \sum_i n_i^A V_i^* (1 - b_i) \quad (4.56)$$

las propiedades características de los grupos,  $c_i$  y  $b_i$ , necesarias en los anteriores cálculos, están debidamente tabuladas.

- (7) Calcular el volumen adimensional a partir de la ecuación de estado (4.26) y repetir los pasos (3) a (7), mediante un procedimiento numérico, hasta obtener la convergencia en  $\tilde{v}$ .
- (8) El procedimiento anterior completo (pasos (1) a (7)) debe efectuarse para cada componente puro y para la mezcla a una composición dada y, a partir de ello, calcular la energía configuracional,  $U_C$ , mediante la ecuación (4.34).
- (9) Partiendo de los cálculos realizados, puede ya computarse, por medio de la ecuación (4.40), la entalpía molar de exceso,  $H^E$ , y también el volumen molar de exceso,  $V^E$ , según la expresión (4.41).
- (10) También pueden ser calculados, a cierta temperatura ( $T$ ), el coeficiente de expansión térmica isobárico,  $\alpha$ , o la expansibilidad de exceso,  $(\partial V^E / \partial T)_p$ . El coeficiente de temperatura del volumen molar,  $(\partial V / \partial T)_p$ , (necesario para

obtener el  $\alpha$ ) y el propio coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, puede ser evaluados mediante la conocida fórmula de Richardson. Para ello habrá de establecerse un intervalo en el que nuestra temperatura objetivo ( $T$ ) ocupe la posición central:  $[T-2\Delta T, T-\Delta T, T, T+\Delta T, T+2\Delta T]$ , siendo  $\Delta T$  un incremento arbitrario de temperatura. El valor de  $\Delta T$  deberá garantizar, como prueba de su bondad, una distribución regular, frente a la composición, de los datos que se obtengan para la derivada.

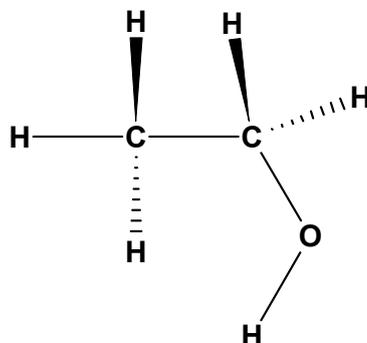
Siguiendo los pasos (1) a (7), habrán de calcularse el volumen molar de mezcla ( $V$ ) y el volumen molar de exceso ( $V^E$ ) a las temperaturas incluidas en el intervalo, todo ello a cada composición. Empleando estos datos en la fórmula de Richardson para la estimación de la derivada (respecto a  $T$ , en este caso), obtendremos el valor de los coeficientes  $(\partial V^E/\partial T)_p$  y  $(\partial V/\partial T)_p$  a la temperatura central del intervalo. Implicando el valor de  $(\partial V/\partial T)_p$  en la ecuación (1.9), se obtendrá el  $\alpha$  de forma inmediata. También es factible, una vez hallado  $(\partial V^E/\partial T)_p$ , el cálculo del coeficiente de presión de la entalpía de exceso,  $(\partial H^E/\partial p)_T$ , mediante la ecuación (1.13). El mencionado cálculo de  $V^E$  conllevaba, implícitamente, el cómputo del volumen molar de los componentes puros a las cinco temperaturas del intervalo. Con estos datos puede obtenerse, usando nuevamente la fórmula de Richardson para evaluar la derivada de la ecuación (1.9), el  $\alpha$  de los productos puros.

### **Aplicación del modelo**

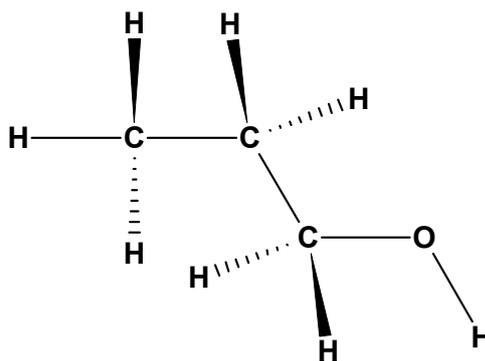
Lo que hace especial a los modelos de contribución de grupos es que a partir de un pequeño número grupos es capaz de predecir las propiedades termodinámicas de un gran número de compuestos. Así que para aplicar el modelo de Nitta-Chao hay que descomponer las moléculas a tratar en el menor número de grupos posibles, siempre que se cuente con los parámetros adecuados. En la bibliografía hemos encontrado juegos de parámetros para todas las mezclas estudiadas en esta investigación: Vijande, J. y col. publican en 2003 parámetros



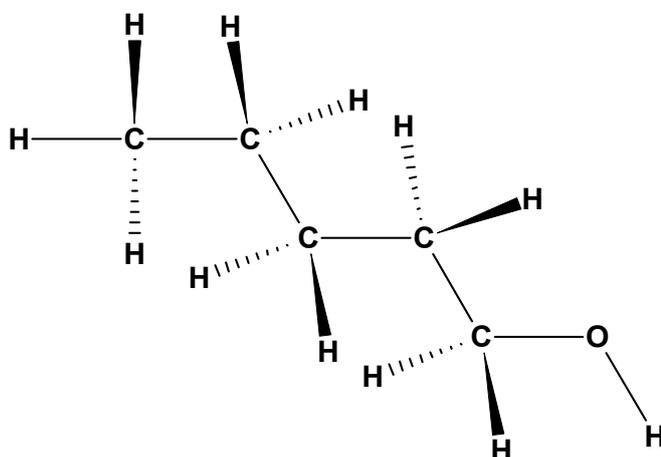
Etanol:      1 grupo      —CH<sub>3</sub>      1 grupo      —CH<sub>2</sub>—  
                  1 grupo      —O<sub>OH</sub>      1 grupo      —H<sub>OH</sub>



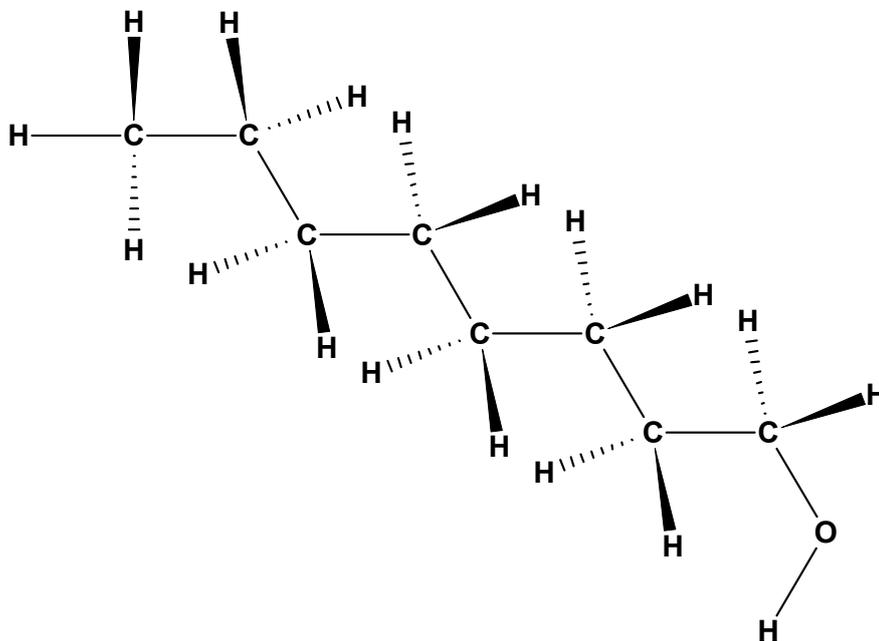
1-Propanol    1 grupo      —CH<sub>3</sub>      2 grupos      —CH<sub>2</sub>—  
                  1 grupo      —O<sub>OH</sub>      1 grupo      —H<sub>OH</sub>



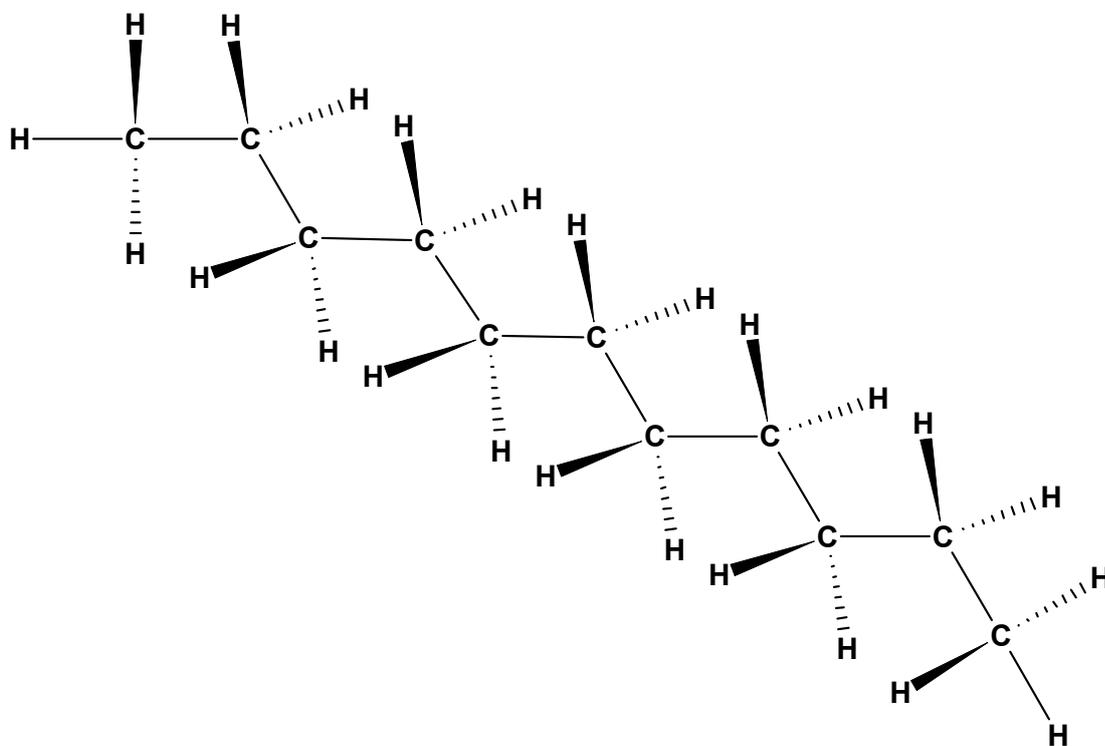
1-Pentanol    1 grupo      —CH<sub>3</sub>      4 grupos      —CH<sub>2</sub>—  
                  1 grupo      —O<sub>OH</sub>      1 grupo      —H<sub>OH</sub>



1-Octanol	1 grupo	—CH <sub>3</sub>	7 grupos	—CH <sub>2</sub> —
	1 grupo	—O <sub>H</sub>	1 grupo	—H <sub>O</sub> H



n-Undecano	2 grupos	—CH <sub>3</sub>	9 grupos	—CH <sub>2</sub> —
------------	----------	------------------	----------	--------------------



**Tabla 4.1.** Juego de parámetros estructurales y energéticos empleados en la aplicación del modelo de Nitta-Chao para las mezclas de carbonatos orgánicos y 1-alcoholes, propuesto por J .Vijande y col (2003)

Parámetros característicos de los grupos					
Grupo	$V_{io}^*$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$a_i$ (K)	$c_i$	$Q_i$	
-CH <sub>3</sub>	13.46	23.7	0.338	6.71	
-CH <sub>2</sub> -	10.25	23.7	0.093	4.27	
-O-CO-O	23.48	0.6	0.025	8.86	
-O-(OH)	8.10	10.0	0.250	3.62	
-H-(OH)	—	—	—	1	

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, $\varepsilon_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$					
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-CO-O	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>	2515	2515	2488	3138	3138
-CH <sub>2</sub> -	2515	2515	2488	3138	3138
-O-CO-O	2488	2488	4648	5504	5504
-O-(OH)	3138	3138	5504	5983	5983
-H-(OH)	3138	3138	5504	5983	5983

Energía de asociación química a $T_o=298.15$ K, $\sigma'_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$ .					
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-CO-O	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	0	0
-O-CO-O	0	0	311	0	7762
-O-(OH)	0	0	0	0	13263
-H-(OH)	0	0	7762	13263	0

Parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, $\sigma'_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$ .					
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-CO-O	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>	0	0	0	0	0
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	0	0
-O-CO-O	0	0	412	205	7807
-O-(OH)	0	0	205	0	20000
-H-(OH)	0	0	7807	20000	0

**Tabla 4.2.** Juego de parámetros estructurales y energéticos empleados en la aplicación del modelo de Nitta-Chao para las mezclas de carbonatos orgánicos y alcanos, propuesto por García col (1998)

Parámetros característicos de los grupos				
Grupo	$V_{io}^*$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$a_i$ (K)	$c_i$	$Q_i$
-CH <sub>3</sub>	13.46	23.7	0.338	6.71
-CH <sub>2</sub> -	10.25	23.7	0.093	4.27
-O-CO-O	23.48	0.6	0.025	8.86
Parámetros energéticos de interacción dispersiva, $\varepsilon_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos i j				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-CO-O	
-CH <sub>3</sub>	2515	2515	2488	
-CH <sub>2</sub> -	2515	2515	2488	
-O-CO-O	2488	2488	4648	
Energía de asociación química a T <sub>0</sub> =298.15 K, $\sigma_{ij}^o$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos ij.				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-CO-O	
-CH <sub>3</sub>	0	0	0	
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	
-O-CO-O	0	0	311	
Parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, $\sigma'_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos ij.				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-CO-O	
-CH <sub>3</sub>	0	0	0	
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	
-O-CO-O	0	0	412	

**Tabla 4.3.** Juego de parámetros estructurales y energéticos empleados en la aplicación del modelo de Nitta y col. (1977) para las mezclas de n-Alcano + 1-Alcohol

Parámetros característicos de los grupos				
Grupo	$V_{io}^*$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$a_i$ (K)	$c_i$	$Q_i$
-CH <sub>3</sub>	13.46	23.7	0.338	6.71
-CH <sub>2</sub> -	10.25	23.7	0.093	4.27
-O-(OH)	8.10	39.6	0.250	3.62
-H-(OH)	0.0	0.0	0.0	1.0

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, $\varepsilon_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>	2515	2515	3738	3138
-CH <sub>2</sub> -	2515	2515	3738	3138
-O-(OH)	3138	3138	6887	6887
-H-(OH)	3138	3138	6887	6887

Energía de asociación química a $T_o=298.15$ K, $\sigma_{ij}^o$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$ .				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>		0	0	0
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	0
-O-(OH)	0	0	0	12552
-H-(OH)	0	0	12552	0

Parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, $\sigma'_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$ .				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>	0	0	0	0
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	0
-O-(OH)	0	0	0	17154
-H-(OH)	0	0	17154	0

**Tabla 4.4.** Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Fernández y col (1990) empleados en la aplicación del modelo de Nitta y col. para las mezclas de n-Alcano + 1-Alcanol

Parámetros característicos de los grupos				
Grupo	$V_{io}^*$ (cm <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> )	$a_i$ (K)	$c_i$	$Q_i$
-CH <sub>3</sub>	13.46	23.7	0.338	6.71
-CH <sub>2</sub> -	10.25	23.7	0.093	4.27
-O-(OH)	8.10	39.6	0.250	3.62
-H-(OH)	0.0	0.0	0.0	1.0

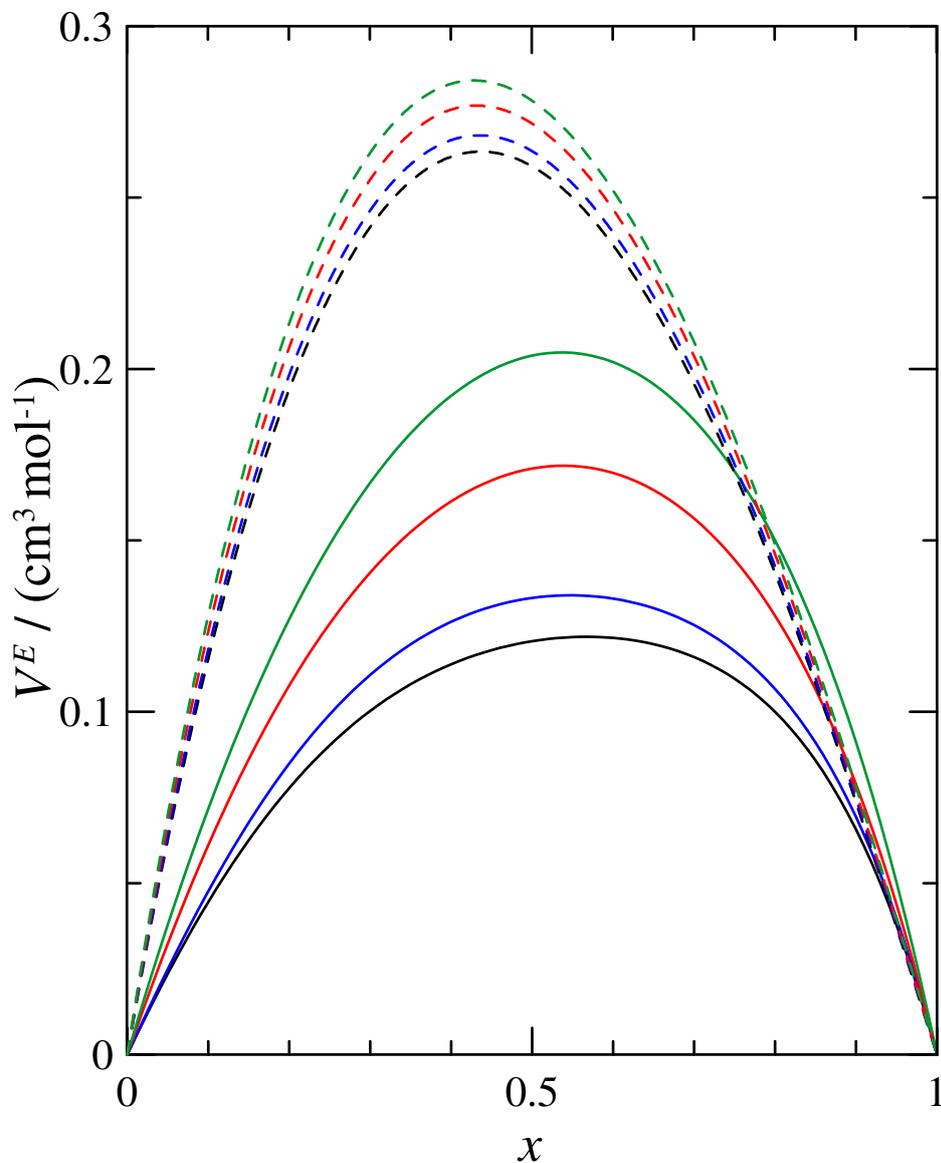
Parámetros energéticos de interacción dispersiva, $\varepsilon_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>	2515	2515	3138	3138
-CH <sub>2</sub> -	2515	2515	3138	3138
-O-(OH)	3138	3138	5983	5983
-H-(OH)	3138	3138	5983	5983

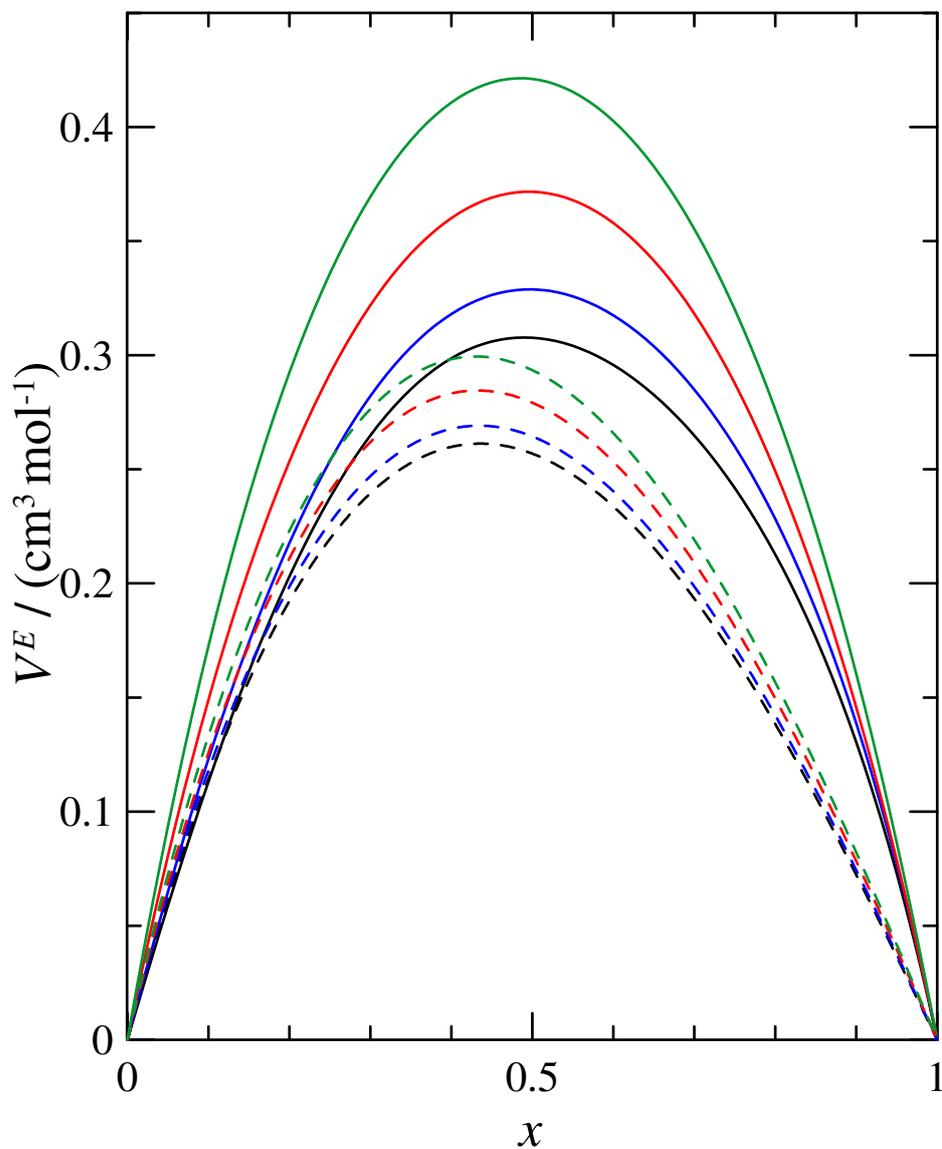
Energía de asociación química a $T_o=298.15$ K, $\sigma_{ij}^o$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$ .				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>		0	0	0
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	0
-O-(OH)	0	0	0	13263
-H-(OH)	0	0	13263	0

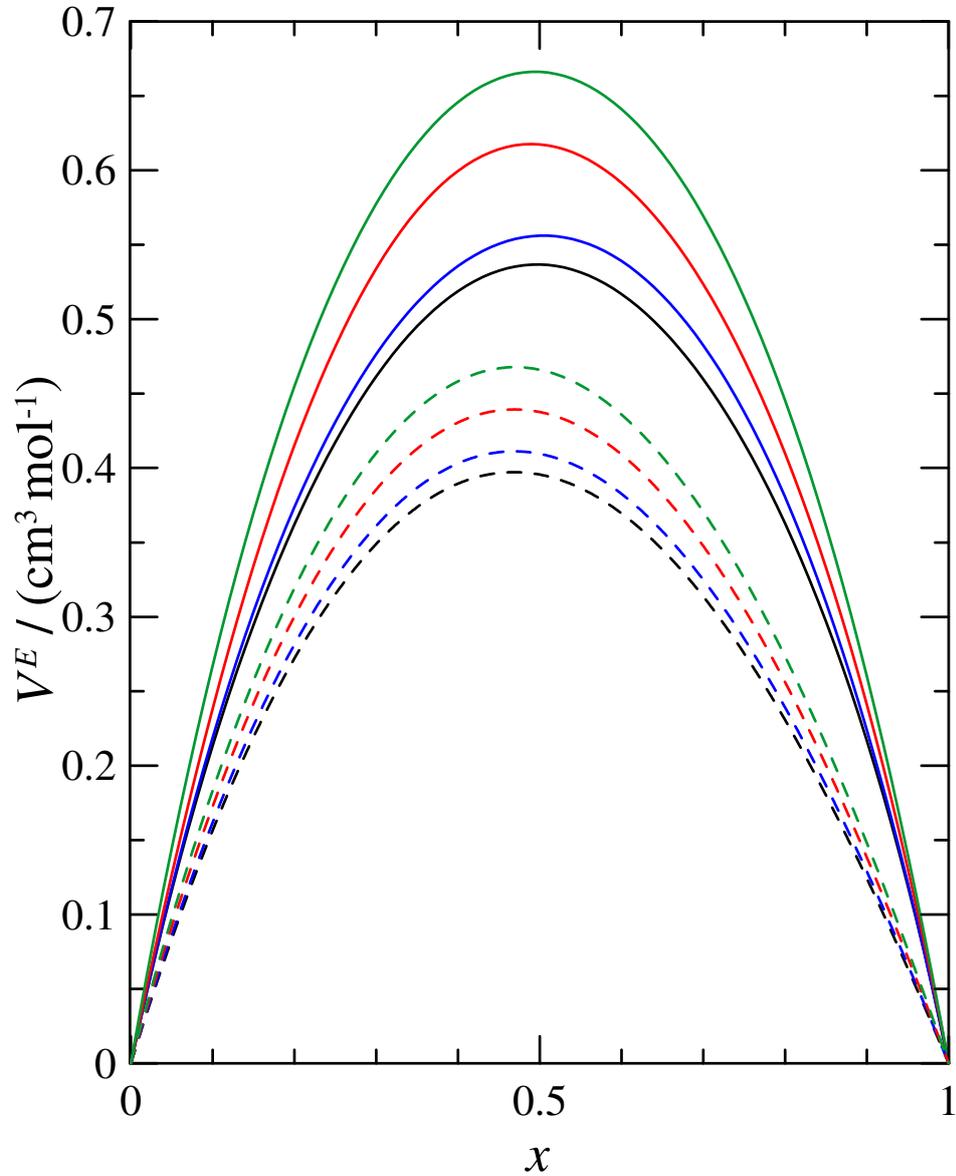
Parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, $\sigma'_{ij}$ (J mol <sup>-1</sup> ), de la pareja de grupos $ij$ .				
	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>2</sub> -	-O-(OH)	-H-(OH)
-CH <sub>3</sub>	0	0	0	0
-CH <sub>2</sub> -	0	0	0	0
-O-(OH)	0	0	0	20000
-H-(OH)	0	0	20000	0



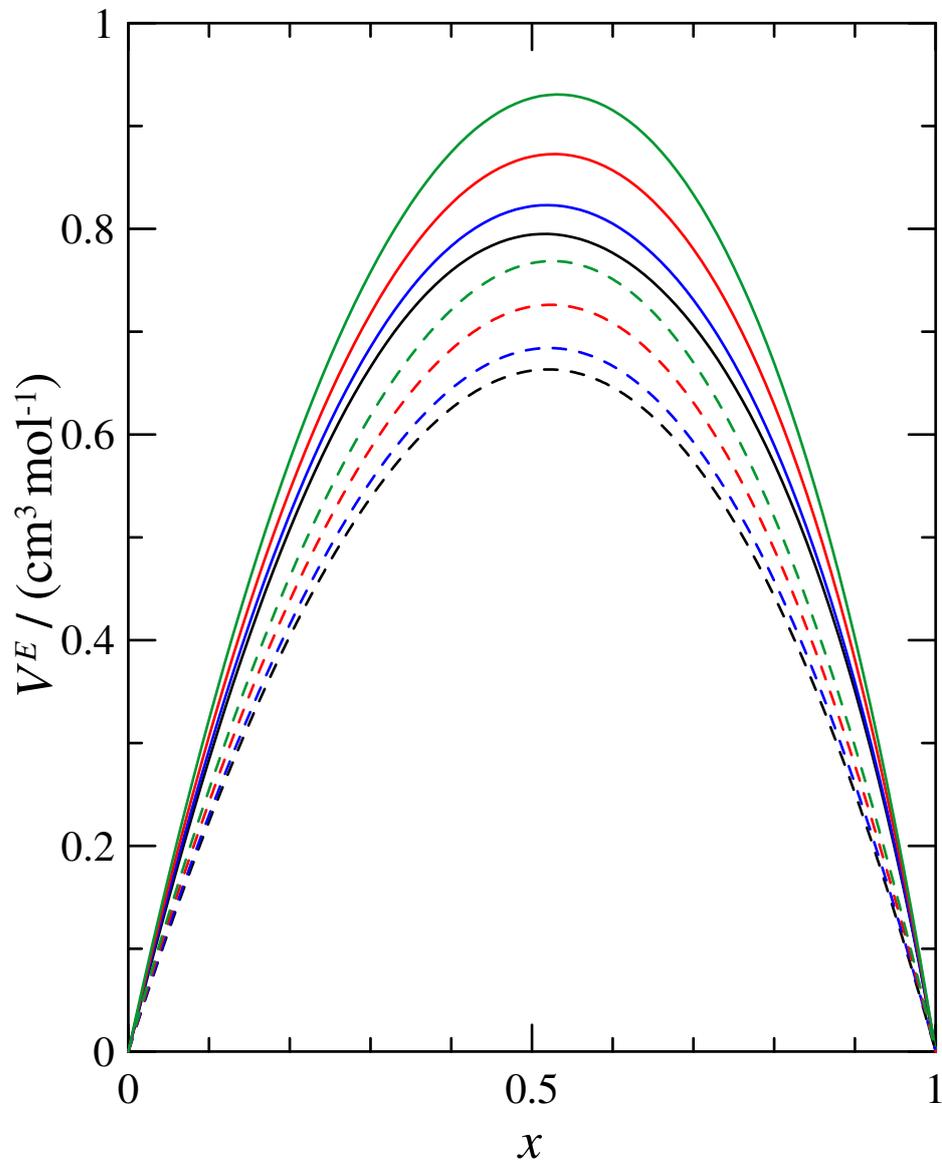
**Figura 4.1.** Valores experimentales ( ——— ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(1-x)$  *Etanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



