UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

TESIS DOCTORAL

ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE DIVERSAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS SISTEMAS TERNARIOS {$C_5H_{10}O_2$ + C_7H_{16} + (C_8H_{18}, C_8H_{16}, $C_8H_{17}Cl$, $C_8H_{18}O$)} Y SUS CONSTITUYENTES BINARIOS EN EL INTERVALO DE TEMPERATURAS (283.15-313.15) K

JOSÉ LUIS TRENZADO DIEPA

Las Palmas de Gran Canaria, Julio de 1999

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

5/1999-00

UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA
UNIDAD DE TERCER CICLO Y POSTGRADO

Reunido el día de la fecha, el Tribunal nombrado por el Excmo. Sr. Rector Magfco. de esta Universidad, el/a aspirante expuso esta TESIS DOCTORAL.
Terminada la lectura y contestadas por el/a Doctorando/a las objeciones formuladas por los señores miembros del Tribunal, éste calificó dicho trabajo con la nota de Sobresaliente "Cum Laude"

Las Palmas de Gran Canaria, a 16 de octubre de 1999.

El/a Presidente/a: Dra. Dña. María Inmaculada Paz Andrade,

El/a Secretario/a: Dr. D. Emilio González Alfonso,

El/a Vocal: Dr.D. José María Leal Villalba,

El/a Vocal: Dr. D. Enrique Carballo González,

El/a Vocal: Dra. Dña. María Esther Pérez Martell,

El Doctorando: D. José Luis Trenzado Diepa,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

BIBLIOTECA
DE
CIENCIAS
BASICAS



UNIVERSIDAD DE LAS PALMAS DE GRAN CANARIA

DOCTORADO EN FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE FÍSICA FUNDAMENTAL Y APLICADA

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ANÁLISIS EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE DIVERSAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS SISTEMAS TERNARIOS $\{C_5H_{10}O_2 + C_7H_{16} + (C_8H_{18}, C_8H_{16}, C_8H_{17}Cl, C_8H_{18}O)\}$ Y SUS CONSTITUYENTES BINARIOS EN EL INTERVALO DE TEMPERATURAS (283.15–313.15) K

Tésis doctoral presentada por José Luis Trenzado Diepa
Dirigida por el Dr. D. José Santiago Matos López

El doctorando,

Fdo.: Dr. José Santiago Matos López Fdo.: José Luis Trenzado Diepa

Las Palmas de Gran Canaria, julio de 1999

A mis padres

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Quiero expresar mi más sincero agradecimiento:

Al Prof. Dr. José Santiago Matos López, amigo y mentor, por brindarme la oportunidad de hacer este trabajo e iniciarme en este campo de la Física, por todo lo que he aprendido de él, por haber sabido ser paciente cuando yo no lo fui y, en definitiva, por todo aquello que le acredita como buen director y mejor amigo.

Al Prof. Dr. Emilio González Alfonso, por su probada amistad, por su cooperación en este trabajo, por aconsejarme bien en los momentos difíciles y por brindarme constantemente su ayuda.

Al Prof. Dr. Rafael Alcalde García, estimado colega y amigo, por sus valiosas sugerencias y aportaciones a este trabajo, así como por su dedicación a la revisión final del mismo.

A Mary, mi mujer, por haber sido una compañera perfecta y una fuente inagotable de aliento y apoyo, por soportar sin queja tantas horas de soledad (que le serán compensadas) y por su inquebrantable fe en la buena finalización de este trabajo.

Al Prof. Juan Miguel Gil de la Fe, por sus valiosas orientaciones sobre algunos aspectos de este trabajo, su amistad y sus ánimos constantes.

A los Profes. Jesús García Rubiano, Juan Manuel Martín González, Rafael Rodríguez Pérez y Mercedes Pacheco Martínez, amigos y compañeros de fatigas, por ofrecerme siempre su colaboración y respaldo incondicionales.

A mis compañeros de la EUP, por la deferencia que siempre tuvieron conmigo, permitiéndome disponer, en los momentos que más lo necesitaba, de un tiempo que era de ellos.

A todos los miembros del Departamento de Física de la Universidad de Las Palmas de Gran Canaria, en general, por haberse mostrado permanentemente dispuestos a compartir sus conocimientos y por manifestarme su total apoyo.

A todos vosotros y a todos los que, de una u otra forma, me han ayudado en la realización de esta tesis e involuntariamente no he nombrado, gracias.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CUIDE EL LIBRO
NO LO SUBRAYE

ÍNDICE

RESUMEN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Intoducción y objetivos 3

1.2 Aspectos teóricos relativos a las funciones de exceso 11

1.3 Propiedades termofísicas obtenidas en este trabajo 17

1.4 Revisión bibliográfica de carácter experimental 30

CAPÍTULO 2. ESTUDIO EXPERIMENTAL

2.1 Dispositivos experimentales y métodos 51

2.1.1 Medida de las densidades 51

2.1.1.1 Densímetro Anton-Paar DMA 60-602. Principio y método de medida 52

2.1.1.2 Calibración del densímetro. Incertidumbres 56

2.1.2 Medida de las viscosidades cinemáticas 57

2.1.2.1 El viscosímetro Ubbelohde. Principio de medida 58

2.1.2.2 El viscosímetro automático AVS-350 de Schott-Geräte. Método operativo 60

2.1.2.3 Calibrado de los viscosímetros. Incertidumbres 62

2.1.3 Selección y preparación de las mezclas binarias y ternarias. Incertidumbres en la composición 63

2.2 Correlaciones entre resultados experimentales 67

2.2.1 Correlaciones con la composición para funciones de exceso y funciones desviación de mezclas binarias y/o ternarias 67

2.2.2 Correlaciones específicas para la viscosidad de mezcla binaria y/o ternaria 73

2.2.3 Correlación simultánea con la composición y la temperatura de funciones de exceso 85

2.2.4 Selección del número de parámetros en las correlaciones. El test F 87

2.2.5 El algoritmo de Marquardt 89

2.3 Presentación de resultados experimentales 95

2.3.1 Características y propiedades físicas de los líquidos puros 95

2.3.2 Presentación de las propiedades termofísicas de los sistemas binarios 104

2.3.3 Presentación de las propiedades termofísicas de los sistemas ternarios 191

CAPÍTULO 3. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LAS CORRELACIONES

3.1 Sistemas binarios que contienen al *n*-heptano como disolvente 231

3.2 Sistemas binarios que contienen al butanoato de metilo como disolvente 250

3.3 Sistemas ternarios 269

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CAPÍTULO 4. MODELADO Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS LÍQUIDAS

4.1 Formalismos usados en el estudio de los líquidos y mezclas líquidas 281

4.2 Predicción de propiedades de equilibrio de mezclas líquidas 289

4.3 Predicción de la viscosidad de mezcla 297

4.4 Modelos predictivos ensayados en este estudio 302

4.4.1 Modelo molecular de Nitta y col. Aplicación 302

4.4.2 Modelo UNIFAC-VISCO. Aplicación 351

4.4.3 Modelo UNIVISC. Aplicación 358

4.4.4 Modelos moleculares semiteóricos para los sistemas ternarios 361

4.4.4.1 Modelo de Redlich y Kister 362

4.4.4.2 Modelo de Kohler 362

4.4.4.3 Modelo de Colinet 363

4.4.4.4 Modelo de Rastogi y col. 364

4.4.4.5 Modelo de Muggianu y col. 365

4.4.4.6 Modelo de Acree y col. 366

4.4.4.7 Modelo de Tsao y Smith 367

4.4.4.8 Modelo de Toop 368

4.4.4.9 Modelo de Hillert 369

4.4.4.10 Modelo de Kato 370

CAPÍTULO 5. RESULTADOS TEÓRICOS. SU COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

5.1 Análisis de las predicciones en los sistemas binarios 377

5.2 Análisis de las predicciones en los sistemas ternarios 400

5.3 Análisis de las predicciones de los modelos moléculares semiteóricos 405

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES 415

BIBLIOGRAFÍA 429

ANEXO I 445

ANEXO II 503

ANEXO III 521

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

RESUMEN

En este estudio se ha realizado un analisis, desde el punto de vista experimental y teórico, relativo al comportamiento volumétrico y viscosimétrico de cuatro tipos de sistemas ternarios y el de los ocho tipos de sistemas binarios constituyentes. Para ello, se han determinado experimentalmente las densidades y viscosidades cinemáticas de los sistemas binarios *n*-heptano + (*n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol) y butanoato de metilo + (*n*-heptano, *n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol) en todo el intervalo de fracciones molares, a la presión atmosférica y a las temperaturas 283.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K. Asimismo, se determinaron las mismas propiedades citadas para los sistemas ternarios butanoato de metilo + *n*-heptano +(*n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol) siendo obtenidas estas propiedades para todo el área de composiciones, a las temperaturas 283.15 y 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, 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. Para los sistemas ternarios, se evaluaron, además, las contribuciones binarias a la propiedad ternaria y las diferencias entre ambas. 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 en el caso de los sistemas binarios y dos para el caso de los ternarios. En el caso de los sistemas binarios, 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). En los sistemas ternarios, tanto la correlación propuesta por Kalidas y Laddha como aquella propuesta por Heric, mostraron ser idóneas para los cuatro tipos de sistemas sometidos a estudio.

Las correlaciones entre los volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios con la composición resultaron excelentes, permitiendo la obtención precisa de otras propiedades volumétricas como los volúmenes molares parciales y los volúmenes molares parciales de exceso de los componentes en las mezclas y a dilución infinita para el disolvente, a las distintas temperaturas. Además, se lograron correlaciones excelentes para el volumen de exceso con la composición y la temperatura, simultáneamente, lo que permitió la obtención de otras propiedades de mezcla adicionales como el coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso (expansibilidad de exceso), el coeficiente de expansión térmica isobárico y el coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso. Todas las propiedades volumétricas mencionadas y los volúmenes de exceso de los sistemas ternarios, se utilizaron para comprobar la capacidad de predicción de las mismas por parte del modelo molecular de contribución de grupos propuesto por Nitta y col., el cual, en la actualidad, es el único capaz de predecir este tipo de propiedades y en sistemas multicomponentes. El citado modelo se aplicó en combinación con juegos de parámetros estructurales y energéticos existentes en la bibliografía, para cada uno de los sistemas investigados. Las propiedades peor predichas son, por lo general, aquellas que derivan del conocimiento del volumen de exceso y de su dependencia con la temperatura.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Las viscosidades cinemáticas se usaron también para valorar la capacidad predictiva de los modelos UNIFAC-VISCO (Chevalier y col.) y UNIVISC (Wu). En ambos casos, la aplicación del modelo se llevó a efecto usando los parámetros estructurales y energéticos propuestos por sus respectivos autores. Las predicciones mostraron ser siempre mejores con el modelo UNIFAC-VISCO.

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. De los modelos simétricos, las mejores predicciones se obtienen con el método de Acree y col., mientras que de los modelos asimétricos, el segundo de los modelos debidos a Hillert proporcionó las menores desviaciones respecto a las propiedades experimentales.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 plasmada 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).

Para hacer aplicables, desde el punto de vista práctico, los modelos rigurosos elaborados para la obtención de propiedades macroscópicas de los líquidos y sus mezclas se requiere de grandes simplificaciones, las cuales, conducen a una pérdida importante de la información que permitiría la correcta interpretación del fenómeno observado o de la magnitud macroscópica obtenida en términos del modelo simplificado. A pesar del estado actual de desarrollo de la teoría de las fuerzas intermoleculares, la evaluación mecánico-cuántica de la energía intermolecular y, en particular, de las contribuciones debidas a cada uno de los tipos de interacción, es inviable excepto para líquidos compuestos por

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

moléculas muy simples. La complejidad estructural que presentan las moléculas orgánicas (como las involucradas en este trabajo) no permite, en la actualidad, la evaluación de la energía intermolecular de los sistemas líquidos que las componen en los términos especificados anteriormente. Así mismo, la combinación entre la mecánica estadística y los métodos de simulación permiten obtener resultados satisfactorios cuando el sistema es también un líquido simple, pero en el caso de las moléculas orgánicas relativamente complejas, la obtención precisa de propiedades macroscópicas es igualmente inabordable.

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 primer 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. Un segundo requerimiento que nos impusimos fue que el estudio nos permitiera realizar comparaciones entre las propiedades de los sistemas ternarios y binarios elegidos, de forma que un componente de los sistemas binarios, y a la vez de los ternarios, debía ser un no polar y que el resto de los terceros componentes en la mezcla ternaria, y segundos en las mezclas binarias, tuviesen el mismo número de carbonos pero, también, tratarse de una especie química diferente.

Las mezclas ternarias seleccionadas conforme a los criterios señalados fueron las siguientes: butanoato de metilo + *n*-heptano + *n*-octano, butanoato de metilo + *n*-heptano + cicloalcano, butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–clorooctano y butanoato de etilo + *n*-heptano + 1–octanol. Los subsistemas binarios correspondientes a estos cuatro sistemas ternarios constan de ocho tipos de sistemas binarios diferentes: *n*-heptano + (*n*-octano, ciclooctano, 1–cloroctano, 1–octanol), butanoato de metilo + (*n*-heptano, *n*-octano) y butanoato de metilo + (ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol). La elección del butanoato de metilo como componente común de los cuatro sistemas ternarios no obedece a criterios planificados previamente, de modo que la elección del mismo es arbitraria dentro del marco de objetivos previstos. Concretaremos, a partir de aquí, el estudio realizado y los objetivos perseguidos con su ejecución.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 283.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K, de los nueve sistemas binarios involucrados en los cuatro sistemas ternarios, para los cuales, se realizó el mismo estudio experimental sólo a las temperaturas extremas. No tenemos constancia de que las propiedades determinadas experimentalmente para los sistemas ternarios indicados hayan sido previamente determinados por otros autores; sin embargo, hemos localizado resultados obtenidos por otros investigadores (casi siempre a temperaturas diferentes de aquellas relacionadas con este estudio) sobre algunos de los sistemas binarios investigados observandose, por lo general, una pobre concordancia entre los resultados publicados

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. Nótese, además, que la temperatura central del intervalo escogido en este trabajo es justo 298.15 K, que corresponde a la temperatura a la cual la mayor parte de los estudios relativos a mezclas binarias son realizados. Nuestra intención, en este sentido, no radica sólo en aportar datos a temperaturas diferentes, sino también poder predecir las propiedades a 298.15 K a partir de las obtenidas de este estudio y comparar con los resultados de otros autores, cuando existen en la literatura.

La interpolación o predicción de propiedades a temperaturas diferentes de las de este estudio, según se ha hecho mención en el párrafo anterior, constituye un tercer objetivo en este trabajo. Dos ecuaciones, utilizadas frecuentemente para correlacionar propiedades de mezcla con la composición, se usaron (esta vez, haciendo depender sus parámetros de la temperatura) para correlacionar datos composición-propiedad-temperatura. Los resultados de ajuste, empleando un algoritmo de regresión no lineal, fueron excelentes, proporcionando, por tanto, la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

vía más exacta para la interpolación de datos composición-propiedad a las temperaturas intermedias deseadas.

Para el caso de las mezclas binarias, otro de los objetivos planteados fue intentar optimizar las condiciones en el intervalo de fracciones molares comprendido entre 0 y 0.2 así como entre 0.8 y 1 al objeto de conseguir magnitudes volumétricas a dilución infinita, así como volúmenes molares parciales y volúmenes molares parciales a dilución infinita de los componentes. Ambas magnitudes son de importancia extraordinaria en el estudio de las interacciones soluto-disolvente y requieren que los volúmenes molares de exceso reducidos, altamente sensibles a posibles errores experimentales, presenten una distribución regular en el intervalo de composiciones antes especificado.

Otro objetivo, dependiente de los dos anteriores, es la determinación, por derivación analítica, del coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso lo que permitiría obtener otras propiedades volumétricas como el coeficiente de expansión térmica isobárico y la expansibilidad de exceso, magnitudes importantes también en la interpretación del proceso de mezclado. La obtención de la expasibilidad de exceso permitiría, además, la determinación del coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso.

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 todas las propiedades volumétricas obtenidas para los sistemas binarios y los volúmenes molares de exceso de los sistemas ternarios. La elección de este modelo en particular es

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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. Este modelo no pudo aplicarse, sin embargo, para el caso del sistema binario butanoato de metilo + ciclooctano y, por extensión, para el sistema ternario butanoato de metilo + *n*-heptano + ciclooctano, ya que para los sistemas éster alifático + cicloalcanos no se ha propuesto un juego de parámetros que permita la aplicación de este modelo. No obstante, si bien podríamos haber estimado para este estudio un juego de parámetros se juzgó no adecuado por el hecho de que este tipo de sistemas ha sido muy poco estudiado desde el punto de vista experimental y la base de datos existente en la actualidad no es representativa para una regresión de los parámetros del modelo.

B) Analizar la capacidad predictiva de dos métodos contribución de grupos propuestos para la predicción de la viscosidad de mezcla: el modelo UNIFAC-VISCO (Chevalier y col., 1988) y el modelo UNIVISC (Wu, 1986) (ambos derivados del método UNIFAC inicialmente propuesto por Fedenslund y col.(1975) para la predicción de coeficientes de actividad, en conjunción con el modelo de Eyring (1935)).

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

modelos de correlación analizados (McAllister, 1960; Grunberg y Nissan, 1949; Heric, 1966; Hind y col., 1960) con los sistemas binarios, sólo se disponía de extensiones para las mezclas ternarias, en dos situaciones: el modelo de Heric (1966) y el de McAllister en la versión de tres cuerpos extendido a los sistemas ternarios por Kalidas y Laddha (1964). En la correlación de los datos ternarios, la correlación con estos dos modelos se llevó a cabo en dos supuestos diferentes, para su contraste. En el primer supuesto, el ajuste se llevó a cabo manteniendo los valores de los parámetros binarios ya conocidos y ajustando sólo aquel o aquellos que caracterizan la interacción ternaria. En el segundo supuesto, el ajuste se llevó a cabo sin la ligadura impuesta en el primero, es decir, obteniendo el total de los parámetros mediante el algoritmo de ajuste.

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), Acree y col. (1994) y Kato y Suzuki (1978; Kato, 1980). 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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

1.2. ASPECTOS TEORICOS RELATIVOS A LAS FUNCIONES 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:

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

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 ΔM 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 (γ_i) de los componentes, siendo, estos últimos, asimismo, cuantificadores de la desviación del comportamiento real de las mezclas, respecto del modelo de mezcla ideal:

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

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

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

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

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

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

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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. De las funciones de exceso indicadas mediante las ecuaciones (1.2) a la (1.7) sólo se determinó experimentalmente, en este trabajo, el volumen molar de exceso; sin embargo, su obtención a varias temperaturas permitirá obtener vínculos igualmente importantes con la mayor parte de las funciones de exceso expuestas.

Es preciso, además, hacer mención aquí que la definición dada para las funciones de exceso (ecuación (1.1)) no hace mención alguna a que esté restringida sólo a propiedades extensivas. Por lo tanto, es posible aplicarla también a propiedades intensivas siempre que el correspondiente modelo para la disolución ideal esté perfectamente definido y se puedan extraer consecuencias acerca de las desviaciones respecto del mismo. Sin embargo, puesto que la ecuación (1.1) está definida en el marco de la Termodinámica, no tiene sentido aplicarla a propiedades no termodinámicas como el índice de refracción o la viscosidad, entre otras. En la bibliografía es posible encontrar muchos trabajos donde se hace uso de viscosidad de exceso así como índice de refracción 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 promedido de todas la posibles direcciones en las que ellas actúan. Las fuerzas

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 especificas 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*

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

de inducción a la energía intermolecular es de segundo orden y surge de la interacción de una molécula con multipolos permanentes con otra molécula 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 energia 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 químicas (complejos), 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 tansferencia de carga.*

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 (ρ) y las viscosidades cinemáticas (ν). 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.

Volúmenes molares de exceso y volúmenes molares de exceso reducidos

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:

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

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 ρ_i representan la fracción molar, el peso molecular y la densidad del componente puro i; ρ 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

volumen de exceso de las mezclas binarias, mientras que, para las mezclas ternarias, dicha propiedad se simboliza mediante V_{123}^{E}.

A partir de los datos composición–V^E de las mezclas binarias se obtuvieron los denominados volúmenes molares de exceso reducidos ($V^E/x_1\,x_2$), los cuales permiten visualizar, a través de su representación, la calidad de los resultados puesto que dicha magnitud es altamente sensible a los errores experimentales asociados a la determinación de la composición y la densidad, en particular, para fracciones molares inferiores a 0.2 y superiores a 0.8. La importancia fundamental de la función $V^E/x_1\,x_2$ radica en que da lugar, en sus límites, al valor de los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita de los componentes, como se verá posteriormente.

Volúmenes molares parciales y volúmenes molares parciales de exceso

Otras importantes propiedades volumétricas obtenidas en este trabajo, sólo para los sistemas binarios, son los volúmenes molares parciales y los volúmenes molares parciales de los componentes. En el cálculo de estas propiedades sólo se usan datos experimentales, con la excepción de aquella que resulta de derivar parcialmente, respecto a la composición, la correlación $V^E=V^E(x)$ obtenida a cada una de las temperaturas de trabajo.

El volumen molar parcial del componente i en la mezcla es definido mediante:

$$\overline{V}_i = \left[\frac{\partial(nV)}{\partial n_i}\right]_{p,T,n_{j(\neq i)}} = \left(\frac{\partial V_T}{\partial n_i}\right)_{p,T,n_{j(\neq i)}} \qquad (1.9)$$

donde V es el volumen molar de la mezcla, V_T es el volumen total de la mezcla, n_i es el número de moles del componente i y n ($=\Sigma n_i$) es el número de moles en la mezcla. Para el caso de una mezcla binaria, puede demostrarse que el volumen

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

molar parcial del componente i (=1,2) es expresable en función del volumen molar de la mezcla según:

$$\overline{V}_i = V + (1 - x_i)\left(\frac{\partial V}{\partial x_i}\right)_{p,T} \tag{1.10}$$

expresión que permite relacionar los volúmenes molares parciales de los componentes con el volumen molar de mezcla. Así, para una mezcla binaria:

$$V = x_1 \overline{V}_1 + x_2 \overline{V}_2 \tag{1.11}$$

También, los volúmenes molares parciales pueden relacionarse con el volumen de exceso de la mezcla, sin más que tener en cuenta en (1.10) la relación existente entre V y V^E:

$$\overline{V}_i = V_i + V^E + (1 - x_i)\left(\frac{\partial V^E}{\partial x_i}\right)_{p,T} \tag{1.12}$$

En este trabajo se ha hecho uso de la expresión (1.12) por el hecho de que las funciones V^E=V^E (x_1) son más precisas que aquellas relacionadas con el volumen molar V. De la expresión (1.12) pueden también ser deducidas las expresiones para los volúmenes molares parciales a dilución infinita de los componentes:

$$\begin{aligned} \overline{V}_1^{\infty} &= \overline{V}_1(x_1 \to 0) = V_1 + \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_1}\right)_{p,T,x_1=0} \\ \overline{V}_2^{\infty} &= \overline{V}_2(x_2 \to 0) = V_2 - \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_1}\right)_{p,T,x_1=1} \end{aligned} \tag{1.13}$$

Los volúmenes molares parciales de exceso de los componentes reflejan las diferencias entre el volumen molar parcial de un componente dado y el volumen molar de dicho componente en el estado puro y en las mismas condiciones físicas que en la mezcla:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\overline{V}_i^E = \overline{V}_i - V_i \tag{1.14}$$

usando la definición (1.14) podemos obtener una ecuación análoga a la (1.11) para el volumen molar de exceso de la mezcla,

$$V^E = \sum_i x_i \left(\overline{V}_i - V_i\right) = \sum_i x_i \overline{V}_i^E \tag{1.15}$$

y, al igual que hiciéramos en (1.12), podemos obtener la dependencia de los volúmenes molares parciales de exceso con V^E. La expresión para el componente i de la mezcla binarias es:

$$\overline{V}_i^E = V^E + (1 - x_i)\left(\frac{\partial V^E}{\partial x_i}\right)_{p,T} \tag{1.16}$$

y, finalmente, de (1.16) pueden calcularse los valores a dilución infinita de $\overline{V}_i^E$, los cuales, para los componentes (1) y (2), vienen dados por las relaciones:

$$\begin{aligned} \overline{V}_1^{E,\infty} &= \overline{V}_1^E(x_1 \to 0) = \left(\frac{\partial V^E}{\partial x_1}\right)_{p,T,x_1=0} \\ \overline{V}_2^{E,\infty} &= \overline{V}_2^E(x_2 \to 0) = -\left(\frac{\partial V^E}{\partial x_1}\right)_{p,T,x_1=1} \end{aligned} \tag{1.17}$$

Las cantidades a dilución infinita dadas por las ecuaciones (1.17) y obtenidas, igualmente, por derivación analítica de las funciones $V^E = V^E(x_1)$ coinciden, como se expuso anteriormente, con las intersecciones de la función $V^E/x_1 x_2$ con las rectas $x=0$ y $x=1$.

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:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\alpha = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,x} = -\left[\frac{\partial(\ln \rho)}{\partial T}\right]_{p,x} \tag{1.18}$$

donde los coeficientes de temperatura del volumen molar V o del (ln ρ) 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 una 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:

$$\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,x} = \frac{1}{V}\sum_i x_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_{p,x_i} + \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \tag{1.19}$$

multiplicando y dividiendo ahora por el volumen molar del componente i, V_i, el primer sumando de (1.19), y teniendo en cuenta que el primer miembro de dicha ecuación es α, se obtiene:

$$\alpha = \frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} + \sum_i x_i V_i \alpha_i\right] \tag{1.20}$$

donde todos los términos, con excepción de α_i y $(\partial V^E/\partial T)_{p,x}$, son datos experimentales. Los α_i fueron determinados aquí usando las densidades obtenidas para todos los productos puros en el intervalo (278.15–318.15) K, en combinación con la expresión:

$$\alpha = -\frac{1}{\rho}\left(\frac{\partial \rho}{\partial T}\right)_p \tag{1.21}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 278.15 K y 318.15 K fueron medidas con el fin de garantizar un valor correcto de α a las temperaturas 283.15 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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Coeficiente de expansión térmica isobárico de exceso y expansibilidad de exceso

La bibliografía refleja cierta confusión respecto a la expresión correspondiente a esta magnitud volumétrica de mezcla. Además, al ser α una magnitud intensiva, pero termodinámica, pertenece a aquellos casos donde la aplicación de la ecuación (1.1) puede presentar excepción y donde la especificación del modelo de disolución ideal no parece existir claramente definido y/o aceptado.

En principio, la definición de un coeficiente de expansión térmica isobárico de exceso puede realizarse en los mismos términos que el coeficiente de compresibilidad isotérmica de exceso. Prigogine (1957) y Moelwyn-Hughes y

Thorpe (1964) definieron el coeficiente de compresibilidad de una mezcla ideal usando la expresión:

$$\beta^{id} = \frac{1}{V^{id}} \left(\frac{\partial V^{id}}{\partial p} \right)_T \tag{1.22}$$

obteniendo el coeficiente de compresibilidad isotérmica de exceso como:

$$\beta^E = \beta - \beta^{id} \tag{1.23}$$

Desarrollando el mismo procedimiento que llevaron a cabo los citados autores, pero con el coeficiente de expansión térmica isobárico, alcanzaríamos, según el razonamiento de Prigogine, la siguiente expresión de α^E:

$$\alpha^E = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x} - \frac{V^E}{V^{id}} \alpha^{id} \tag{1.24}$$

mientras que, siguiendo el razonamiento de Moelwyn-Hughes y Thorpe, obtendríamos:

$$\alpha^E = -\frac{1}{V^{id}} \left(\frac{\partial V^E}{\partial T} \right)_{p,x} - \frac{V^E}{V^{id}} \alpha^{id} \tag{1.25}$$

Tanto en la ecuación (1.24) como en la (1.25) se ha hecho uso de las definiciones:

$$\alpha^E = \alpha - \alpha^{id} \tag{1.26}$$

y

$$\alpha^{id} = \frac{1}{V^{id}} \left(\frac{\partial V^{id}}{\partial T} \right)_{p,x} \tag{1.27}$$

Sin embargo, si aceptamos (1.26) como definición de α^E y admitimos que α^{id} viene dado por la ecuación (1.27), se llega a la expresión exacta:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\alpha^E = \frac{1}{V}\left[\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} - V^E \alpha^{id}\right] \tag{1.28}$$

en la que pueden apreciarse diferencias, aunque poco significativas, con las expresiones dadas por (1.24) y (1.25). La razón de estas diferencias estriba en que, tanto en el razonamiento de Prigogine como el de Moelwyn-Hughes y Thorpe, se lleva a cabo un desarrollo en serie del tipo:

$$\left(1+\frac{V^E}{V^{id}}\right)^{-1} = 1 - \frac{V^E}{V^{id}} + \left(\frac{V^E}{V^{id}}\right)^2 + \ldots \tag{1.29}$$

que conduce a las expresiones (1.24) y (1.25), mientras que para la obtención de (1.28) no ha sido preciso hacer ninguna simplificación.

A modo de resumen, podemos decir que las ecuaciones (1.24), (1.25) y (1.28) obedecen a los mismos criterios de definición (ecuaciones (1.26) y (1.27)), pero sólo la (1.28) es exacta; pudiéndose también escribir el α^{id} de la forma siguiente:

$$\alpha^{id} = \sum_i \phi_i^{id}\, \alpha_i \tag{1.30}$$

donde $\phi_i^{id}\left(= x_i V_i / V^{id}\right)$ y α_i son la fracción en volumen ideal y el coeficiente de expansión térmica isobárico del componente *i*, respectivamente. De lo expuesto anteriormente, se desprende que el modelo ideal para la propiedad intensiva α, sobre la base de la ecuación (1.1), queda definido como una función lineal promediada a partir de las α de los componentes puros y las fracciones volumétricas ideales de los mismos.

Por otra parte, Orwoll y Flory (1967) usaron para el coeficiente α^E la expresión siguiente:

$$\alpha^E = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \tag{1.31}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

que resulta ser sensiblemente diferente de la ecuación (1.28), aunque obedece a la definición (1.26), pero con una definición de α^{id}, diferente de la expresada en (1.27), dada por:

$$\alpha^{id} = \frac{1}{V}\left(\frac{\partial V^{id}}{\partial T}\right)_{p,x} = \sum_i \phi_i \alpha_i \tag{1.32}$$

donde $\phi_i \left(= x_i V_i / V\right)$ es la denominada fracción en volumen real, y cuya relación con la fracción en volumen ideal viene expresada mediante:

$$\phi_i V = \phi_i^{id} V^{id} \tag{1.33}$$

verificándose, para los dos tipos de fracción en volumen, las identidades:

$$\begin{aligned} &\sum_i \phi_i^{id} = 1 \\ &\sum_i \phi_i + \frac{V^E}{V} = 1 \end{aligned} \tag{1.34}$$

La expresión usada por Orwoll y Flory es también exacta y puede obtenerse fácilmente tomando, como base, la relación existente entre el volumen molar de exceso, el volumen molar de mezcla y el volumen de mezcla ideal, derivando con respecto a la temperatura (a presión y composición constantes) dicha ecuación, dividiendo, posteriormente, la relación obtenida por el volumen molar de la mezcla e identificando términos con la definición (1.26).

Además de la expresión (1.28) aceptada, entre otros, por Blinowska y Brostow (1975) y Tardajos y col. (1985), y la expresión (1.31) aceptada también por otros autores (Arimoto y col., 1990; Nishikawa y col., 1995), cabe una tercera definición. Patterson y col. (Bhattacharyya y Patterson, 1985; Patterson, 1994) prefiere no usar el término función de exceso para la propiedad α (probablemente por tratarse ésta de una propiedad intensiva) y define la denominada expansibilidad de exceso $(\alpha V)^E$, que hacen coincidir con el coeficiente de temperatura isobárico del volumen molar de exceso:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$(\alpha V)^E = \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \tag{1.35}$$

Esta identidad, usada también por Treszczanowicz y Treszczanowicz (1994), se corresponde con una definición de idénticas características a la del volumen molar de exceso, pero sustituyendo volúmenes molares por expansibilidades (αV):

$$(\alpha V)^E = \alpha V - \sum_i x_i (\alpha_i V_i) = \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_{p,x} - \sum_i x_i \left(\frac{\partial V_i}{\partial T}\right)_{p,x} = \left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \tag{1.36}$$

La asignación (1.35) de Patterson y col. supone, por tanto, considerar que el modelo ideal de referencia para la obtención de la expansibilidad de exceso es lineal en las fracciones molares promediadas con las expansibilidades de los componentes puros.

Finalmente, cabe indicar que Aminabhavi y col. (1993*b*) usaron la expresión $\Delta\alpha = \alpha - x_1\alpha_1 - x_2\alpha_2$, a la que denominaron "cambio en la expansividad térmica isobárica". Esta última expresión no involucra el término "de exceso" y suele usarse con frecuencia para propiedades no termodinámicas como son la viscosidad y el índice de refracción, entre otras.

En este trabajo, entre las distintas opciones, hemos optado por determinar la función de exceso descrita mediante la ecuación (1.36) por coherencia con la elección del modelo de comportamiento ideal de referencia que es lineal en las fracciones molares, como para las restantes funciones de mezcla obtenidas, en lugar de en las fracciones volumétricas. De hecho, como muestra (1.36), la $(\partial V^E/\partial T)_{p,x}$ es, en sí misma, una magnitud de exceso

El cálculo de las expansibilidades de exceso se llevó a cabo, al igual que en el caso de los coeficientes de expansión térmica isobáricos de las mezclas, a partir de las correlaciones $V^E = V^E(x,T)$ y se obtuvieron sólo para los sistemas binarios.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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

$$\left(\frac{\partial H^E}{\partial p}\right)_{T,x} = V^E - T\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \tag{1.37}$$

el coeficiente de presión de la entropía molar de exceso

$$\left(\frac{\partial S^E}{\partial p}\right)_{T,x} = -\left(\frac{\partial V^E}{\partial T}\right)_{p,x} \tag{1.38}$$

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

$$\left(\frac{\partial C_p^E}{\partial p}\right)_{T,x} = -T\left(\frac{\partial^2 V^E}{\partial T^2}\right)_{p,x} \tag{1.39}$$

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 no 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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

BIBLIOTECA DE CIENCIAS BASICAS

Viscosidad dinámica y función desviación de la viscosidad

La determinación experimental simultánea de las densidades (ρ) y las viscosidades cinemáticas (ν) de las mezclas, permite obtener otra magnitud de gran importancia en el estudio del estado líquido: la viscosidad dinámica (η)

$$\eta = \nu \rho \tag{1.40}$$

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:

$$\eta^E = \eta - \sum_i x_i \eta_i \tag{1.41}$$

$$\eta^E = \eta - \exp\left(\sum_i x_i \ln \eta_i\right) \tag{1.42}$$

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 (1.41) o (1.42) 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 (1.41) como una propiedad más para el análisis del comportamiento de las mezclas, pero, en lugar del término "viscosidad de exceso" (η^E), usamos el término "desviación de la viscosidad" ($\Delta\eta$) más aceptado en la actualidad:

$$\Delta\eta = \eta - \sum_i x_i \eta_i \tag{1.43}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

En (1.43), 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 (1.43), otros autores prefieren usar, entre otras, la (1.42) que, expresada en los mismos términos de la definición (1.43), queda de la forma:

$$\Delta(\ln \eta) = \ln \eta - \sum_i x_i \ln \eta_i \qquad (1.44)$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

1.4. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA DE CARÁCTER EXPERIMENTAL

A continuación, efectuaremos una sucinta revisión bibliográfica de aquellos sistemas que, siendo del tipo de los investigados en este trabajo, han sido estudiados por otros autores. Cabe destacar que, en general, existe en la literatura una marcada presencia de datos, fundamentalmente relativos a propiedades termodinámicas a 298.15 K, siendo muy escasas las referencias a otras temperaturas. Pero ésta no es la única deficiencia hallada, también advertimos una falta de información sobre propiedades de transporte en muchos de los tipos de sistemas revisados. En la medida de lo dicho, estimamos que la información experimental que aportamos en esta memoria, contribuye a ampliar cuantitativa y, lo que es más importante, cualitativamente las bases de datos existentes. Con objeto de presentar de forma ordenada los resultados de la búsqueda, trataremos sucesivamente los ocho tipos diferentes de sistemas investigados. En la literatura, se encontraron trabajos en los que aparecen revisiones bibliográficas completas sobre alguno de los grupos de mezclas tratados. En tal caso, para evitar una farragosa relación de citas, tomaremos como norma referirnos, fundamentalmente, al artículo que reporta la revisión, haciendo mención explícita sólo de aquellos trabajos que caen fuera del ámbito de la misma.