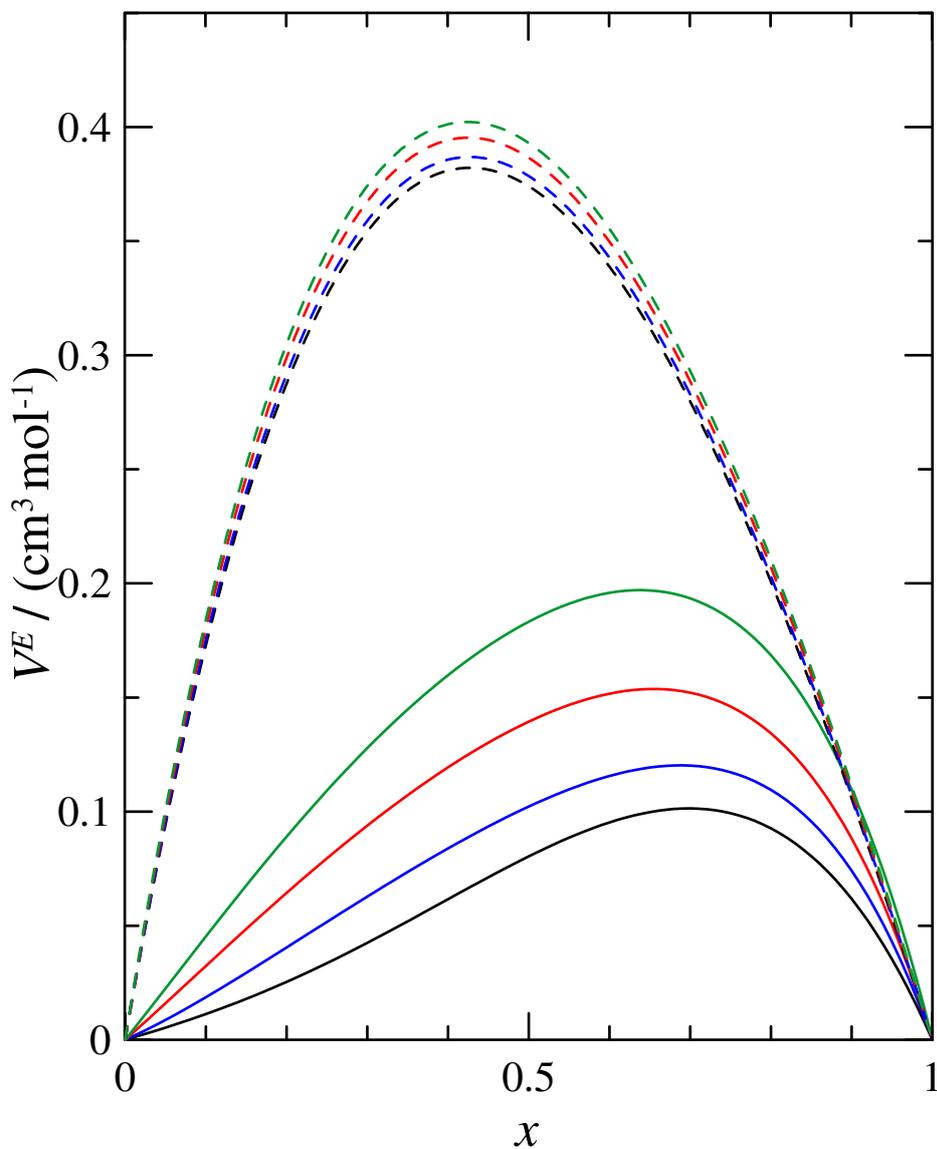
**Figura 4.2.** Valores experimentales ( — ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(1-x)$  *Propanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



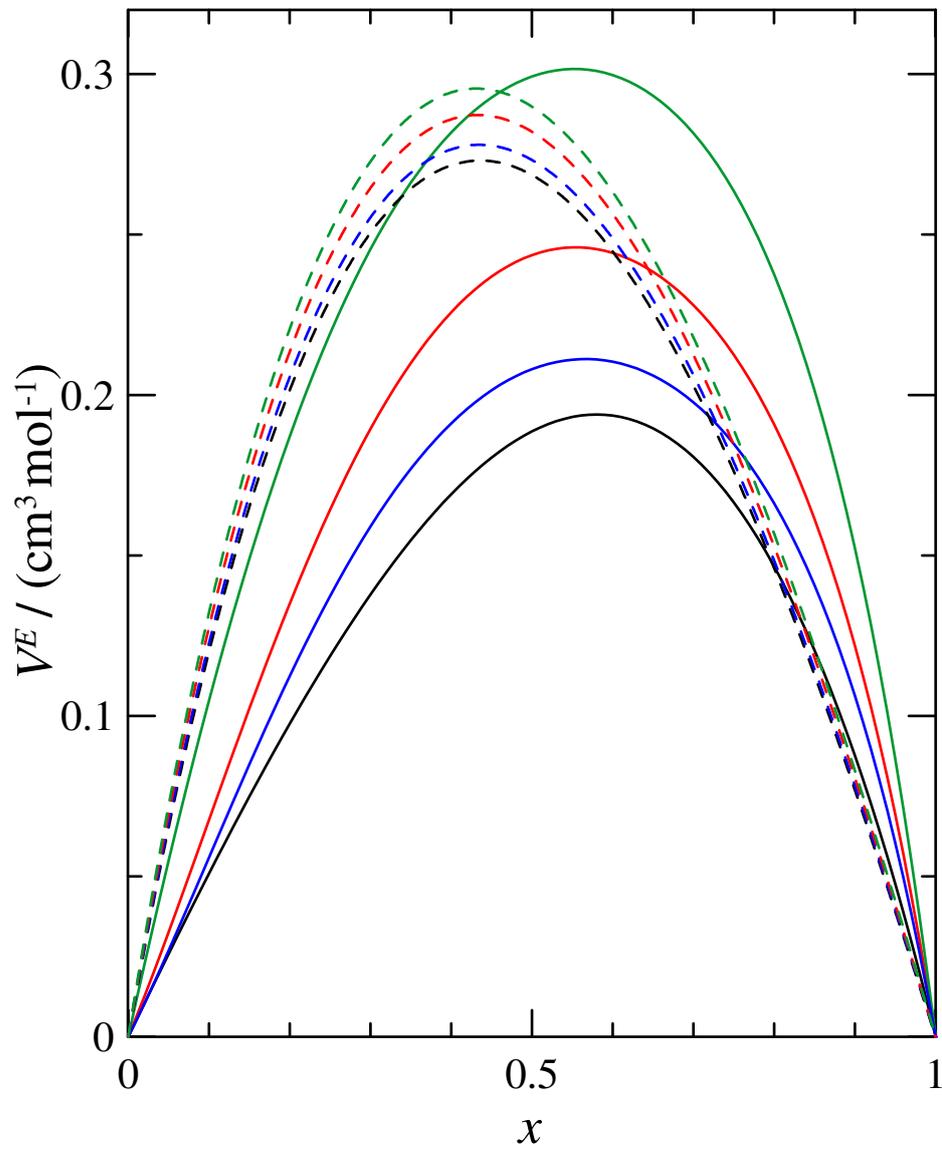
**Figura 4.3.** Valores experimentales ( ——— ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(1-x)$  *Pentanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



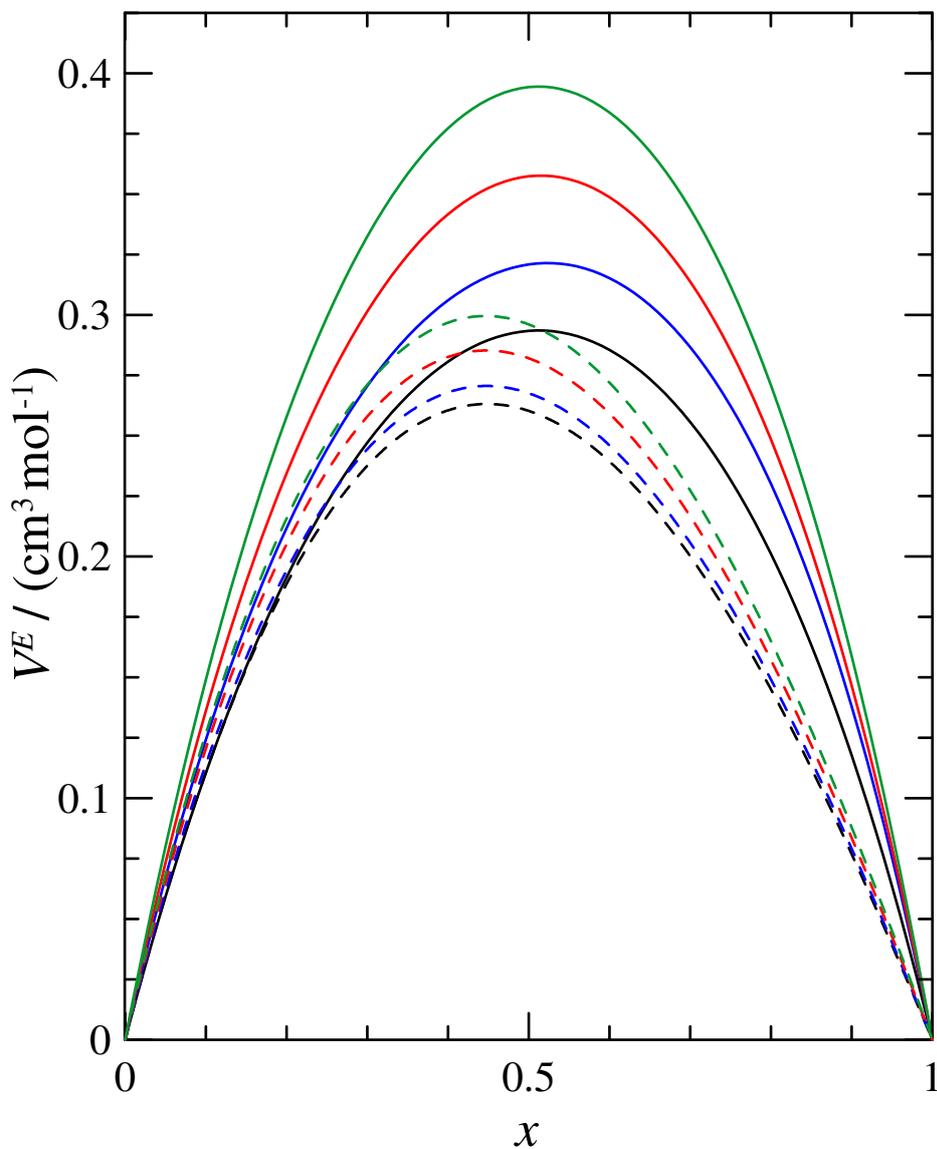
**Figura 4.4.** Valores experimentales ( — ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* +  $(1-x)$  *Octanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



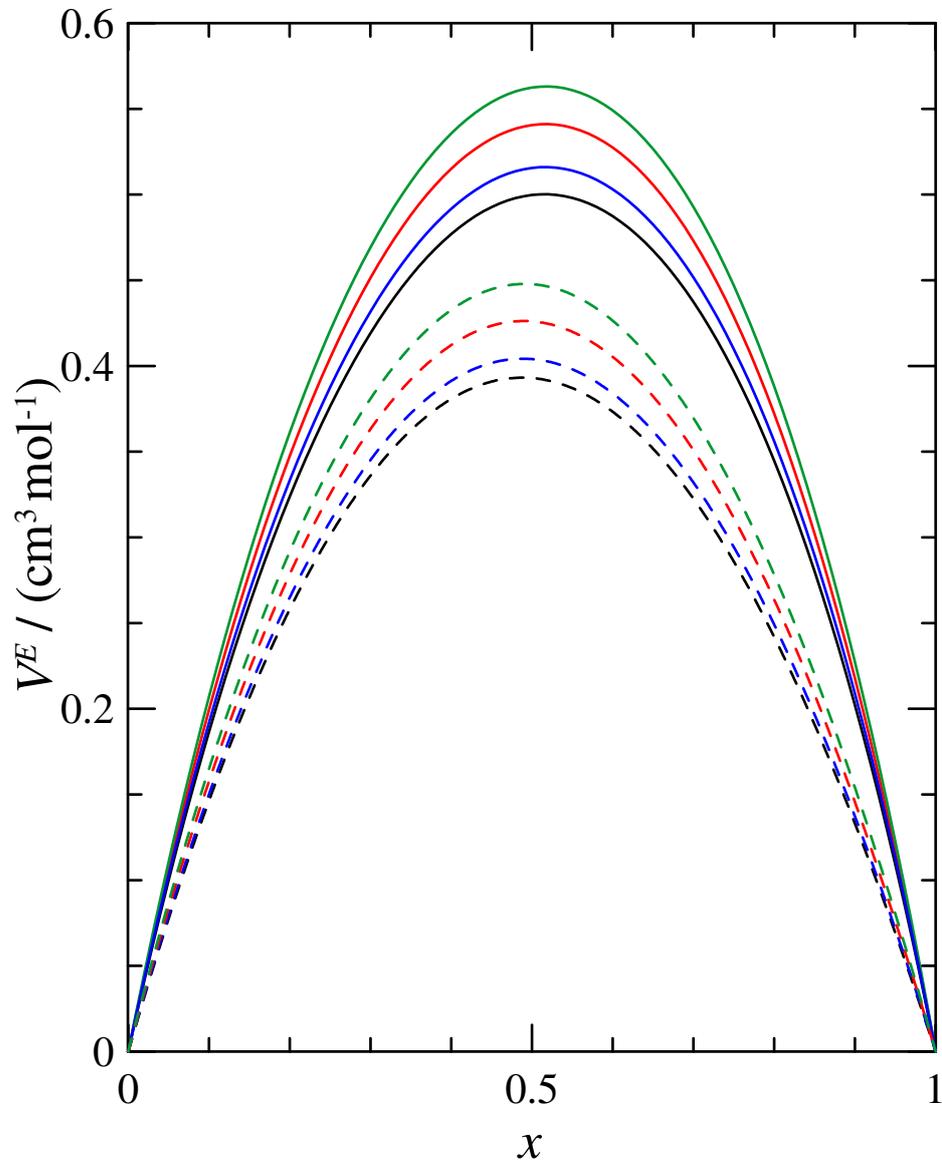
**Figura 4.5.** Valores experimentales ( ——— ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *Etanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



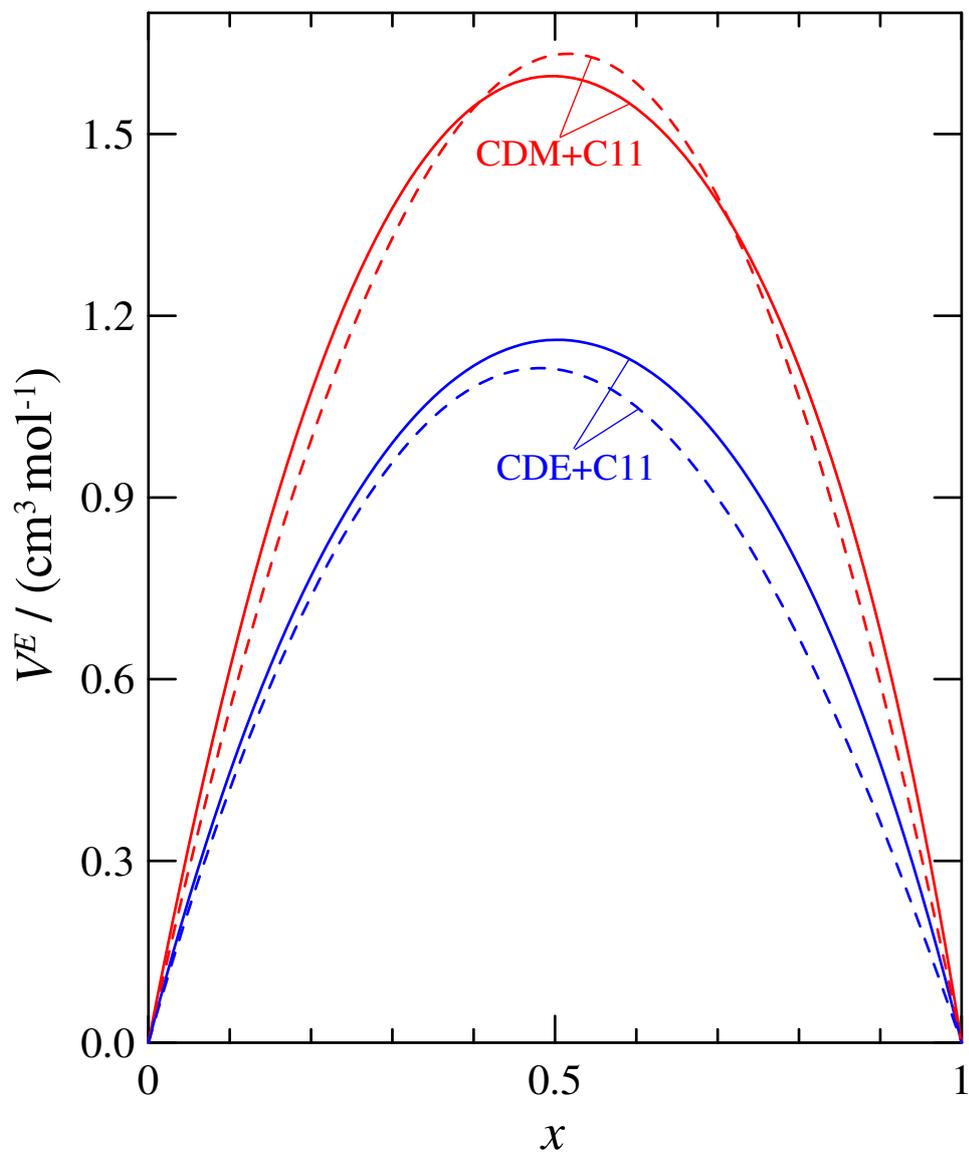
**Figura 4.6.** Valores experimentales ( — ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *Propanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



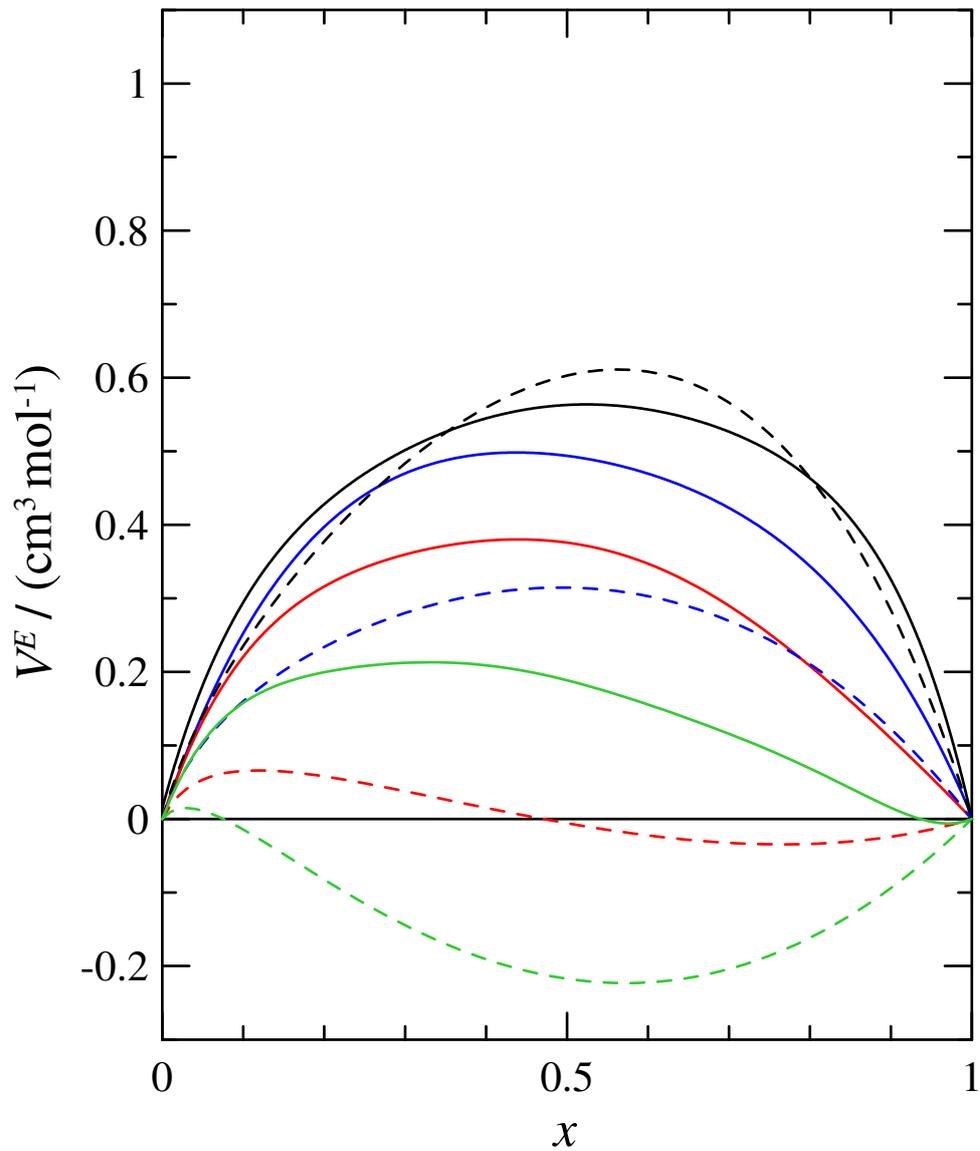
**Figura 4.7.** Valores experimentales ( ——— ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *Pentanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



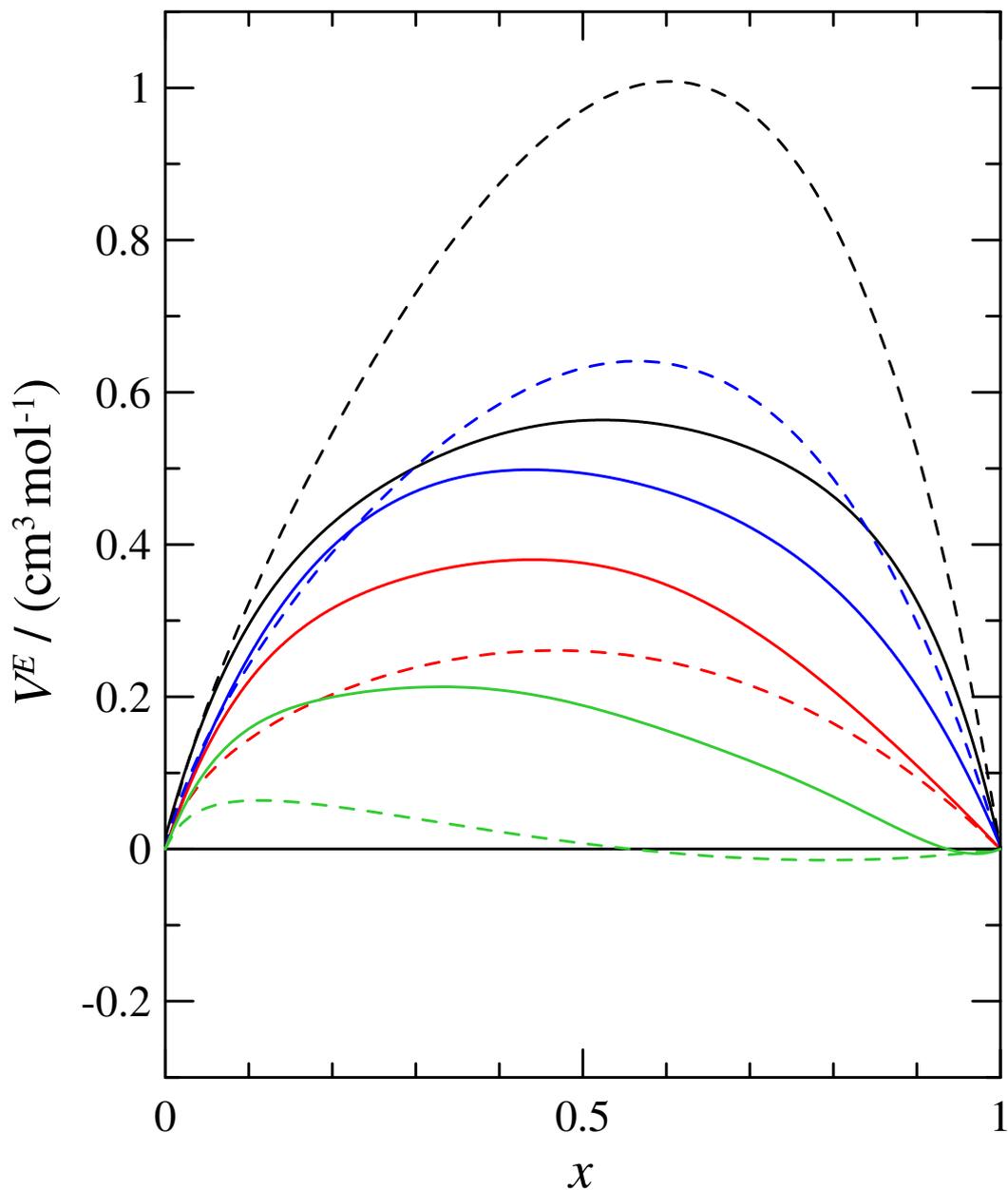
**Figura 4.8.** Valores experimentales ( ——— ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para el sistema binario  $\{(x)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *Octanol*  $\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K** y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



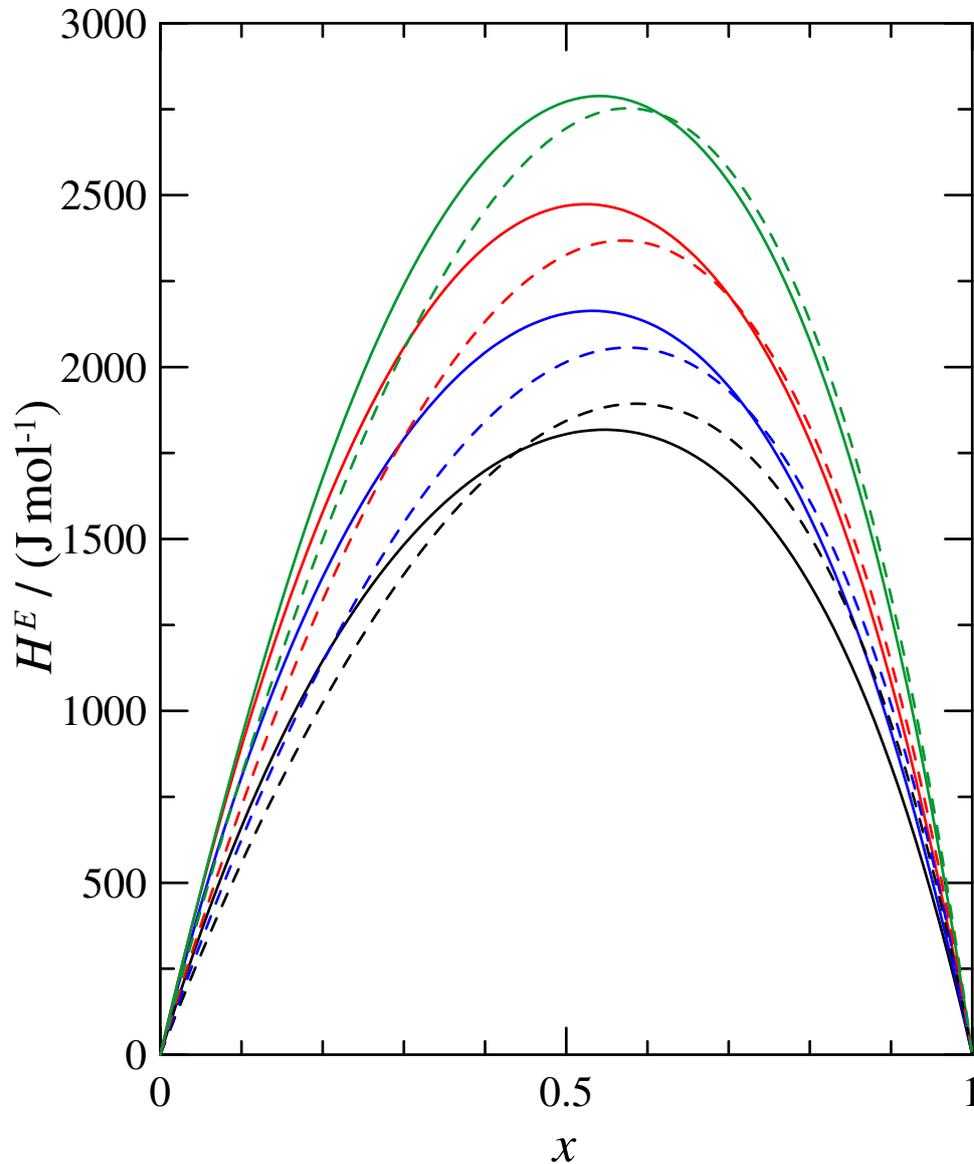
**Figura 4.9.** Valores experimentales ( ——— ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para los sistemas binarios  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* o *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *n-Undecano*  $\}$  a 303.15 K, usando los juegos de parámetros de García y col. (1998)