Sistemas n-alcano + n-alcano

Gómez-Ibáñez y Liu (1963) determinaron los volúmenes de exceso para tres mezclas diferentes de *n*-alcanos (dodecano + hexano, dodecano + heptano y hexadecano + hexano) a las temperaturas de 288.15, 298.15 y 308.15 K. Por otra parte, Loiseleur y col. (1967) obtuvieron datos de densidad e índice de refracción a 293.15 K para el sistema *n*-hexano + *n*-heptano. Con posterioridad y en razón del interés que, a efectos de comprobación de las teorías de mezcla, poseen las propiedades termodinámicas de exceso de los sistemas *n*-alcano+*n*-alcano, Marsh y col. (1980*a*,*b*) abordaron el estudio de los volúmenes, entalpías y energías libres de Gibbs de exceso para dos de ellos: *n*-hexano + *n*-decano y *n*-hexano + *n*-undecano (ambos a 298.15 y 308.15 K). García y col. (1984) obtuvieron medidas de volumen de exceso a 298.15 K para *n*-heptano + *n*-octano (siendo ésta una de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

las binarias constituyentes de una mezcla ternaria en este trabajo). Después, García y col. (1986) y García y Rey (1991) abundan en el estudio de mezclas entre hidrocarburos alifáticos, obteniendo volúmenes de exceso para los sistemas *n*-heptano o *n*-hexano + *n*-undecano a varias temperaturas (en el intervalo 288.15 y 308.15 K). Wu y Asfour (1994) combinaron cinco *n*-alcanos (octano, decano, undecano, tridecano y pentadecano) para obtener un total de ocho mezclas binarias diferentes, cuyos volúmenes de exceso midieron a 293.15 y 298.15 K. Nagata y Tamura (1997) reportaron volúmenes molares de exceso de la mezcla binaria formada por *n*-hexano y *n*-heptano a 298.15 K.

McGlashan y Morcom (1961*a*), McGlashan y Williamson (1961) y McGlashan y col. (1961) centraron sus esfuerzos en el estudio sistemático de las propiedades termodinámicas de mezclas líquidas de *n*-hexano + *n*-hexadecano realizando, para ello, diversas medidas de calores de mezcla y presiones de vapor en el rango de 293.15 a 333.15 K. Los mismos autores, McGlashan y Morcon (1961*b*), ampliaron su estudio obteniendo los calores de mezcla a 293.15 K para seis nuevos sistemas binarios formados por *n*-alcanos. Lundberg (1964) acometió, como contribución inicial a la creación de una amplia base de datos sobre mezclas de hidrocarburos, la medida de calores de mezcla para el sistema *n*-heptano + *n*-hexadecano (y para otros 26 sistemas más) a dos temperaturas. Más actuales son los datos de entalpía molar de exceso, reportados por López y col. (1995*b*), para las mezclas *n*-hexano + *n*-nonano o *n*-dodecano a 298.15 K.

La primera referencia, de la que nosotros tenemos constancia, sobre datos de viscosidad para mezclas de *n*-alcanos, se debe a Toropov y col. (1955) para el sistema *n*-heptano + *n*-octano a tres temperaturas. Bak y Andersen (1958) midieron las viscosidades de la mezcla *n*-heptano + *n*-hexadecano a 293.15 y 303.15 K. Reissmann y Schuberth (1977) reportaron, a la temperatura de 303.15 K, datos de densidad y viscosidad para la mezcla *n*-hexano + *n*-dodecano. También Dusart y col. (1978) obtuvieron datos de viscosidad cinemática para distintas mezclas de *n*-alcanos a 298.15 K. Más recientemente, Chevalier y col. (1990) determinaron viscosidades cinemáticas y densidades a 298.15 K de 68 sistemas líquidos binarios de hidrocarburos (lineares, ramificados, cíclicos y

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

aromáticos), de los cuales 28 eran distintas combinaciones de *n*-alcanos (desde el hexano hasta el hexadecano). Cooper y Asfour (1991) hicieron un estudio similar al de Chevalier y col. (reducido solamente a los hidrocarburos alifáticos y a 293.15 K), determinando las mismas propiedades para diez sistemas. Finalmente, Aucejo y col. (1995), siguiendo la tónica de los trabajos precedentes mencionados, reportaron viscosidades, densidades e índices de refracción para 36 sistemas binarios de *n*-alcanos (desde el pentano al hexadecano).

Sistemas n-alcano + cicloalcano

Hemos podido encontrar, en la revisión efectuada para estas mezclas, una cierta abundancia de trabajos relativos a diversas propiedades termodinámicas. Así, por ejemplo, Gómez-Ibáñez y Liu (1961) determinaron a 288.15, 298.15, 308.15 K los volúmenes molares de exceso de mezclas del ciclohexano y algunos alcanos normales (en concreto, *n*-hexano y *n*-dodecano). Loiseleur y col. (1967) efectuaron medidas de densidad e índice de refracción a 293.15 K para la mezcla *n*-hexano + ciclohexano. Otros dos autores, T.M. Letcher y W.L. Spiteri, trataron de obtener, en sus trabajos del año 1979, una visión global de los volúmenes de exceso de esta clase de mezclas. Para ello, efectuaron un estudio sistemático de los sistemas formados por un cicloalcano (desde el ciclopentano hasta el ciclooctano) con un *n*-alcano (tomando una serie incompleta que iba desde el *n*-pentano hasta el *n*-hexadecano) y, todo ello, para el mismo rango de temperaturas tratado por Gómez-Ibáñez y Liu. De hecho, el propio Letcher (1975) ya había obtenido valores de volumen de exceso para este tipo de mezclas (en concreto, para el sistema *n*-hexano + ciclohexano a 298.15 K). Con anterioridad a los trabajos debidos a Letcher y Spiteri, Mahl y col. (1971) obtuvieron volúmenes de exceso para la mezcla ciclohexano y *n*-pentano a las temperaturas de 288.15 y 293.15 K.

Goates y col. (1979) determinaron, a varias temperaturas, los volúmenes de exceso de mezclas formadas por el ciclohexano y una serie homóloga de hidrocarburos alifáticos (desde el *n*-hexano al *n*-decano), con objeto de analizar los efectos derivados del aumento de tamaño del grupo alquilo. Posteriormente,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Grigg y col. (1982) aumentaron la serie al reportar datos de volumen de exceso para la mezcla ciclohexano + *n*-dodecano a 298.15 K. Otros autores que han estudiado las mezclas entre compuestos alicíclicos y alcanos normales fueron Martin y Symons (1980,1981). Estos investigadores determinaron volúmenes de exceso de sistemas compuestos por ciclohexano, cicloheptano, ciclooctano o ciclodecano y un *n*-alcano perteneciente a la serie homóloga que va desde el *n*-pentano hasta el *n*-decano, todos ellos a 298.15 K. Algunas de las mezclas del ciclopentano con alcanos normales no tratadas en el trabajo de Spiteri y Letcher (1979), fueron estudiadas por autores como Dohnal y Patterson (1984) (con *n*-hexano y *n*-heptano a 298.15 K) o como Brennan y col. (1978) (con *n*-octano a 308.15 K). Finalmente, mencionar el trabajo de Sánchez-Pajares y Nuñez Delgado (1979) donde se reportaban volúmenes molares de exceso, a 298.15 K, de mezclas binarias del ciclohexano (probablemente, el cicloalcano más estudiado) con los elementos de la serie homóloga *n*-hexano–*n*-hexadecano que presentan un número par de átomos de carbono. Bhattacharyya y Patterson (1985), por su parte, midieron los volúmenes de exceso a varias temperaturas (entre 283.15 y 328.15 K) para el ciclohexano mezclado con varios hidrocarburos alifáticos de cadena larga (entre el *n*-decano y el *n*-eicosano). Aminabhavi y col. (1996*a*) efectuaron medidas experimentales de densidad (e índice de refracción) del ciclohexano + *n*-dodecano, *n*-tridecano, *n*-tetradecano o *n*-pentadecano a tres temperaturas. Por último, Nagata y Tamura (1997) determinaron los volúmenes de exceso a 298.15 K, además de para mezclas de *n*-alcanos (ya citado antes), para sistemas del ciclohexano con *n*-hexano y *n*-heptano.

En cuanto a otras propiedades termodinámicas, Spiteri y Letcher (1982) complementaron sus medidas anteriores determinando las entalpías molares de exceso para mezclas del ciclooctano con varios *n*-alcanos a dos temperaturas (288.15 y 298.15 K). Por su parte, Mathieson y Thynne (1956) obtuvieron los calores de mezcla de los sistemas binarios ciclohexano + *n*-hexano o *n*-heptano a 293.15 K; habiéndolos también obtenido, sólo para la mezcla con *n*-heptano, Crützen y col. (1950). Lundberg (1964) en su trabajo, ya citado, sobre calores de mezclas de hidrocarburos, hizo lo propio con las mezclas ciclohexano+*n*-heptano o *n*-hexadecano. Por último se encontró un trabajo de Wilhelm y col. (1983)

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

donde se presentan las entalpías de exceso correspondientes a seis sistemas binarios diferentes del tipo cicloalcano (cicloheptano y ciclooctano) + *n*-alcano (*n*-heptano, *n*-nonano y *n*-tetradecano) a 298.15 K.

La disponibilidad, en la bibliografía, de datos relativos a propiedades de transporte para este tipo de mezclas líquidas resulta bastante limitada. Medidas de viscosidad (a 298.15 K) para el sistema ciclohexano + *n*-hexano fueron realizadas por Wei y Rowley (1984) y por Ridgway y Butler (1967), habiendo también realizado, estos últimos, medidas de densidad, índice de refracción y tensión superficial (a 293.15 K) para la misma mezcla. Chevalier y col. (1990) obtuvieron, para la mezcla ciclohexano + *n*-hexadecano a 298.15 K, valores de viscosidad cinemática y densidad. Papaioannou y col. (1991) reportaron datos experimentales de viscosidad dinámica para la mezcla ciclohexano + *n*-heptano a 298.15 K. También Aminabhavi y col. (1996*b*) reportaron datos viscosidad, densidad e índice de refracción a las temperaturas de 298.15, 303.15 y 308.15 K, para las mezclas del ciclohexano con una serie de alcanos lineares desde el *n*-hexano al *n*-decano.

Para concluir, mencionaremos los trabajos de Aicart y col. (1981) y Martin y Youings (1980) en los que, para mezclas con el ciclohexano, se presentan datos de compresibilidades isotermas (con *n*-decano, *n*-dodecano y *n*-tetradecano a 298.15, 308.15, 318.15 y 333.15 K) y de energías libres de Gibbs de exceso (con *n*-hexano, *n*-heptano y *n*-octano a 298.15 K), respectivamente.

Sistemas n-alcano + 1-cloroalcano

Fernández y col. (1993) determinaron experimentalmente los volúmenes molares de exceso a 298.15 K para varios sistemas binarios de un 1-cloroalcano (desde el 1-cloropentano al 1-cloroheptano) con un *n*-alcano (desde el *n*-heptano al *n*-decano). Estos datos, junto con otros (relativos a diversas propiedades) recopilados de la literatura, fueron utilizados, por parte de los autores, en la estimación de los parámetros de interacción del modelo de Nitta y col. (1977) para este tipo de mezclas. En su revisión, Fernández y col. seleccionaron datos de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

volúmenes y entalpías molares de exceso (en su mayor parte, a 298.15 K) pertenecientes a un amplio conjunto de sistemas compuestos por cloroalcanos normales (desde el 1-clorobutano al 1-clorooctadecano) con un grupo de hidrocarburos alifáticos (desde el *n*-hexano al *n*-hexadecano). También presentan datos recopilados de las energías de Gibbs molares de exceso para mezclas del 1-clorobutano con tres alcanos normales (*n*-pentano, *n*-hexano y *n*-heptano) a varias temperaturas.

Algunos de los sistemas incluidos en el trabajo de Fernández y col. han sido posteriormente revisados por otros autores. En concreto, Menaut y col. (1997) determinaron, en su análisis de mezclas tipo cetona + 1-cloroalcano + *n*-alcano, los volúmenes molares de exceso a 298.15 K para los sistemas 1-cloropentano + *n*-decano o *n*-dodecano. Por otra parte, Handa y col. (1977) obtuvieron esa misma propiedad, a las mismas condiciones, para el sistema 1-cloropentano + *n*-hexano.

Finalmente, destacar que, para los sistemas constituidos por un hidrocarburo halogenado (del tipo considerado en esta sección) y un alcano normal, no existe (o al menos no se han hallado), en la bibliografía, un número aceptable de trabajos relativos a la viscosidad. Sólo podemos citar el artículo debido a Aucejo y col. (1986) donde se presentan datos de viscosidad, densidad e índices de refracción para nueve mezclas binarias (*n*-pentano o *n*-decano o *n*-dodecano + 1-clorobutano o 1-clorooctano o 1-clorooctadecano) a 298.15 K.

Sistemas n-alcano + 1-alcohol

Treszczanowicz y col. (1993) realizaron una exhaustiva revisión de datos experimentales para los volúmenes molares de exceso de mezclas binarias del tipo *n*-alcano + 1-alcanol. En su artículo, los autores ampliaron la parte relativa a estas mezclas de una revisión previa realizada por Handa y Benson (1979), para lo cual recopilaron datos pertenecientes a un total de 54 sistemas, extraídos, todos ellos, de numerosos trabajos que habían sido publicados hasta 1992. Las mezclas contempladas en la compilación de Treszczanowicz y col. se encuadran dentro de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

la *malla* que se forma al combinar una serie homóloga de hidrocarburos alifáticos (desde el *n*-pentano al *n*-dodecano, más el *n*-tetradecano y el *n*-hexadecano) con una serie de 1-alcanoles (desde el metanol al 1-decanol, más el 1-dodecanol). En la revisión se constata la abundancia de medidas que, para sistemas formados por alcanos lineales mayores que el *n*-pentano y menores que el *n*-decano con el total de los 1-alcanoles, existe en la literatura, siendo, por el contrario, muy escasa (e incluso inexistente) la presencia de datos para el resto de los sistemas. Además, analizando los datos coleccionados por Treszczanowicz y col., se observa que, aunque la mayor parte de ellos vienen dados a 298.15 K, ciertas mezclas fueron medidas a temperaturas muy diversas.

García de la Fuente y col. (1992) determinaron los volúmenes molares de exceso para el sistema *n*-heptano + 1-nonanol a 298.15, 308.15 y 318.15 K y, posteriormente, Romaní y col. (1994) obtuvieron dicha propiedad para mezclas del mismo hidrocarburo alifático con 1-propanol, 1-pentanol y 1-heptanol a las temperaturas de 278.15, 288.15, 298.15 y 308.15 K. También con posterioridad a la mencionada revisión, Zhu y col. (1993) obtuvieron los volúmenes de exceso (y las entalpías de exceso) para el sistema *n*-decano + metanol a 298.15 K. Más recientemente, Jiménez y col. (1997*a*,*b*) determinaron, como constituyentes de los sistemas ternarios propanoato de etilo + *n*-hexano + (1-propanol, 1-butanol, 1-heptanol o 1-octanol) a 298.15 K, los volúmenes de exceso correspondientes a cuatro nuevas mezclas binarias del tipo que estamos analizando. También, Jiménez y col. (1997*c*) reportaron datos experimentales de la misma propiedad (y en idénticas condiciones) para el sistema *n*-octano + 1-pentanol. Por su parte, Nath y Pandey (1997*a*,*b*,*c*) realizaron medidas de volúmenes de exceso (y, para algunos sistemas y temperaturas, también de índices de refracción) para mezclas de cuatro hidrocarburos alifáticos (del n-pentano al n-octano) con el 1-butanol a 288.15 y 298.15 K y con el 1-heptanol a 293.15 y 298.15 K.

Sipowska y col. (1995), Ott y col. (1995) y Lemon y col. (1996) paliaron, en cierta medida, la carencia existente (ya evidenciada por Treszczanowicz y col. en su revisión) de datos relativos a propiedades termodinámicas para este tipo de mezclas en un amplio intervalo de temperaturas y presiones. Los citados

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

investigadores reportaron, en sus trabajos, datos de volúmenes y entalpías de exceso para los sistemas *n*-butano + etanol o 1-propanol y etano + 1-propanol a tres temperaturas (298.15, 323.15 y 348.15 K) y en el intervalo de presiones de 5 a 15 MPa.

Shen y Nagata (1996) aplicaron su método de predicción de entalpías de exceso de mezclas binarias a partir de los coeficientes de actividad a dilución infinita, a los sistemas *n*-alcano+1-alcanol. Con objeto de evaluar el grado de concordancia existente entre los resultados experimentales y los predichos por su aproximación, estos autores recopilaron datos de entalpías de exceso para un total de 49 sistemas diferentes. Las mezclas contempladas en esta revisión incluyen un amplio rango de tallas moleculares tanto para el *n*-alcano como para el 1-alcanol, considerándose una amplia *matriz* de sistemas que van desde el *n*-pentano + metanol hasta el *n*-tetradecano + decanol (también quedaba comprendido, dentro de la base de datos, algún sistema formado por un hidrocarburo alifático de cadena más larga, como, por ejemplo, el *n*-hexadecano + etanol). Nuevamente se constata, a la vista del listado de mezclas presentado por Shen y Nagata, que la mayor parte de los trabajos experimentales que recopilaron, habían sido realizados a 298.15 K. No obstante, en comparación con datos de la literatura para otras propiedades, se observa una cierta abundancia de resultados a otras temperaturas. Entre los datos de entalpías de exceso que, para el sistema *n*-heptano + etanol a varias temperaturas, contemplaba la revisión de Shen y Nagata, no se encontraban los debidos a Lietzmann y col. (1994) para esa mezcla a 283.15, 298.15, 323.15, 343.15 y 363.15 K.

Berro y col. (1982*a*,*b*) junto con Berro y Peneloux (1984) determinaron las energías de Gibbs de exceso correspondientes a los sistemas binarios *n*-heptano o *n*-nonano + etanol y *n*-hexano o *n*-heptano + 1-butanol a varias temperaturas. Por su parte, Sipowska y Wieczorek (1980) hicieron lo propio para la mezcla *n*-heptano + 1-propanol entre 278.15 y 303.15 K. Para sistemas del *n*-hexano con varios 1-alcanoles (concretamente, 1-hexanol y 1-decanol) a varias temperaturas, Wieczorek y Stecki (1978) y Wieczorek (1979) reportaron las energías de Gibbs de exceso. Datos de equilibrio líquido-vapor a 298.15 K para los sistemas metanol

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

+ *n*-hexano o *n*-heptano y para etanol + *n*-hexano, *n*-heptano o *n*-octano, fueron reportados por Hongo y col. (1994). Janaszewski y col. (1982) suministraron los mismos datos, pero a 313.15 K, para sistemas etanol + *n*-alcano similares a los de Hongo y col.

También para mezclas del tipo *n*-alcano + 1-alcanol resultó complicado encontrar datos de viscosidad. Bravo y col. (1991) midieron viscosidades para cuatro sistemas binarios formados por el 1-decanol con una serie homóloga de hidrocarburos lineares (del *n*-heptano al *n*-decano) a 298.15 K. Kouris y Panayiotou (1989) presentaron, a la misma temperatura que los anteriores, datos de viscosidad dinámica para la mezcla *n*-heptano + etanol. Franjo y col. (1995*b*,*c*) determinaron, a 298.15 K, las viscosidades y densidades de seis sistemas binarios formados por *n*-hexano o *n*-octano y los elementos pares de la serie homóloga del 1-butanol hasta el 1-octanol. Sastry y Valand (1996*a*,*b*) presentaron, a dos temperaturas, datos de viscosidad (y densidad e incluso, para algunas mezclas, velocidad del sonido y permitividad relativa) para sistemas compuestos por el *n*-heptano con todos los elementos de la serie que va del 1-propanol al 1-octanol junto con el 1-decanol y el 1-dodecanol. Estos mismos autores más recientemente, Sastry y Valand (1998), obtuvieron viscosidades, densidades y permitividades relativas para mezclas del *n*-pentano con todos los alcoholes desde el metanol al 1-dodecanol (excepto etanol, 1-nonanol y 1-undecanol). Con anterioridad, Sastry y Raj (1996) determinaron las viscosidades (y otras propiedades) a 303.15 y 313.15 K, para las mezclas del *n*-hexano o *n*-heptano con el 1-heptanol. Finalmente, Nath y Pandey (1997*d*) obtuvieron las viscosidades cinemáticas a 298.15 K de los mismos sistemas 1-butanol + *n*-alcano para los que obtuvo los volúmenes de exceso antes.

También se han podido hallar trabajos recientes donde se reportan medidas de velocidades del sonido (u) hechas en mezclas binarias de este tipo. Así, Nath (1997,1998) obtuvo valores de u y densidad (y calculó también, usando estos resultados, las compresibilidades isoentrópicas) para diversas mezclas binarias del 1-butanol con un *n*-alcano (desde el pentano al octano) a varias temperaturas. A su vez, uno de los sistemas analizados por Nath (1-butanol+*n*-hexano) fue estudiado,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

exactamente en los mismos términos, por Domínguez y col. (1997) a 298.15 K. Por último, de Cominges y col. (1998) reportaron, como parte de un amplio estudio sobre propiedades físicas de mezclas binarias de *n*-alcano+1-alcanol, datos experimentales de índices de refracción y velocidades del sonido para los sistemas *n*-hexano + 1-butanol, 1-hexanol o 1-octanol a 298.15 K.

Sistemas éster alifático + n-alcano

Ortega y Legido (1994) actualizaron y ampliaron, hasta abarcar un total de 368 sistemas binarios diferentes, una base de datos anterior (utilizada por Ortega y col. (1991) para revisar los parámetros representativos de las interacciones éster-alcano del modelo UNIFAC usado por Rupp y col. (1984)) correspondiente a este tipo de sistemas. Esa extensa recopilación de distintas cantidades termodinámicas, permitió a los autores recalcular los parámetros de interacción éster-alcano, así como el valor de las distintas propiedades del grupo COO para el modelo de Nitta y col. (1977). Todas las mezclas contempladas en la revisión de Ortega y Legido, se encuadran dentro del conjunto que se forma al combinar diversos ésteres (desde acetatos hasta pentadecanoatos) que poseen, a su vez, grupos alquilos de distinta longitud (desde metilo hasta el hexadecilo), con numerosos *n*-alcanos (desde el *n*-pentano hasta el *n*-tetracosano). Las entalpías molares de exceso, los volúmenes molares de exceso, las energías de Gibbs molares de exceso y los coeficientes de actividad a dilución infinita, fueron las propiedades consideradas por los autores en la elaboración de la base de datos. Los valores correspondientes a las diversas magnitudes fueron, según el caso, reportados a varias temperaturas, constatándose la existencia de un predominio absoluto, en la bibliografía, de medidas realizadas a 298.15 K. Adicionalmente, Ortega y Legido suplementaron su base reportando, en el mismo artículo, datos de entalpías y volúmenes de exceso medidos a 298.15 K para un total de catorce sistemas binarios de ésteres de metilo (del acetato al pentadecanoato) y *n*-heptadecano.

Otros trabajos de la literatura, concernientes a propiedades termodinámicas de las mezclas éster + *n*-alcano, se detallan a continuación. Kudryavtseva y col. (1994) determinaron las entalpías molares de exceso para el sistema etanoato de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

pentilo + *n*-nonano a 298.15 K. Por otro lado, Matos y col. (1994), como parte de un estudio más amplio sobre propiedades de mezclas ternarias del tipo éster de metilo alifático + *n*-alcano + *n*-alcano o 1-cloroalcano o 1-alcanol, reportaron datos de volumen molar de exceso para varios sistemas formados por un alcanoato de metilo (entre el acetato y el decanoato) y *n*-heptano o *n*-nonano a 298.15 K. González y Ortega (1994) midieron, a la temperatura de 298.15 K, entalpías y volúmenes molares de exceso para mezclas integradas por un elemento de la serie homóloga de alcanoatos de metilo (desde el acetato hasta el heptanoato) y por el *n*-hexadecano. González y col. (1994), continuando con la medición sistemática de varias propiedades termodinámicas para mezclas del tipo éster + *n*-alcano, determinaron, a la misma temperatura de 298.15 K, los volúmenes y entalpías de exceso para los sistemas (nonanoato, undecanoato, tridecanoato o pentadecanoato) de metilo + *n*-hexano, *n*-octano, *n*-decano, *n*-dodecano, *n*-tetradecano o *n*-hexadecano. Este último trabajo citado se vio, en cierta medida, complementado cuando García y col. (1995) obtuvieron, a igual temperatura, los volúmenes molares de exceso para los treinta sistemas diferentes que surgen al combinar seis ésteres de metilo (desde el pentanoato hasta el pentadecanoato, tomandos de forma alterna) con cinco *n*-alcanos impares (desde el pentano al tridecano). Postigo y col. (1995) remataron el trabajo de García y col. haciendo medidas análogas para cuarenta sistemas formados por varios ésteres de metilo (desde el etanoato hasta el tetradecanoato, excepto los ya contemplados por García y col.) y los mismos cinco hidrocarburos alifáticos impares. En su artículo sobre entalpías molares de exceso de mezclas ternarias, López y col. (1995*a*) obtuvieron dicha propiedad termodinámica para los sistemas propanoato de etilo + *n*-decano o *n*-dodecano a la temperatura de 298.15 K. Con posterioridad, Vidal y col. (1997) determinaron diferentes funciones termodinámicas de exceso (volúmenes y entalpías) para numerosas mezclas formadas por un éster de etilo (del acetato al heptanoato) y un *n*-alcano (del *n*-pentano al *n*-heptadecano) a 298.15 K. Más recientemente, se han reportado datos de volumen de exceso a 298.15 K para sistemas de *n*-hexano con propanoato de etilo (Jiménez y col. (1997*b*)) y propilo (Casas y col (1998)).Por último, Ortega y col. (1999), complementando el trabajo de Vidal y col., reportaron volúmenes y entalpías de exceso correspondientes a las mezclas formadas por los mismos siete alcanos impares (desde el *n*-pentano hasta

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

el *n*-heptadecano) y una serie de ésteres de etilo (del octanoato al hexadecanoato) continuadora de la de Vidal y col..

Pocos han sido los trabajos sobre viscosidad encontrados en la bibliografía para este tipo de sistemas. Dusart y col. (1978) efectuaron medidas de viscosidad para mezclas binarias formadas por un heptano normal y múltiples alcanoatos alquílicos a 298.15 K. Estos autores sistematizaron su estudio combinando el *n*-heptano con diversas series homólogas de ésteres, analizando, implícitamente, algunas mezclas del alcano con isómeros estructurales (como son, por ejemplo, el acetato de propilo y el propanoato de etilo). También Dusart y col. determinaron la viscosidad para mezclas del *n*-octano con varios alcanoatos de metilo a 288.15 K y del *n*-decano con algunos acetatos de alquilo a 298.15 K. Awwad y col. (1988) determinaron, experimentalmente, la viscosidad (y densidad) de mezclas de acetato de metilo o acetato de butilo con varios *n*-alcanos (entre el hexano y el hexadecano) a 298.15 K. Matos y col. (1996) determinaron las viscosidades cinemáticas de mezclas binarias compuestas por un éster de metilo alifático (acetato, butanoato, hexanoato, octanoato o decanoato) y un *n*-alcano (heptano o nonano) a 298.15 K.

Sistemas éster alifático + cicloalcano

De este tipo sólo se han podido hallar un reducido número de trabajos, todos ellos con ciclohexano, en los que se determinaron diversas propiedades. En lo que a las termodinámicas se refiere, se encontraron datos de calores de mezcla en los trabajos de Ohta y Nagata (1980) (con formiato de etilo a 298.15 y 308.15 K), Nagata y Tamura (1984) y Grolier y Viallard (1973) (con acetato de etilo a 298.15 K) y Deshpande y Prabhu (1981) (con acetato de butilo, octilo y cetilo a 303.15 K). Datos de equilibrio líquido-vapor son también reportados por Ohta y Nagata, en el trabajo aludido, para mezclas de formiato de etilo (a 323.15 K) y acetato de etilo (a 328.15 K) con el citado cicloalcano. Finalmente, Aminabhavi y col. (1982) y Petrino y col. (1995) midieron densidades y viscosidades para el sistema acetato de etilo + ciclohexano a 293.15 K y 298.15 K, respectivamente.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistemas éster alifático + 1–cloroalcano

Avedis y col. (1994), con objeto de estimar los parámetros de interacción éster-cloroalcano para el modelo DISQUAC, realizaron una compilación de datos experimentales sobre este tipo de mezclas. En este trabajo, los autores presentan valores característicos (energías de Gibbs molares de exceso y entalpías molares de exceso a composición equimolar y coeficientes de actividad a dilución infinita) para mezclas del tipo *n*-alcanoato + cloroalcano (1-cloroalcano, diclorometano, α,ω-dicloroalcano), obtenidos de diversas fuentes bibliográficas. Salvo alguna excepción, la mayor parte de los datos compendiados por Avedis y col., fueron obtenidos a 298.15 K.

Matos y col. (1988), Ortega y col. (1987,1988*a*), Souza y col. (1992) y Lorenzana y col. (1993) reportaron volúmenes molares de exceso a 298.15 K para distintos sistemas del tipo éster + 1-cloroalcano. Distintas combinaciones entre un alcanoato de metilo, etilo o propilo y un 1-cloroalcano (desde el 1-clorobutano al 1-clorooctano) se dan, según el caso, en los mencionados trabajos. Uno de los pocos trabajos donde se aportan datos de viscosidad de este tipo de mezclas, fue debido a Prolongo y col. (1984) para la mezcla acetato de pentilo + 1-clorobutano a 298.15 K; reportándose también, en el mismo artículo, los volúmenes de exceso. Petrino y col. (1995) determinaron, con objeto de extender y completar la tabla de parámetros de interacción del modelo predictivo UNIFAC-VISCO, viscosidades y densidades a 298.15 K para 43 mezclas binarias que contenían hidrocarburos (cíclicos y aromáticos), ésteres, cetonas y cloroalcanos normales. Entre el total de sistemas, Petrino y col. estudiaron los formados por acetato de etilo o propanoato de propilo + 1-clorohexano o 1-clorohexadecano. Los volúmenes de exceso para uno de esos sistemas (el propanoato de propilo + 1-clorohexano, concretamente), fueron también obtenidos por Franjo y col. (1995*a*) a 298.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistemas éster alifático + 1-alcohol

Recientemente, Legido y col. (1998), redeterminaron los parámetros estructurales y energéticos del modelo de Nitta y col. (1977) para las mezclas éster + 1-alcanol, realizando, para ello, un exhaustivo trabajo de recopilación de datos para este tipo de sistemas. En su base, los autores consideraron datos de diversas propiedades (volúmenes molares de exceso, entalpías molares de exceso, etc.) a varias temperaturas. El rango de sistemas contemplados en la revisión (eliminados los del tipo formiato + 1-alcanol, cuyos parámetros han de ser estimados por separado, tal y como hicieron Ortega y col. (1990*a*)) abarca desde el acetato de metilo + metanol hasta el pentadecanoato de metilo + 1-decanol. Por descontado que, además del grupo de mezclas formadas por combinación de la serie homóloga de alcoholes (desde el metanol al 1-decanol) con el conjunto de ésteres de metilo que se indican, la colección incluye otros sistemas formados por varios 1-alcanoles con ésteres que poseen un grupo alquilo de mayor longitud (acetato de propilo, propanoato de etilo, butanoato de butilo, etc.).

La búsqueda de coherencia entre los datos experimentales extraídos de la bibliografía (condición previa a la determinación de los parámetros de interacción), condujo a Legido y col. a seleccionar, cuando había disponibilidad para ello, entre resultados distintos suministrados por varios autores para un mismo sistema. Ello explica que no hagan referencia a ciertos trabajos que se encuentran en la literatura, concernientes a mezclas examinadas en su revisión. Así, por ejemplo, para mezclas del acetato de metilo con 1-alcanoles iguales a las que Legido y col. contemplaron en su base de datos, autores como Nagata y col. (1970) o Bender y Heintz (1989) y otros como Rodríguez y col. (1996) han reportado, respectivamente, datos de entalpías y volúmenes molares de exceso no siendo, sin embargo, mencionados. Por consiguiente, la citada selección ocasionó ciertas insuficiencias (al menos, de tipo cuantitativo) en el trabajo de recopilación que llevaron a cabo; hecho éste que, en modo alguno, rebaja la validez del mismo como fuente de consulta recomendable para poder obtener una visión global del conjunto de medidas existentes para estas mezclas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

A modo de complemento, mencionaremos algunos trabajos en los que se reportan datos no recogidos por Legido y col. en su artículo y que nosotros hemos podido encontrar en la bibliografía. Para la mezcla acetato de metilo + metanol, Onken (1962) obtuvo las entalpías de exceso a 293.15 K, mientras que Nagata y col. (1972) completaron un trabajo anterior obteniendo las entalpías de exceso a 318.15 K para la citada mezcla y para el sistema acetato de metilo + etanol. En este último trabajo, debido a Nagata y col., se presentan también las energías de Gibbs de exceso para los sistemas binarios acetato de metilo + metanol (308.15 y 318.15 K) o etanol (318.15 y 328.15 K). Otros datos de funciones de Gibbs de exceso a varias temperaturas para la mezcla acetato de metilo + metanol, aparecen en un trabajo de Figurski y von Weber (1976). Finalmente, Yan y col. (1990) obtuvieron las entalpías de exceso a 313.15 K para cuatro sistemas binarios del tipo acetato (de metilo a butilo) + 1-butanol y Hu y col. (1994) combinaron este mismo alcanol con una serie homóloga de ésteres de etilo (desde el acetato hasta el hexanoato) para obtener las entalpías de exceso a 308.15 K. Rodríguez y col. (1998) obtuvieron valores experimentales de densidad e índice de refracción a 298.15 K para el sistema binario acetato de metilo + 1-pentanol.

En general, la bibliografía (o al menos la que hemos consultado para elaborar esta revisión) adolece de trabajos sobre propiedades de transporte para este tipo de mezclas. Nikam y col. (1996,1998) reportaron datos de viscosidad (y densidad) a tres temperaturas para los sistemas bicomponentes formados por el acetato de etilo y un grupo de 1-alcanoles (desde el metanol hasta el 1-octanol, más el 1-decanol). En un trabajo de El-Banna (1997) se publicaron datos de viscosidad para mezclas de dos acetatos (de pentilo y hexilo) con alcoholes normales a 298.15 K y, más recientemente, Canosa y col. (1998) reportaron medidas de viscosidad dinámica, a la misma temperatura, para los sistemas constituidos por el acetato de metilo y los cuatro elementos menores de la serie homóloga de los alcoholes alifáticos monovalentes considerados.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistemas ternarios

Aunque se hallaron en la bibliografía diferentes trabajos sobre sistemas compuestos por un éster alifático, un *n*-alcano y otro *n*-alcano o un cicloalcano o un 1–cloroalcano o un 1–alcohol, ninguno de ellos trataba, específicamente, las mezclas estudiadas aquí. De hecho, muchos los trabajos sobre sistemas ternarios a los que nos referimos han sido ya citados, a lo largo de esta revisión, al hablar de alguno de los binarios constituyentes. Ilic y col. (1990) midieron los volúmenes de exceso de la mezcla butanoato de metilo + *n*-heptano, como parte del estudio que, sobre dicha propiedad, hicieron para los sistemas butanoato de (metilo o butilo) + *n*-heptano + *n*-decano, todo ello a 298.15 K. Souza y col. (1992) hicieron medidas de volumen de exceso a 298.15 K para el sistema propanoato de propilo + (1–clorohexano o ciclohexano) + *n*-hexano. Lorenzana y col. (1993) determinaron los volúmenes molares de exceso de los sistemas (propanoato de propilo o butanoato de propilo) + 1–clorobutano + *n*-decano y de algunos binarios constituyentes (en concreto, los del tipo éster alifático + 1–cloroalcano y 1–cloroalcano + *n*-alcano) a 298.15 K. También Lorenzana y col. (1995) obtuvieron medidas a 298.15 K de los volúmenes de exceso de los sistemas (etanoato o propanoato o butanoato) de propilo + *n*-heptano + *n*-decano. Jiménez y col. (1997*a*,*b*), como se indicó en la revisión de los sistemas *n*-alcano + 1–alcohol, determinaron los volúmenes de exceso de las mezclas propanoato de etilo + *n*-hexano + (1–propanol, 1–butanol, 1–heptanol o 1–octanol) a 298.15 K. Por último, Kudryavtseva y col. (1994) obtuvieron valores de la entalpía molar de exceso a 298.15 K para el sistema ternario etanoato de pentilo + 1–hexanol + *n*-nonano.