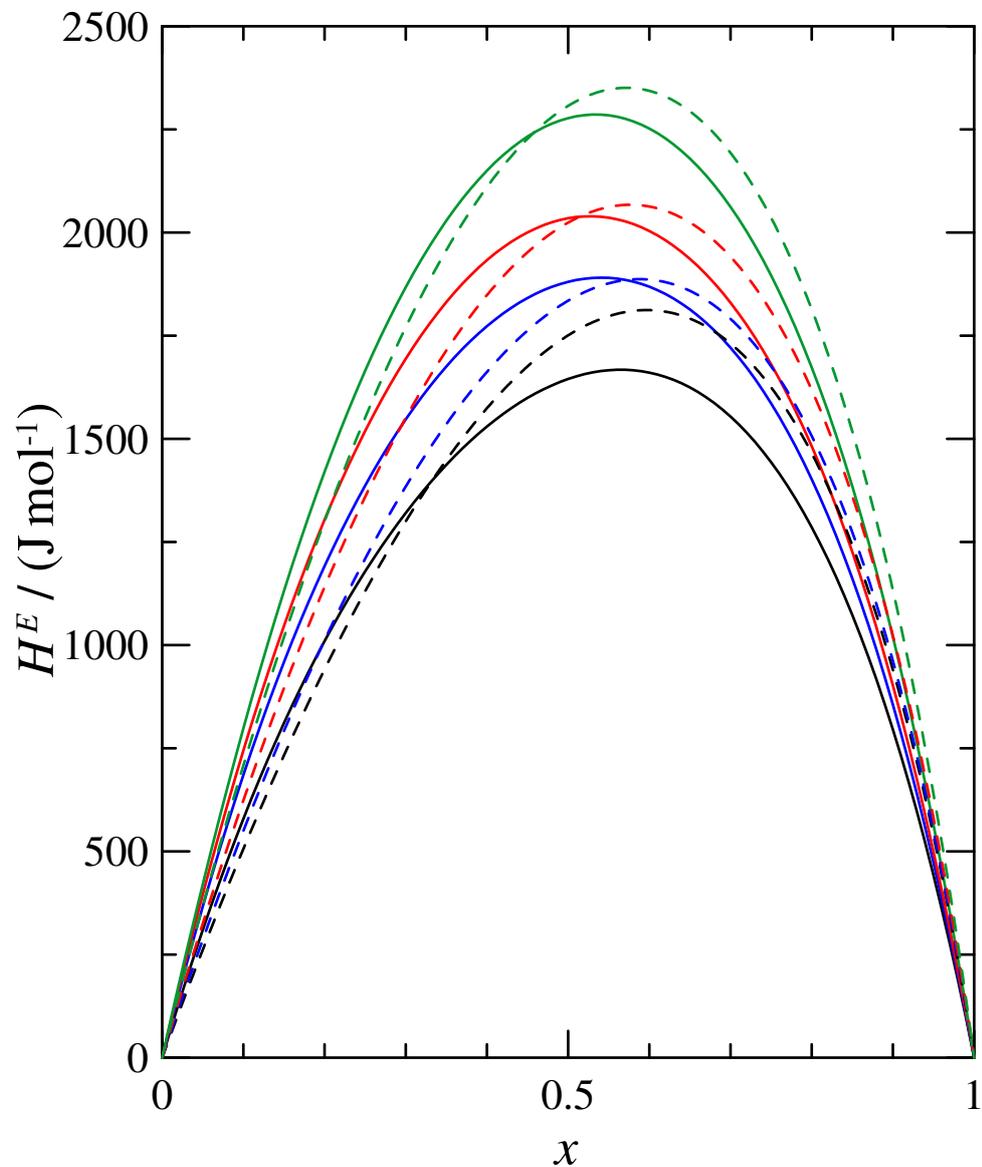
**Figura 4.10.** Valores experimentales ( — ) y predichos ( - - - - ), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para los sistemas binarios: *Etanol* + *n*-*Undecano*, *1-Propanol* + *n*-*Undecano*, *1-Pentanol* + *n*-*Undecano* y *1-Octanol* + *n*-*Undecano* a 303.15 K y usando los juegos de parámetros de Nitta-Chao



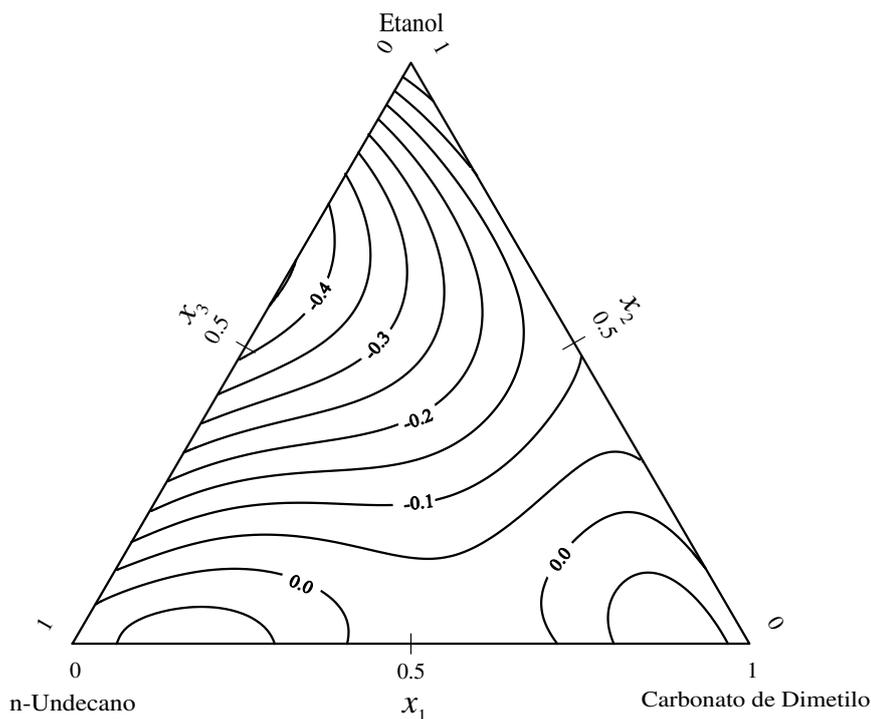
**Figura 4.11.** Valores experimentales (—) y predichos (---), a partir del modelo de Nitta-Chao, del volumen molar de exceso para los sistemas binarios: *Etanol + n-Undecano*, *1-Propanol + n-Undecano*, *1-Pentanol + n-Undecano* y *1-Octanol + n-Undecano*; a 303.15 K y usando los juegos de parámetros de Fernández y col.



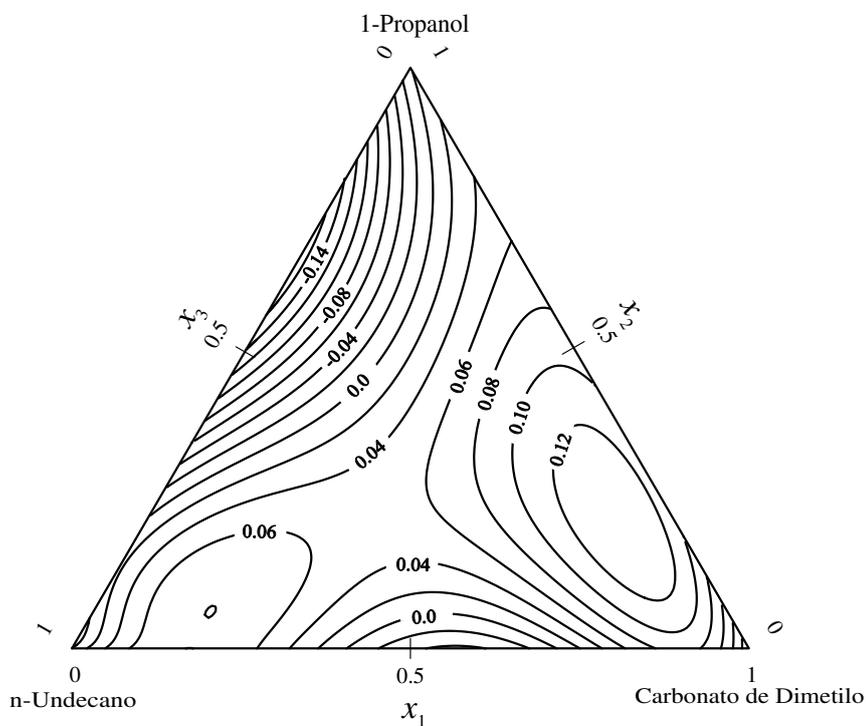
**Figura 4.12.** Valores experimentales (—) y predichos (---), a partir del modelo de Nitta-Chao, de la entalpía molar de exceso para los sistemas binarios: *Carbonato de Dimetilo + Etanol*, *1-Propanol*, *1-Pentanol* y *1-Octanol* a 303.15 K y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



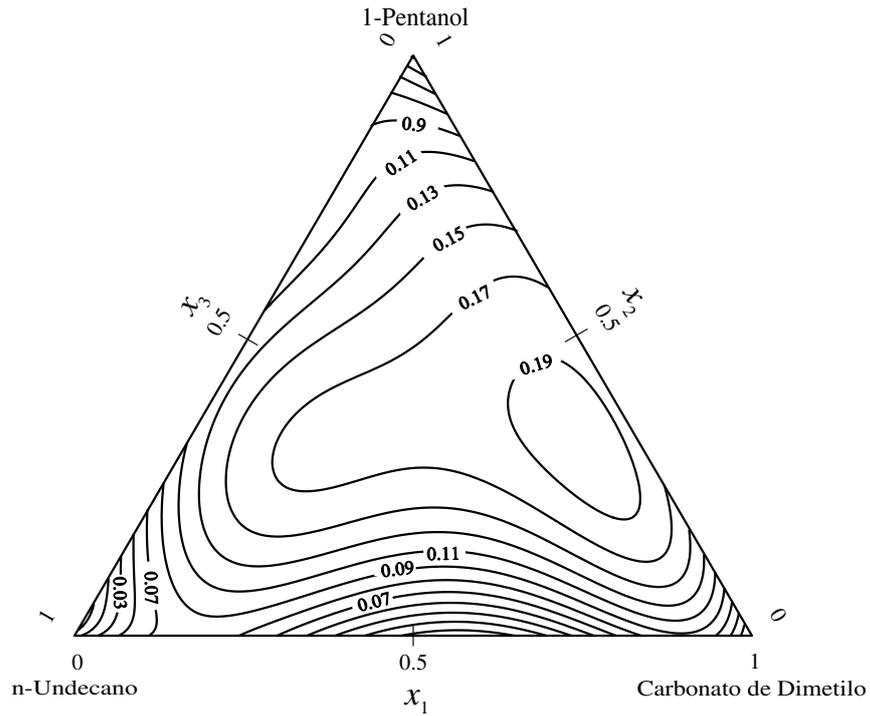
**Figura 4.13.** Valores experimentales (—) y predichos (---), a partir del modelo de Nitta-Chao, de la entalpía molar de exceso para los sistemas binarios: *Carbonato de Dietilo + Etanol*, *1-Propanol*, *1-Pentanol* y *1-Octanol* a 303.15 K y usando los juegos de parámetros de Vijande J. y col. (2003)



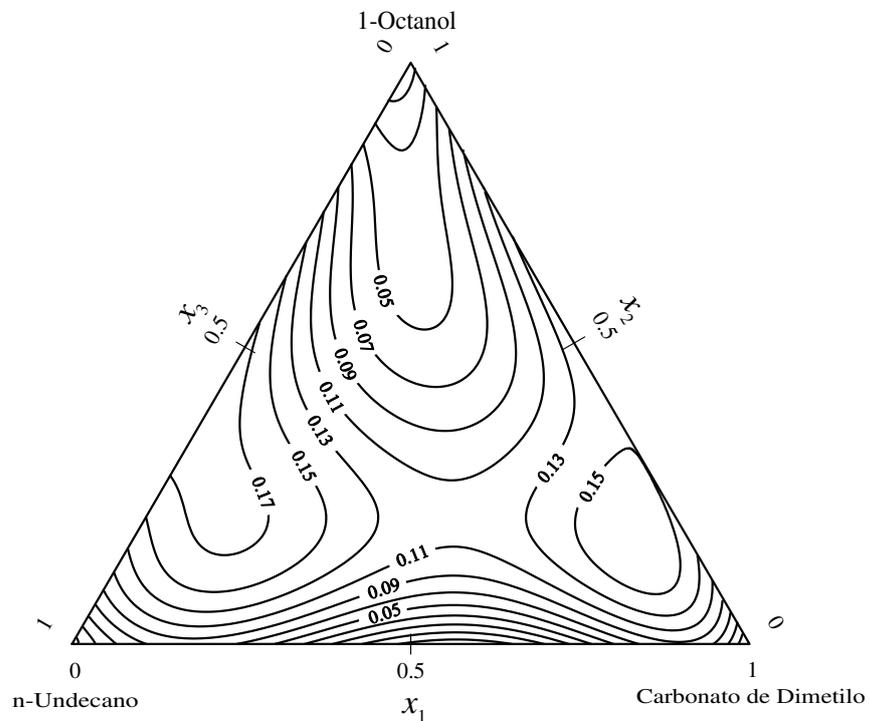
**Figura 4.14.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1)$  Carbonato de Dimetilo +  $(x_2)$  Etanol +  $(x_3)$  n-Undecano} a 303.15 K.



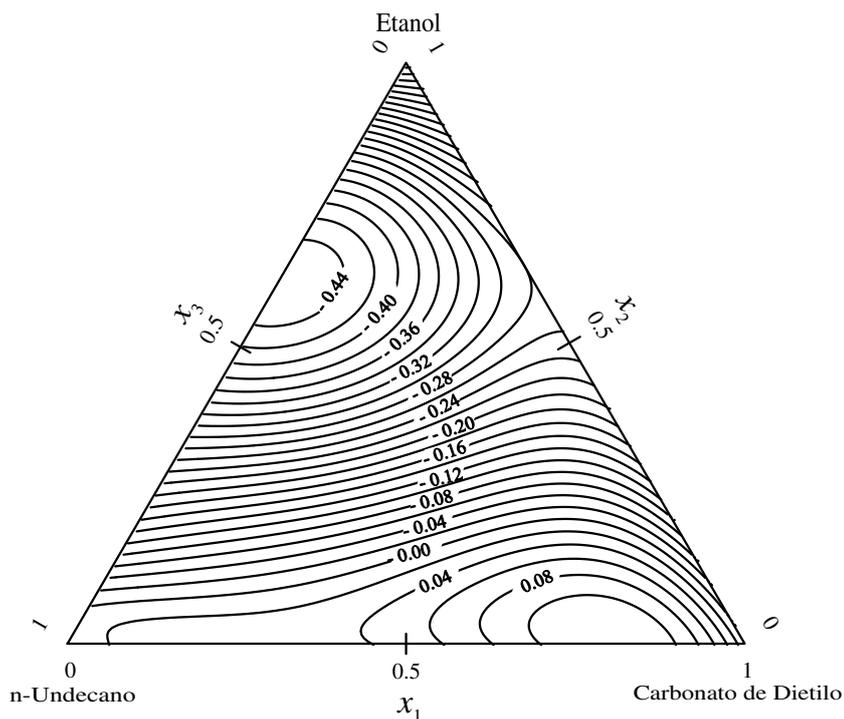
**Figura 4.15.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  (cm<sup>3</sup> mol<sup>-1</sup>) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1)$  Carbonato de Dimetilo +  $(x_2)$  1-Propanol +  $(x_3)$  n-Undecano} a 303.15 K.



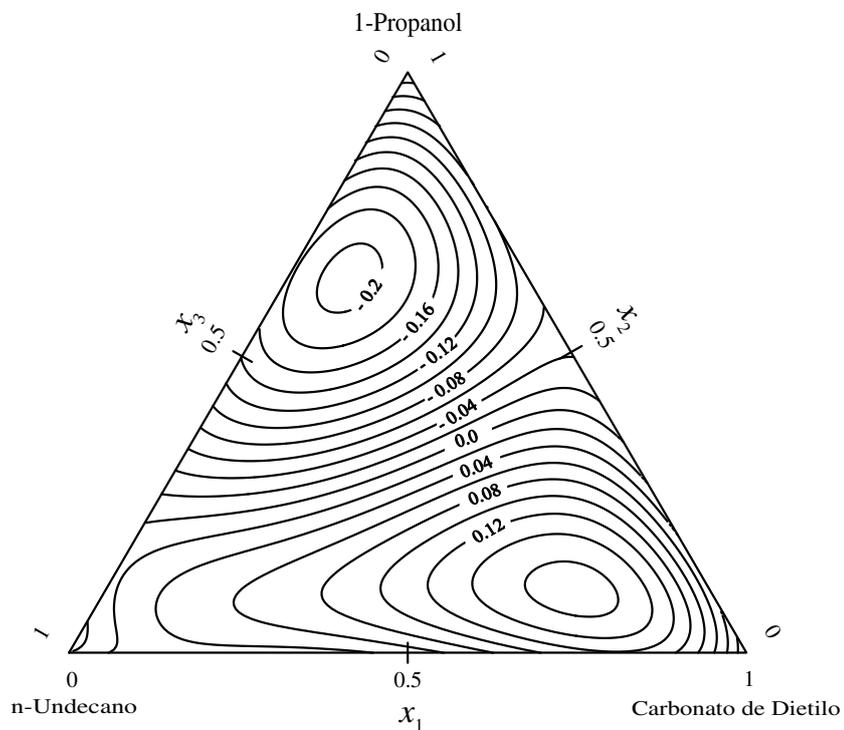
**Figura 4.16.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (x_2) \text{ 1-Pentanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  a 303.15 K.



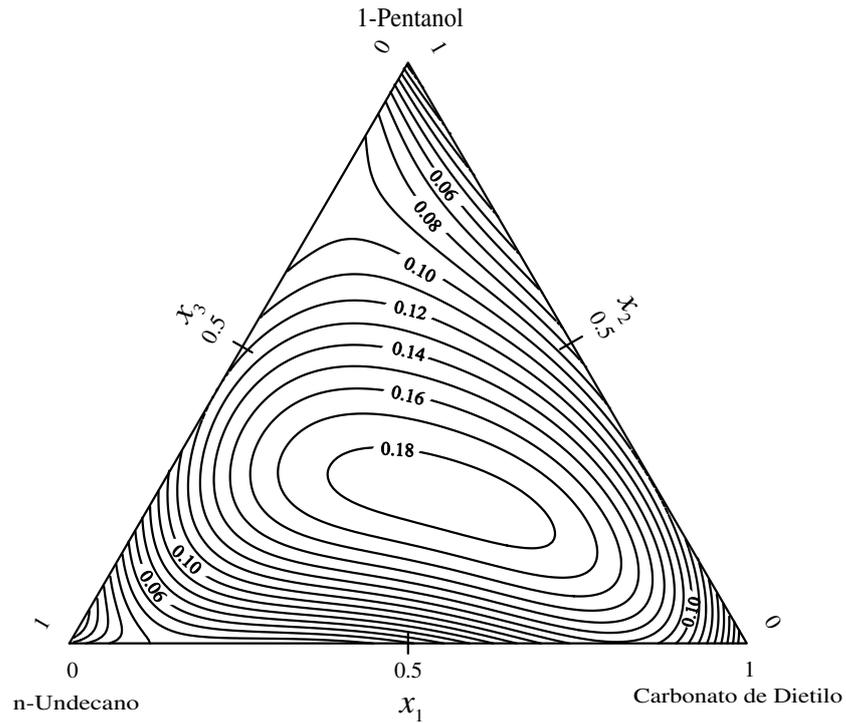
**Figura 4.17.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (x_2) \text{ 1-Octanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  a 303.15 K.



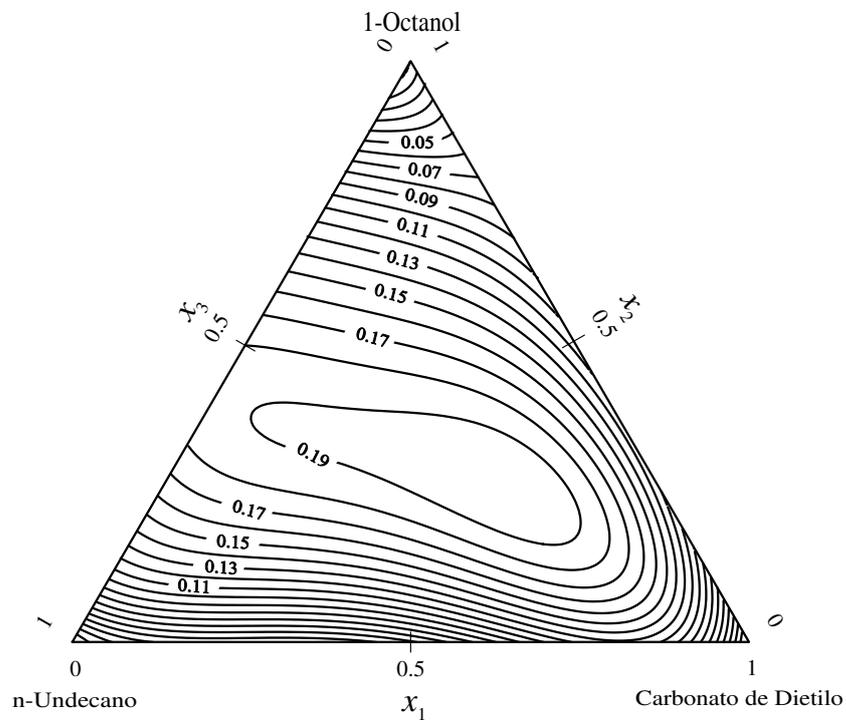
**Figura 4.18.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(x_2)$  *Etanol* +  $(x_3)$  *n-Undecano*  $\}$  a 303.15 K.



**Figura 4.19.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1)$  *Carbonato de Dietilo* +  $(x_2)$  *1-Propanol* +  $(x_3)$  *n-Undecano*  $\}$  a 303.15 K.



**Figura 4.20.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dietilo} + (x_2) \text{ 1-Pentanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  a 303.15 K.



**Figura 4.21.** Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de  $V_{123}^E$  ( $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$ ) y los predichos por el modelo de Nitta y col. para el sistema  $\{(x_1) \text{ Carbonato de Dietilo} + (x_2) \text{ 1-Octanol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$  a 303.15 K.

**Tabla 4.5.** Valores de la desviación porcentual ( $\varepsilon$ ) presentada por el modelo de Nitta y col., en la predicción de  $V^E$  y  $H^E$  para los sistemas  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ 1-Alcohol}\}$

<i>{Carbonato de Dimetilo + (1-x) 1-Alcohol}</i>								
	<i>Etanol</i>		<i>1-Propanol</i>		<i>1-Pentanol</i>		<i>1-Octanol</i>	
	$V^E$	$H^E$	$V^E$	$H^E$	$V^E$	$H^E$	$V^E$	$H^E$
288.15	92.77	—	86.55	—	54.80	—	40.64	—
293.15	18.64	—	20.96	—	25.70	—	33.39	—
303.15	31.06	8.47	30.24	9.87	32.68	8.45	34.11	5.15
313.15	21.52	—	20.33	—	21.30	—	24.06	—
<i>{Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Alcohol}</i>								
288.15	668.25	—	363.41	—	216.32	—	136.25	—
293.15	68.31	—	51.27	—	39.12	—	25.56	—
303.15	15.31	10.01	20.40	9.35	24.57	8.89	27.94	6.74
313.15	25.23	—	25.32	—	24.63	—	23.87	—

**Tabla 4.6.** Valores de la desviación porcentual ( $\varepsilon$ ) presentada por el modelo de Nitta y col., en la predicción de  $V^E$  para los sistemas  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ n-Undecano}\}$  y  $\{(x) \text{ 1-Alcohol} + (1-x) \text{ n-Undecano}\}$  a 303.15 K

	<i>Carbonato de Dimetilo</i>	<i>Carbonato de Dietilo</i>		
<i>n-Undecano</i>	7.7	9.5		
	$\{(x) \text{ 1-Alcohol} + (1-x) \text{ n-Undecano}\}$			
	<i>Etanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>1-Pentanol</i>	<i>1-Octanol</i>
	Parámetros de Nitta-Chao			
<i>n-Undecano</i>	14.5	38.4	96.9	260.5
	Parámetros de Fernández y col.			
<i>n-Undecano</i>	43.2	23.1	25.8	95.3

**Tabla 4.7.** Valores de la desviación porcentual ( $\varepsilon$ ) presentada por el modelo de Nitta y col., en la predicción de los volúmenes molares de exceso,  $V^E$  y de las diferencias  $\delta V_{123}^E (= V_{123}^E - V_{123(Nitta)}^E)$  para los sistemas ternarios a 303.15 K

	$\{(x_1) \text{ Carbonato} + (x_2) \text{ 1-Alcohol} + (x_3) \text{ n-Undecano}\}$			
	<i>Carbonato de Dimetilo</i>		<i>Carbonato de Dietilo</i>	
	$V^E$	$\delta V_{123}^E$	$V^E$	$\delta V_{123}^E$
<i>Etanol</i>	11.75	8.72	21.00	37.09
<i>1-Pentanol</i>	6.13	21.08	13.73	17.31
<i>1-Octanol</i>	15.74	17.49	18.70	19.54
<i>1-Propanol</i>	11.57	17,18	23.62	26.92

## **Análisis de los resultados**

A continuación procedemos a describir, en términos de su comparación con los datos experimentales binarios y ternarios los resultados obtenidos al aplicar el modelo teórico de Nitta y col. En su aplicación fueron usados los diversos juegos de parámetros que, para cada tipo de sistema se hallaban disponibles en la literatura.

El único juego de parámetros disponible en la bibliografía, para la aplicación del modelo a los sistemas Carbonato orgánico + 1-Alcohol es el propuesto por Vijande y col. publicado en el año 2003. Para los sistemas Carbonato + n-Undecano igualmente hay un único juego de parámetros publicado en 1998 por García y col. En el caso de mezclas 1-Alcohol + n-Alcano se dispone de dos grupos de parámetros: los originales de Nitta-Chao y los obtenidos por Fernández y col.

### SISTEMAS BINARIOS

#### ***Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol***

En estos sistemas el error promedio global de los Volumen molares de exceso (Tabla 4.5) disminuye al aumentar el número de carbonos en la cadena del 1-Alcohol con la excepción del sistema Carbonato de Dimetilo + 1-Propanol, que a cualquiera de las temperaturas estudiadas, su error es menor que el cometido en las mezclas Carbonato de Dimetilo con 1-Pentanol. De la variación del error, para una mezcla en particular al aumentar la temperatura no se puede establecer un comportamiento general, ya que en el caso de la mezcla con Etanol al aumentar la temperatura el error disminuye; para la mezcla con 1-Propanol el error aumenta claramente al aumentar la temperatura y en los casos de Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol y 1-Octanol el aumento del error es mínimo con la temperatura.

Las correlaciones obtenidas por este modelo, para los parámetros utilizados (Vijande J. y col.), subestiman los valores experimentales, exceptuando

el caso Carbonato de Dimetilo + Etanol, en el que lo sobreestima (Figuras 4.1 a 4.4). El modelo reproduce los valores positivos del  $V^E$  en todo el rango de fracciones molares, así como el aumento de los valores del volumen molar de exceso con el aumento de la temperatura, para cada una de las mezclas. Sin embargo, con respecto a la simetría de las curvas la reproducción es bastante deficiente, aunque mejora a medida que aumenta la cadena del 1-Alcohol y para las mezclas Carbonato de Dimetilo con 1-Octanol se obtienen curvas teóricas y experimentales simétricas. Para los sistemas Carbonato de Dimetilo + Etanol y 1-Propanol y 1-Pentanol las curvas teóricas están desviadas a la izquierda, con máximos a composiciones más bajas de Carbonato de Dimetilo que en las curvas experimentales. El modelo tampoco reproduce con acierto la variación del volumen molar de exceso con la temperatura.