Finalmente y a modo de síntesis, relacionaremos en la Tabla 1.1 aquellos artículos, de todos los mencionados en la anterior revisión, en los que se reportan datos relativos a los sistemas binarios que han sido determinados en este trabajo.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 1.1. Revisión bibliográfica de las distintas propiedades que han sido determinadas para los sistemas binarios estudiados en este trabajo.

Sistema	Prop	T (K)	Autores
***n*-heptano + *n*-octano**	V^E	293.15	Toropov y col. (1955)
		293.15	Cooper y Asfour (1991)
		298.15	García y col. (1984)
		298.15	Chevalier y col. (1990)
		298.15	Aucejo y col. (1995)
		313.15	Toropov y col. (1955)
		333.15	Toropov y col. (1955)
	ν/η	293.15	Toropov y col. (1955)
		293.15	Cooper y Asfour (1991)
		298.15	Dusart y col. (1978)
		298.15	Chevalier y col. (1990)
		298.15	Aucejo y col. (1995)
		313.15	Toropov y col. (1955)
		333.15	Toropov y col. (1955)
	n_D	298.15	Aucejo y col. (1995)
***n*-heptano + ciclooctano**	V^E	288.15	Letcher y Spiteri (1979)
		298.15	Letcher y Spiteri (1979)
		298.15	Martin y Symons (1981)
		308.15	Letcher y Spiteri (1979)
	H^E	288.15	Spiteri y Letcher (1982)
		298.15	Spiteri y Letcher (1982)
		298.15	Wilhelm y col. (1983)
***n*-heptano + 1–clorooctano**			
***n*-heptano + 1–octanol**	V^E	298.15	Treszczanowicz y Benson (1978)
		298.15	Amigo (1991)
		298.15	Sastry y Valand (1996*b*)
		308.15	Sastry y Valand (1996*b*)
	H^E	288.15	Nguyen y Ratcliff (1975*a*)
		298.15	Geiseler y col. (1968)
		298.15	Amigo (1991)
		303.15	Savini y col. (1965)
		308.15	Amigo (1991)
		318.15	Savini y col. (1965)
		328.15	Nguyen y Ratcliff (1975*a*)

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 1.1. *Continuación.*

Sistema	Prop	T (K)	Autores
	v/η	298.15	Sastry y Valand (1996*b*)
		308.15	Sastry y Valand (1996*b*)
	C_p^E	298.15	Amigo (1991)
		308.15	Amigo (1991)
butanoato de metilo+*n*-heptano	V^E	298.15	Dusart y col. (1976)
		298.15	Pintos y col. (1988)
		298.15	Ilic y col. (1990)
		298.15	Matos y col. (1994)
		298.15	Postigo y col. (1995)
	H^E	298.15	Dusart y col. (1979)
		298.15	Ortega y col. (1991)
	v/η	298.15	Dusart y col. (1978)
		298.15	Matos y col. (1996)
butanoato de metilo + *n*-octano	V^E	298.15	Ortega y col. (1992)
	H^E	298.15	Ortega y col. (1992)
	v/η	288.15	Dusart y col. (1978)
butanoato de metilo + ciclooctano			
butanoato de metilo+1-clorooctano	V^E	298.15	Ortega y col. (1988*a*)
butanoato de metilo + 1-octanol	V^E	298.15	Ortega y García (1988)
	H^E	298.15	Fernández y col. (1985)
		298.15	Ortega y col. (1995)

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CAPÍTULO 2

ESTUDIO EXPERIMENTAL

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

2.1. DISPOSITIVOS EXPERIMENTALES Y MÉTODOS

En este apartado, se describen los distintos instrumentos utilizados en la determinación experimental directa de las densidades y las viscosidades 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. Finalmente, se hace una breve descripción acerca de las composiciones seleccionadas para la determinación simultánea de ambas propiedades.

2.1.1. MEDIDA DE LAS DENSIDADES

La densidad (ρ) 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 ρ suspendido de un resorte de constante elástica k. La frecuencia natural del sistema simulado es, por tanto,

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

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

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

expresión que elevada al cuadrado y asumiendo

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$A = \frac{4\pi^2 V}{k} \qquad \text{y} \qquad B = \frac{4\pi^2 m}{k} \tag{2.3}$$

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

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

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 g cm^{-3}. El equipo está formado por dos módulos cuyas funciones se detallan brevemente.

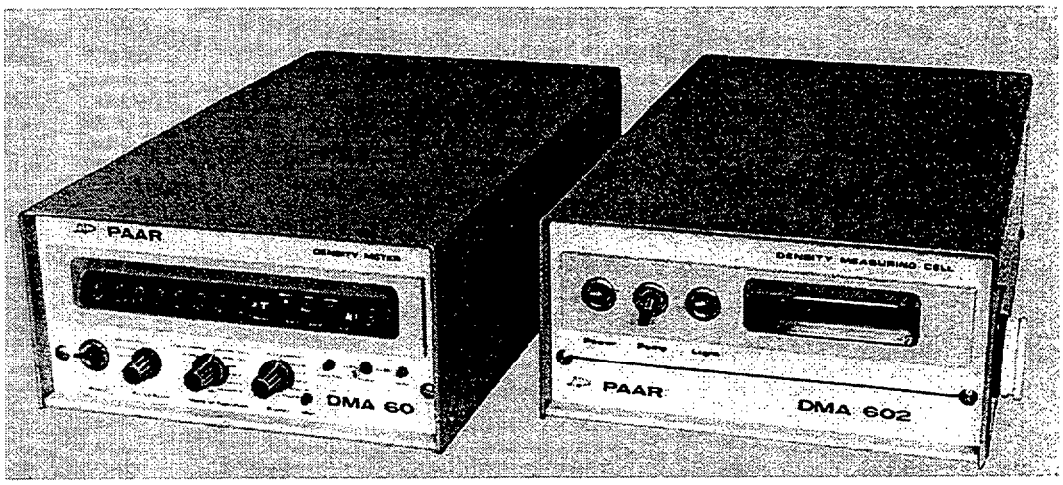


Figura 2.1. Densímetro ANTON-PAAR DMA 60/602

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 liquido 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.

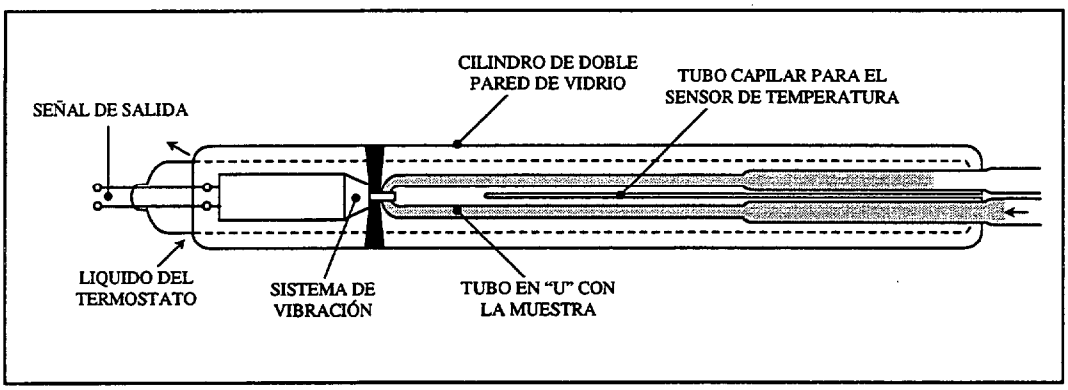


Figura 2.2. Célula de medida del módulo DMA-602

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 ±0.01 K en combinación con el termómetro ANTON-PAAR modelo CKT-100, dotado de una resolución de ±0.001 K y una incertidumbre de ±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 ±0.01 K y con intervalos de medición 4.00-15.99°C, 14.00-25.99°C, 24.00-35.99°C y 34.00-45.99°C, respectivamente. Estos cuatro 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.

Finalizado el proceso de medida simultánea de la densidad y la viscosidad cinemática, se procedía a la realización de nuevas medidas de densidad solamente (medidas adicionales de mezclas binarias a composiciones pequeñas y altas, generalmente) pero en este caso el tubo muestral del densímetro era termostatado por el baño SCHOTT-GERÄTE que, cerrado, ofrecía una mayor estabilidad y precisión en la temperatura. Medidas efectuadas por nosotros, usando una sonda PT-100 (tabla de correspondencia DIN 43760) y un multímetro digital HEWLETT-PACKARD (modelo 34401-A) con una resolución de ±0.0001 Ω), revelaron que la temperatura del líquido en el baño CT-1450/2 presentaba una estabilidad mejor que ±0.003 K cuando éste permanecía cerrado al ambiente. La razón para usar este segundo baño fue obtener una menor incertidumbre de las densidades en las regiones de composición indicadas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$\rho = \rho_{agua} + \frac{\rho_{agua} - \rho_{aire}}{\tau^2_{agua} - \tau^2_{aire}} \left(\tau^2 - \tau^2_{agua} \right) \qquad (2.5)$$

El agua empleada para la calibración procedía de la firma FLUKA (puriss p.a. ACS) presentando una conductividad específica a 25°C de $5.5 \times 10^{-8}\ \Omega^{-1}\ cm^{-1}$. 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 formula, medida haciendo uso de un dispositivo que opera con un transductor de estado sólido (PERCEPTION II, de la firma DAVIS) con una resolución de ± 0.1 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 ±0.00001 g cm^{-3} (con un nivel de confianza del 95% entre 10.00 y 50.00°C) y ±0.00005 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 ±0.00001 g cm^{-3}. Las

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 Pysical 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 ± 0.00002 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

de presión aplicada y las características geométricas del tubo capilar. Esta relación es descrita por la bien conocida ecuación de Poiseuille,

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

donde V es volumen de fluido que fluye a través del capilar en un tiempo t, η 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 $\Delta p = \rho g H$, siendo g la aceleración de la gravedad y ρ la densidad del liquido, en nuestro caso.

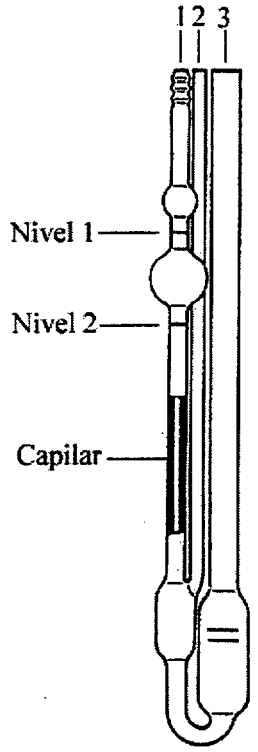


Figura 2.3. Viscosímetro Ubbelohde.

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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

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

$$\nu = K(t - \vartheta) \tag{2.8}$$

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

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

y que es determinada haciendo fluir un líquido de viscosidad perfectamente establecida a una temperatura dada. El término ϑ 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 2.4). 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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.

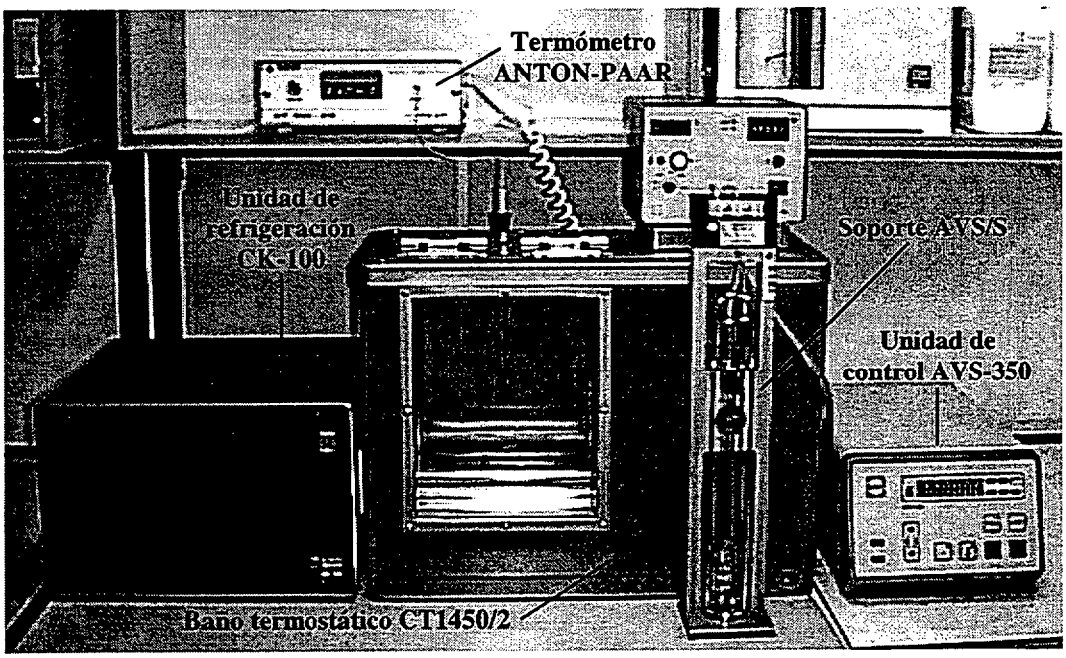


Figura 2.4. Viscosímetro automático AVS-350 de Schott-Geräte

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 ±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 homegeneizar la temperatura de la muestra (15 minutos en este estudio). Las medidas de tiempo suministradas para cada una de las muestras

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

(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 2.2.1.1, 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 cual se había introducido un material cremoso para facilitar el equilibrio térmico. La estabilidad de la temperatura resultó ser mejor que ±0.01 K.

2.1.2.3. CALIBRADO DE LOS VISCOSÍMETROS. INCERTIDUMBRES

Dado el amplio espectro de viscosidades cinemáticas cubierto por los líquidos y condiciones concernientes a este trabajo, fue necesario usar viscosímetros de diámetros e intervalos de medida variados. En particular se usaron viscosímetros Ubbelohde (DIN) para medidas automáticas con diámetros de 0.36 (O), 0.47 (Oc), 0.53 (Oa) y 0.84 (Ic) milímetros siendo sus intervalos de medida aproximados de 0.3 a 1, 0.5 a 3, 0.8 a 5 y 3 a 30 $mm^2 s^{-1}$, respectivamente.

Todos 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°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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Cuando el intervalo de medición recomendado por el fabricante permitía el uso de agua como líquido de referencia, se testearon 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°C,

$$\nu(H_2O, 293.15\ K, 101.325\ kPa) = 1.0038 \times 10^{-6}\ m^2\ s^{-1}$$

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%.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 tricomponentes, respectivamente; esta denominación es ampliamente usada en la literatura relativa a las mezclas líquidas.

La 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. Estas once composiciones, sumadas a la de los componentes puros, fueron suficientes para describir las propiedades viscosimétricas; sin embargo, no siempre eran suficientes para tener una descripción adecuada de las propiedades derivadas de la densidad. En este supuesto, se preparaban nuevas mezclas para describir mejor las regiones menos definidas y para las cuales se determinaba sólo la densidad, como se indicó en apartados anteriores. En particular, las regiones que requerían de más valores de densidad eran aquellos de bajas y altas concentraciones, precisamente, para obtener valores razonables de propiedades volumétricas a dilución infinita.

En el caso de los sistemas ternarios, las mezclas de un sistema dado fueron seleccionadas a partir de cálculos realizados para cuatro sistemas seudo-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 2.5), 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 seudo-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 seudo-binario considerado, se ha de verificar que

$$\begin{aligned} x_1 &= x_1' \; x_{12} \\ x_2 &= x_2' \; x_{12} \end{aligned} \qquad (2.10)$$

siendo

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$x_{12} = \frac{(m_1 + m_2)/(x_1' M_1 + x_2' M_2)}{\left[(m_1 + m_2)/(x_1' M_1 + x_2' M_2)\right] + (m_3/M_3)} \tag{2.11}$$

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 seudo-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 mediante el símbolo (⊕). 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.

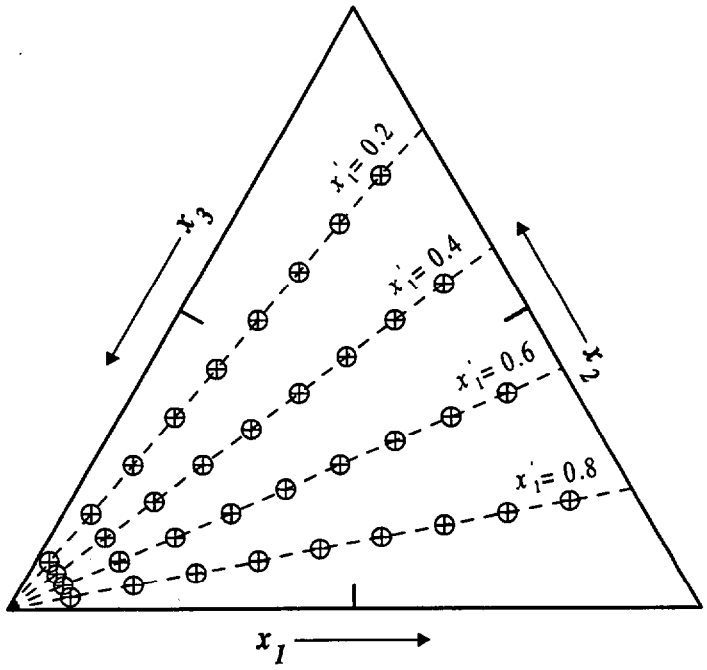


Figura 2.5. Líneas representativas de los cuatro sistemas seudo-binarios y composiciones seleccionadas, (⊕).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 seudo-binario, y (b) poder visualizar los resultados obtenidos mediante la representación del valor de la propiedad frente a la composición ternaria x_3.