La aplicación del modelo de Nitta-Chao a las entalpías molares de exceso (Figura 4.12) da mejores resultado que para el  $V^E$ , el error medio (Tabla 4.5) es bastante inferior y es prácticamente el mismo en las mezclas  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Etanol y 1-Propanol y 1-Pentanol}\}$  y algo menor en la mezcla con el 1-Octanol (5.1%).

El modelo reproduce el aumento del valor de la  $H^E$  al aumentar la cadena del 1-Alcohol y los valores positivos de esta propiedad en todo el intervalo de composición pero no reproduce la simetría de las curvas ya que sus máximos están desplazados hacia composiciones más altas de Carbonato de Dimetilo que las experimentales

### ***Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol***

Como se puede observar en las Figuras 4.5 a 4.8, al igual que ocurría en las mezclas el Carbonato de Dimetilo con 1-Alcoholes el modelo Nitta-Chao subestima los valores experimentales, excepto en la mezcla con Etanol donde los valores son sobrestimados. El modelo reproduce los valores positivos de los volúmenes de exceso en todo el rango de composición y también el aumento del

volumen con la temperatura para cada una de las mezclas. Pero no reproduce la simetría, ya que las curvas teóricas están desviadas a la izquierda, mientras que las experimentales lo están ligeramente desplazadas a la derecha.

Tampoco es capaz de predecir la variación de  $V^E$  con la temperatura para cada uno de los sistemas, debido a que en general el modelo tiene una progresión lineal con el aumento de la temperatura a diferencia de las curvas experimentales que presentan una progresión exponencial. Por esto, el rango ocupado por las curvas de menor y mayor temperatura es menor para cada una de las predicciones respecto al mismo rango ocupado por las curvas experimentales, pero disminuye a medida que la cadena de 1-Alcohol crece, llegando a ser prácticamente iguales para la mezcla Carbonato de Dietilo con 1-Octanol.

Con respecto a la variación de los errores medios (Tabla 4.5) no podemos establecer un patrón ni con respecto a la temperatura ni con el número de carbonos de la cadena del alcohol. En los sistemas Carbonato de Dietilo + Etanol y 1-Propanol el error disminuye al aumentar la temperatura. Si el segundo componente de la mezcla es el 1-Pentanol el error medio aumenta con la temperatura y si es el 1-Octanol el error medio permanece prácticamente constante. De todos los sistemas el de mayor error medio es el Carbonato de Dietilo con Etanol y el de menor Carbonato de Dietilo + 1-Octanol

#### ***Carbonato de Dimetilo o Carbonato de Dietilo + n-Undecano***

En la aplicación de este modelo a ambos sistemas hemos utilizado los parámetros de García y col. (1998), Figura 4.9. Para estas mezclas solo se ha determinado los volúmenes a la temperatura de 303.15 K, por lo que no podemos valorar los resultados del modelo en función de la temperatura. Los errores promedios son del 7.7% para la mezcla con Carbonato de Dimetilo y 9.5% en la de Carbonato de Dietilo. En la reproducción de la simetría falla ligeramente ya que las curvas experimentales tienen los máximos a la fracción molar de 0.5, y las curvas teórica están ligeramente desplazadas: hacia concentraciones mayores de

Carbonato de Dimetilo una y a concentraciones menores de Carbonato de Dietilo la otra.

### ***1-Alcohol + n-Undecano***

En esta mezcla hemos utilizado dos juegos de parámetro en la aplicación de modelo: los originales de Nitta-Chao, Figura 4.10 y los aportados por Fernández y col (1990), Figura 4.11. El error promedio medio (Tabla 4.6) para este último es bastante menor (46.9%) que el que se obtiene con la aplicación de los parámetros de Nitta-Chao (102.8%). Podemos destacar que, en el único caso en que el error cometido con los parámetros de Nitta-Chao es menor que el cometido por los de Fernández y col. es en la mezcla del Etanol con el n-Undecano (14.5%).

En ninguna de las mezclas y con ninguno de los juegos de parámetros se reproduce la simetría de las curvas experimentales. Con los parámetros de Nitta-Chao el error aumenta al crecer la cadena del 1-Alcohol. En cambio con los parámetros de Fernández y col. no hay un patrón.

## SISTEMAS TERNARIOS

En general, el modelo reproduce mejor las mezclas que contienen Carbonato de Dimetilo ya que en todos los sistemas los errores medios en el cálculo de los valores de los  $V_{123}^E$  y los errores de las diferencias entre los valores experimentales y los obtenidos por la aplicación del modelo de Nitta-Chao,  $\delta V_{123}^E$  ( $= V_{123}^E - V_{123}^{E(Nitta)}$ ), (Tabla 4.7) son mayores en los sistemas Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol + n-Undecano

### ***Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol + n-Undecano*** }

En las Figuras 4.14 a 4.17 se presentan la superficies representativas de  $\delta V_{123}^E$ . En general el modelo subestima los valores experimentales en todo el rango de composición alcanzando valores máximos en la región más rica en Carbonato de Dimetilo. La excepción es la mezcla que contiene Etanol, en ella el modelo sobrestima los valores experimentales de  $V_{123}^E$ , aunque los valores pasan a ser positivos en las zonas donde el componente principal es el Carbonato de Dimetilo y también en la región donde es mayoritario el n-Undecano.

### ***Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol + n-Undecano*** }

Para los sistemas Carbonato de Dietilo + (Etanol y 1-Propanol) + n-Undecano, (Figuras 4.18 y 4.19), podemos observar que aparecen un máximo y un mínimo definidos. El modelo subestima los valores de los volúmenes molares de exceso para aquellas mezclas en las que el componente mayoritario es el Carbonato de Dietilo y si este es el componente minoritario sobrestima el valor de la propiedad.

En los sistemas Carbonato de Dietilo + (1-Pentanol y 1-Octanol) + n-Undecano, (Figuras 4.20 y 4.21), para estos casos El modelo Nitta-Chao subestima los valores experimentales en todo el rango de composición alcanzado el máximo en la región donde la composición de los tres componentes de la mezcla es prácticamente la misma

#### 4.1.2 MODELO UNIFAC-VISCO. APLICACIÓN Y ANÁLISIS

El método de contribución de grupos UNIFAC-VISCO fue propuesto por Chevalier y col. (1988) con objeto de poder predecir la viscosidad cinemática de mezclas líquidas, a partir del conocimiento de la viscosidad de los componentes puros.

Para el cálculo del término de exceso relativo a las viscosidades, el modelo UNIFAC-VISCO se basa en la teoría de las velocidades de reacción absolutas planteada por Eyring (1935). Aunque esta teoría fue propuesta originalmente para explicar la velocidad de las reacciones químicas, su aplicación pudo ser ampliada a otro tipo de procesos con resultados satisfactorios. De hecho, Eyring utilizó su teoría para obtener una aproximación al problema de los procesos de transporte en gases densos y en líquidos. Para ello, trató el flujo de un líquido como un proceso que involucra saltos activados de moléculas sobre una barrera de energía potencial hacia sitios vacantes próximos. Como resultado de la aplicación de su teoría a los fenómenos de transporte, Eyring obtuvo, para la viscosidad cinemática de un líquido puro  $i$ , la ecuación:

$$v_i = \frac{h N_A}{M_i} \exp\left(\frac{\Delta G_i^*}{R T}\right) \quad (4.57)$$

donde:  $h$  es la constante de Planck;  $M_i$  el peso molecular del componente  $i$ ;  $N_A$  el número de Avogadro;  $\Delta G_i^*$  es la energía libre de activación del proceso de flujo.

La viscosidad de la mezcla líquida podrá expresarse, por similitud con la expresión anterior, según:

$$v = \frac{h N_A}{M} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{R T}\right) \quad (4.58)$$

siendo  $M = \sum_i x_i M_i$ , el peso molecular de la mezcla.

Por otro lado, para una mezcla ideal se cumple, por definición, que:

$$\Delta G^{*id} = \sum_i x_i \Delta G_i^* \quad (4.59)$$

mientras que, para el caso de una mezcla no ideal, tendremos:

$$\Delta G^* = \Delta G^{*id} + \Delta G^{*E} \quad (4.60)$$

donde  $\Delta G^{*E}$  es la energía libre molar de exceso de activación del flujo.

Entonces, si tomamos logaritmos en (4.57) y (4.58), obtendremos:

$$\ln(v_i M_i) = \ln(h N_A) + \frac{\Delta G_i^*}{RT} \quad (4.61)$$

$$\ln(v M) = \ln(h N_A) + \frac{\Delta G^*}{RT} \quad (4.62)$$

y, atendiendo a lo definido en las ecuaciones (4.59) y (4.60), tendremos que:

$$\Delta G^* = \sum_i x_i \Delta G_i^* + \Delta G^{*E} \quad (4.63)$$

expresión que, sustituida en (4.62), da lugar a:

$$\ln(v M) = \ln(h N_A) + \sum_i x_i \frac{\Delta G_i^*}{RT} + \frac{\Delta G^{*E}}{RT} \quad (4.64)$$

de donde, sustituyendo la expresión de  $\Delta G_i^*/RT$  que se obtiene de (4.61) y operando, obtenemos la expresión que relaciona la energía de activación del flujo viscoso con la viscosidad de mezcla:

$$\ln(v M) = \sum_i x_i \ln(v_i M_i) + \frac{\Delta G^{*E}}{RT} \quad (4.65)$$

siendo, a su vez, identificable el primer término del segundo miembro como:

$$\ln(v^{id} M) = \sum_i x_i \ln(v_i M_i) \quad (4.66)$$

Por lo tanto, de la misma forma que para la energía libre de activación del flujo, podemos expresar para la viscosidad:

$$\nu = \nu^{id} + \nu^E \quad (4.67)$$

En el modelo de Chevalier y col., la energía libre molar de exceso de activación del flujo viscoso,  $\Delta G^{*E}$ , es representada mediante el método de contribución de grupos UNIFAC, propuesto por Fredenslund y col. (1977), adaptado a las viscosidades. Se asume que  $\Delta G^{*E}$  está compuesta por la suma de dos términos: uno combinatorial ( $\Delta G^{*EC}$ ) y otro residual ( $\Delta G^{*ER}$ ).

$$\Delta G^{*E} = \Delta G^{*EC} + \Delta G^{*ER} \quad (4.68)$$

Además,  $\Delta G^{*E}$  también se puede expresar como:

$$\Delta G^{*E} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i^* \quad (4.69)$$

donde el coeficiente  $\gamma_i^*$  es también función de una parte combinatorial ( $\gamma_i^{*C}$ ) y una parte residual ( $\gamma_i^{*R}$ ).

El término combinatorial  $\Delta G^{*EC}$  se debe, esencialmente, a las diferencias de forma y tamaño de las moléculas en la mezcla. La expresión de este término es la misma que en UNIFAC, siendo, en efecto,  $\gamma_i^{*C}$  igual que  $\gamma_i^C$  (que es el término combinatorial del coeficiente de actividad del componente  $i$ ); por tanto:

$$\frac{\Delta G^{*EC}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \quad (4.70)$$

Donde:  $z$  es el número de coordinación ( $z = 10$ );  $\theta_i$  es la fracción de área molecular;  $\phi_i$  es la fracción de volumen molecular.

La fracción de área para el componente  $i$ ,  $\theta_i$ , viene dada por:

$$\theta_i = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (4.71)$$

siendo  $q_i$  un parámetro que se obtiene por adición de las correspondientes contribuciones de grupo, según:

$$q_i = \sum_k n_k^i Q_k \quad (4.72)$$

donde  $n_k^i$  es siempre un valor entero que representa el número de grupos del tipo  $k$  en la molécula  $i$  y  $Q_k$  es un parámetro de área de grupo. La fracción de volumen para el compuesto  $i$ ,  $\phi_i$ , se define como:

$$\phi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.73)$$

donde el parámetro  $r_i$  se calcula como suma de los parámetros de volumen de grupo,  $R_k$ , según:

$$r_i = \sum_k n_k^i R_k \quad (4.74)$$

Como se ha dicho, las constantes  $Q_k$  y  $R_k$ , representan, respectivamente, las contribuciones superficial y volumétrica del grupo  $k$  y se obtienen a partir de las áreas y volúmenes de grupo de van der Waals,  $A_{wk}$  (en  $\text{m}^2/\text{mol}$ ) y  $V_{wk}$ , (en  $\text{m}^3/\text{mol}$ ) de la forma:

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{15.17} \quad R_k = \frac{V_{wk}}{2.5 \cdot 10^9} \quad (4.75)$$

Para el cálculo de  $A_{wk}$  y  $V_{wk}$  existe un método detallado por Bondi (1968). Los factores de normalización  $15.17$  y  $2.5 \cdot 10^9$  (que corresponden, de forma respectiva, a los valores del área y del volumen de Van der Waals de un segmento estándar elegido de forma arbitraria) fueron propuestos por Abrams y Prausnitz (1975).

La contribución residual a la energía libre molar de exceso de activación del flujo viscoso ( $\Delta G^{*ER}$ ) se asocia, fundamentalmente, con la energía de la

interacción entre los grupos estructurales contenidos en las moléculas involucradas en mezcla. La expresión del término residual es análoga a la UNIFAC pero con signo menos:

$$\frac{\Delta G^{*ER}}{RT} = - \sum_i x_i \ln \gamma_i^{*R} \quad (4.76)$$

El término  $\gamma_i^{*R}$  se considera como la suma de las contribuciones individuales de cada grupo  $k$  en la mezcla, menos la suma de las contribuciones individuales en el componente puro:

$$\ln \gamma_i^{*R} = \sum_k n_k^i (\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*i}) \quad (4.77)$$

donde  $\gamma_k^*$  es el coeficiente del grupo  $k$  en la disolución y  $\gamma_k^{*i}$  es el coeficiente del grupo  $k$  en el componente puro  $i$ , es decir, es el coeficiente del grupo  $k$  en una disolución de referencia que sólo contenga moléculas del tipo  $i$ . En este modelo, el coeficiente  $\gamma_k^*$  se expresa de la forma:

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[ 1 - \ln \left( \sum_m \theta_m \psi_{mk}^* \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}^*}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}^*} \right] \quad (4.78)$$

siendo, esta misma expresión, válida para evaluar  $\gamma_k^{*i}$ . Los subíndices  $m$  y  $n$ , que aparecen en (4.78), simbolizan los diferentes grupos funcionales que conforman las moléculas. El término  $\theta_m$  representa, por tanto, la fracción de área del grupo  $m$ , y viene dado por:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \quad (4.79)$$

donde  $X_m$  es la fracción de grupo, que se expresa como:

$$X_m = \frac{\sum_j n_m^j x_j}{\sum_j \sum_n n_n^j x_j} \quad (4.80)$$

En la ecuación (4.78) aparece también el parámetro de interacción entre los grupos  $m$  y  $n$ ,  $\psi_{nm}^*$  ( $\psi_{nn}^* = \psi_{mm}^* = 1$ ). Los parámetros  $\psi_{nm}^*$  han de ser determinados para efectuar el cálculo del término residual (al contrario que en el cómputo de la parte combinatorial, donde se toman en consideración los parámetros estructurales conocidos del modelo UNIFAC). La relación entre los parámetros de interacción y la temperatura está representada, en el modelo UNIFAC, por la ecuación:

$$\psi_{nm}^* = \exp\left(-\frac{\alpha_{nm}}{T}\right) \quad (4.81)$$

donde  $\alpha_{nm}$  es un parámetro de interacción característico del modelo UNIFAC-VISCO.

En su trabajo original, Chevalier y col. demostraron la validez de su modelo para la temperatura de 298.15 K, y postergaron la validación de la dependencia con la temperatura, expresada por la ecuación (4.81), a la disponibilidad de más datos experimentales a varias temperaturas. Gaston-Bonhomme y col. (1994), además de ampliar el catálogo de parámetros de interacción, estudiaron el efecto de la temperatura en la predicción de la viscosidad de mezclas líquidas para el modelo UNIFAC-VISCO. A tal efecto, testearon la ecuación (4.81) para un conjunto de mezclas, comprobando que, tanto los datos experimentales como los predichos por dicha ecuación, presentaban la misma dirección de variación de  $\Delta G^{*E}/RT$  con la temperatura. Sin embargo, también observaron que la variación exponencial expresada en (4.81), inducía un comportamiento divergente entre los valores calculados con el modelo y los datos experimentales, particularmente a altas temperaturas. Este indeseable efecto de amplificación, en la dependencia con la temperatura, no se verificaba, lógicamente, en los valores que suministraba el modelo cuando se ignoraba el efecto de la temperatura. Por consiguiente, Gaston-Bonhomme y col. concluyen que, ante la ausencia de un modelo mejor, la dependencia con la temperatura queda adecuadamente evaluada por la referida ecuación de UNIFAC; aunque constatan, también, que ignorando el efecto de la temperatura sobre los

parámetros de interacción (es decir, tomando como valor constante de los mismos el obtenido a 298.15 K) se alcanzan predicciones más acertadas.

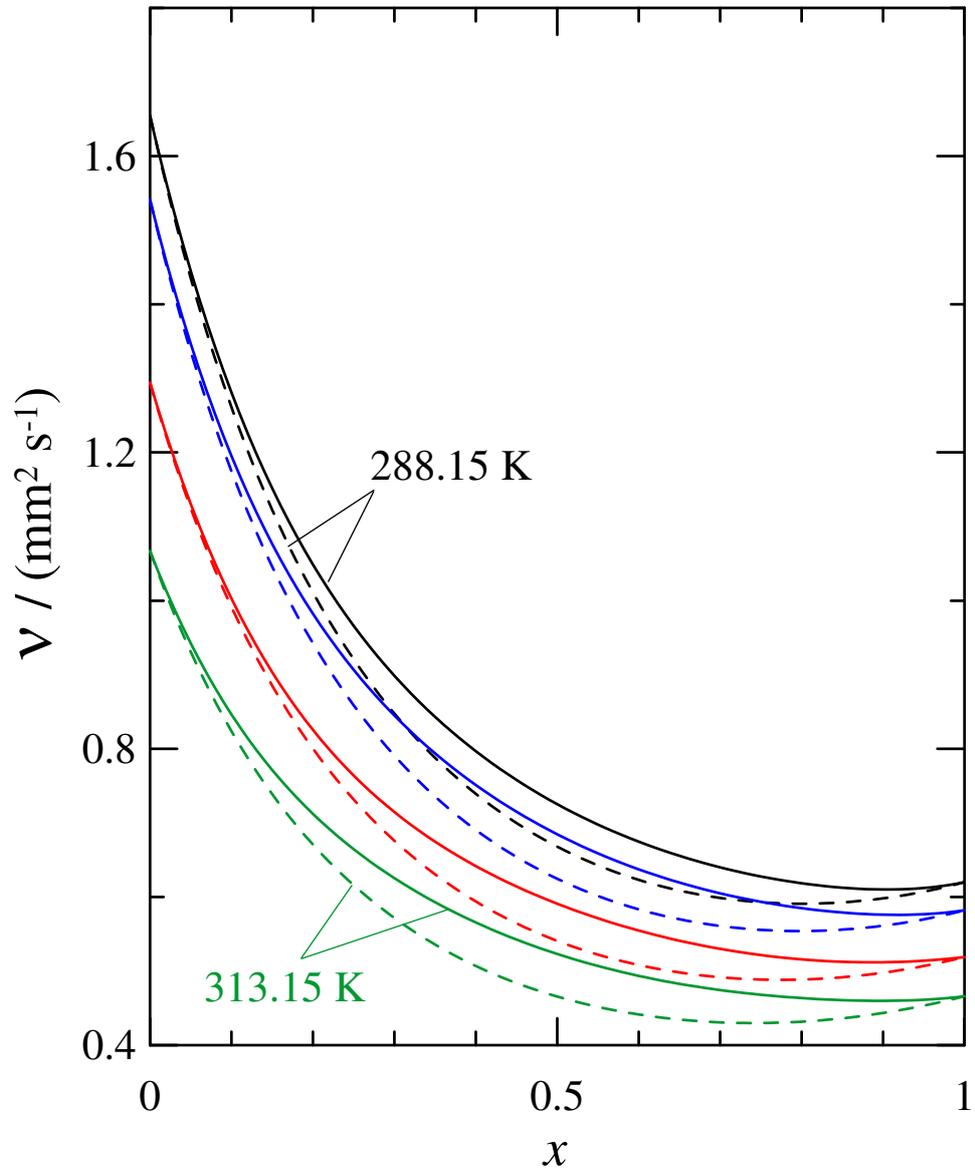
En su modelo, Chevalier y col. adoptan una clasificación de los grupos funcionales (posteriormente ampliada por Gaston-Bonhomme y col.) basada en una división conveniente de los distintos tipos de moléculas que se trate (lineares, ramificadas, cíclicas o aromáticas). Los parámetros geométricos (volumen y área superficial de grupo), así como los de interacción entre grupos, utilizados en este trabajo, fueron los originalmente aportados por los propios autores excepto los referidos al grupo carbonato y sus interacciones, así como los parámetros estructurales del mismo, que se han obtenido de los trabajos publicados por Rodríguez y col.: Carbonato – Alcano (2003) y Carbonato – Alcohol (2004). En la Tabla 4.8 se muestran los parámetros estructurales de área ( $Q_k$ ) y volumen ( $R_k$ ) que han sido obtenidos para los distintos grupos, así como los correspondientes a la interacción entre ellos.

**Tabla 4.8.** Parámetros de área y volumen de grupo, y de interacción para el modelo UNIFAC-VISCO.

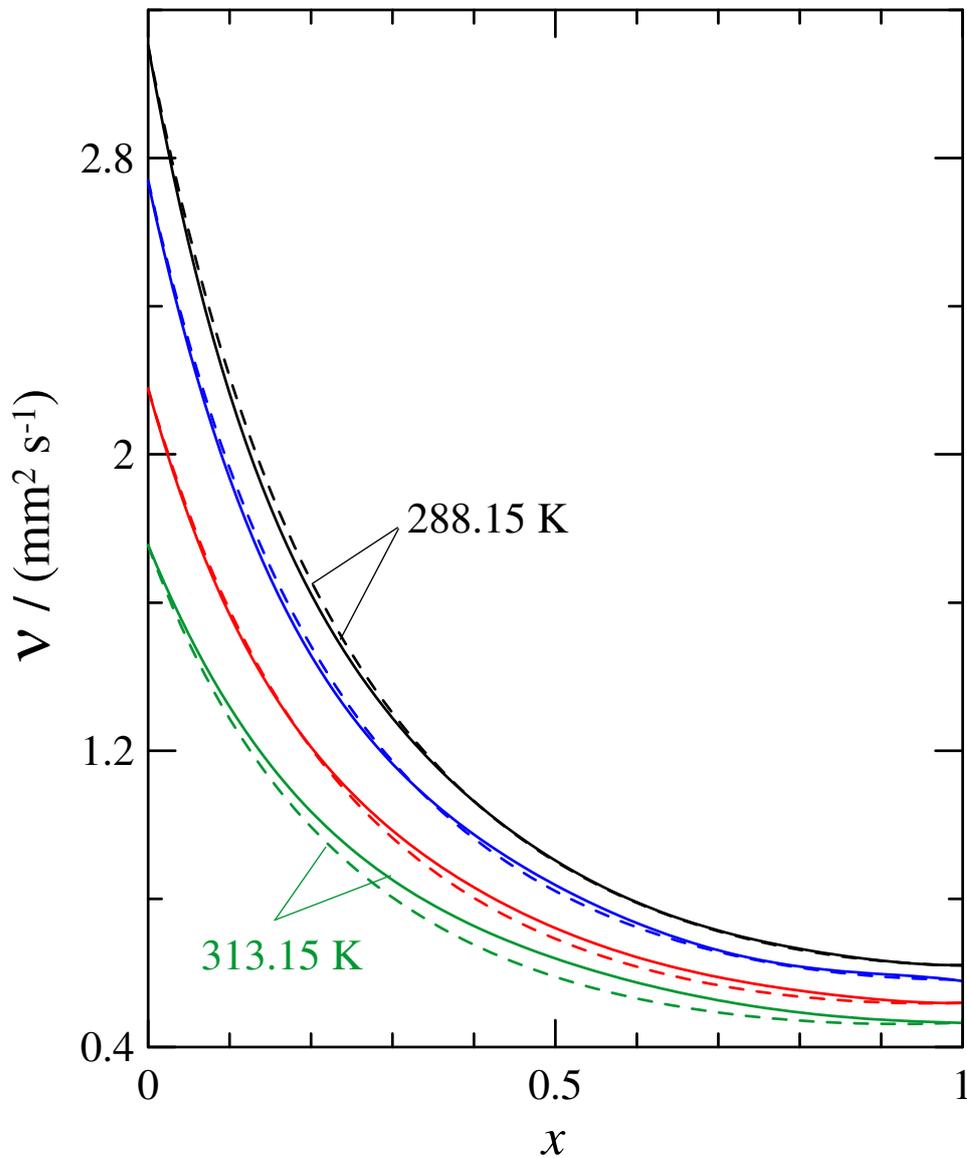
Grupo $k$	$Q_k$	$R_k$
CH <sub>3</sub>	0.848	0.9011
CH <sub>2</sub>	0.540	0.6744
OCOO	1.3937	1.5821
OH	1.200	1.000

Parámetros  $\alpha_{nm}$  para el modelo UNIFAC-VISCO.