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 ±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 ± 0.0008 uma.; H: 1.00794 ± 0.00007 uma; O: 15.9994 ± 0.0003 uma; Cl: 35.4527 ± 0.0009 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 ±0.00003.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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-volúmen molar de exceso y composición-desviación de la viscosidad de los sistemas binarios estudiados en este trabajo con la única excepción del sistema n-heptano + 1-

octanol para el cual esta ecuación no resultaba del todo satisfactoria. En este caso, se usaría otra función que se describirá posteriormente. Su extensión para propiedades de mezclas ternarias fue ensayada también para la correlación de las mismas propiedades citadas anteriormente.

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:

$$\begin{aligned} Y^E = & \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^{N} x_i\, x_j \left[A_{ij} + B_{ij} \left(x_i - x_j\right) + C_{ij} \left(x_i - x_j\right)^2 + \ldots \right] \\ & + \sum_{i=1}^{N-2} \sum_{j=i+1}^{N-1} \sum_{k=j+1}^{N} x_i\, x_j\, x_k \left[A_{ijk} + \sum_{q=1}^{p} B_{ijk,q} \left(x_i - x_j\right)^q \right. \\ & \left. + \sum_{q=1}^{p} C_{ijk,q} \left(x_i - x_k\right)^q + \sum_{q=1}^{p} D_{ijk,q} \left(x_j - x_k\right)^q \right] + \ldots \end{aligned} \qquad (2.12)$$

donde los cantidades subindicadas mediante *ij*, *ijk* (o *ijk,q*), ..., representan parámetros binarios, ternarios, etc., que han de ser determinados por ajuste de (2.12) a datos experimentales.

Para el caso de las mezclas binarias, la ecuación de Redlich y Kister puede obtenerse particularizando (2.12) para N=2

$$Y^E = x_1\, x_2 \left[A_{12} + B_{12} \left(x_1 - x_2\right) + C_{12} \left(x_1 - x_2\right)^2 + \ldots \right] \qquad (2.13)$$

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 (2.13) se puede expresar en la forma más compacta:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$Y^E = x(1-x)\sum_{i=0}^{m-1} A_i\,(2x-1)^i \tag{2.14}$$

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 (2.14) 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 (2.14) 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 (2.12) para N=3:

$$\begin{aligned} Y^E_{123} = {} & x_1\,x_2\sum_{k=0}^{m-1} A_{12,k}\,(x_1-x_2)^k + x_1\,x_3\sum_{k=0}^{m-1} A_{13,k}\,(x_1-x_3)^k \\ & + x_2\,x_3\sum_{k=0}^{m-1} A_{23,k}\,(x_2-x_3)^k + x_1\,x_2\,x_3\left[A_{123} + \sum_{q=1}^{p} B_{123,q}\,(x_1-x_2)^q\right. \\ & \left. + \sum_{q=1}^{p} C_{123,q}\,(x_1-x_3)^q + \sum_{q=1}^{p} D_{123,q}\,(x_2-x_3)^q\right] \end{aligned} \tag{2.15}$$

En este caso, los tres primeros términos del segundo miembro de la ecuación (2.15) pueden agruparse en lo que muchos autores convienen en denominar la *contribución binaria* a la propiedad ternaria

$$Y^E_{\text{bin}} = Y^E_{12} + Y^E_{13} + Y^E_{23} \tag{2.16}$$

que contiene los parámetros, obtenidos para los sistemas binarios (1)+(2), (1)+(3) y (2)+(3) con la ecuación (2.14), y las fracciones molares experimentales de la mezcla ternaria.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Los coeficientes que quedarían por ser ajustados a los resultados experimentales ternarios serían, por tanto, aquellos del cuarto sumando de la ecuación (2.15), 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 (2.15) quedaría de la forma:

$$\begin{aligned} Y^E_{123} = Y^E_{\text{bin}} + x_1\, x_2\, x_3 \big[\; & A + B_1 (x_1 - x_2) + C_1 (x_1 - x_3) + D_1 (x_2 - x_3) \\ & + B_2 (x_1 - x_2)^2 + C_2 (x_1 - x_3)^2 + D_2 (x_2 - x_3)^2 \\ & + B_3 (x_1 - x_2)^3 + C_3 (x_1 - x_3)^3 + D_3 (x_2 - x_3)^3 + \ldots \;\big] \end{aligned} \qquad (2.17)$$

Resulta conveniente destacar aquí que, además de la propuesta por Redlich y Kister, existen otras ecuaciones para la correlación de propiedades de exceso de mezclas ternarias que contienen una contribución binaria como la expresada por la ecuación (2.16) no estando restringida a ser calculada mediante la aplicación del desarrollo (2.14), y un término, cuya forma difiere de la mostrada por la ecuación (2.17), para la contribución ternaria. De hecho, en este trabajo, el ajuste de las propiedades ternarias correspondientes al sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–octanol se llevó a cabo utilizando la ecuación (2.14) para los sistemas binarios butanoato de metilo + *n*-heptano y butanoato de metilo + 1–octanol y una segunda expresión (mencionada posteriormente) para el sistema *n*-heptano + 1–octanol.

La correlación con la composición de los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de la viscosidad de los sistemas estudiados en este trabajo, mediante la función (2.17) requería de un número de parámetros superior al de otras ecuaciones también ensayadas, como las descritas a continuación. Por tal motivo, no se presentan los resultados derivados del ajuste.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 (2.16), 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

$$Y^E_{123} = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=i+1}^{3} Y^E_{ij} + x_1\, x_2\, x_3 \sum_{m=0}^{3} \sum_{n=0}^{m} B_{mn}\, x_1^{m-n}\, x_2^n \qquad (2.18)$$

donde el primer término del segundo miembro se corresponde con (2.16) 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 (2.18), 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 (2.18) 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 (2.18)) siguiente:

$$Y^E_{123} = Y^E_{12} + Y^E_{13} + Y^E_{23} + x_1\, x_2\, x_3 \left[\, B_{00} + B_{10}\, x_1 + B_{11}\, x_2 \,\right] \qquad (2.19)$$

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Si bien los ajustes de los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de la viscosidad fueron efectuados, en este trabajo, con la ecuación (2.18) sólo los tres parámetros de la ecuación (2.19) bastaban para disponer de una correlación adecuada.

Otras ecuaciones empleadas

Como ya se ha indicado en párrafos anteriores, los volúmenes molares de exceso del sistema binario *n*-heptano + 1–octanol no resultan adecuadamente correlacionados con la composición, cuando se usa la ecuación (2.14). En este caso se optó por utilizar la siguiente función:

$$Y^E = x(1-x)\sum_{i=0}^{m-1} A_i \left(\sqrt{1-x}\right)^i \qquad (2.20)$$

la cual, es formalmente análoga a la aportada por Redlich y Kister, pero sustituyendo la variable ($2x$–1) por la raíz cuadrada de la variable (1-x). Esta función, o bien aquella que contiene en el radicando sólo la variable (x), no es simétrica respecto de la fracción molares y es, entre otras, ampliamente usada en la correlación de las funciones de exceso de sistemas binarios del tipo 1-alcohol + *n*-alcano. La forma adoptada en la ecuación (2.20) surge del hecho particular de este trabajo, en el cual, el primer componente de la mezcla debe ser el *n*-heptano. Treszczanowics y Benson (1978) correlacionaron los volúmenes molares de exceso a 298.15 K del sistema 1-octanol + *n*-heptano con la versión de (2.20) que contiene sólo a (x) en el radicando.

Los intentos de muchos investigadores en aras de describir adecuadamente la complejidad mostrada por las curvas experimentales a que dan lugar los sistemas alcohol + n-alcano, entre otros, han permitido disponer de ecuaciones como la (2.20) y aquellas propuestas por Myers y Scott (1963), Costigan y col. (1980), y Neau (1972). De todas estas ecuaciones, la elección de la (2.20) radicó en que mostraba las mejores ventajas para un ajuste simultáneo de los volúmenes molares de exceso con la composición y la temperatura.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Otra ecuación que ha sido utilizada para correlacionar, con la fracción molar, los volúmenes molares de exceso de los sistemas binarios, es la propuesta por Hwang y col. (1991). Las correlaciones mediante esta ecuación eran necesarias para la aplicación del modelo de Acree y col (1994) para predecir los volúmenes molares de exceso de las mezclas ternarias. La ecuación de Hwang y col. es mostrada allí donde se describe el modelo de Acree y col. (apartado 4.4.4.6).

Queremos indicar también que, mientras ensayábamos las diversas ecuaciones existentes en la bibliografía, nos planteamos modificar algún aspecto de aquella propuesta por Myers y Scott (1963):

$$Y^E = \frac{x(1-x)}{1+k(2x-1)} \sum_{i=0}^{m-1} A_i (2x-1)^i \qquad (2.21)$$

haciendo que el factor que aparece en el denominador formase parte del desarrollo en serie de potencias, es decir,

$$Y^E = x(1-x) \sum_{i=0}^{m-1} A_i \left(\frac{2x-1}{1+k(2x-1)} \right)^i \qquad (2.22)$$

La posible utilidad de esta nueva ecuación se ensayó para todas las funciones de exceso y/o desviación de los sistemas binarios involucrados en este trabajo, en combinación con el método de regresión no lineal propuesto por Marquardt (1968). Los resultados derivados del ajuste mostraron que ésta era excelente para todos los tipos de sistemas investigados.

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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

$$y = \sum_{i=0}^{m-1} A_i \, x^i \tag{2.23}$$

donde la variable dependiente y (ν o η, 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 (2.23), 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 (2.23) 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 mas usados, con el fin de testear su utilidad

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$\nu = \frac{h\,N_A}{M}\,\exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \tag{2.24}$$

o bien, en términos de la viscosidad dinámica:

$$\eta = \rho\,\nu = \frac{h\,N_A}{V}\,\exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \tag{2.25}$$

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, ρ la densidad y ΔG^* 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	ΔG_1^*	ΔG_{121}^*	ΔG_{112}^*	ΔG_{212}^*	ΔG_{122}^*	ΔG_2^*

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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, ΔG^*, dada por:

$$\Delta G^* = x_1^3\,\Delta G_1^* + x_1^2\,x_2\,\Delta G_{121}^* + 2x_1^2\,x_2\,\Delta G_{112}^* + x_1\,x_2^2\,\Delta G_{212}^* + 2x_1\,x_2^2\,\Delta G_{122}^* + x_2^3\,\Delta G_2^* \tag{2.26}$$

Ante la imposibilidad de determinar las cuatro constantes arbitrarias que aparecen en la ecuación cúbica (2.26), se hace necesario contraer dos suposiciones adicionales:

$$\Delta G_{121}^* = \Delta G_{112}^* \equiv \Delta G_{12}^* \tag{2.27}$$

$$\Delta G_{212}^* = \Delta G_{122}^* \equiv \Delta G_{21}^* \tag{2.28}$$

con lo que, incorporando (2.27) y (2.28) en la ecuación (2.26), quedaría:

$$\Delta G^* = x_1^3\,\Delta G_1^* + 3x_1^2\,x_2\,\Delta G_{12}^* + 3x_1\,x_2^2\,\Delta G_{21}^* + x_2^3\,\Delta G_2^* \tag{2.29}$$

Por otra parte, la ecuación (2.26) también puede escribirse como:

$$\Delta G^* = x_1^3\,\Delta G_1^* + x_1^2\,x_2\left(\Delta G_{121}^* + 2\Delta G_{112}^*\right) + x_1\,x_2^2\left(\Delta G_{212}^* + 2\Delta G_{122}^*\right) + x_2^3\,\Delta G_2^* \tag{2.30}$$

en cuyo caso, cotejando (2.29) con (2.30), se puede escribir:

$$\Delta G_{12}^* = \frac{\Delta G_{121}^* + 2\Delta G_{112}^*}{3} \tag{2.31}$$

$$\Delta G_{21}^* = \frac{\Delta G_{212}^* + 2\Delta G_{122}^*}{3} \tag{2.32}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

A cada uno de los distintos tipos de energía de activación mostrados se le puede asignar, en virtud a la ecuación (2.24), su correspondiente viscosidad cinemática:

para la mezcla: $$\nu = \frac{h\,N_A}{M_{pro}}\,\exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \qquad (2.33)$$

para el componente puro 1: $$\nu_1 = \frac{h\,N_A}{M_1}\,\exp\left(\frac{\Delta G_1^*}{RT}\right) \qquad (2.34)$$

para el componente puro 2: $$\nu_2 = \frac{h\,N_A}{M_2}\,\exp\left(\frac{\Delta G_2^*}{RT}\right) \qquad (2.35)$$

para las interacciones del tipo: 1–2–1, 2–1–1, 1–1–2 $$\nu_{12} = \frac{h\,N_A}{M_{12}}\,\exp\left(\frac{\Delta G_{12}^*}{RT}\right) \qquad (2.36)$$

para las interacciones del tipo: 2–1–2, 1–2–2, 2–2–1 $$\nu_{21} = \frac{h\,N_A}{M_{21}}\,\exp\left(\frac{\Delta G_{21}^*}{RT}\right) \qquad (2.37)$$

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

Sustituyendo ahora la ecuación (2.29) en (2.33) se obtiene una expresión para la ν de mezcla que presenta la forma:

$$\nu = \frac{h\,N_A}{M_{pro}}\,\exp\left(\frac{x_1^3\,\Delta G_1^* + 3x_1^2\,x_2\,\Delta G_{12}^* + 3x_1\,x_2^2\,\Delta G_{21}^* + x_2^3\,\Delta G_2^*}{RT}\right) \qquad (2.38)$$

a partir de la cual, tomando logaritmos, obtenemos:

$$\ln\nu = \ln\frac{h\,N_A}{M_{pro}} + \frac{x_1^3\,\Delta G_1^* + 3x_1^2\,x_2\,\Delta G_{12}^* + 3x_1\,x_2^2\,\Delta G_{21}^* + x_2^3\,\Delta G_2^*}{RT} \qquad (2.39)$$

Para eliminar las energías libres de activación que aparecen en esta última expresión, basta con tomar logaritmos en las ecuaciones (2.34) a (2.37) y combinar los resultados obtenidos con (2.39) de la forma:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\ln \nu = \ln \frac{h N_A}{M_{pro}} + x_1^3 \left(\ln \nu_1 - \ln \frac{h N_A}{M_1} \right) + 3 x_1^2 x_2 \left(\ln \nu_{12} - \ln \frac{h N_A}{M_{12}} \right) + 3 x_1 x_2^2 \left(\ln \nu_{21} - \ln \frac{h N_A}{M_{21}} \right) + x_2^3 \left(\ln \nu_2 - \ln \frac{h N_A}{M_2} \right) \quad (2.40)$$

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

$$\ln \nu = x_1^3 \ln \nu_1 + 3 x_1^2 x_2 \ln \nu_{12} + 3 x_1 x_2^2 \ln \nu_{21} + x_2^3 \ln \nu_2 - \ln M_{pro} + x_1^3 \ln M_1 + 3 x_1^2 x_2 \ln M_{12} + 3 x_1 x_2^2 \ln M_{21} + x_2^3 \ln M_2 + \ln h N_A - \ln h N_A \left(x_1^3 + 3 x_1^2 x_2 + 3 x_1 x_2^2 + x_2^3 \right) \quad (2.41)$$

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:

$$\ln \nu = x_1^3 \ln \nu_1 + 3 x_1^2 x_2 \ln \nu_{12} + 3 x_1 x_2^2 \ln \nu_{21} + x_2^3 \ln \nu_2 - \ln \left[x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right] + 3 x_1^2 x_2 \ln \left[\frac{2}{3} + \frac{M_2}{3 M_1} \right] + 3 x_1 x_2^2 \ln \left[\frac{1}{3} + \frac{2 M_2}{3 M_1} \right] + x_2^3 \ln \left[\frac{M_2}{M_1} \right] \quad (2.42)$$

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 (2.42) sólo contiene dos parámetros, ν_{12} y ν_{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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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

$$\Delta G^{*} = x_1^4\,\Delta G_1^{*} + 4x_1^3 x_2\,\Delta G_{1112}^{*} + 6x_1^2 x_2^2\,\Delta G_{1122}^{*} + 4x_1 x_2^3\,\Delta G_{2221}^{*} + x_2^4\,\Delta G_2^{*} \tag{2.43}$$

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

$$\begin{aligned}\ln\nu = {} & x_1^4 \ln\nu_1 + 4x_1^3 x_2 \ln\nu_{1112} + 6x_1^2 x_2^2 \ln\nu_{1122} + 4x_1 x_2^3 \ln\nu_{2221} + x_2^4 \ln\nu_2 \\ & - \ln\left[x_1 + x_2\frac{M_2}{M_1}\right] + 4x_1^3 x_2 \ln\left[\frac{3}{4} + \frac{M_2}{4M_1}\right] + 6x_1^2 x_2^2 \ln\left[\frac{1}{2} + \frac{M_2}{2M_1}\right] \\ & + 4x_1 x_2^3 \ln\left[\frac{1}{4} + \frac{3M_2}{4M_1}\right] + x_2^4 \ln\left[\frac{M_2}{M_1}\right]\end{aligned} \tag{2.44}$$

Aunque la ecuación cuártica (2.44) 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

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

$$+ \sum_{\substack{i=1 \\ (i \neq j \neq k)}}^{n} \sum_{j=1}^{n} \sum_{k=1}^{n} x_i x_j x_k \ln \nu_{ijk} \left(\frac{M_i + M_j + M_k}{3} \right) \qquad (2.45)$$

donde aparece un nuevo parámetro ν_{ijk} que resulta ser el mismo para cualesquiera i, j, k dados, independientemente del orden en que sean tomados. La expresión (2.45) 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 (2.42)).

En la extensión a mezclas ternarias (n=3) dada por la ecuación (2.45) aparecen un total de siete parámetros, seis binarios (ν_{12}, ν_{21}, ν_{13}, ν_{31}, ν_{23}, ν_{32}) y un coeficiente de interacción ternaria (ν_{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 ν_{123} y (2) evaluando, simultáneamente, todos los coeficientes (binarios y ternario) a partir de los datos de viscosidad de la mezcla ternaria.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Ecuación de Grunberg y Nissan

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

$$\ln \eta = \sum_i x_i \ln \eta_i + \sum_i \sum_j x_i x_j G_{ij} \qquad (2.46)$$

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:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 d \qquad (2.47)$$

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 (2.47), 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 2*w*. 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

surge al particularizar, para el caso de tres componentes, el enunciado general de este procedimiento (ecuación (2.46)), y tiene la forma:

$$\ln \eta = x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_3 \ln \eta_3 + x_1 x_2 G_{12} + x_1 x_3 G_{13} + x_2 x_3 G_{23} \quad (2.48)$$

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 Chaundhri para adaptarla a sistemas multicomponentes, asumiendo sólo interacciones binarias, resultaría ser

$$\ln \nu = \sum_i x_i \ln \nu_i + \sum_i x_i \ln M_i - \ln \sum_i x_i M_i + \delta_{i...n} \quad (2.49)$$

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:

$$\delta_{i...n} = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j x_i x_j \alpha_{ij} \quad (2.50)$$

siendo α_{ij} un parámetro de interacción, con $\alpha_{ij} = \alpha_{ji}$ y $\alpha_{ii} = \alpha_{jj} = 0$. Para un sistema binario (1) + (2) la ecuación (2.50) adquiere la forma simplificada:

$$\delta_{12} = x_1 x_2 \alpha_{12} \quad (2.51)$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$\alpha_{12} = \beta_{12} + \beta'_{12}\,(x_1 - x_2) \tag{2.52}$$

Consecuentemente, para un sistema multicomponente, asumiendo sólo interacciones binarias, la ecuación (2.50) quedaría como:

$$\delta_{i\ldots n} = \sum_{i<j} x_i\, x_j \left[\ \beta_{ij} + \beta'_{ij}\left(x_i - x_j\right)\ \right] \tag{2.53}$$

expresión que, introducida en (2.49) da lugar, para un sistema de dos componentes, a la ecuación:

$$\begin{aligned} \ln \nu = {} & x_1 \ln \nu_1 + x_2 \ln \nu_2 + x_1 \ln M_1 + x_2 \ln M_2 - \ln\left(x_1 M_1 + x_2 M_2\right) \\ & + x_1\, x_2 \left[\ \beta_{12} + \beta'_{12}\left(x_1 - x_2\right)\ \right] \end{aligned} \tag{2.54}$$

Los coeficientes β_{12} y β'_{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 (2.49) del modelo de Heric, para el caso de tres componentes:

$$\ln \nu = \sum_{i=1}^{3} x_i \ln \nu_i + \sum_{i=1}^{3} x_i \ln M_i - \ln \sum_{i=1}^{3} x_i\, M_i + \delta_{123} \tag{2.55}$$

donde δ_{123}, según la definición expresada en (2.53), involucra seis constantes (β_{ij} y β'_{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,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

entonces, para un sistema ternario, una expresión de $\delta_{i...n}$ que contempla un término de interacción ternaria, es decir,

$$\delta_{123} = \sum_{\substack{i=1 \\ i<j}}^{3} x_i\, x_j \left[\ \beta_{ij} + \beta'_{ij}\left(x_i - x_j\right)\ \right] + x_1\, x_2\, x_3\, \gamma \qquad (2.56)$$

donde γ puede ser una constante:

$$\gamma = \gamma_{123} \qquad (2.57)$$

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

$$\gamma = \gamma_{123} + \gamma'_{123}\left(x_1 - x_2\right) \qquad (2.58)$$

En principio, la aproximación de γ expresada en (2.58) 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:

$$\eta = x_1^2\,\eta_1 + 2\,x_1\,x_2\,C + x_2^2\,\eta_2 \qquad (2.59)$$

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 (2.59) contengan términos cuadráticos en concentración, dicha ecuación es de tipo parabólica (Irving, 1977). Para confirmarlo, bastaría con sustituir en (2.59) x_1 por $(1\text{-}x_2)$ y obtener:

$$\eta = x_2^2\left(\eta_1 + \eta_2 - 2C\right) + x_2\left(2C - 2\eta_1\right) + \eta_1 \qquad (2.60)$$

que ya es una función parabólica del tipo: $\mathrm{f}(\eta) = A\,x_2^2 + B\,x_2 + C$.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$\eta = x_1^2\eta_1 + 2x_1\,x_2\,\eta_{12} + x_2^2\eta_2 \tag{2.61}$$

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

Hind y col. intentaron asociar el parámetro η_{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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$V^E = x(1-x)\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{q} A_{ij}\,(2x-1)^{i-1}\,(T-T_0)^{j-1} \tag{2.62}$$

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 [283.15 K–313.15 K]. Salvo para el caso del sistema binario *n*-heptano + 1–octanol, los volúmenes molares de exceso experimentales, para el conjunto de las temperaturas, fueron ajustados a la función:

$$V^E = x(1-x)\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{3} A_{ij}\,(2x-1)^{i-1}\,(T-T_0)^{j-1}$$
$$= x(1-x)\sum_{i=1}^{p}\left[A_{i1} + A_{i2}\,(T-T_0) + A_{i3}\,(T-T_0)^2\right](2x-1)^{i-1} \qquad (2.63)$$

que no es más que la ecuación (2.14) propuesta por Redlich y Kister con la consideración de una dependencia cuadrática con la temperatura en los parámetros a ajustar.

Para el sistema *n*-heptano + 1-octanol se utilizó una ecuación formalmente diferente de (2.63) en lo que se refiere a la composición al igual que se hiciera en el ajuste de los volúmenes molares de exceso de este mismo sistema. La nueva función resultó ser una extensión de (2.20) por inclusión de la temperatura absoluta como variable adicional independiente:

$$V^E = x(1-x)\sum_{i=1}^{p}\sum_{j=1}^{3} B_{ij}\left(\sqrt{1-x}\right)^{i-1}\,(T-T_0)^{j-1}$$
$$= x(1-x)\sum_{i=1}^{p}\left[B_{i1} + B_{i2}\,(T-T_0) + B_{i3}\,(T-T_0)^2\right]\left(\sqrt{1-x}\right)^{i-1} \qquad (2.64)$$

Arimoto y col. (1990), en el intento de correlacionar volúmenes molares de exceso de sistemas binarios con la fracción molar y la temperatura absoluta, usaron una vertiente diferente a la (2.63), es decir, con una dependencia lineal con la temperatura en los coeficientes de ajuste de la ecuación (2.14). Las correlaciones obtenidas por estos autores resultaron muy imprecisas comparadas con las obtenidas en este trabajo.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 χ^2 con un grado de libertad.

Además, si dos estadísticos χ_1^2 y χ_2^2 (cuyos números de grados de libertad son ν_1 y ν_2, respectivamente) siguen una distribución χ^2, la variable aleatoria f obtenida como el cociente entre las chi-cuadrado reducidas $\chi_{\nu_1}^2 (= \chi_1^2/\nu_1)$ y $\chi_{\nu_2}^2 (= \chi_2^2/\nu_2)$,

$$f = \frac{\chi_{\nu_1}^2}{\chi_{\nu_2}^2} = \frac{\chi_1^2/\nu_1}{\chi_2^2/\nu_2} \tag{2.65}$$

presenta una distribución F (con ν_1 y ν_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_χ que sigue la distribución F con $\nu_1 = 1$ y $\nu_2 = N$–n–1.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$F_\chi = \frac{\chi^2(n-1) - \chi^2(n)}{\chi^2(n)/(N-n-1)} \tag{2.66}$$

El cociente expresado por (2.66) 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_χ 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_χ 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_χ obtenidos con (2.66) con los valores F, obtenidos a partir de la integral de probabilidad

$$P_F(F,\nu_1,\nu_2) = \int_F^\infty P_f(f,\nu_1,\nu_2)\, df\,, \tag{2.67}$$

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 σ dada por:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\sigma = \left[\frac{\sum_{i=1}^{N} \left(y_i^{\exp} - y_i^{cal} \right)^2}{N - n} \right]^{1/2} \tag{2.68}$$

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 (2.14), (2.20) o (2.23), 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:

$$y^{MOD} = f\left(X_1, X_2, \ldots, X_m; A_1, A_2, \ldots, A_k\right) = f\left(\mathbf{X}, \mathbf{A}\right) \tag{2.69}$$

donde X_1, ..., X_m son las m variables independientes, A_1, ..., 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:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$(y_i, x_{1i}, x_{2i}, \ldots, x_{mi}) \qquad i = 1,2,\ldots,n \tag{2.70}$$

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

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} \left[y_i - y_i^{MOD} \right]^2 = \left\| y - y^{MOD} \right\|^2 \tag{2.71}$$

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:

$$y_i^{MOD} = f(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{a}) = f(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{a}^o) + \sum_{j=1}^{k} \left. \frac{\partial f(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{a})}{\partial a_j} \right|_{a^o} \left(a_j - a_j^o \right) \tag{2.72}$$

donde **A** es reemplazado notacionalmente por $\boldsymbol{a}$ (siendo el valor convergente de $\boldsymbol{a}$, la estimación por mínimos cuadrados de **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), $\boldsymbol{x}_i$ 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 δa_j) representa los incrementos de los parámetros. Por consiguiente, incorporando los n casos, podremos reescribir la expresión (2.72) de la forma:

$$\mathbf{f} = \mathbf{f}_o + \mathbf{V}^o \, \delta \boldsymbol{a} \tag{2.73}$$

donde $\mathbf{V}^o$ es la matriz de derivadas ($n \times k$) con elementos $\partial f(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{a}) / \partial a_j$ evaluados para $\boldsymbol{a}^o$. Por tanto, el valor de Φ predicho por (2.72) sería:

$$\Phi = \sum_{i=1}^{n} \left[y_i - y_i^{MOD} \right]^2 = \sum_{i=1}^{n} \left[y_i - f(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{a}^o) - \sum_{j=1}^{k} \left(\left. \frac{\partial f(\boldsymbol{x}_i, \boldsymbol{a})}{\partial a_j} \right|_{a^o} \delta a_j \right) \right]^2 \tag{2.74}$$

La función que se muestra en (2.73) es lineal en $\delta \boldsymbol{a}$, por consiguiente, este vector de incrementos en los parámetros puede ser obtenido por un procedimiento de mínimos cuadrados estándar, haciendo

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\frac{\partial \Phi}{\partial \delta a_j} = -2\sum_{i=1}^{n}\left\{\left[y_i - f\left(x_i, a^o\right) - \sum_{j=1}^{k}\left(\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_j}\bigg|_{a^o} \delta a_j \right)\right] \frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_j}\bigg|_{a^o}\right\} = 0 \tag{2.75}$$

para todo j. Así, el vector δa se obtiene, de forma genérica, resolviendo:

$$\alpha\, \delta a = \beta \tag{2.76}$$

donde:

$$\alpha^{[k\times k]} = \boldsymbol{V}^{rT}\boldsymbol{V}^{r} = \begin{bmatrix} \frac{\partial f\left(x_1, a\right)}{\partial a_1} & \cdots & \frac{\partial f\left(x_n, a\right)}{\partial a_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f\left(x_1, a\right)}{\partial a_k} & \cdots & \frac{\partial f\left(x_n, a\right)}{\partial a_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \frac{\partial f\left(x_1, a\right)}{\partial a_1} & \cdots & \frac{\partial f\left(x_1, a\right)}{\partial a_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f\left(x_n, a\right)}{\partial a_1} & \cdots & \frac{\partial f\left(x_n, a\right)}{\partial a_k} \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_1}\right)^2 & \cdots & \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_1}\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_k} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \sum_{i=1}^{n}\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_k}\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_1} & \cdots & \sum_{i=1}^{n}\left(\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_k}\right)^2 \end{bmatrix} \tag{2.77}$$

$$\beta^{[k\times 1]} = \boldsymbol{V}^{rT}\left(\boldsymbol{y} - \mathbf{f}_r\right) = \begin{bmatrix} \frac{\partial f\left(x_1, a\right)}{\partial a_1} & \cdots & \frac{\partial f\left(x_n, a\right)}{\partial a_1} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ \frac{\partial f\left(x_1, a\right)}{\partial a_k} & \cdots & \frac{\partial f\left(x_n, a\right)}{\partial a_k} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} y_1 - f\left(x_1, a^r\right) \\ \vdots \\ y_n - f\left(x_n, a^r\right) \end{bmatrix}$$

$$= \begin{bmatrix} \sum_{i=1}^{n}\left[y_i - f\left(x_i, a^r\right)\right]\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_1} \\ \vdots \\ \sum_{i=1}^{n}\left[y_i - f\left(x_i, a^r\right)\right]\frac{\partial f\left(x_i, a\right)}{\partial a_k} \end{bmatrix} \tag{2.78}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

siendo $\boldsymbol{y}$ el vector de los n valores de las variables dependientes. El superíndice T denota la transposición de la matriz. Nótese que las relaciones (2.76) a (2.78) 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 $\boldsymbol{a}^r$. De ahí que la notación empleada para simbolizar dicha matriz sea $\boldsymbol{V}^r$ (y $\boldsymbol{V}^{rT}$ para la traspuesta), del mismo modo que, cuando se evalúan los elementos de $\boldsymbol{V}$ para $\boldsymbol{a}^o$ (en la primera iteración), denotamos la matriz como $\boldsymbol{V}^o$.

El procedimiento iterativo, del algoritmo de Gauss-Newton, sigue una mecánica convencional. Así, partiendo de la aproximación inicial (expresada en la ecuación (2.72), sobre la base de la estimación preliminar de los parámetros $\boldsymbol{a}^o$), calcularíamos el $\delta\boldsymbol{a}^o$ de la forma:

$$\delta\boldsymbol{a}^o = \left[\boldsymbol{V}^{oT}\boldsymbol{V}^o\right]^{-1}\boldsymbol{V}^{oT}\left(\boldsymbol{y}-\mathbf{f}_o\right) \tag{2.79}$$

de modo que, si la aproximación indicada en (2.72) es razonablemente buena, se podría esperar que:

$$\Phi\left(\boldsymbol{a}^o+\delta\boldsymbol{a}^o\right)<\Phi\left(\boldsymbol{a}^o\right) \tag{2.80}$$

De cualquier modo, se produzca o no lo indicado en (2.80), se puede continuar con el proceso iterativo. Así, en un segundo paso del proceso, empezaríamos con $\boldsymbol{a}^1 = \boldsymbol{a}^o + \delta\boldsymbol{a}^o$, y haríamos exactamente lo mismo sólo que sustituyendo $\boldsymbol{a}^o$ por $\boldsymbol{a}^1$. En la iteración r + 1, por ejemplo, empezaríamos con $\boldsymbol{a}^r = \boldsymbol{a}^{r-1} + \delta\boldsymbol{a}^{r-1}$ y obtendríamos un $\delta\boldsymbol{a}^r$ con el que haríamos una comparación como la de (2.80). 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 $\boldsymbol{V}$ causada por la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$\delta \boldsymbol{a} = \left[\boldsymbol{V}^T \boldsymbol{V} + \lambda \boldsymbol{I}\right]^{-1} \boldsymbol{V}^T \left(\boldsymbol{y} - \mathbf{f}_o\right) \tag{2.81}$$

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

$$\delta \boldsymbol{a} = \left[\boldsymbol{V}^T \boldsymbol{V} + \lambda \boldsymbol{D}\right]^{-1} \boldsymbol{V}^T \left(\boldsymbol{y} - \mathbf{f}_o\right) \tag{2.82}$$

donde $\boldsymbol{D}$ es una matriz diagonal con entradas iguales a los elementos de la diagonal de la matriz de curvatura α ($=\boldsymbol{V}^T \boldsymbol{V}$). Obsérvese que Levenberg recomienda aumentar la diagonal de $\boldsymbol{V}^T \boldsymbol{V}$ mediante un factor aditivo, mientras que Marquardt aconseja incrementar la diagonal mediante un factor multiplicativo $1+\lambda$. La ecuación matricial (2.76) se transforma, con el procedimiento de Marquardt, en la forma:

$$\alpha' \delta \boldsymbol{a} = \beta \tag{2.83}$$

donde

$$\alpha'_{jk} = \begin{cases} \alpha_{jk}(1+\lambda) & \text{para } j = k \\ \alpha_{jk} & \text{para } j \neq k \end{cases} \tag{2.84}$$

Si λ es muy pequeño (aproximado a cero), la ecuación matricial (2.83) resultaría similar a la (2.76) desarrollada a partir de una expansión de Taylor. Por el contrario, si λ es muy grande, los términos de la matriz de curvatura α' dominan (sería, pues, diagonalmente dominante) y la ecuación matricial (2.83) degeneraría en n ecuaciones separadas del tipo:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\lambda \alpha_{jj} \delta a_j \cong \beta_j \tag{2.85}$$

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 ($\boldsymbol{a}$) se seguiría la secuencia:

(1) Se calcula $\Phi(\boldsymbol{a})$.

(2) Se toma un valor inicial moderado de λ (por ejemplo λ=0.001).

(3) Se resuelve (2.83), para calcular $\delta\boldsymbol{a}$ y $\Phi(\boldsymbol{a}+\delta\boldsymbol{a})$ con esta elección de λ.

(4) Si $\Phi(\boldsymbol{a}+\delta\boldsymbol{a}) \geq \Phi(\boldsymbol{a})$, se incrementará λ en un factor de 10 (o cualquier otro factor sustancial) y se vuelve a (3).

(5) Si $\Phi(\boldsymbol{a}+\delta\boldsymbol{a}) < \Phi(\boldsymbol{a})$, se disminuirá λ en un factor de 10, se considerará $\boldsymbol{a}' = \boldsymbol{a}+\delta\boldsymbol{a}$ como nuevo punto de partida y se vuelve a (3) sustituyendo $\boldsymbol{a}$ por $\boldsymbol{a}'$.

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 Φ consecutivas, que garantice la bondad del ajuste.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

2.3. PRESENTACION DE RESULTADOS EXPERIMENTALES

2.3.1. CARACTERÍSTICAS Y PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS LÍQUIDOS PUROS

Todos los líquidos utilizados en esta investigación procedían de las firmas FLUKA 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 2.1 en la cual se presentan, además, propiedades físicas como la tensión superficial, el momento dipolar, parámetros de área y volumen molecular, etc., de interés en este estudio, extraídas de la bibliografía. El elevado grado de pureza que presentaban todos los líquidos usados en este estudio supuso que aquellos errores sistemáticos derivados de las impurezas en los mismos fuesen desestimados en el cálculo de las incertidumbres asociadas a las propiedades experimentales y derivadas. Un análisis de las incertidumbres asociadas a las impurezas en los líquidos puros, corroborando lo anterior, fue realizado por Berti y col. (1989).