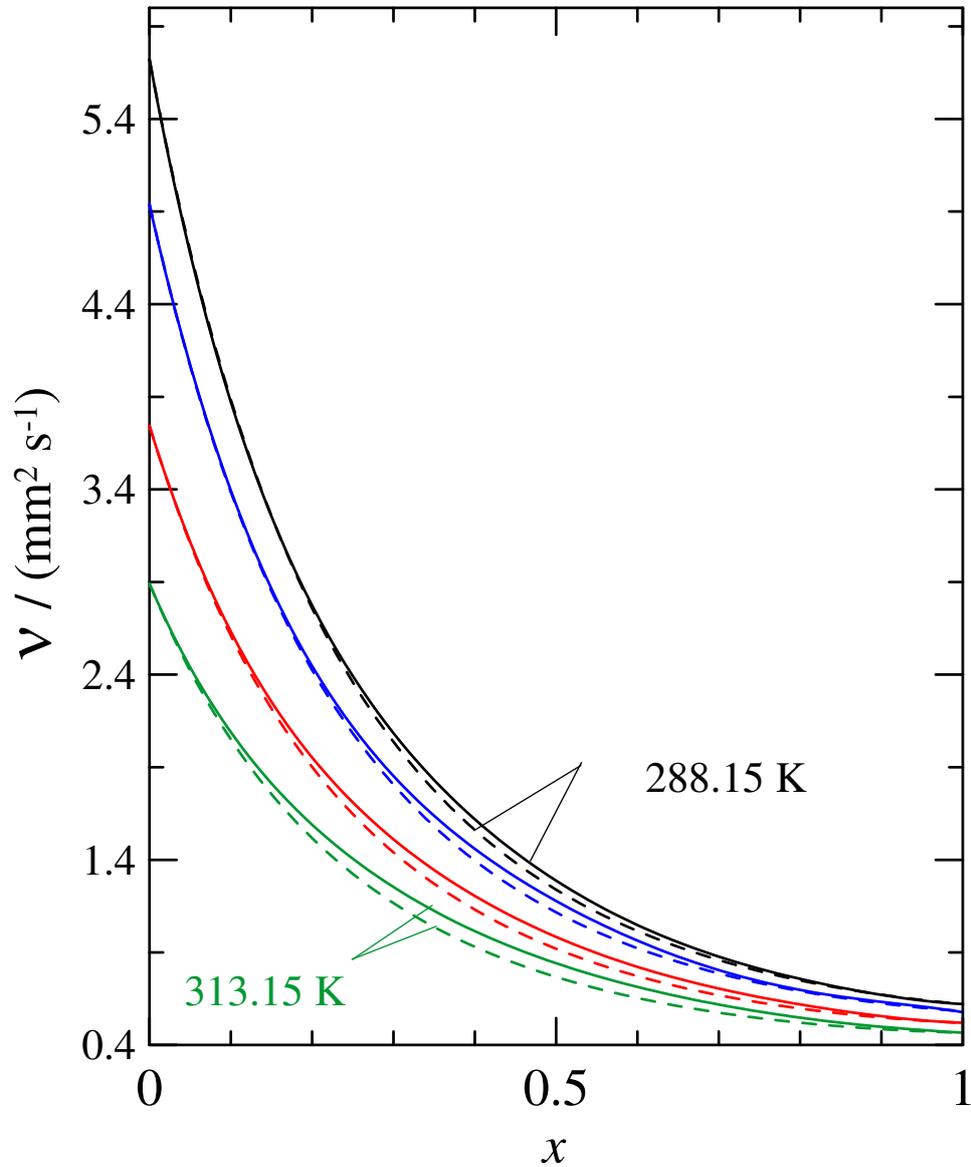
$\alpha_{nm}$	CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>	OCOO	OH
CH <sub>3</sub>	0	-709.5	328.6	594.4
CH <sub>2</sub>	66.53	0	367.2	498.6
OCOO	-334.4	276.5	0	105.9
OH	1209.0	-634.5	3237.5	0



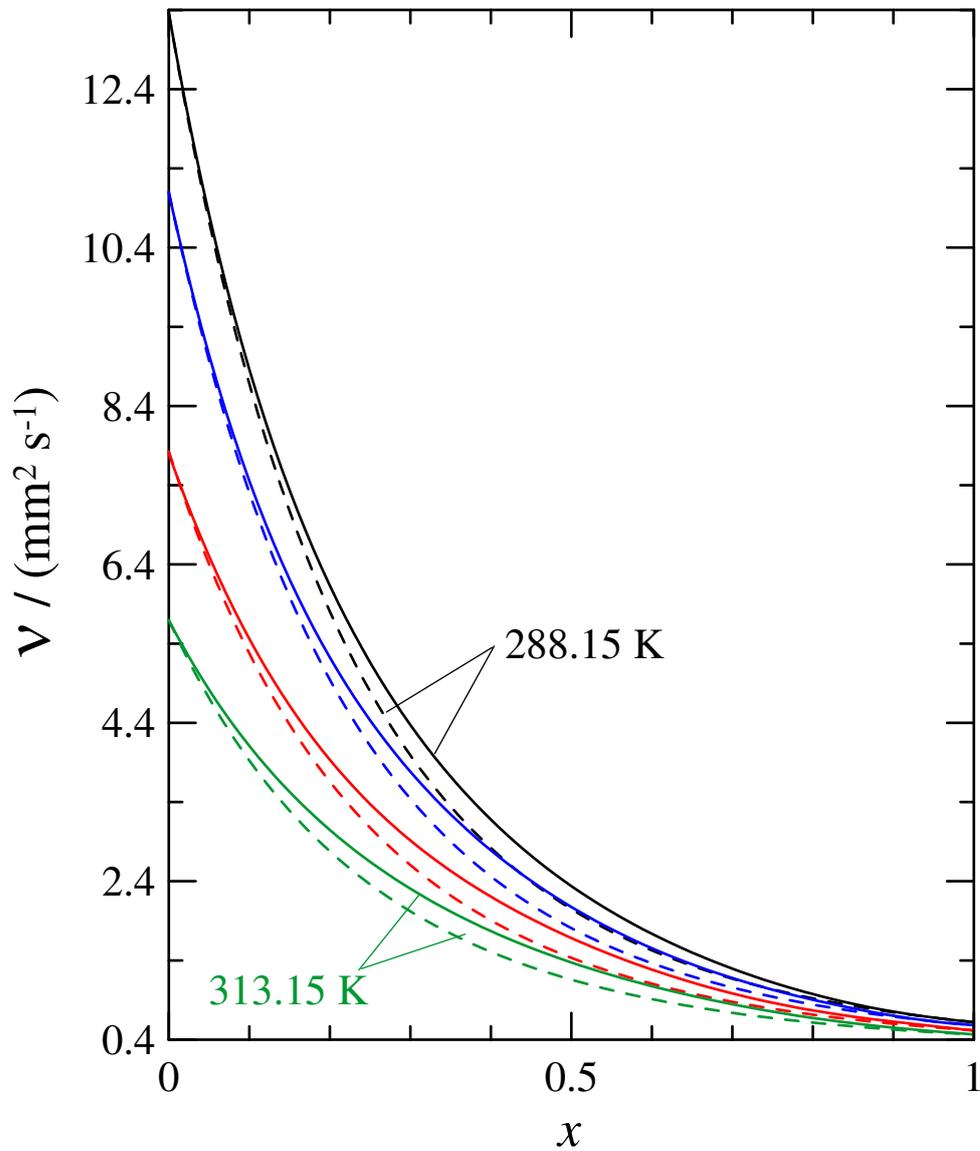
**Figura 4.22.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K**



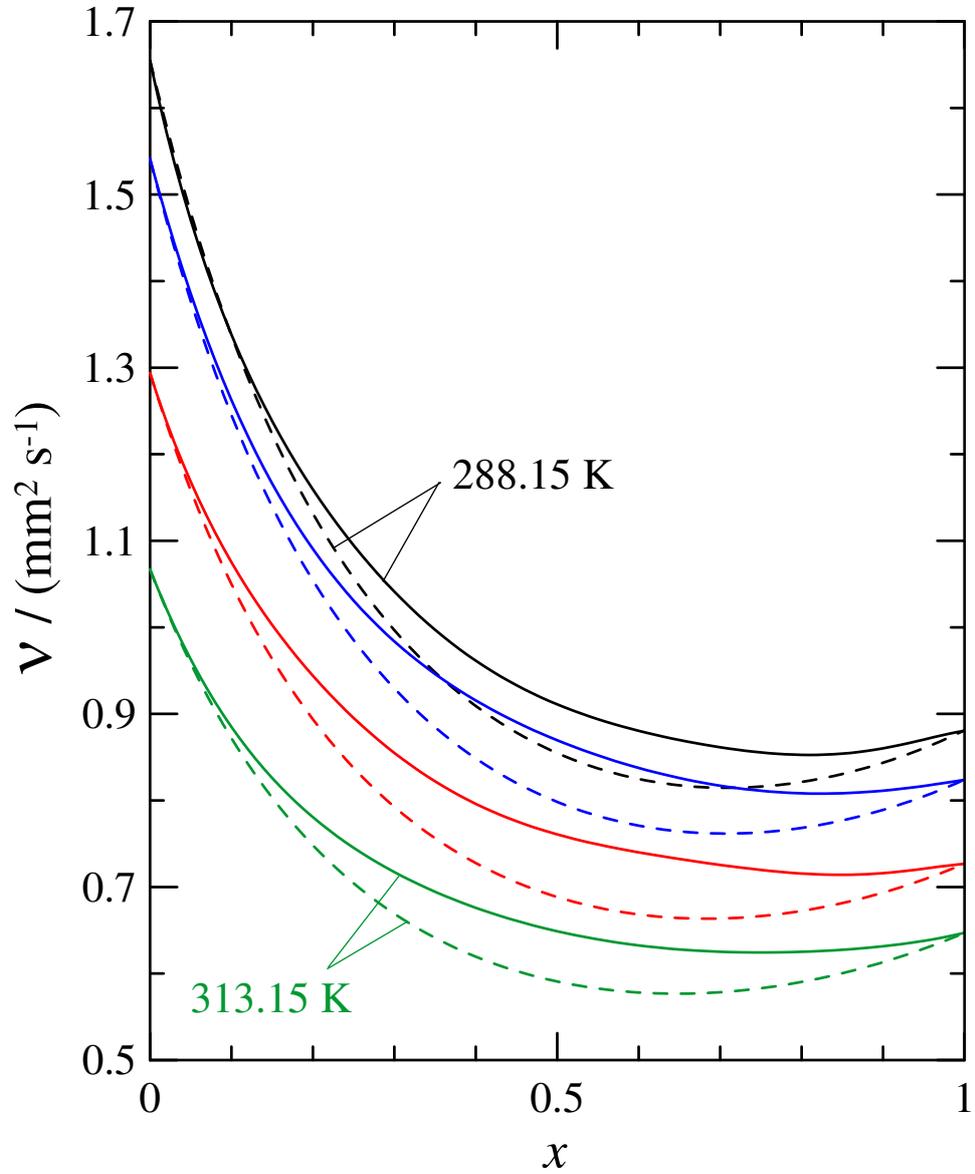
**Figura 4.23.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Propanol}\}$  a las temperaturas de: 288.15 K, 293.15 K, 303.15 K y 313.15 K



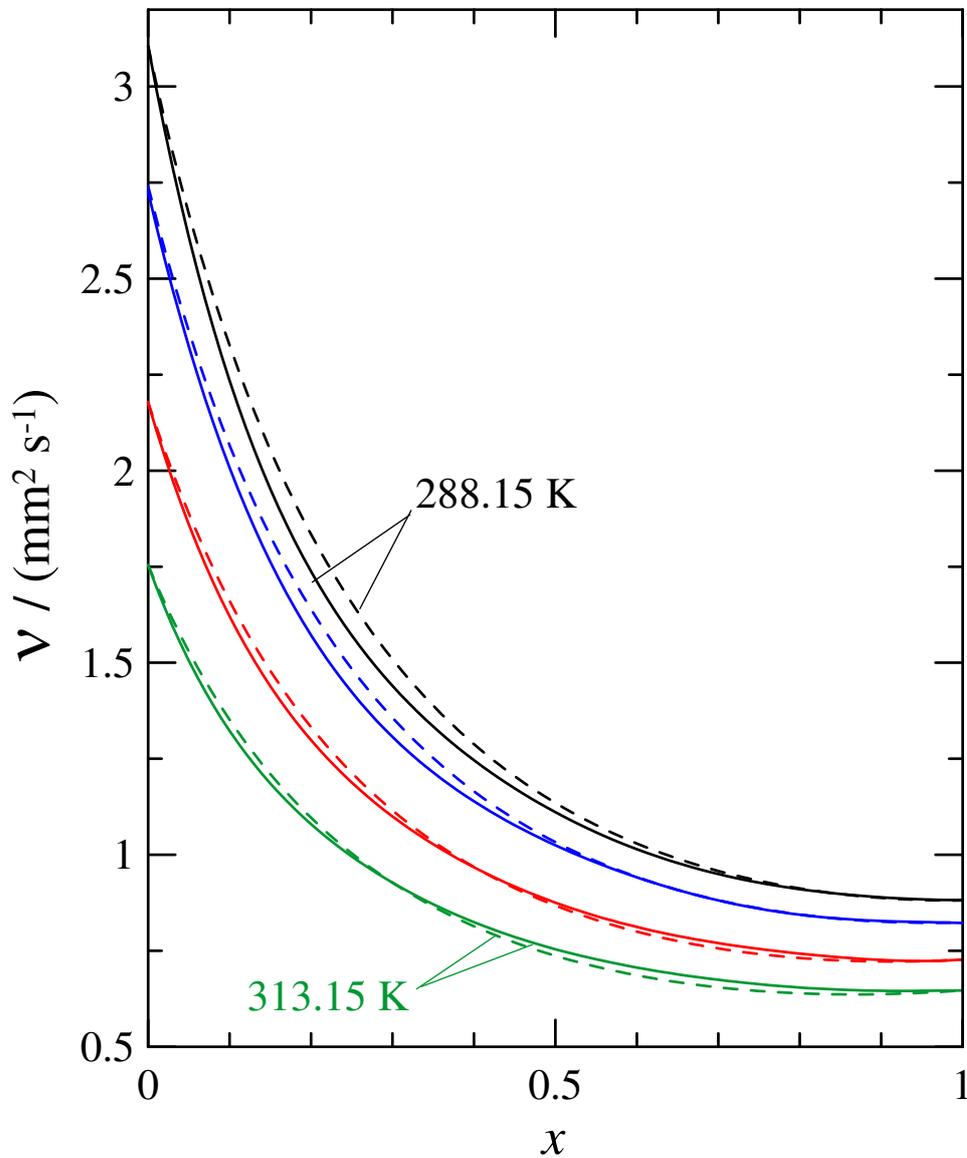
**Figura 4.24.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Pentanol}\}$  a las temperaturas de: 288.15 K, 293.15 K, 303.15 K y 313.15 K



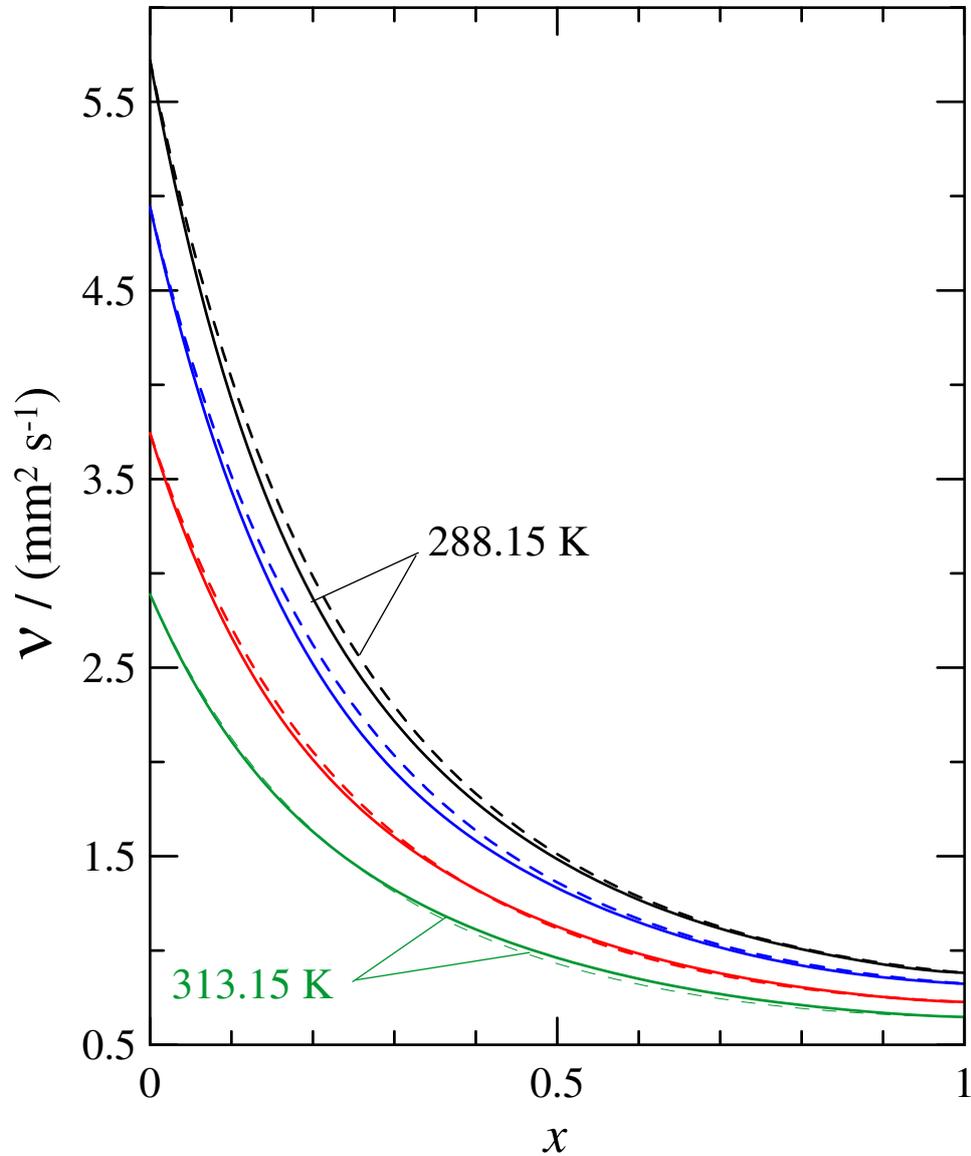
**Figura 4.25.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dimetilo} + (1-x) \text{ Octanol}\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K**



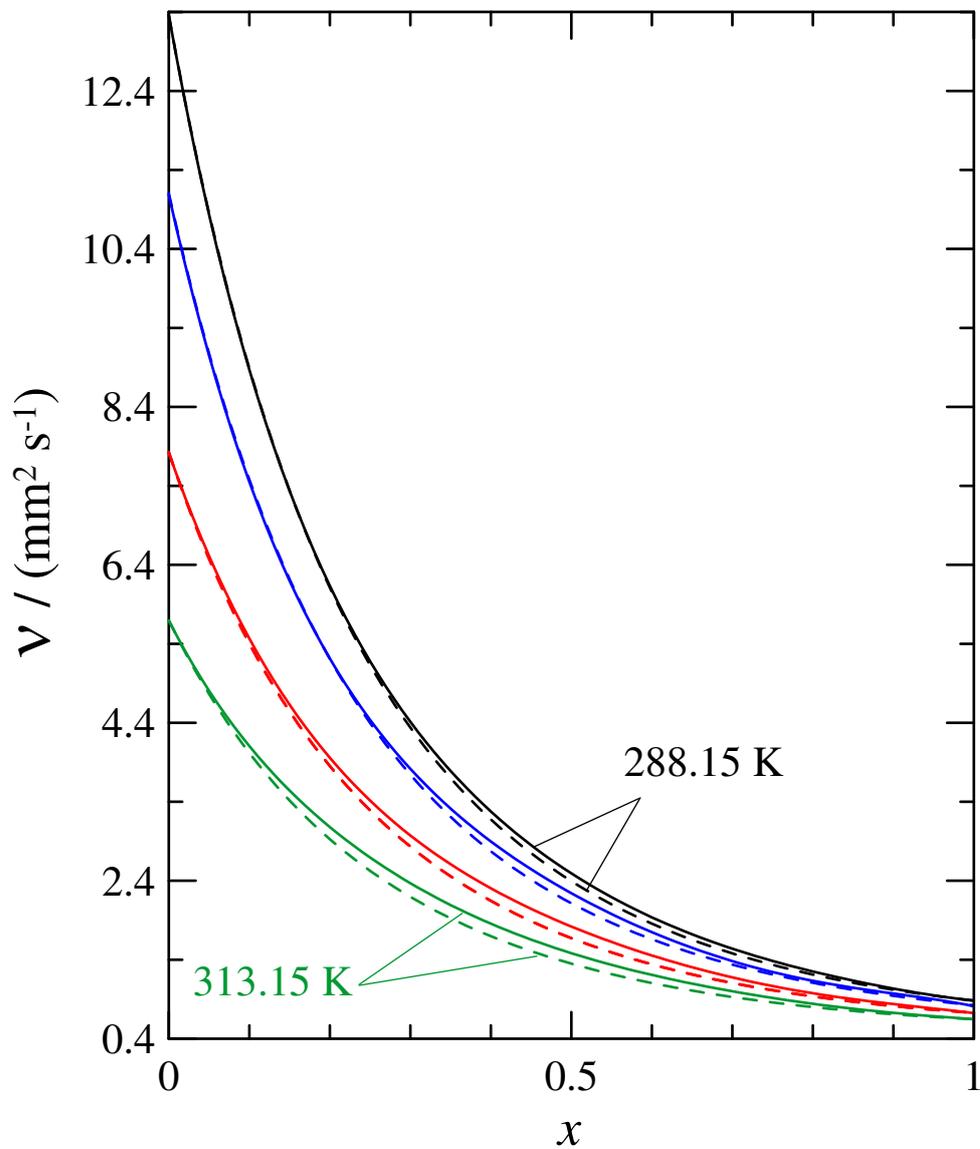
**Figura 4.26.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Etanol}\}$  a las temperaturas de: 288.15 K, 293.15 K, 303.15 K y 313.15 K



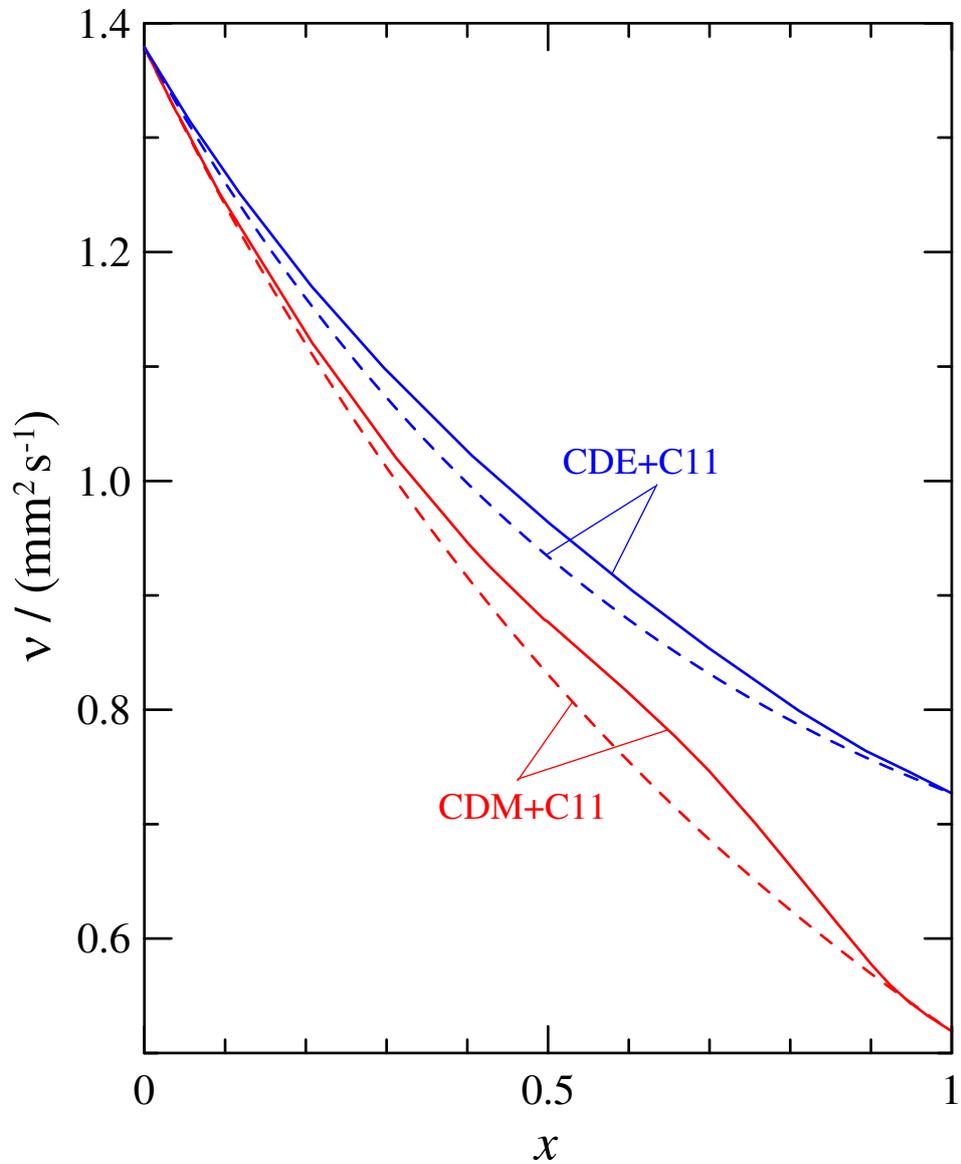
**Figura 4.27.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Propanol}\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K**



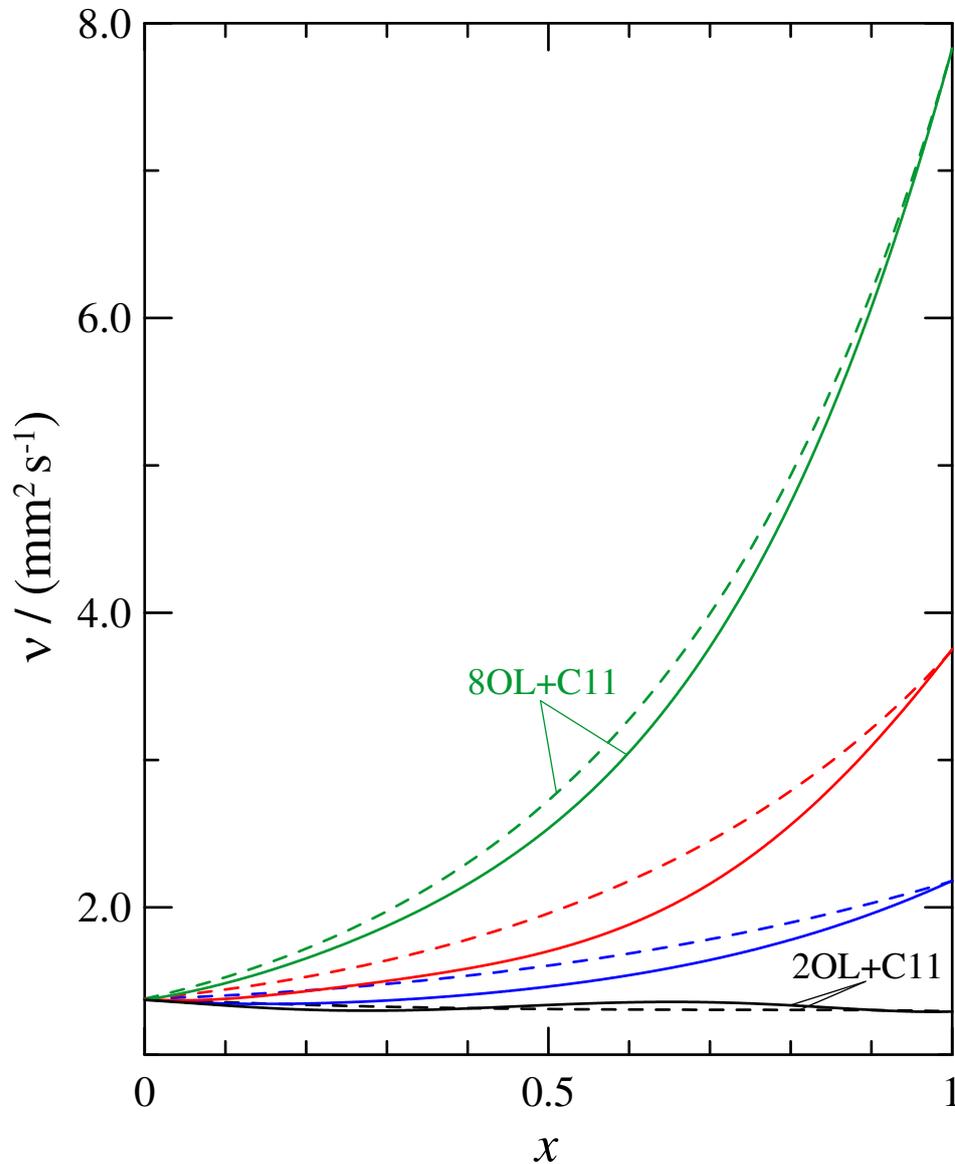
**Figura 4.28.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Pentanol}\}$  a las temperaturas de: 288.15 K, 293.15 K, 303.15 K y 313.15 K



**Figura 4.29.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para el sistema binario  $\{(x) \text{ Carbonato de Dietilo} + (1-x) \text{ Octanol}\}$  a las temperaturas de: **288.15 K**, **293.15 K**, **303.15 K** y **313.15 K**



**Figura 4.30.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática, para los sistemas binarios  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo* y *Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *n-Undecano* $\}$  a 303.15 K



**Figura 4.31.** Comparación entre los valores experimentales ( — ) y los predichos ( - - - ) por el modelo UNIFAC-VISCO de la viscosidad cinemática a la temperatura de 303.15 K, para los sistemas:  $\{(x)$  *Étanol*, *1-Propanol*, *1-Pentanol*, *1-Octanol* +  $(1-x)$  *n-Undecano*  $\}$

**Tabla 4.9.** Valores de la desviación porcentual ( $\varepsilon$ ) presentada por el modelo de Nitta y col., en la predicción de la viscosidad cinemática,  $\nu$ , para los sistemas  $\{(x)$  *Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo* +  $(1-x)$  *1-Alcohol* $\}$

$\{(x)$ <i>Carbonato de Dimetilo</i> + $(1-x)$ <i>1-Alcohol</i> $\}$				
	<i>Etanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>1-Pentanol</i>	<i>1-Octanol</i>
288.15	3.86	0.80	1.72	6.00
293.15	4.98	1.03	1.97	6.45
303.15	4.64	2.15	3.49	7.26
313.15	6.50	4.56	5.38	9.52
$\{(x)$ <i>Carbonato de Dietilo</i> + $(1-x)$ <i>1-Alcohol</i> $\}$				
288.15	3.40	2.72	1.87	1.99
293.15	4.69	1.50	2.05	2.61
303.15	5.71	1.302	0.94	4.16
313.15	5.40	1.776	1.65	5.15

**Tabla 4.10.** Valores de la desviación porcentual ( $\varepsilon$ ) presentada por el modelo de Nitta y col., en la predicción de la viscosidad cinemática,  $\nu$ , para los sistemas  $\{(x) \textit{Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo} + (1-x) \textit{n-Undecano}\}$  y  $\{(x) \textit{1-Alcohol} + (1-x) \textit{n-Undecano}\}$  a 303.15 K

	<i>Carbonato de Dimetilo</i>	<i>Carbonato de Dietilo</i>		
<i>n-Undecano</i>	2.89	1.73		
	$\{(x) \textit{1-Alcohol} + (1-x) \textit{n-Undecano}\}$			
	<i>Etanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>1-Pentanol</i>	<i>1-Octanol</i>
<i>n-Undecano</i>	1.50	6.39	8.44	1.95

**Tabla 4.11** Valores de la desviación porcentual ( $\varepsilon$ ) presentada por el modelo de Nitta y col., en la predicción de la viscosidad cinemática,  $\nu$ , para los sistemas ternarios a 303.15 K

$\{(x_1) \textit{Carbonato} + (x_2) \textit{1-Alcohol} + (x_3) \textit{n-Undecano}\}$		
	<i>Carbonato de Dimetilo</i>	<i>Carbonato de Dietilo</i>
<i>Etanol</i>	4.16	2.78
<i>1-Pentanol</i>	3.45	3.22
<i>1-Octanol</i>	4.04	4.50
<i>1-Propanol</i>	3.64	2.43

## **Análisis de los resultados**

### SISTEMAS BINARIOS

#### ***Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol***

La aplicación del modelo UNIFAC-VISCO a estos sistemas da un error medio (Tabla 4.9) que crece al aumentar la temperatura y a cada temperatura el error aumenta al crecer la masa molecular del 1-Alcohol excepto en el caso del sistema Carbonato de Dimetilo con Etanol en el que el error es mayor que en los sistemas con 1-Propanol y 1-Pentanol, a cualquier temperatura.

El modelo subestima en general los valores experimentales de la viscosidad cinemática (Figuras 4.22 a 4.25), pero reproduce tanto las pendientes como las distancias entre las curvas de cada sistema. Además, tiene en cuenta el valor de esta propiedad a medida que aumenta la cadena del 1-Alcohol, así como el decrecimiento de todas las correlaciones con el ascenso de la fracción molar del Carbonato de Dimetilo.

#### ***Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol***

Para estos sistemas la desviación porcentual (Tabla 4.9) disminuye al aumentar el número de carbonos en la cadena del 1-Alcohol, excepto para los sistemas que contienen 1-Octanol que a todas las temperaturas sus errores son mayores que los correspondientes a los sistemas Carbonato de Dietilo + 1-Propanol y 1-Pentanol. Con respecto a la variación del error con la temperatura, en los casos de los sistemas que contienen Etanol y 1-Octanol, en general aumenta al elevarse la temperatura mientras que para el resto de los sistemas la variación es errática.

El modelo, en general, subestima los valores experimentales (Figuras 4.26 a 4.29), pero reproduce las formas de las curvas, sus pendientes y la separación entre ellas para las distintas temperaturas para un mismo sistema.

El modelo parece reproducir mejor las mezclas que contienen Carbonato de Dietilo, ya que los errores promedios en estas mezclas son menores, aunque no exista en estas una regularidad en la variación del error.

### ***Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo + n-Undecano***

En la Figura 4.30 se puede observar que el modelo subestima los valores experimentales de las viscosidades cinemáticas,  $\nu$ , y aunque respeta la diferencias entre las curvas de nuestras correlaciones, no es capaz de reproducir la alteración que se produce en la curva correspondiente al sistema Carbonato de Dimetilo + n-Undecano. La desviación porcentual (Tabla 4.10) cometida en la mezcla que contiene Carbonato de Dietilo es menor que el que contiene Carbonato de Dimetilo.

### ***1-Alcohol + n-Undecano***

En general, el modelo UNIFAC-VISCO sobrestima los valores experimentales de la viscosidad cinemática en estos sistemas (Figura 4.31).

Los valores de los errores medios (Tabla 4.10) parecen crecer con la cadena del 1-Alcohol, hasta llegar al sistema que contiene 1-Octanol en el que el error es menor que en los sistemas 1-Propanol y 1-Pentanol con n-Undecano.

## SISTEMAS TERNARIOS

Los errores medios obtenidos en la aplicación del modelo UNIFAC-VISCO a las ocho mezclas ternarias estudiadas en este trabajo se reflejan en la Tabla 4.11. En general, los errores son menores en los sistemas que contienen Carbonato de Dietilo, solo en el caso de la mezcla con 1-Pentanol el error es mayor. Para los sistemas con Carbonato de Dimetilo no se observa ningún patrón de regularidad en la variación del error. En el caso de las mezclas con Carbonato de Dietilo el error crece al aumentar la masa molecular del 1-Alcohol hasta llegar al sistema con 1-Octanol que tiene un error menor que las combinaciones: Carbonato de Dietilo con 1-Propanol y 1-Pentanol.

## 4.2. MODELOS MOLECULARES SEMITEÓRICOS PARA LOS SISTEMAS TERNARIOS

La mejora evidenciada por las técnicas experimentales ha posibilitado la determinación más precisa y conveniente de diversas propiedades de las mezclas líquidas. No obstante, incluso con la instrumentación moderna, las medidas experimentales se vuelven progresivamente más costosas (en términos de dinero y tiempo) a medida que aumentamos el número de constituyentes de la mezcla. Prueba de ello es que, frente a la abundancia de medidas experimentales relativas a los sistemas binarios que existe en la literatura, hay una enorme escasez de datos concernientes a propiedades de sistemas ternarios y una casi virtual inexistencia de información empírica atinente a las propiedades de sistemas multicomponentes de orden mayor. Obviamente, lo expuesto justifica que el desarrollo de expresiones capaces de predecir propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes haya sido, en los últimos años, un objetivo primordial de investigación.

En este capítulo pretendemos glosar algunas de las más renombradas expresiones empíricas que han sido formuladas para la predicción de propiedades termodinámicas de mezclas multicomponentes.

### 4.2.1. MODELO DE REDLICH Y KISTER

Redlich y Kister (1948) propusieron una expresión para estimar cualquier propiedad de exceso de una mezcla ternaria, de la forma:

$$\begin{aligned}
 Y_{123}^E &= \sum_{i < j} Y_{ij}^E(x_i, x_j) = Y_{12}^E(x_1, x_2) + Y_{13}^E(x_1, x_3) + Y_{23}^E(x_2, x_3) \\
 &= x_1 x_2 \sum_{v=0}^r (A_v)_{12} (x_1 - x_2)^v + x_1 x_3 \sum_{v=0}^r (A_v)_{13} (x_1 - x_3)^v \quad (4.82) \\
 &\quad + x_2 x_3 \sum_{v=0}^r (A_v)_{23} (x_2 - x_3)^v
 \end{aligned}$$

donde  $x_i (= 1 - x_j - x_k)$  representa la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla ternaria  $i+j+k$ , y los  $(A_v)_{ij}$  son los coeficientes de ajuste para la mezcla binaria  $i+j$ . Como se observa, en este método (que pasa por ser uno de los más simples) se asume que no hay efectos ternarios, es decir, considera que el valor de la propiedad ternaria en exceso se obtiene como la suma de las propiedades de exceso binarias. A este modelo, dadas sus características, se le suele calificar como método ideal.

#### 4.2.2. MODELO DE KOHLER

La ecuación de Kohler (1960) fue ideada, inicialmente, para estimar la energía libre de Gibbs de exceso de una mezcla ternaria. No obstante, puede ser generalizada para cualquier propiedad de exceso de una disolución tricomponente,  $Y_{123}^E$ , de la forma:

$$Y_{123}^E = (x_1 + x_2)^2 Y_{12}^E + (x_1 + x_3)^2 Y_{13}^E + (x_2 + x_3)^2 Y_{23}^E \quad (4.83)$$

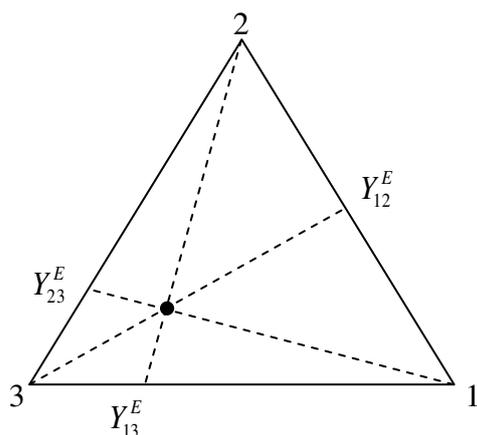
donde  $Y_{ij}^E$  se refiere a la propiedad de exceso de las mezclas binarias a una composición  $(x_i^o, x_j^o)$ ,

$$Y_{ij}^E = x_i^o x_j^o \sum_{s=0}^n A_s^{ij} (x_i^o - x_j^o)^s \quad (4.84)$$

siendo  $A_s^{ij}$  son los coeficientes ajustables para la mezcla binaria  $i+j$ . Las fracciones molares  $x_i^o$  y  $x_j^o$  pueden ser obtenidas como proyecciones, de puntos de composición ternaria, sobre el eje del respectivo sistema binario en el diagrama triangular. En el caso de la ecuación de Kohler, se considera una proyección directa (tal y como se indica en la Figura 4.32), por lo cual tenemos que:

$$x_i^o = \frac{x_i}{(x_i + x_j)} \quad , \quad x_j^o = 1 - x_i^o = \frac{x_j}{(x_i + x_j)} \quad (4.85)$$

donde  $x_i$  y  $x_j$  son las fracciones molares ternarias.



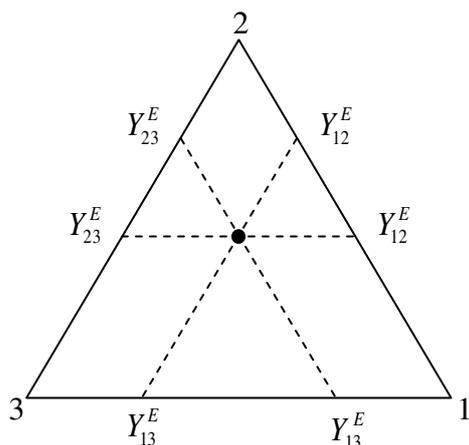
**Fig. 4.32.** Representación gráfica de  $Y_{ij}^E$  para el método de Kohler.

La relación de Kohler se suele clasificar como simétrica, por cuanto a que, en dicha ecuación, los tres sistemas binarios son tratados idénticamente. Por consiguiente, las predicciones numéricas que de ella se obtengan, no van a depender, en forma alguna, de la designación arbitraria de la numeración de los componentes en la mezcla ternaria.

#### 4.2.3. MODELO DE COLINET

Colinet (1967) propuso una relación algo más compleja para expresar las propiedades termodinámicas de exceso de los sistemas multicomponentes:

$$Y_{1,2,\dots,n}^E = 0.5 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^n x_i (1 - x_j)^{-1} [Y_{ij}^E]_{x_j} \quad (4.86)$$



**Fig. 4.33.** Representación gráfica de  $Y_{ij}^E$  para el método de Colinet.

donde  $x_i$  es la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla ternaria, y los  $Y_{ij}^E$  son calculados a partir de los datos binarios a la fracción molar constante  $x_j$ . Si bien la ecuación de Colinet es perfectamente simétrica, para el caso de los sistemas ternarios requiere la suma de las propiedades termodinámicas a seis composiciones binarias diferentes (ver Figura

4.33). Es decir, en este caso hay que incluir en el cálculo dos datos de cada sistema binario ( $i, j$ ):

$$\begin{aligned} x_i^{o,1} &= x_i, & x_j^{o,1} &= 1 - x_i \\ x_i^{o,2} &= 1 - x_j, & x_j^{o,2} &= x_j \end{aligned} \quad (4.87)$$

Por lo tanto, para mezclas ternarias, la ecuación que se obtiene es:

$$\begin{aligned} Y_{123}^E &= 0.5 \left[ \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_1}{1-x_2} Y_{12}^E(1-x_2, x_2) \right. \\ &+ \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_1}{1-x_3} Y_{13}^E(1-x_3, x_3) \\ &\left. + \frac{x_3}{1-x_2} Y_{23}^E(x_2, 1-x_2) + \frac{x_2}{1-x_3} Y_{23}^E(1-x_3, x_3) \right] \end{aligned} \quad (4.88)$$

#### 4.2.4. MODELO DE RASTOGI Y COL.

Rastogi y col. (1977) propusieron, para predecir los volúmenes molares de exceso para una mezcla ternaria, una ecuación que, de forma genérica, viene dada por:

$$Y_{123}^E = \frac{1}{2} \left[ (x_1 + x_2) Y_{12}^E + (x_1 + x_3) Y_{13}^E + (x_2 + x_3) Y_{23}^E \right] \quad (4.89)$$

donde  $x_i$  simboliza la fracción molar del componente  $i$  en la mezcla tricomponente. Por otro lado,  $Y_{ij}^E$  es la propiedad de exceso de una mezcla binaria ( $i+j$ ), en la que la fracción molar del componente  $i$ ,  $x_i^o$ , viene dada por:

$$x_i^o = 1 - x_j^o = \frac{x_i}{(x_i + x_j)} \quad (4.90)$$

La expresión de Rastogi y col. resulta inadecuada para la descripción del sistema a dilución infinita, ya que fracasa en la descripción correcta de los sistemas binarios cuando la composición del tercer componente se aproxima a cero. Así, por ejemplo, cuando  $x_1=0$ , la ecuación (4.89) da sólo la mitad del valor binario 2-3.

#### 4.2.5. MODELO DE MUGGIANU Y COL.

Muggianu y col. (1975) propusieron, para estimar propiedades de disoluciones ternarias, una ecuación de la forma:

$$Y_{123}^E = \frac{x_1 x_2}{x_1^o x_2^o} Y_{12}^E(x_1^o, x_2^o) + \frac{x_1 x_3}{x_1^o x_3^o} Y_{13}^E(x_1^o, x_3^o) + \frac{x_2 x_3}{x_2^o x_3^o} Y_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \quad (4.91)$$

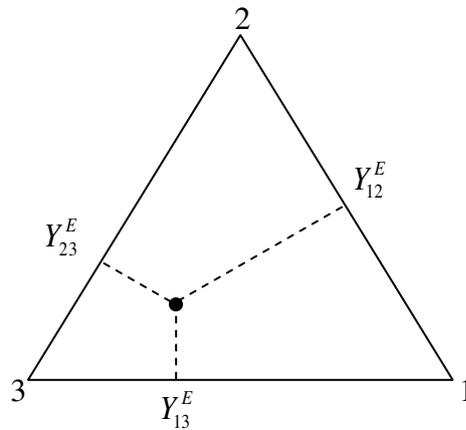
donde los valores de composición  $(x_i^o, x_j^o)$  de la mezcla binaria  $i-j$  han sido obtenidos usando proyecciones que, a partir de un punto representativo de la mezcla ternaria, inciden perpendicularmente sobre los lados del triángulo (Figura 4.34). Por lo tanto, el punto binario elegido presenta una distancia, respecto al punto de composición ternaria, menor que la de cualquier otro de la misma mezcla binaria. Haciendo uso de esta condición, esto es, minimizando la distancia entre el punto característico de la mezcla tricomponente y un punto binario genérico, obtenemos las relaciones:

$$x_i^o = \frac{1 + x_i - x_j}{2}, \quad x_j^o = 1 - x_i^o = \frac{1 + x_j - x_i}{2} \quad (4.92)$$

Sobre la base de este resultado, podemos expresar la ecuación (4.91) de la forma:

$$\begin{aligned} Y_{123}^E &= \frac{4 x_1 x_2}{(1 + x_1 - x_2)(1 + x_2 - x_1)} Y_{12}^E(x_1^o, x_2^o) + \frac{4 x_1 x_3}{(1 + x_1 - x_3)(1 + x_3 - x_1)} Y_{13}^E(x_1^o, x_3^o) \\ &+ \frac{4 x_2 x_3}{(1 + x_2 - x_3)(1 + x_3 - x_2)} Y_{23}^E(x_2^o, x_3^o) = \frac{4 x_1 x_2}{1 - (x_1 - x_2)^2} Y_{12}^E(x_1^o, x_2^o) \\ &+ \frac{4 x_1 x_3}{1 - (x_1 - x_3)^2} Y_{13}^E(x_1^o, x_3^o) + \frac{4 x_2 x_3}{1 - (x_2 - x_3)^2} Y_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \end{aligned} \quad (4.93)$$

De la ecuación (4.92) se deduce, inmediatamente, que:  $x_i^o - x_j^o = x_i - x_j$ .



**Fig. 4.34.** Representación gráfica de  $Y_{ij}^E$  para el método de Muggianu y col.

Por consiguiente, la ecuación de Muggianu y col. resulta ser equivalente al denominado método ideal (que no considera los efectos ternarios, estimando la propiedad ternaria, por tanto, como suma de contribuciones exclusivamente binarias) cuando los sistemas binarios individuales son descritos mediante una ecuación tipo Redlich-Kister

#### 4.2.6. MODELO DE ACREE Y COL.

Acree y col. (1994) desarrollaron, partiendo de una ecuación semiempírica debida a Hwang y col. (1991), una expresión predictiva capaz de estimar propiedades ternarias a partir de medidas de datos binarios. En la deducción de su expresión, Hwang y col. consideraron significativas las contribuciones debidas a las interacciones de dos y tres cuerpos. Así, admitiendo que en una mezcla se producen contactos entre moléculas iguales y diferentes, para el caso de las binarias ocurrirían interacciones de dos cuerpos como 1-1, 2-2 y 1-2; y de tres cuerpos como 1-1-1, 2-2-2, 1-1-2 y 1-2-2. Sobre la base de estas consideraciones previas, Hwang y col. desarrollaron su modelo y obtuvieron, para una mezcla binaria  $i+j$ , la relación:

$$A^{E(ij)} = G^{E(ij)} = x_i x_j (a_0^{(ij)} + a_i^{(ij)} x_i^3 + a_j^{(ij)} x_j^3) \quad (4.94)$$

donde  $A^E$  y  $G^E$  representan, respectivamente, las energías libres de exceso de Helmholtz y de Gibbs, y donde  $a_0, a_i$  y  $a_j$  son coeficientes (el superíndice  $(ij)$  denota cualquier mezcla binaria). Por simple derivación con respecto a la presión

y a la temperatura, Acree y col. pudieron adaptar la ecuación (4.94) para los volúmenes de exceso y las entalpías de exceso.

Hwang y col. propusieron una extensión del modelo básico, desarrollado en las mezclas binarias, para la predicción de energías de Gibbs molares de exceso y potenciales químicos molares de exceso de sistemas ternarios y sistemas multicomponentes de orden mayor. Acree y col. extendieron la aproximación predictiva de Hwang y col. para el caso de los volúmenes molares de exceso y las entalpías molares de exceso de mezclas ternarias. Para una propiedad termodinámica de exceso de una mezcla tricomponente, la relación de Acree y col. (y/o de Hwang y col.) toma la forma:

$$\begin{aligned}
 Y_{123}^E = \sum_{i=1}^2 \sum_{j=i+1}^3 x_i x_j \left( Y_0^{(ij)} + Y_i^{(ij)} x_i^3 + Y_j^{(ij)} x_j^3 \right) = \\
 x_1 x_2 \left( Y_0^{(12)} + Y_1^{(12)} x_1^3 + Y_2^{(12)} x_2^3 \right) \\
 + x_1 x_3 \left( Y_0^{(13)} + Y_1^{(13)} x_1^3 + Y_3^{(13)} x_3^3 \right) \\
 + x_2 x_3 \left( Y_0^{(23)} + Y_2^{(23)} x_2^3 + Y_3^{(23)} x_3^3 \right)
 \end{aligned} \quad (4.95)$$

donde los coeficientes  $Y^{(ij)}$  pueden ser obtenidos bien por ajuste de los datos de propiedades binarias, o bien mediante parametrización de los datos experimentales ternarios. Obviamente, resulta preferible la primera opción, en tanto que se pretende usar la ecuación (4.95) con fines predictivos y no como ecuación de ajuste.

#### 4.2.7. MODELO DE TSAO Y SMITH

Tsao y Smith (1953), con objeto de poder predecir la entalpía de exceso de una mezcla ternaria, sugirieron una ecuación de la forma:

$$Y_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1^o, x_2^o) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1^o, x_3^o) + (1-x_1) Y_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \quad (4.96)$$

en la cual  $Y_{ij}^E(x_i^o, x_j^o)$  se refiere a la propiedad de exceso de las mezclas binarias a las composiciones  $(x_i^o, x_j^o)$ , tal que  $x_i^o = x_1$  para los sistemas binarios 1+2 y 1+3, y  $x_2^o = x_2 / (x_2 + x_3)$  para el sistema binario 2+3. La Figura 4.35 ilustra, en el triángulo de representación de la mezcla ternaria, los  $Y_{ij}^E$  (que, tal como se ha indicado, han de calcularse a composiciones binarias específicas) para el modelo de Tsao y Smith.

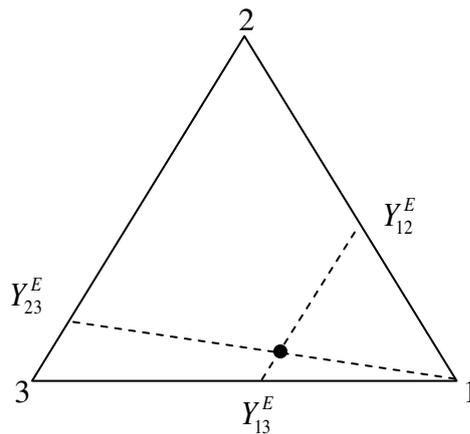


Fig. 4.35. Representación gráfica de  $Y_{ij}^E$  para el método de Tsao y Smith.

A diferencia de las anteriores, la ecuación de Tsao y Smith es de tipo asimétrico, esto es, en ella no todos los sistemas binarios constituyentes son tratados por igual. Por consiguiente, sus estimaciones van a estar condicionadas por la numeración arbitraria de los componentes de la mezcla.

#### 4.2.8. MODELO DE TOOP

Toop (1965) desarrolló una ecuación para la energía libre de Gibbs de exceso muy similar a la propuesta, previamente, por Tsao y Smith para las entalpías de exceso. La novedad de la expresión de Toop reside en una pequeña modificación del tercer término de la ecuación (4.96), tomando, finalmente, la forma matemática:

$$Y_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1^o, x_2^o) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1^o, x_3^o) + (1-x_1)^2 Y_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \quad (4.97)$$

donde los  $Y_{ij}^E$  se refieren a la propiedad de exceso de la mezcla binaria calculada por un procedimiento análogo al de la ecuación de Tsao y Smith, pudiéndose, por tanto, expresar la ecuación (4.97) como:

$$Y_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1, 1-x_1) + (1-x_1)^2 Y_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \quad (4.98)$$

donde  $x_2^o = x_2 / (x_2 + x_3) = 1 - x_3^o$ . Al igual que la ecuación de Tsao y Smith, la ecuación de Toop es asimétrica.

#### 4.2.9. MODELO DE HILLERT

Hillert (1970) propuso una expresión que, en sus dos primeros términos, resulta ser idéntica a las de Tsao y Smith y Toop, pero sustituyendo el tercer término, que éstas presentan, por los dos últimos de la ecuación de Colinet. Por consiguiente, atendiendo a las peculiaridades de los términos intervinientes, la ecuación de Hillert se expresa como:

$$Y_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_2} Y_{23}^E(x_2, 1-x_2) + \frac{x_2}{1-x_3} Y_{23}^E(1-x_3, x_3) \quad (4.99)$$

Finalmente, Hillert (1980) también sugirió una variante de su método asimétrico, en la que mantiene los dos primeros sumandos de la ecuación (4.99) y les añade un tercer término similar al último de la expresión de Muggianu y col.:

$$Y_{123}^E = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{4x_2x_3}{1-(x_2-x_3)^2} Y_{23}^E(x_2^o, x_3^o) \quad (4.100)$$

donde, al igual que en la ecuación (4.89),  $x_2^o = (1+x_2-x_3)/2 = 1-x_3^o$  para el sistema binario 2+3.

#### 4.2.10. ANÁLISIS DE LAS PREDICCIONES DE LOS MODELOS MOLECULARES SEMITEÓRICOS

Como fin de este capítulo, dedicaremos un último epígrafe a los distintos modelos moleculares semiteóricos empleados en la predicción de las propiedades de los sistemas ternarios. Como ya se avanzó en el apartado 4.2, por tratar de forma diferenciada a uno de los sistemas binarios constituyentes (normalmente, el 2+3 de un sistema estándar 1+2+3), algunos de estos modelos son etiquetados como asimétricos (Tsao y Smith, Toop, Hillert). A diferencia de los simétricos (Redlich y Kister, Kohler, Colinet, Rastogi, Muggianu y col., Acree y col.), donde el orden en el que se dispongan los componentes en la mezcla no hace variar las predicciones del modelo, en los asimétricos hubieron de hacerse hasta tres predicciones distintas. Estas últimas se correspondían con las tres disposiciones diferentes que, cambiando el orden a tres productos cualesquiera A, B y C, podían hacerse de un mismo sistema ternario 1+2+3: A+B+C ( $\equiv$ A+C+B), C+A+B ( $\equiv$ C+B+A) y B+A+C ( $\equiv$ B+C+A). Por otra parte, todos los modelos fueron empleados en la predicción de  $V_{123}^E$  y  $\Delta\eta_{123}$  para los ocho sistemas ternarios estudiados.

Para poder desarrollar la faceta predictiva del modelo de Acree y col. fue preciso ajustar, a priori, las propiedades de los sistemas binarios constituyentes con la ecuación (4.93). Los parámetros,  $a_i$ , derivados de la correlación de  $V^E$  y  $\Delta\eta$  con la citada ecuación de Hwang y col. (1991), figuran agrupados en la Tabla 4.12

Los resultados, entendidos como las desviaciones estándar y los errores, que fueron obtenidos para los distintos modelos tratados figuran en la Tabla 4.13 y 4.14

**Tabla 4.12.** Parámetros ( $a_i$ ), desviaciones estándar ( $s$ ) y desviaciones porcentuales ( $\varepsilon$ ) obtenidos en el ajuste de  $V^E$  y  $\Delta\eta$  mediante la ecuación (4.94), para los distintos sistemas binarios a las temperaturas extremas del intervalo de estudio.

<b>(x) Carbonato de Dimetilo + (1-x) 1-Alcohol</b>								
	<i>Etanol</i>		<i>1-Propanol</i>		<i>1-Pentanol</i>		<i>1-Octanol</i>	
	$V^E$	$\Delta\eta$	$V^E$	$\Delta\eta$	$V^E$	$\Delta\eta$	$V^E$	$\Delta\eta$
$a_0$	0.6343	-0.7526	1.4077	-1.5443	2.3712	-2.9950	3.3078	-6.7739
$a_1$	0.3245	0.0501	0.2901	0.2217	0.3592	0.6339	1.2200	1.5503
$a_2$	0.0690	-1.1456	0.3394	-2.7352	0.4252	-4.9600	0.1796	-10.2897
$s$	0.0006	0.0008	0.0030	0.0054	0.0032	0.0067	0.0045	0.0206
$\varepsilon(\%)$	0.5792	0.3152	1.4627	1.5568	0.8996	0.8594	0.7909	1.5299
<b>(x) Carbonato de Dietilo + (1-x) 1-Alcohol</b>								
$a_0$	0.4989	-0.5790	0.9382	-1.4139	1.3547	-2.8674	2.0803	-6.7215
$a_1$	0.6682	0.0863	0.5052	0.2149	0.3842	0.5971	0.4775	1.8519
$a_2$	-0.1982	-0.7730	-0.1964	-2.5628	0.2103	-5.0589	0.1739	-10.6055
$s$	0.0012	0.0023	0.0042	0.0044	0.0012	0.0066	0.0013	0.0104
$\varepsilon(\%)$	1.4512	1.7686	2.6228	1.0986	0.4398	0.8023	0.2798	0.5756
<b>(x) 1-Alcohol + (1-x) n-Undecano</b>								
$a_0$	1.5254	0.0086	1.6484	-1.0363	1.3374	-2.7837	0.6412	-6.6053
$a_1$	2.8033	-0.1231	0.9708	-0.7030	-0.0627	-2.0695	-0.5259	-5.8945
$a_2$	2.4280	-0.6080	1.6161	0.0391	1.2810	1.1491	1.3469	2.4644
$s$	0.0166	0.0093	0.0035	0.0035	0.0101	0.0201	0.0127	0.0215
$\varepsilon(\%)$	4.9729	72.147	1.0763	2.7126	4.7117	7.0217	116.2	3.5858
<b>Carbonato de Dimetilo + n-Undecano</b>				<b>Carbonato de Dietilo + n-Undecano</b>				
	$V^E$	$\Delta\eta$		$V^E$	$\Delta\eta$			
$a_0$	5.9455	-0.1765		4.4345	-0.2652			
$a_1$	2.0274	-0.0511		0.9245	-0.0532			
$a_2$	1.4355	-0.4358		0.7271	-0.1683			
$s$	0.0138	0.0081		0.0033	0.0009			
$\varepsilon(\%)$	1.8772	22.5741		0.3847	1.9611			

### ***Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol + n-Undecano***

Los resultados obtenidos, con todos los modelos simétricos (Tabla 4.13), para el  $V_{123}^E$  para estos sistemas revelan que el de Rastogi y col., cuyo error (promediando el de todos los sistemas) es del 34.0 %, es el que peor predice la citada propiedad. Mientras que los modelos de Kohler y Colinert dan los menores errores, 8.5% y 8.6% respectivamente. Los modelos de Redlich y col. y Kister y Muggianu y col. dan, como era de esperar, el mismo resultado, ya que ambos son equivalentes cuando, como en este sistema, se usa la ecuación de Redlich y Kister (ecuación (2.27) para correlacionar los datos de las mezclas binarias constituyentes. En general, los valores de  $V_{123}^E$  mejor descritos por todos los modelos simétricos aplicados corresponden a la mezcla del Carbonato de Dimetilo + 1-Pentanol + n-Undecano. En cuanto a los distintos modelos asimétricos considerando globalmente los resultados de las tres disposiciones posibles en cada modelo, se observa que los de Toop y Hillert (1970) son los más propicios entre los asimétricos (en ambos casos el error medio cometido en las tres configuraciones es prácticamente el mismo) y el de Hillert (1980) el más adverso.

En general, los modelos simétricos describen mejor  $\Delta\eta_{123}$  que  $V_{123}^E$ . La peor predicción vuelve a ser para el modelo de Rastogi y col donde el error medio, teniendo en cuenta las cuatro mezclas, es del 24.4%. En los demás modelos el error cometido es muy similar. La configuración B+A+C parece ser la más favorable en los modelos simétricos excepto en el caso de las mezclas que contienen Etanol.

### ***Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol + n-Undecano***

Al igual que en las mezclas Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol + n-Undecano el modelo simétrico que peor reproduce los valores de  $V_{123}^E$  y  $\Delta\eta_{123}$  es el de Rastogi y col. en el que el error alcanza el 35.23% y 24.58 % respectivamente.

Los errores para los valores de  $V_{123}^E$  del resto de los modelos simétricos es muy parecido y el sistema mejor descrito por cualquiera de estos modelos es formado por el Carbonato de Dimetilo con 1-Octanol y n-Undecano.

Los modelos de Redlich y Kister , de Muggianu y col. y de Kohler presenta errores muy parecidos para  $\Delta\eta_{123}$  y el modelo de Agree y col. comete los menores errores por sistema, excepto en la mezcla Carbonato de Dimetilo + Etanol + n-Undecano.

La mejor aproximación, al reproducir los valores de  $V_{123}^E$  en la aplicación de los modelos asimétricos, se obtiene con Tsao y col. con la configuración B+A+C y el que comete mayores errores es el de Hillert (1970) con la configuración B+A+C. En general, los errores cometidos para  $\Delta\eta_{123}$  por parte de los modelos asimétricos son menores, en cualquiera de los modelos aplicados, para la configuración B+A+C.

**Tabla 4.13.** Desviaciones estándar y desviaciones porcentuales entre los resultados de  $V_{123}^E$  y  $\Delta\eta_{123}$  experimentales y los predichos por los diversos modelos moleculares semiteóricos. La disposición A+B+C se corresponde con Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol + Undecano

Modelos	Configuración	$V_{123}^E$			
		<i>Carbonato de Dimetilo + 1-Alcohol + n-Undecano</i>			
		1+ 2 + 3	<i>Etanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>1-Pentanol</i>
Redlich y Kister	A + B + C	0.125 (10.5%)	0.130 (11.2%)	0.064 (5.8%)	0.086 (10.0%)
Kohler	A + B + C	0.111 (8.6%)	0.118 (9.8%)	0.055 (4.7%)	0.091 (10.9%)
Colinert	A + B + C	0.105 (8.9%)	0.110 (9.6%)	0.051 (4.5%)	0.098 (11.3%)
Rastogi y col.	A + B + C	0.442 (40.7%)	0.423 (37.7%)	0.385 (32.7%)	0.300 (24.7%)
Muggianu y col-	A + B + C	0.125 (10.5%)	0.130 (11.2%)	0.064 (5.8%)	0.858 (10.0%)
Acree y col	A + B + C	0.182 (15.3%)	0.175(15.3%)	0.103 (9.2%)	0.053 (5.2%)
Tsao y Smith	A + B + C	0.055 (4.3%)	0.045 (3.6%)	0.020 (1.8%)	0.110 (13.0%)
	C + A+ B	0.088 (7.9%)	0.056 (4.6%)	0.057 (5.5%)	0.209 (24.5%)
	B +A +C	0.119 (10.8%)	0.145 (12.8%)	0.214 (19.7%)	0.359 (40.1%)
Toop	A + B + C	0.127 (10.2%)	0.119 (9.8%)	0.059 (4.8%)	0.091 (11.0%)
	C + A+ B	0.114 (10.5%)	0.114 (10.0%)	0.056 (4.8%)	0.089 (10.3%)
	B +A +C	0.094 (7.4%)	0.110 (9.2%)	0.050(4.6%)	0.115 (13.8%)
Hillert (1970)	A + B + C	0.181 (18.0%)	0.159 (13.7%)	0.137 (12.8%)	0.159 (18.9%)
	C + A+ B	0.081 (7.5%)	0.084 (6.5%)	0.224 (18.4%)	0.446 (39.9%)
	B +A +C	0.661 (52.6%)	0.623 (47.7%)	0.679 (53.1%)	0.819 (76.5%)
Hillert (1980)	A + B + C	0.136 (11.6%)	0.123 (10.4%)	0.060 (4.9%)	0.091 (10.8%)
	C + A+ B	0.114 (10.5%)	0.115 (10.2%)	0.057 (4.9%)	0.089 (10.3%)
	B +A +C	0.098 (7.9%)	0.117 (9.9%)	0.057 (5.7%)	0.109 (13.0%)
		$\Delta\eta_{123}$			
Redlich y Kister	A + B + C	0.016 (12.1%)	0.009 (2.3%)	0.055 (7.6%)	0.132 (9.3%)
Kohler	A + B + C	0.011 (8.1%)	0.020 (4.4%)	0.078 (8.4%)	0.174 (8.9%)
Colinert	A + B + C	0.010 (8.0%)	0.017 (5.0%)	0.071 (10.2%)	0.170 (12.3%)
Rastogi y col.	A + B + C	0.048 (32.2%)	0.093 (25.8%)	0.156 (21.2%)	0.328 (18.5%)
Muggianu y col-	A + B + C	0.016 (12.1%)	0.009 (2.3%)	0.055 (7.6%)	0.132 (9.3%)
Acree y col	A + B + C	0.032 (24.7%)	0.025 (6.3%)	0.024 (4.4%)	0.069 (6.1%)
Tsao y Smith	A + B + C	0.015 (9.7%)	0.096 (30.2%)	0.244 (37.9%)	0.577(42.8%)
	C + A+ B	0.020(16.1%)	0.100 (31.9%)	0.251 (42.2%)	0.572 (47.0%)
	B +A +C	0.011 (6.1%)	0.014 (3.3%)	0.013 (2.0%)	0.033 (2.2%)
Toop	A + B + C	0.010(6.8%)	0.053 (15.3%)	0.136 (19.0%)	0.298 (20.3%)
	C + A+ B	0.021 (16.9%)	0.023 (5.1%)	0.102 (13.5%)	0.247 (16.2%)
	B +A +C	0.066 (55.2%)	0.023 (6.4%)	0.022 (3.6%)	0.043 (3.0%)
Hillert (1970)	A + B + C	0.026 (20.7%)	0.172 (52.5%)	0.440 (70.8%)	0.969 (74.5%)
	C + A+ B	0.075 (33.8%)	0.234 (62.1%)	0.491 (68.7%)	1.128 (75.0%)
	B +A +C	0.028 (21.3%)	0.025 (8.3%)	0.168 (2.6%)	0.031 (1.6%)
Hillert (1980)	A + B + C	0.009 (6.6%)	0.051 (14.9%)	0.132 (19.2%)	0.287 (20.7%)
	C + A+ B	0.023 (18.2%)	0.016 (3.8%)	0.088 (12.7%)	0.228 (16.3%)
	B +A +C	0.017 (11.7%)	0.023 (6.3%)	0.023 (3.8%)	0.043 (3.1%)

**Tabla 4.14.** Desviaciones estándar y desviaciones porcentuales entre los resultados de  $V_{123}^E$  y  $\Delta\eta_{123}$  experimentales y los predichos por los diversos modelos moleculares semiteóricos. La disposición A+B+C se corresponde con Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol + Undecano

Modelos	Configuración	$V_{123}^E$			
		<i>Carbonato de Dietilo + 1-Alcohol + n-Undecano</i>			
		1+ 2 + 3	<i>Etanol</i>	<i>1-Propanol</i>	<i>1-Pentanol</i>
Redlich y Kister	A + B + C	0.090(9.7%)	0.083 (8.6%)	0.072 (8.9%)	0.019 (2.6%)
Kohler	A + B + C	0.076 (7.4%)	0.073 (7.3%)	0.066 (7.7%)	0.015 (2.1%)
Colinert	A + B + C	0.073 (7.7%)	0.072 (7.6%)	0.064 (7.6%)	0.013 (1.8%)
Rastogi ycol.	A + B + C	0.334 (37.9%)	0.324 (35.2%)	0.309(35.6%)	0.243 (32.2%)
Muggianu y col-	A + B + C	0.090 (9.7%)	0.083 (8.6%)	0.072 (8.9%)	0.019 (2.6%)
Acree y col	A + B + C	0.138 (15.3%)	0.112 (11.8%)	0.093 (11.4%)	0.039 (5.2%)
Tsao y Smith	A + B + C	0.022 (2.4%)	0.036 (4.6%)	0.021 (2.3%)	0.026 (3.6%)
	C + A+ B	0.059 (5.9%)	0.050 (5.8%)	0.017 (1.9%)	0.060 (8.9%)
	B +A +C	0.108 (12.6%)	0.141 (17.7%)	0.129 (15.4%)	0.164 (21.9%)
Toop	A + B + C	0.084 (8.2%)	0.080 (8.1%)	0.067 (7.9%)	0.018 (2.4%)
	C + A+ B	0.083 (8.2%)	0.084 (9.0%)	0.069 (7.8%)	0.029 (4.1%)
	B +A +C	0.064 (6.6%)	0.055 (5.8%)	0.061 (7.5%)	0.017 (2.5%)
Hillert (1970)	A + B + C	0.220 (25.9%)	0.204 (24.2%)	0.123 (14.0%)	0.101 (16.4%)
	C + A+ B	0.068 (8.0%)	0.082 (10.5%)	0.117 (13.0%)	0.152 (16.4%)
	B +A +C	0.462 (46.0%)	0.473 (49.2%)	0.464 (46.8%)	0.513 (65.1%)
Hillert (1980)	A + B + C	0.093 (9.9%)	0.078 (8.8%)	0.069 (8.3%)	0.020 (2.6%)
	C + A+ B	0.084 (8.3%)	0.086 (9.2%)	0.070 (7.9%)	0.030 (4.2%)
	B +A +C	0.067 (7.1%)	0.058 (6.1%)	0.064 (8.1%)	0.014 (2.0%)
$\Delta\eta_{123}$					
Redlich y Kister	A + B + C	0.022(18.1%)	0.010 (3.3%)	0.058 (8.8%)	0.125 (8.8%)
Kohler	A + B + C	0.019 (14.1%)	0.022 (5.0%)	0.081 (9.2%)	0.171 (8.5%)
Colinert	A + B + C	0.018 (14.9%)	0.019 (6.0%)	0.076 (12.7%)	0.159 (11.9%)
Rastogi ycol.	A + B + C	0.047 (37.9%)	0.075 (23.7%)	0.135 (18.9%)	0.281(17.8%)
Muggianu y col-	A + B + C	0.022 (18.1%)	0.010 (3.3%)	0.058 (8.8%)	0.125 (8.8%)
Acree y col	A + B + C	0.033 (27.3%)	0.015 (4.6%)	0.027 (5.4%)	0.068 (6.8%)
Tsao y Smith	A + B + C	0.013 (10.1%)	0.086 (29.5%)	0.239 (41.2%)	0.502 (38.8%)
	C + A+ B	0.010 (7.1%)	0.099 (35.6%)	0.258 (46.9%)	0.558 (51.1%)
	B +A +C	0.012 (8.0%)	0.006 (1.4%)	0.006 (0.8%)	0.020 (1.8%)
Toop	A + B + C	0.011 (7.9%)	0.048 (15.0%)	0.136 (21.6%)	0.276 (19.6%)
	C + A+ B	0.025 (22.1%)	0.026 (6.9%)	0.107 (15.4%)	0.235 (15.4%)
	B +A +C	0.021 (15.5%)	0.016 (5.0%)	0.016 (2.6%)	0.031 (2.7%)
Hillert (1970)	A + B + C	0.022 (19.0%)	0.171 (58.6%)	0.446 (75.5%)	1.008 (83.3%)
	C + A+ B	0.042 (21.4%)	0.192 (54.5%)	0.457 (69.6%)	0.932 (62.8%)
	B +A +C	0.019 (14.5%)	0.027 (10.9%)	0.026 (6.0%)	0.023(2.2%)
Hillert (1980)	A + B + C	0.012 (9.0%)	0.048 (14.7%)	0.133 (22.1%)	0.270 (20.3%)
	C + A+ B	0.027 (23.2%)	0.018 (5.7%)	0.093 (14.8%)	0.205 (14.9%)
	B +A +C	0.022 (16.4%)	0.017 (5.4%)	0.017 (2.8%)	0.030 (2.5%)

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSIONES**

**Primera:** Mediante un densímetro de oscilación mecánica y para todo el intervalo de composiciones, se han determinado las densidades ( $\rho$ ) de los sistemas binarios Carbonato de Dimetilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) y Carbonato de Dietilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) a las 283.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K. Para las mezclas binarias (Carbonato de Dimetilo, Carbonato de Dietilo) + n-Undecano y (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) + n-Undecano y los sistemas ternarios Carbonato de Dimetilo (1) + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) (2) + n-Undecano (3) y Carbonato de Dietilo (1) + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) (2) + n-Undecano (3) las medidas se hicieron solo a la temperatura de 303.15 K, todas las medidas fueron hechas a la presión atmosférica. A partir de los datos composición-densidad y las propiedades de los componentes puros, se obtuvieron los volúmenes molares de exceso.

**Segunda:** Haciendo uso de un viscosímetro automático, se han determinado a la presión atmosférica, Para las mismas mezclas anteriormente citadas y a las mismas temperaturas, en todo el intervalo de composiciones, las viscosidades cinemáticas ( $\nu$ ). Los resultados experimentales se usaron, en combinación con las composiciones y densidades de las mezclas y componentes puros, para obtener las viscosidades dinámicas ( $\eta$ ) y las desviaciones de la viscosidad respecto del comportamiento lineal promediado en los componentes puros ( $\Delta\eta$ ).

**Tercera:** Se midieron entalpías molares de exceso para los sistemas binarios: Carbonato de Dimetilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) y Carbonato de Dietilo + (Etanol, 1-Propanol, 1-Pentanol, 1-Octanol) haciendo uso de un microcalorímetro Calvet a la temperatura de 303.15 K

**Cuarta:** La dependencia con la composición para las distintas propiedades medidas ( $V^E$ ,  $\Delta\eta$  y  $H^E$ ) es bien descrita por la ecuación de Redlich y Kister, a todas las temperaturas y para todos los sistemas. El número de parámetros de esta ecuación se optimizó gracias al test-F

**Quinta:** Se ha analizado la validez de seis ecuaciones específicas para la correlación de datos fracción molar-viscosidad cinemática / dinámica de las cuales tres poseen un solo parámetro, dos son biparamétricas y una es triparamétrica. Como podría esperarse, las correlaciones son mejores cuanto mayor es el número de parámetros ajustables y, generalmente, mejoran con el aumento de la temperatura. La ecuación triparamétrica de McAllister presenta los mejores resultados para los diez tipos de sistemas binarios estudiados, oscilando las desviaciones porcentuales promedio sobre las cuatro temperaturas entre el 0.05% y el 0.7% siendo la desviación media global del 0.3%

**Sexta:** A partir de datos experimentales de las densidades de las mezclas y las propiedades de los componentes puros, se obtuvieron los volúmenes molares de exceso ( $V_{123}^E$ ). La correlación dada por Cibulka, que es una simplificación de la propuesta por Morris y col., fue suficiente para representar de forma adecuada funciones  $V^E=V^E(x_1,x_2)$ .

**Séptima:**El análisis de las propiedades de mezcla binaria obtenidas en este estudio y de las entalpías de exceso permite poner de manifiesto cuatro aspectos fundamentales:

- (a) Los volúmenes molares de exceso de todos los sistemas presentan valores positivos a todas las composiciones y temperaturas, aumentando su magnitud a medida que la temperatura aumenta.
- (b) El proceso de mezclado a 303.15 K es netamente endotérmico para todos los tipos de sistemas investigados. Este resultado puede ser atribuido a un predominio de los efectos producidos por la ruptura de interacciones homomoleculares sobre los efectos exotérmicos derivados de la promoción de interacciones heteromoleculares y los de carácter estructural (presentando estos últimos una proyección poco notable sobre la magnitud de esta propiedad).

- (c) Las desviaciones de la viscosidad son negativas en todo el intervalo de composiciones, disminuyendo su magnitud (haciéndose menos negativas) conforme la temperatura aumenta. Estos resultados sugieren que la fracción de energía debida a las interacciones dispersivas es superior, en todos los sistemas, al conjunto de aquellas debidas a otro tipo de interacciones

**Octava:** Se aplicó el modelo de contribución de grupos de Nitta-Chao. (1977), en combinación con varios juegos de parámetros propuestos en la literatura, para la predicción de los volúmenes molares de exceso,  $V^E$  y  $H^E$  de los sistemas binarios y ternarios. Observando que para los sistemas binarios el modelo subestima los valores de los volúmenes molares de exceso, solo en las mezclas en las que cualquiera de los dos carbonatos están combinados con el Etanol y en las de (Etanol y Propanol) con n-Undecano los sobrestima. El modelo no es capaz de reproducir la simetría de las curvas con la excepción de los sistemas Carbonato de Dimetilo y Carbonato de Dietilo con n-Undecano.

**Novena:** Se aplicó el modelo de contribución de grupos UNIFAC-VISCO, debido a Chevalier y col. (1988), para la predicción de las viscosidades cinemáticas de los sistemas binarios y ternarios, usando el juego de parámetros propuesto por los autores (ampliado por Gaston-Bonhomme y col., 1994) excepto los referidos al grupo carbonato y sus interacciones, así como los parámetros estructurales del mismo, que se han obtenido de los trabajos publicados por Rodríguez y col.: Carbonato – Alcano (2003) y Carbonato – Alcohol (2004). En general el modelo subestima los valores de las viscosidades cinemáticas, pero reproduce las pendientes de las curvas así como las distancias entre ellas.

**Décima:** Se utilizaron los parámetros binarios para predecir los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de la viscosidad de los sistemas ternarios mediante los modelos simétricos de Redlich y Kister, Kohler, Colinet, Rastogi y col., Muggianu y col. y Acree y col. y los modelos asimétricos de Tsao y Smith,

Toop y Hillert, pudiendo así evaluar su capacidad predictiva. Del análisis comparativo entre los resultados experimentales y los predichos por los distintos modelos, se puede establecer que:

- (a) Los modelos simétricos mostraron una desviación global para las predicciones de  $\Delta\eta_{123}$  que resultó inferior a la de  $V_{123}^E$  en los sistemas con Carbonato de Dimetilo y al contrario en los que contienen Carbonato de Dietilo. Tanto para  $V_{123}^E$  como para  $\Delta\eta_{123}$ , el que dio peor resultado global fue el de Rastogi y col.
  
- (b) En general, para ambas propiedades, el modelo de Hillert (1980) es el que presenta una menor desviación global (calculada como un promedio para el total de sistemas), mientras que el de Hillert (1970) es el que da un peor resultado general.

## **BIBLIOGRAFÍA**

- Abrams, D.S.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, 21, **1975**, 116
- Acree, W.E., Jr.; Zvaigzne, A.I.; Naidu, P.R.; *Phys. Chem. Liq.*, 27, **1994**, 69
- Al-Dujaili, A.H.; Awwad, A.M.; *Fluid Phase Equilib.*, 55, **1990**, 355-364
- Allen, G.; Wilson, G.J.; Gee, G.; *Polymer*, 1, **1960**, 456
- Aralaguppi M.I.; Jadar C.V.; Aminabhavi T.M.; *J. Chem. Eng. Data*, 44, **1999**, 216
- Amigo, A.; *Tesis Doctoral, Universidad de Santiago de Compostela* **1991**
- Aminabhavi, T.M.; Barnerjee, K.; *J. Chem.Eng.Data*, **1998**, 43, 1096-1101
- Arrhenius, S.; *Z. Phys. Chem.*, 1, **1887**, 285
- Bagley, E.B.; Nelson, T.P.; Barlow, T.W.; Chen, S.A.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 9, **1970**, 93.
- Bearman, R.J.; Jones, P.F.; *J. Chem. Phys.*, 33, **1960**, 1432
- Bender, M.; Heintz, A.; *Fluid Phase Equilib.*, 89, **1993**, 197-215
- Bender, M.; Hauser, J.; Heintz, A.; *Ver. Bunsen-Ges.Phys.Chem.*, 95, **1991**, 801
- Berro, C., *Thèse D'état. L'Université D'aix-Marseille II*, **1984**
- Berro, C.; Peneloux, A.; *J. Chem. Eng. Data*, 29, **1984**, 206
- Berro, C.; Rogalski, M.; Péneloux, A.; *Fluid Phase Equilib.*, 8, **1982a**, 55-73
- Berro, C.; Rogalski, M.; Peneloux, A.; *J. Chem. Eng. Data*, 27, **1982b**, 352-355

Bevington, P.R.; *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences*.  
McGraw-Hill, New York, **1969**

Bhattacharyya, S.N.; Patterson, D.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 81, **1985**, 375

Bienkowski, P.R.; Chao, K.C.; *J. Chem. Phys.*, 53, **1975**, 4217

Bondi, A.; *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*, Wiley,  
New York, **1968**

Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; García, M.; *Phys. Chem. Liq.*, 22, **1991**, 245

Bravo, R.; Pintos, M. Baluja, M.C.; Paz-Andrade, M. I.; Roux-Desgranges, G.;  
Grolier, J. P.-E., *J. Chem. Thermodyn.*; 16, **1984**, 73-79

Brown, I.; Fock, W.; Smith, F.; *J. Chem. Thermodyn.*; 1, 1969, 273

Calvet E.; *Microcalorimétrie et Thermogenèse*, C.N.R.S., París, **1967**

Calvet, E.; Prat, H.; *Recent Progress in Microcalorimetry*, Dunod, París, **1958**

Calvet, E.; Prat, H.; *Microcalorimétrie: Applications Physico-Chimiques et  
Biologiques*, Masson, París, **1956**

Cannon, M.R.; Manning, R.E.; Bell, J.D.; *Ann. Chem.*, 32, **1960**, 355

Canosa J.; Rodríguez A.; Tojo J.; *J. Chem. Eng. Data*, 45, **2000**, 471

Carnahan, N.F.; Starling, K.E.; *J. Chem. Phys.*, 51, **1969**, 635

Casás, L.M.; Touriño, A.; Orge, B.; Marino, G.; Iglesias, M.; Tojo, J., *J. Chem.  
Eng. Data*, 47, **2002**, 887-893

- Chaudhari, S.K.; Katti, S.S.; *J. Chem. Thermodyn.*; 17, **1985**, 101
- Chevalier, J.L.E.; Petrino, P.J.; Gaston-Bonhomme, Y.H.; *Chem. Eng. Sci.*, 43, **1988**, 1303
- Chowdhury, M.A.; Majid, M.A.; Saleh, M.A.; *J. Chem. Eng. Data*, 33, **2001**, 347-360
- Chueh, P.L.; Muirbrook, N.K.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, 11, **1965**, 1097
- Cibulka, I.; *Collect. Czech. Chem. Comm.*, 47, **1982**, 1414
- Colinet, C.; *D.E.S., Fac. des Sci. Univ. Grenoble, France*, **1967**
- Comelli, F.; Francesconi, R.; Castelari, C.; *J. Chem.Eng.Data*, 44, **1999**, 739-743
- Comelli, F.; Francesconi, R.; *J. Chem.Eng.Data*, 42, **1997**, 705-709
- Corradini, F.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G.; *Can. J. Chem. Eng.*, 71, **1993**, 124
- Costas M.; Bhattacharyya S.N.; Patterson D.; *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I*, 81 **1985**, 387
- D'Aprano, A.; Donato, I.D.; Liveri, V.T.; *J. Sol. Chem.*; 19, **1990**, 711-720
- De Cominges, B.E.; Piñeiro, M.M.; Mosteiro, L.; Iglesias T.P.; Legido, J.L.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 72, **2003**, 129-133
- De Cominges, B.E.; Pineiro, M.M.; Mosteiro, L.; Mascato, E.; Mato, M.M.; Iglesias, T.P., Legido, J.L.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 70, **2002**, 217-227

De Cominges, B.E.; Piñeiro, M.M.; Mosteiro, L.; Iglesias T.P.; Legido, J.L.; Paz Andrade M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, 46, **2001**, 1206-1210

De Cominges, B.E.; Iglesias T.P.; Piñeiro, M.M.; Legido, J.L.; Paz Andrade M.I.; *Phys. Chem. Liq.*; 37, **1999**, 683-699

De Cominges, B.E.; Piñeiro, M.M.; Iglesias T.P.; Legido, J.L.; Paz Andrade M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, 30, **1998**, 1147-1157

Diaz Peña, M.; Rodriguez-Cheda, D.; *Anales de Química*, 66, **1970**, 637

Domínguez, M.; Cea, P.; La Fuente, C.C.; Royo, F.M., Urieta, J.S.; *J. Chem. Thermodyn.*, 28, **1996a**, 779-786

Domínguez, M.; Pardo, J.; López, F.M.; Royo, F.M., Urieta, J.S.; *Fluid Phase Equilib.*, 124, **1996b**, 147-159

Dzida, M.; Marczak, W.; *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 826-836

Eyring, H.; *J. Chem. Phys.*, 4, **1936**, 283

Eyring, H.; *J. Chem. Phys.*, 3, **1935**, 107

Ferreya de Ruiz Holgado M.E.; de Schaefer C.R.; Arancibia E.L.; *J. Chem. Eng. Data*, 47, **2002**, 144

Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, **1964**, 3507

Fort, R.; Moore, W.R.; *Trans. Faraday Soc.*, 62, **1966**, 1112

Francesconi, R.; Comelli, F.; *J. Chem.Eng.Data*, 44, **1999a**, 44-47

- Francesconi, R.; Comelli, F.; Castelari, C.; *Thermochim. Acta*, 327, **1999b**, 145-149
- Francesconi, R.; Comelli, F.; *J. Chem.Eng.Data*, 42, **1997**, 45-48
- Franjo, C.; Jiménez, E.; Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, 40, **1995a**, 68-70
- Franjo, C.; Menaut, C.P.; Jiménez, E.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; Jiménez, E.; *J. Chem. Eng. Data*, 40, **1995b**, 992-994
- Franjo C.; Lorenzana M. T.; Segade L.; Jiménez E.; Legido J. L.; Paz Andrade M. I.; *J. Chem. Thermodyn.* 27, **1995c**, 1197.
- Franjo C.; Lorenzana M. T.; Legido J. L.; Paz Andrade M. I.; Jiménez E.; *J. Chem. Thermodyn.* 26, **1994**, 1025-1030.
- Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, 21, **1975**, 1086.
- French, H.T.; Richards, A.; Stokes, R.H.; *J. Chem. Thermodyn.*, 11, **1979**, 671-686
- García J.; Lugo, L.; Comuñas, M.J. López, E.R.; Fernández, J.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, 12, **1998**, 1707-1712.
- García de la Fuente, I.; Gonzalez, J.A.; Cobos, J.C.; Casanova, C., *J. Solution*, 24, **1995**, 827-835.
- García de la Fuente, I.; Rodríguez, J.F.; González, J.A.; Cobos, J.C.; Casanova, C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 24, **1992a**, 23-27
- García de la Fuente, I.; Rodríguez, J.F.; González, J.A.; Cobos, J.C.; Casanova, C.; *J. Solution Chem.*, 21, **1992b**, 425-431

García de la Fuente, I.; Gonzalez, J.A.; Cobos, J.C.; Casanova, C., *J. Chem. Eng. Data*, 37, **1992c**, 535-537

García- Garabal, S.; Jiménez, E.; Segade, L.; Casas, H.; Frajo, C.; Legido, J.L.; Paz Andrada, M.I.; *Thermochim. Acta*; 405, **2003a**, 147-154

García- Garabal, S.; Segade, L.; Cabeza, O.; Frajo, C.; Jiménez, E.; *J. Chem. Eng. Data*, 48, **2003b**, 768-773

García- Garabal, S.; Jiménez, E.; Frajo, C.; Segade, L.; Casas, H.; Legido, J.L.; Paz Andrada, M.I.; *Fluid Phase Equilib.*, 182, **2001**, 265-277

García- Garabal, S.; Segade, L.; Frajo, C.; Jiménez, E.; Piñeiro, M.M.; Legido, J.L.; Paz Andrada, M.I.; *J. Therm. Anal.*, 52, **1998**, 815-822

Gaston-Bonhomme, Y.H.; Petrino, P.J.; Chevalier, J.L.E.; *Chem. Eng. Sci.*, 49, **1994**, 1799.

Gates, J.A.; Wood, R.H.; Cobos, J.C.; Casanova, C.; Roux, A.H.; Roux-Desgranges, G.; Grolier, J.P.-E.; *Fluid Phase Equilib.*, 27, **1986**, 137

Gayol, A.; Iglesias, M.; Goenaga, J.M.; Concha, R.G.; Resa, J.M.; *J. Molecular Liquids*, 135, **2007**, 105-114

Gespert, M.; Ernst, S.; *J. Sol. Chem.*; 32, **2003**, 831-852

Gill, S. H.; Chen, Y. J.; *Rev. Sci. Instrum.*, 43, **1972**, 774

Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H.; *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York, **1941**

Gray, C.G.; Gubbins, K.E.; *Theory of Molecular Fluids*, Clarendon Press, Oxford, **1984**

- Grupta, B.M.C.V.; Naidu, P.R.; Rao, M.V.P.; *J. Chem. Thermodyn.*, 8, **1976**, 191
- Grunberg, L.; *Trans. Faraday Soc.*, 50, **1954**, 1293.
- Grunberg, L.; Nissan, A.H., *Nature*, 164, **1949**, 799.
- Guggenheim, E.A.; *Mixtures. Clarendon Press, Oxford, London*, **1952**.
- Guggenheim, E.A.; *Proc. Roy. Soc. London*, 183, **1944**, 213.
- Handa, Y.P.; Benson, G.C.; *Fluid Phase Equilib.*, 3, **1979**, 185.
- Hansen, C.M.; *I&EC Prod. Res. Devel.*, 8, **1969**, 2
- Heintz, A.; Schmittecker, B.; Wagner, D.; Lichtenthaler, R.N.; *J. Chem. Eng. Data*, 31, **1986**, 487-492
- Heric, E.L.; *J. Chem. Eng. Data*, 11, **1966**, 66
- Hijmans, J.; Hollman, T.; *The Principle of Corresponding States for Chain-Molecule Liquids and Their Mixtures, Advances in Chemical Physics*. Wiley Interscience, New York, **1969**
- Hildebrand, J.H.; Scott, R.L.; *The Solubility of Non-electrolytes*. Reinhold Pub. Co., New York, 3<sup>rd</sup> ed., **1950**
- Hillert, M.; *Calphad*, 4, **1980**, 1
- Hillert, M.; *Phase Transformations*. A.S.M. Metals Park, Ohio, **1970**
- Hind, R.K.; McLaughlin, E.; Ubbelohde, A.R.; *Trans. Faraday Soc.*, 56, **1960**, 328

- Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B.; *Molecular Theory of Gases and Liquids*,. John Wiley & Sons, New York. **1964**
- Hoheisel, C.; *Theoretical Treatment of Liquids and Liquids Mixtures*. Ed. Elsevier, Amsterdam. **1993**
- Hwang, C.-A.; Holste, J.C.; Hall, K.R.; Mansoori, G.A.; *Fluid Phase Equilib.*, **62**, **1991**, 173
- Iglesias, T.P.; Forniés-Marquina, J.M.; De Cominges, B.; *Molecular Physics.*, **103**, **2005**, 2639-2646
- Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Pereira, S.M.; De Cominges, B.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **32**, **2000**, 923-930
- Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Romaní, L.; Peleteiro, J.; Franjo, C.; *Phys. Chem. Liq.*, **30**, **1995**, 159-168
- Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Romaní, L.; Peleteiro, J.; Franjo, C.; *J. Chem. Thermodyn.*, **26**, **1994**, 797-802
- Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Romaní, L.; Paz Andrade, M.I.; *Phys. Chem. Liq.*, **25**, **1993a**, 135-143
- Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Romaní, L.; Peleteiro, Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **25**, **1993b**, 1325-1332
- Ilic P.V.; Jiménez E.; Legido J. L.; Fernández J.; Paz Andrade M. I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **22**, **1990**, 865
- Indraswati N.; Mudjijati; Wicaksana F.; Hindarso H.; Ismadji S.; *J. Chem. Eng. Data*, **46**, **2001**, 696

- Irving, J.B.; *Viscosities of Binary Liquid Mixtures: The Effectiveness of Mixture Equations*. NEL Report N° 630, East Kilbride (Scotland), **1977**
- IUPAC (1995): *Pure & Appl. Chem.*, 68, **1996**, 2339
- IUPAC , *Tables Pure Appl. Chem.* , 64, **1992**, 619
- I.U.P.A.C., *Comision on Thermodynamics and Thermochemistry, Bull. Thermodyn. Thermochem.*, 13, **1970**,507.
- Jiménez, E.; Segade, L.; Franjo; C., Piñeiro, M.M.; Paz Andrade, M.I.; *Fluid Phase Equilibria*, 179, **2001**, 363-383
- Jiménez, E.; Casás, H.; Segade, L.; Franjo; C., *J. Chem. Eng. Data*, 45, **2000**, 862-866
- Jiménez, E.; Franjo, C.; Segade, L.; Casas, H.; García-Garabal, S.; Cabanas, M.; Piñeiro, M.M.; Paz Andrade, M.I.; *Thermochim. Acta*, 328, **1999**, 259-263.
- Jiménez, E.; Franjo, C.; Segade, L.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Solution Chem.*, 27, **1998a**, 569-579
- Jiménez, E.; Segade, L.; Franjo; C., Casas, H.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *Fluid Phase Equilibria*, 149, **1998b**, 339-358
- Jiménez, E.; Franjo, C.; Segade, L.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, 42, **1997a**, 262-265
- Jiménez, E.; Franjo, C.; Menaut, C.P.; Segade, L.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, 29, **1997b**, 117-124.
- Jiménez, E.; Franjo, C.; Segade, L.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *Fluid Phase Equilib.*, 133, **1997c**, 173-177

Kaiser, B.; Laesecke, A.; Schmeck, M.; *Int. J. Thermophys.*, 10, **1989**, 713

Kalidas, R.; Laddha, G.S.; *J. Chem. Eng. Data*, 9, **1964**, 142

Kato, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53**, **1980**, 1937

Kato, M.; Suzuki, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 51, **1978**, 1020

Katti, P.K.; Chaudrhi, M.M.; *J. Chem. Eng. Data*, 9, **1964**, 442

Kaur, H.; Samra, N.S.; Mahl, B.S.; Khurma, J.R.; Bender, M.; Heintz, A.; *Fluid Phase Equilib.*, 67, **1991**, 241-257

Kell, G.S.; *J. Chem. Eng. Data*, 20, **1975**, 97

Keller, M.; Schnabel, S.; Heintz, A.; *Fluid Phase Equilib.*, 110, **1995**, 231-265

Kohler, F.; *Monatsh. Chem.*, 91, **1960**, 738

Kolhrausch, *Praktische Physik*, Vol. 3, Ed. 22, **1968**, p. 40; B.G. Teubner, Stuttgart, Alemania

Ku, H.H.; *Journal of Research of the National. Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation*, 70C, **1966**, 263

Kumar, K.S.; Naidu, P.R.; *J. Chem. Eng. Data*, 38, **1993**, 156-159

Kwaterski, M.; Rezanova, E.N.; Lichtenthaler, R.N.; *Fluid Phase Equilib.*, 237, **2005**, 170-185

Langmuir, I.; *Colloid Symp. Monogr.*, 3, **1925**, 48

Lee M.-J.; Lin T.-K.; Pai Y.-H.; Lin K.S.; *J. Chem. Eng. Data*, 42, **1997**, 854

- Lee, T.W.; Greenkorn, R.A.; Chao, K.G.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 11, **1972**, 293
- Legido, J.L.; Jiménez, E.; Franjo, C.; Segade, L.; Paz Andrade, M.I.; *Fluid Phase Equilib.*, 136, **1997**, 315-321
- Levichev, S.A.; *Fiz. Khim.Svoistav Rastvorov*, **1964**, 219
- Levenberg, K.; *Quart. Appl. Math.*, 2, **1944**, 164
- Levichev, S.A.; *Fiz. Khim.Svoistav Rastvorov*, **1964**, 219
- Li, S.; Dong, H.; Yan, W.; Peng, B.; *J. Chem.Eng.Data*, 50, **2005**, 1087-1090
- Lide D.R., *Handbook of Chemistry and Physics*, 80<sup>th</sup> Ed., C.R.C. Press, Boca Raton, FL, **1999–2000**
- Liew K.Y.; Seng C.E.; Ng B.H.; *J. Solution Chem.*, 22, **1993**, 1033
- Liew K.Y.; Seng C.E.; Ng B.H.; *J. Solution Chem.*, 21, **1992**, 1177
- Linek, J.; *Institute of Chemical Process, Fundamentals, Academy of Sciences of the Czech Republic. Prague, Czech Rep. ELDATA Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*, 1, **1995**, 43-45, 47-52
- Liu, A.; Pusicha, K.; Demiriz, A.M.; Kohler, F.; *J. Solution Chem.*, 20, **1991**, 39-56
- Liu, Y.; Wang, Z.L.; Sun, X.D.; Zhou, R.; *Thermochimica Acta*, 123, **1988**, 169
- London, F.; *Trans. Faraday Soc.*, **1937**, 8
- London, F.; *Z. Phys. Chem.*, B11, **1930**, 222
- López M., Carballo E.; Franjo C.; Salgado J.; Vijande J., Legido J. L.; *J. Chem. Thermodyn.*, 27, **1995**, 1281

López M.; Legido J. L.; Jiménez E.; Romaní L.; Carballo E.; Paz Andrade M. I.;  
*J. Chem. Thermodyn.*, 25, **1993**, 321

López M.; Paz Andrade M. I.; Legido J. L.; Romaní L.; Peleteiro J.; Jiménez. E.;  
*Phys. Chem. Liq.*, 25, **1993**, 145

López M.; Legido J. L.; Romaní L.; Carballo E.; Perez-Martell E.; Jiménez E.;  
Paz Andrade M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, 24, **1992**, 205

Lorenzana M. T.; Jiménez E.; Legido J. L.; Fernández J.; Paz Andrade M. I.; *J.*  
*Chem. Thermodyn.* 25, **1993**, 1041

Lorenzana M. T.; Franjo C.; Jiménez E.; Peleteiro J.; Romaní L.; Paz Andrade M.  
I.; *Thermochimica Acta* 25, **1993**, 145

Marino, G.; Piñeiro, M.M.; Iglesias, M.; Orge, B.; Tojo, J.; *J. Chem. Eng. Data*,  
46, **2001**, 728-734

Marquardt, D.W.; *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, 11, **1963**, 431

Matos J.S.; Trenzado J.L.; González E.; Alcalde R.; *Fluid Phase Equilib.*, 186,  
**2001**, 207

Marsh, K.N.; Burfitt, C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 7, **1975**, 955-968

Marsh, K.N.; Stokes, R. H.; *J. Chem. Thermodyn.*, 1, **1969**, 223-225

Mascato, E.; Mosteiro, L.; Piñeiro, M.M.; García, J.; Iglesias, T.P.; Legido, J.L.;  
*J. Chem. Thermodyn.*, 33, **2001a**, 269-285

Mascato, E.; Mosteiro, L.; Piñeiro, M.M.; García, J.; Iglesias, T.P.; Legido, J.L.;  
*J. Chem. Thermodyn.*, 33, **2001b**, 1081-1096

- Mascato, E.; Mosteiro, L.; Piñeiro, M.M.; García, J.; Iglesias, T.P.; Legido, J.L.;  
*J. Chem. Eng. Data*, 45, **2000**, 1154-1159
- Mato, M.M.; Cebreiro, S.M.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Thermal  
Analysis Calorimetry*, 84, **2006**, 279-283
- Mato, M.M.; Cebreiro, S.M.; Verdes, P.V.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J.  
Thermal Analysis Calorimetry*, 80, **2005a**, 245-251
- Mato, M.M.; Cebreiro, S.M.; Verdes, P.V.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J.  
Thermal Analysis Calorimetry*, 80, **2005b**, 303-309
- Mato, M.M.; Cebreiro, S.M.; Verdes, P.V.; Pallas, A.V.; Legido, J.L.; Paz  
Andrade, M.I.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 80, **2005c**, 317-321
- Mato, M.M.; Cebreiro, S.M.; Verdes, P.V.; Pallas, A.V.; Legido, J.L.; Paz  
Andrade, M.I.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 80, **2005d**, 345-349
- McAllister, R.A., *AIChE J.*, 6, **1960**, 427
- McGlashan, M. L.; Stoeckli, H. F.; *J. Chem. Thermodyn.*, 1, **1969**, 589-594
- Menhra, R.; Israni, R.; *Indian J. Pure Appl. Phys.*, 38, **2000**, 81-83
- Mier, W.; Lichtenthaler, R.N.; Roux, A.H.; Grolier, J.P.-E.; *J. Chem. Thermodyn.*,  
26, **1994**, 1323-1334
- Mier, W.; Oswal, G.; Tusel-Langer, E.; Lichtenthaler, R.N., *Ber. Bunsen-Ges.*, 99,  
**1995**, 1123-1130
- Moreiras, A.; García, J.; Lugo, L.; Comuñas, M.J.P.; López, E.R.;  
Fernández, J.; *Fluid Phase Equilib.*, 204, **2003**, 233-243

- Mosteiro, L.; Mascato, E.; Gonzalez –Salgado, D.; de Cominges, B. E.; Piñeiro, M:M.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 70, **2002**, 255-261
- Morris, J.W.; Mulvey, P.J.; Abbott, M.M.; Van Ness, H.C.; *J. Chem. Eng. Data*, 20, **1975**, 403
- Mosteiro, L.; Mascato, E.; de Cominges, B. E.; Iglesias, T. P.; Legido, J. L.; *J. Chem. Thermodyn.*, **2001**, 33, 787-801
- Muggianu, Y.M.; Gambino, M.; Bros, J.P.; *J. Chimie Physique*, 72, **1975**, 83
- Murakami, S.; Benson, G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 1, **1969**, 559-572
- Naejus R.; Lemordant D.; Coudert R.; Willmann P.; *J. Chem. Thermodyn.*, 29, **1997**, 1503
- Nagata, I.; Ohta, T.; Nakagawa, S.; *J. Chem. Eng. Japan*, 9, **1976**, 4
- Naidu, G.R.; Naidu, P.R.; *Ind. Chem*, 22, **1983**, 324
- Naidu, G.R.; Naidu, P.R.; *Ind. J. Chem.*, 22, **1983**, 324-326
- Naidu, G.R.; Naidu, P.R.; *J. Chem. Eng. Data*, 26, **1981**, 197
- Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, 42, **1997a**, 128-131
- Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, 42, **1997b**, 514-516
- Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, 42, **1997c**, 1137-1139
- Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, 42, **1997c**, 1133-1136

- Nikam P.S.; Jagdale B.S.; Sawant A.B.; Hasan M.; *J. Chem. Eng. Data*, 45, **2000**, 214
- Nikam P.S.; Shirsat L.N.; Hasan M.; *J. Chem. Eng. Data*, 43, **1998**, 732.
- Nitta, T.; Turek, E.A.; Greenkorn, R.A.; Chao, K.C., *AIChE J.*, 23, **1977**, 144
- O'Connell, J.P.; Prausnitz, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 278A, **1964**, 574
- Oh, J.-H.; Han, K.-J.; Park, S.-J., *J. Chem.Eng.Data*, 51, **2006a**, 1852-1855
- Oh, J.H.; Han, K.J.; Park, S.J.; *J. Chem. Eng. Data*, 51, **2006b**, 1868-1872
- Orge, B.; Iglesias, M.; Rodríguez, A.; Canosa, J. M.; Marino, G.; Tojo, J., *J. Chem. Eng. Data*, 44, **1999**, 1041-1047
- Orge, B.; Iglesias, M.; Rodríguez, A.; Canosa, J. M.; Tojo, J.; *Fluid Phase Equilib.*, 133, **1997**, 213-227
- Ormanoudis, C.; Dakos, C.; Panayiotou, C.; *J. Chem. Eng. Data*, 36, **1991**, 39-42
- Ortega, J.; Espiau, F.; Vreekamp, R.; Tojo, J. *J. Chem.Eng.Data*, 46, **2007**, 7353-7366
- Ortega, J.; Matos, J.S.; Peña, J.A., Paz-Andrade, M.I.; Pias, L.; Feranndez, J.; *Thermochim. Acta*, 131, **1988**, 57
- Papalonuannou, D.; Ziakas, D.; Panayitou, C.; *C.*, 9, **1997**, 1189-1197
- Papalonuannou, D.; Ziakas, D.; Panayitou, C.; *J. Chem. Eng. Data*, 36, 1991, 35-39

- Pardo, J.M.; Tovar, C.A.; Troncoso, J.; Carballo, E.; Romaní, L., *Thermochim. Acta*, 433, **2005**, 128-133
- Pardo, J.M.; Tovar, C.A.; González, D.; Carballo, E.; Romaní, L.; *J. Chem.Eng.Data*, **2001**, 46, 212-216
- Pardo, J.M.; Tovar, C.A.; Cerdeiriña, C.A.; Carballo, E.; Romaní, L.; *J. Chem. Thermodyn.*, **1999**, 31, 787-796
- Pardo J.M.; Tesis, Universidad de Vigo, España, **1999**
- Pardo, J.; Rodríguez, V.; López, M.C.; Royo, F.M.; Urieta, J.S.; *J. Chem. Thermodyn.*, 24, **1992**, 113-117
- Park, So-Ji; Gmehling, J.; *J. Chem. Eng. Data*, 12, **1995**, 152-155
- Paz Andrade M.I.; Jiménez, E.; Hernández, C.; *Ana. R.S.E. de Fís. Quím.* 68, **1972**, 33-36
- Paz Andrade M.I.; Castromil S.; Baluja M.C.; *J. Chem. Thermodyn.* 2, **1970**, 775
- Paz Andrade M.I.; Castromil S.; *Les Développements Récents de la Microcalorimétrie et de la Thermogènesse, 1<sup>st</sup> Ed., C.R.N.S.: Paris, France, 1967*
- Peleteiro, J.; Gonzalez-Salgado, D.; Valencia, J.L.; Souto-Caride, M.; Romaní, L.; *J. Chem. Thermodyn.*, 34, **2002**, 485-497
- Peleteiro, J.; Troncoso, J.; Gonzalez-Salgado, D.; Cerdeiriña, C.A.; Romaní, L.; *J. Chem. Thermodyn.*, 37, **2005**, 935-940
- Peleteiro, J.; Gonzalez-Salgado, D.; Cerdeiriña, C.A.; Valencia, J.L.; Romaní, L.; *Fluid Phase Equilib.*, 191, **2001**, 83-97

- Pereiro, A.B.; Rodríguez, A.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004**, 1392-1399
- Pérez, P.; Royo, F., García, M.; Gutiérrez-Losa, C.; *J.Chem. Thermodyn.*, **1985**, 17, 711
- Perry J.H., *Chemical Engineers' Handbook*, 4<sup>th</sup> Ed., McGraw-Hill, New York, **1963**
- Piñeiro, A.M.; García, J.; de Cominges, B.E.; Vijande, J.; Valencia, J.L.; Legido, J.L.; *Fluid Phase Equilib.*, **2006**, 245, 32-36
- Piñeiro, A.M.; Mascato, E.; Mosteiro, L. Legido, J.L. *J. Chem. Eng. Data*, **2003**, 48, 758-762
- Piñeiro, A.M.; Broncos, P.; Amigo, A.; Pintos, M.; Bravo, R.; *Phy. Chem. Liq.*; **2000**, 38, 251-260
- Plebanski, T.; Marsh, K.N.; *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*, Edited by K.N.Marsh, Blackwell Scientific Publications, Oxford. **1987**
- Prausnitz, J.M.; *Chem. Eng. Sci.*, 18, **1963**, 613
- Prigogine, I.; *The Molecular Theory of Solutions*. Interscience Pub. Inc., New York. **1957**
- Rajendran, V.; *Acta Cienc. Indica Phys.*, 21, **1995**, 69-74
- Rajendran, V.; *Pure Appl. Phys.*, 34, **1996**, 52-56
- Rastogi, R.P.; Nath, J.; Das, S.S.; *J. Chem. Eng. Data*, 22, **1977**, 249

- Redlich, O.; Kister, A.T.; *Ind. Eng. Chem.*, 40, **1948**, 345
- Reed, T.M.; Taylor, T.E.; *J. Phys. Chem.*, 63, **1959**, 58
- Reid, R.C.; Prausnitz, J.M.; Poling, B.E.; *The Properties of Gases and Liquids*. McGraw-Hill, New York. **1987**
- Reiss, H.; *Advan. Chem. Phys.*, 9, **1965**, 1
- Renon, H.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, 14, **1968**, 135
- Rezanova, E.N.; Kammerer, K.; Lichtenthaler, R. N.; Ruedinger, N.; *J. Chem. Eng. Data*, 45, 2000, 124-130
- Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K.; *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. Wiley-Interscience, New York, 4<sup>th</sup> ed. **1986**.
- Rivas, M.A.; Pereira, S.M.; Banerji, N.; Iglesias, T.P.; *J. Chem. Thermodyn.*, 36, **2004**, 183-191
- Rodríguez A.; Pereiro, A.B.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 38, **2006**, 505-519
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Domínguez, A.; Tojo, J.; *J. Chem.Eng.Data*, 49, **2004a**, 157-162
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Domínguez, A.; Tojo, J.; *Fluid Phase Equilib.*, 216, **2004b**, 167-174
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 35, **2003a**, 1321-1333
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Domínguez, A.; Tojo, J.; *J. Chem.Eng.Data*, 48, **2003b**, 146-151

- Rodríguez A.; Pereiro, A.B.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem.Eng.Data*, 46, **2001a**, 184-187
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 33, **2001b**, 1383–1397
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem.Eng.Data*, 46, **2001c**, 1476-1486
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem.Eng.Data*, 46, **2001d**, 1506-1515
- Rodríguez A.; Canosa, J.; Tojo, J.; *J. Chem.Eng.Data*, 44, **1999**, 1298-1303
- Romaní L.; Peleteiro J.; Iglesias T.P.; Carballo E.; Escudero R.; Legido J.L.; *J. Chem. Eng. Data*, 39, **1994**, 19-22
- Romano, E.; Trenzado, J.L; González, E.; Matos, J.; Matos, J.S.; Segade, L.; Jiménez, S., *Fluid Phase Equilibria*, 211, **2003**, 219-240
- Ruel, M.; *An. Quím.*; 69, **1973**, 821-824
- Sachanov, A.; Rjachowsky, N., *Z. Phys. Chem.*, 86, **1914**, 529.
- Sastry, N.V.; Raj, M.M.; *J. Chem. Eng. Data*, 41, **1996c**, 612-618
- Sastry, N.V.; Valand, M.K.; *J. Chem. Eng. Data*, 41, **1996a**, 1421-1425
- Sastry, N.V.; Valand, M.K.; *J. Chem. Eng. Data*, 41, **1996b**, 1426-1428
- Sastry, N.V.; Valand, M.K.; *J. Chem. Eng. Data*, 431998, 152-157
- Sastry, N.V.; Valand, M.K.; *Phys. Chem. Liq.*; 37, **1999**, 381-394
- Scatchard, G.; Hamer, W.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, 57, **1934**, 1805

Scatchard, G.; *Chem. Rev.*, 8, **1931**, 321

Segade, L.; Casas, H.; Cabeza, O.; Prego, M.; García-Garabal, S.; Jiménez, E.;  
*Fluid Phase Equilib.*, 182, **2001**, 353-364

Segade, L.; Jiménez de Llano, J.; Domínguez-Perez, M.; Cabeza, O.; Cabanas,  
M.; Jiménez, E.; *J. Chem. Eng. Data*, 48, **2003**, 1251-1255

Shan Z.; Asfour A.-F.A.; *J. Chem. Eng. Data*, 44, **1999**, 118

Shan Z.; Asfour A.-F.A.; *Fluid Phase Equilib.*, 143, **1998**, 253

Sing R.P.; Sinha C.P.; Das J.C.; Ghosh P.; *J. Chem. Eng. Data*, 35, **1990**, 93

Skinner, H.; Calvet, E.; Prat. H.; *Experimental Thermochemistry*, Ed. Wiley & Sons  
2, **1962**, 17

Souza M. J.; Jiménez E.; Legido J. L.; Fernández J.; Pérez-Martell E.; Paz  
Andrade M. I., *J. Chem. Thermodyn.*, 24, **1992**, 119

Srinivasulu, U.; Naidu, P.R.; *J. Chem. Eng. Data*, 35, **1990**, 33-35

Sturtevant, J. M.; Lyons, P. A.; *J. Chem. Thermodyn.*, 1, **1969**, 201-209

Suhnel, K.; Wittig, M.; *Z. Phys. Chemie (leipzig)*, 262, 1981, 1098

Tenn, F.C.; Misen, R.W.; *Canadian J. Chem. Eng.*, 41, **1963**, 12

Tojo, J.; Canosa, J.; Rodriguez, A.; *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004**, 86-93

Toop, G.W.; *Trans. TMS-AIME*, 223, **1965**, 850.

- Trenzado, J.L.; Matos, J.S.; Alcalde, R.; *Fluid Phase Equilibria*, 205, **2003b**, 171-192
- Trenzado, J.L.; Matos, J.S.; Gonzalez, E.; Romano, E.; Caro, M.N.; *J. Chem. Eng. Data*, 48, 2003a, 1004-1014
- Treszczanowicz, A.J.; Treszczanowicz, T.; Benson, G.C.; *Fluid Phase Equilib.*, 89, 1993, 31-56
- Treszczanowicz, A.J.; Benson, G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 16, **1984**, 237
- Treszczanowicz, A.J.; Kiyohara, O.; Benson, G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 13, **1981**, 253-260
- Treszczanowicz, A.J.; Benson, G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 12, **1980**, 173-179
- Treszczanowicz, A.J.; Benson, G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 10, **1978**, 967-974.
- Treszczanowicz, A.J.; Benson, G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, 9, **1977**, 1189-1197
- Tsao, C.C.; Smith, J.M.; "*Applied Thermodynamics*", *Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, 49, **1953**, 107
- Troncoso, J.; David Bessières, D.; Cerdeiriña C.A., Carballo, E.; Romaní L.; *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004a**, 923-927
- Troncoso, J.; Valencia, J.; L.; Souto-Caride, M.; González-Salgado, D.; Peleteiro, J.; *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004b**, 1789-1793
- TRC Tables, Selected Values of Properties of Chemical Compounds, Thermodynamics Research Center, Texas A & M University: College Station, TX, **1971**

Tsierkezos, N.G.; Palaiologou, M.M.; Molinou, I.E.; *J. Chem. Eng. Data*, 45, **2000**, 272.

Tu C.-H., Liu C.-Y.; Wang W.-F.; Chou Y.-T.; *J. Chem. Eng. Data* , 45, **2000**, 450

Van Ness, H.C.; Soczek, C. A.; Peloquin, G.L.; Machado, R.L.; *J. Chem. Eng. Data*, 12, **1967a**, 217

Van Ness, H.C.; Soczek, C. A.; Kochar, N.K.; *J. Chem. Eng. Data*, 12, **1967b**, 346-351

Van Vazer, J.R.; Wlyons, J.; Kim, K.Y.; Colwell, R.E.; *Viscosity and Flow Measurement.*, Interscience, New York. **1963**.

Verdes, P.V.; Mato, M.M.; Legido, J.L.; Jiménez, E.; Paz Andrade, M.I., *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 88, **2007a**, 583-586

Verdes, P.V.; Mato, M.M.; Legido, J.L.; Jiménez, E.; Paz Andrade, M.I., *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 88, **2007b**, 613-616

Verdes, P.V.; Mato, M.M.; Salgado, J.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 80, **2005a**, 323-327

Verdes, P.V.; Mato, M.M.; Salgado, J.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 80, **2005b**, 329-332

Verdes, P.V.; Mato, M.M.; Salgado, J.; Villaverde, X.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Thermal Analysis Calorimetry*, 80, **2005c**, 333-337

Vidyasagar Gupta, B.M.C.; Naidu, P.R.; Rao, M.V.P., *J. Chem. Thermodyn.*, 8, **1976**, 191- 192

- Vijande, J.; Piñeiro, M.M.; García, J.; Valencia, J.L.; Legido, J.L.; *J. Chem. Eng. Data*, 51, 2006, 1778-1782
- Vijande, J.; Piñeiro, M.M.; Mosteiro, L.; Legido, J. L.; *Fluid Phase Equilib.*, 212, 2003, 165–174
- Wagner, D.; Heintz, A.; *J. Chem. Eng. Data*, 31, **1986**, 483-487
- Wang, W.; Ewing, M. B.; McGlashan, M.L.; *Fluid Phae Equilib.*, 124, **1995**, 251-256
- Watts, H.; Clarke, E. C. W.; Glew, D. H.; *Can. J. Chem.*, 46, **1968**, 815.
- Weast R.C., *Handbook of Chemistry and Physics*, 69<sup>th</sup> ed., C.R.C. Press, Boca Raton, FL, **1988**
- Weng W.-L.; *J. Chem. Eng. Data*, 44, **1999**, 63
- Wiehe, I.A.; Bagley, E.B.; *AIChE J.*, 13, **1967**, 836
- Wilson, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, 86, **1964**, 127
- Winnick, J.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, 1, **1962**, 20
- Wu, D.T.; *Fluid Phase Equilib.*, 30, **1986**, 149
- Yang, C.; Lai, H.; Liu, Z.; Ma, P.; *J. Chem. Eng. Data*, 51, **2006a**, 584-589
- Yang, C.; Lai, H.; Liu, Z.; Ma, P.; *J. Chem. Eng. Data*, 51, **2006b**, 1345-1351
- Yang, C.; Peng, B.; Dong, H.; Zhang,R.; Li,S.; *J. Chem. Thermodyn.*, 38, **2006c**, 520-525

Yang, C.; Xu, W.; Ma, P.; *J. Chem. Eng. Data*, 49, **2004**, 1802-1808

Yung, L.; Long, W.Z.; Da, s.X.; Rui, Z.; *Thermochim. Acta*, 123, **1988**, 169-175

Zielkiewicz, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 25, **1993**, 1243-1248

Zielkiewicz, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, 26, **1994**, 959-964