En la tabla 2.2 y en la figura 2.6 (a) se muestran los valores de las densidades de los líquidos, medidos a la presión atmosférica y a las temperaturas de 278.15, 283.15, 293.15, 298.15, 303.15, 303.15, 313.15 y 318.15 K, obtenidas conforme al procedimiento descrito en el apartado 2.2.1. En la tabla 2.2 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

aquellas temperaturas a las que fueron medidas las propiedades de las mezclas. Con las medidas efectuadas a las temperaturas 278.15, 298.15 y 318.15 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 (283.15 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 (α) de los diferentes líquidos se hizo uso de la ecuación (1.21) 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 la tabla 2.2, se determinaron los coeficientes de expansión que aparecen listados en la tabla 2.3 junto con aquellos valores obtenidos por otros autores. La figura 2.6 (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 α , obtenida de las incertidumbres en la temperatura, densidad y parámetros derivados del ajuste, resultó ser inferior a $\pm 0.0000016\ K^{-1}$. Los valores listados en la tabla 2.2 serían, posteriormente, usados en el cálculo de esta, para el caso de las mezclas binarias.

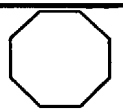
En la tabla 2.4 se presentan los valores experimentales de viscosidad cinemática a las cuatro temperaturas de trabajo, obtenidas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.1.2. En dicha tabla, se presentan también los valores para la viscosidad dinámica, calculados mediante la relación (1.40) 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 2.6 (c) y 2.6 (d), respectivamente.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Finalmente, en la tabla 2.5, se presentan los índices de refracción a las distintas temperaturas de trabajo. La medida del índice de refracción se realizó sólo para los líquidos puros y con el fin de disponer de valores relativos a la polarizabilidad gaussiana de los mismos, calculados mediante la aproximación de Lorenz-Lorentz (Zeegers-Huyskens y Huyskens, 1991). Las mediciones se llevaron a cabo para la longitud de onda correspondiente a la línea D del sodio (5892.6 Å), haciendo uso de un refractómetro tipo Abbe de la firma ATAGO (modelo 3T) y siendo termostatado el prisma con una estabilidad de ±0.01 K mediante un baño de la firma LAUDA (modelo RM6). El control de la temperatura se llevó a cabo mediante los termómetros ANTON-PAAR ya descritos en el apartado 2.1.1.1. La incertidumbre en los valores mostrados en la tabla 2.5, y graficados en la figura 2.7, resultó ser de ±0.0002 unidades.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.1. Principales propiedades de los productos puros estudiados en este trabajo.

Propiedad	**butanoato de metilo**	***n*–heptano**	***n*–octano**	**1–clorooctano**	**1–octanol**	**ciclooctano**
Estructura	$CH_3–(CH_2)_2–C(=O)–O–CH_3$	$CH_3-(CH_2)_5-CH_3$	$CH_3-(CH_2)_6-CH_3$	$CH_2(Cl)–(CH_2)_6–CH_3$	$CH_2(OH)–(CH_2)_6–CH_3$	
Fórmula	$C_5H_{10}O_2$	C_7H_{16}	C_8H_{18}	$C_8H_{17}Cl$	$C_8H_{18}O$	C_8H_{16}
Peso molecular (g mol^{-1})	102.133	100.204	114.231	148.676	130.230	112.215
Pureza Botella (%)	>99	>99.5	>99.5	>98	>99.5	>99
Pureza CG (%)	99.6	99.8	99.8	99.3	99.7	99.8
Punto de ebullición (K)	375.90 [b] 376.15 [e]	371.58 [b] 371.57 [c] 371.15 [e] 371.574 [f]	398.83 [b] 398.81 [c] 399.15 [e] 398.823 [f]	455.15 [e] 456.62 [f]	468.35 [b] 467.6 [c] 468.15 [e] 468.306 [f]	421.65 [c] 424.15 [e]
Area de Van der Waals $A_w \times 10^9$ (cm^2 mol^{-1})	9.14 [b]	10.99 [b]	12.34 [b]	13.37 [a]	13.03 [b]	10.80 [b]
Volumen de Van der Waals V_w (cm^3 mol^{-1})	63.00 [b]	78.49 [b]	88.72 [b]	96.90 [a]	93.32 [b]	81.84 [b]
Momento dipolar μ (D)	1.720 [b]	0.0	0.0	1.999 [f]	1.650 [b]	0.0
Tensión superficial $\sigma \times 10^3$ (N m^{-1})	26.33 [d] (10°C) 25.19 [d] (20°C) 24.04 [d] (30°C) 22.90 [d] (40°C)	21.12 [d] (10°C) 20.14 [d] (20°C) 19.17 [d] (30°C) 18.18 [d] (40°C)	22.57 [d] (10°C) 21.62 [d] (20°C) 20.67 [d] (30°C) 19.71 [d] (40°C)	28.68 [d] (10°C) 27.72 [d] (20°C) 26.76 [d] (30°C) 25.80 [d] (40°C)	28.30 [i] (10°C) 27.50 [i] (20°C) 26.70 [i] (30°C) 25.91 [i] (40°C)	29.84 [g] (20°C) 28.75 [g] (30°C) 27.66 [g] (40°C)
Constante dieléctrica ε	5.6 [c] (20°C)	1.9246 [f] (20°C) 1.9135 [h] (25°C) 1.8935 [h] (35°C)	1.948 [c] (20°C) 1.948 [f] (20°C)	5.05 [f] (25°C)	10.34 [c] (20°C) 10.34 [f] (20°C)	

[a] Resultados obtenidos en el presente trabajo; [b] Daubert y Danner (1989); [c] *Handbook of Chemistry and Physic*. CRC press (1988); [d] Jasper, J.J. (1972); [e] *Reactivos. Diagnóstica. Productos químicos.* (1992/1993). Merck; [f] Riddick y col. (1986); [g] Ruzicka y col. (1933); [h] Sastry y Valand (1996*a*); [i] Schenck y Kintzinger (1923).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.2. Densidades, ρ (g cm^{-3}), de los líquidos puros a varias temperaturas.

Sustancia	278.15 K	283.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K	318.15 K
butanoato de metilo	0.91419[a]	0.90875[a] 0.9091[t]	0.89787[a] 0.89810[t]	0.89235[a] 0.89217[l] 0.89243[i] 0.89237[o]	0.88684[a] 0.8872[t]	0.87571[a] 0.8763[t]	0.87013[a]
***n*–heptano**	0.69631[a] 0.69618[r]	0.69214[a] 0.69204[g] 0.6923[t]	0.68377[a] 0.68375[q] 0.68376[d] 0.68434[c]	0.67953[a] 0.67951[r] 0.67949[b] 0.67971[e]	0.67528[a] 0.67528[t] 0.67521[x] 0.67530[f]	0.66666[a] 0.66666[x] 0.66674[t]	0.66230[a]
***n*–octano**	0.71456[a]	0.71058[a] 0.71073[g]	0.70259[a] 0.70267[q] 0.70256[t]	0.69856[a] 0.69856[b] 0.69862[q] 0.69854[t]	0.69452[a] 0.69449[x] 0.69454[t]	0.68634[a] 0.6865[v] 0.68629[x] 0.68634[t]	0.68221[a]
1–clorooctano	0.88574[a]	0.88151[a] 0.8822[t]	0.87306[a] 0.8734[q]	0.86881[a] 0.8692[q] 0.86872[k]	0.86454[a] 0.8652[t]	0.85600[a] 0.8575[t]	0.85175[a]
1–octanol	0.83534[a]	0.83190[a] 0.8337[t]	0.82505[a] 0.8258[t] 0.82499[q] 0.82516[u]	0.82157[a] 0.82157[q] 0.82150[m] 0.8216[n]	0.81809[a] 0.8184[t] 0.8175[m] 0.8182[j]	0.81108[a] 0.8115[s] 0.8108[t] 0.8113[j]	0.80755[a] 0.8077[j] 0.8076[n]
ciclooctano	0.84813[a]	0.84403[a]	0.83587[a] 0.83494[h]	0.83177[a] 0.83199[l]	0.82769[a]	0.81950[a]	0.81543[a]

[a] Resultados obtenidos en el presente trabajo; [b] Chevalier y col. (1990); [c] Cooper y Asfour (1991); [d] Daubert y Danner (1989); [e] Dusart y col. (1976); [f] García y col. (1986); [g] Goates y col. (1979); [h] *Handbook of Chemistry and Physic*. CRC press (1988); [i] Ilic y col. (1990); [j] Liew y col. (1992); [k] Lorenzana y col. (1994); [l] Martin y Symons (1981); [m] Nikam y col. (1998); [n] Ortega (1982); [o] Ortega y García (1988); [p] Pintos y col. (1988); [q] Riddick y col. (1986); [r] Romaní y col. (1994); [s] Shan y Asfour (1998); [t] *TRC Thermodynamics Tables*; [u] Wagner y Heintz; [v] Wu y col. (1998); [x] Yu y Tsai (1995).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.3. Coeficientes de expansión térmica isobáricos, $\alpha \times 10^3$ (K^{-1}), de las sustancias puras a varias temperaturas.

SUSTANCIA	278.15 K	283.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K	318.15 K
butanoato de metilo	1.183 [a]	1.195 [a]	1.221 [a]	1.234 [a]	1.248 [a]	1.275 [a]	1.289 [a]
***n*–heptano**	1.187 [a]	1.203 [a]	1.235 [a] 1.229 [b] 1.2304 [c]	1.251 [a] 1.236 [b] 1.2461 [c] 1.256 [d] 1.251 [g]	1.267 [a] 1.244 [b] 1.2614 [c] 1.267 [g]	1.301 [a] 1.260 [b] 1.2910 [c] 1.301 [g]	1.318 [a]
***n*–octano**	1.106 [a]	1.119 [a]	1.144 [a] 1.143 [b] 1.1500 [c]	1.157 [a] 1.150 [b] 1.1401 [c] 1.160 [e] 1.1548 [f]	1.171 [a] 1.156 [b] 1.1649 [c]	1.198 [a] 1.170 [b] 1.2129 [c]	1.211 [a] 1.2095 [f]
1–clorooctano	0.9534 [a]	0.9595 [a]	0.9721 [a]	0.9785 [a]	0.9850 [a]	0.9981 [a]	1.005 [a]
1–octanol	0.8156 [a]	0.8230 [a]	0.8378 [a]	0.8454 [a] 0.827 [b]	0.8530 [a]	0.8685 [a]	0.8764 [a]
ciclooctano	0.9640 [a]	0.9687 [a]	0.9781 [a]	0.9829 [a]	0.9878 [a]	0.9977 [a]	1.003 [a]

[a] Resultados obtenidos en el presente trabajo; [b] Riddick y col. (1986); [c] Yu y Tsai (1995); [d] Blinowska y Brostow (1975); [e] Tardajos y col. (1986); [f] Matilla y col. (1989); [g] Arimoto y col. (1990).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.4. Viscosidades cinemática (ν) y dinámica (η) de los compuestos puros a las temperaturas de trabajo.

SUSTANCIA	283.15 K		293.15 K		303.15 K		313.15 K	
	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)
butanoato de metilo	0.725 [a]	0.659 [a] 0.659 [i] 0.658 [c]	0.645 [a]	0.579 [a] 0.577 [i]	0.576 [a]	0.511 [a] 0.509 [i] 0.510 [c]	0.523 [a]	0.458 [a] 0.454 [c]
***n*–heptano**	0.663 [a]	0.459 [a] 0.455 [c]	0.598 [a] 0.6001 [j]	0.409 [a] 0.405 [c] 0.4107 [j]	0.547 [a]	0.369 [a] 0.365 [e]	0.502 [a] 0.4993 [j] 0.5122 [i]	0.335 [a] 0.333 [j]
***n*–octano**	0.863 [a]	0.613 [a] 0.618 [c]	0.770 [a] 0.7734 [j] 0.76971 [b]	0.541 [a] 0.541 [c] 0.5433 [j]	0.693 [a]	0.481 [a] 0.479 [c]	0.628 [a] 0.6258 [j] 0.6343 [i]	0.431 [a] 0.4296 [j] 0.4355 [i]
1–clorooctano	1.637 [a]	1.443 [a]	1.391 [a]	1.214 [a] 1.23 [e]	1.202 [a]	1.039 [a]	1.054 [a]	0.902 [a]
1–octanol	16.22 [a]	13.49 [a]	11.13 [a] 11.176 [g]	9.183 [a] 9.223 [g] 9.2715 [d]	7.846 [a]	6.419 [a] 6.125 [e] 6.298 [h] 6.4945 [d]	5.747 [a]	4.661 [a] 4.646 [f] 4.6596 [d]
ciclooctano	3.870 [a]	3.266 [a] 3.275 [c]	3.034 [a]	2.536 [a] 2.564 [c]	2.451 [a]	2.029 [a] 2.050 [c]	2.019 [a]	1.655 [a] 1.672 [c]

[a] Resultados obtenidos en el presente trabajo; [b] Cooper y Asfour (1991); [c] Daubert y Danner (1989); [d] Liew y col. (1993); [e] Riddick y col. (1986); [f] Shan y Asfour (1998); [g] Shan y Asfour (1999); [h] Singh y col. (1990); [i] *TRC Thermodynamics Tables*; [j] Wu y col. (1998).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

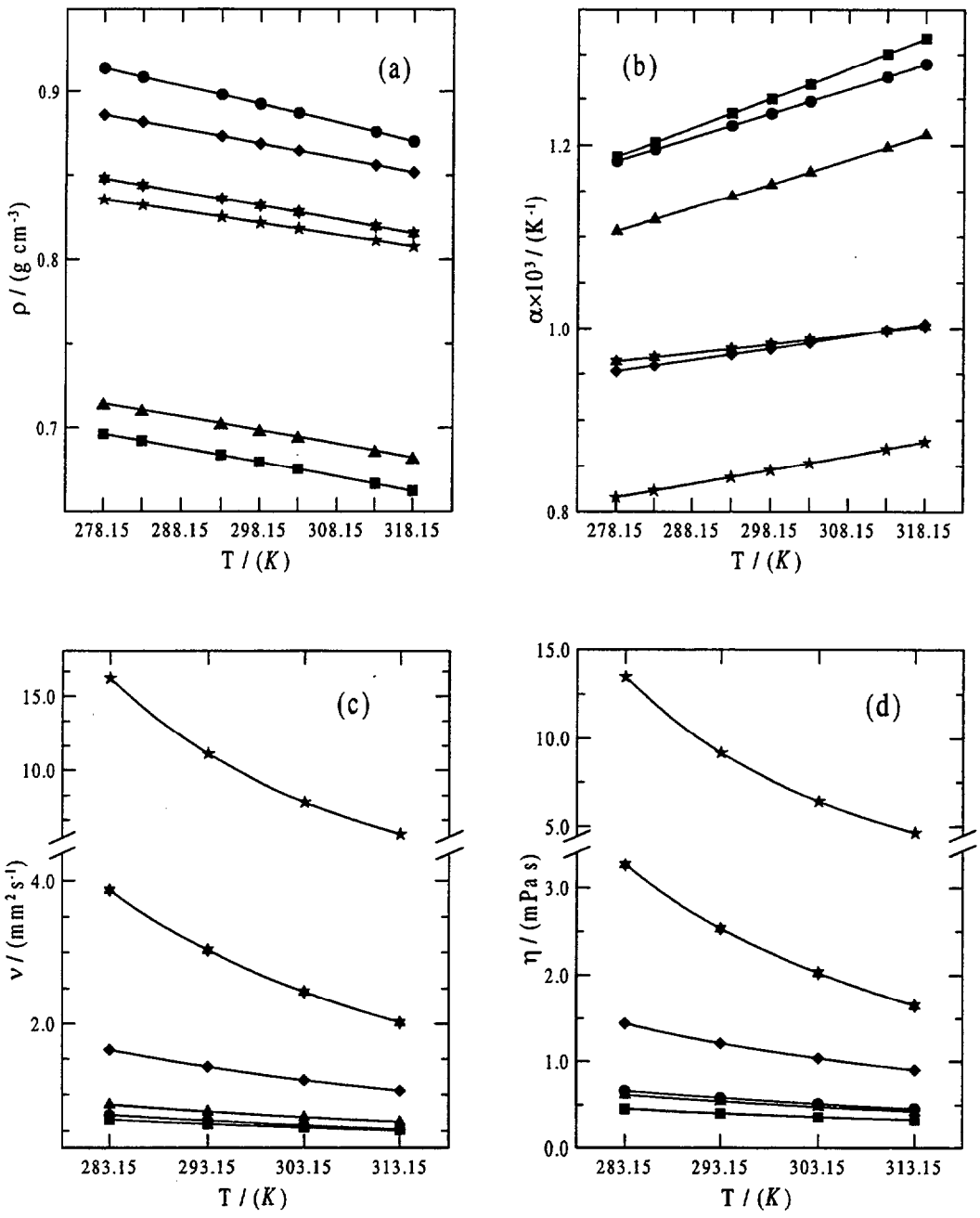


Figura 2.6. Propiedades físicas de las sustancias puras en función de la temperatura: (a) densidad, (b) coeficiente de expansión térmica isobárico, (c) viscosidad cinemática y (d) viscosidad dinámica. ●, butanoato de metilo; ■, *n*-heptano; ▲, *n*-octano; ◆, 1–cloro- , octano; ★, 1–octanol;✱, ciclooctano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.5. Indices de refracción, n_D, de los compuestos puros a varias temperaturas.

Sustancia	283.15 K	293.15 K	298.15 K	303.15 K	313.15 K
Butanoato de metilo	1.3916[a]	1.3870[a] 1.3874[f]	1.3850[a] 1.3849[j] 1.3851[k]	1.3827[a]	1.3782[a]
***n*–heptano**	1.3920[a]	1.3873[a] 1.38764[b] 1.3873[c]	1.3849[a] 1.3849[l] 1.3851[h]	1.3826[a] 1.3827[d] 1.3825[e]	1.3779[a] 1.3776[c]
***n*–octano**	1.4019[a]	1.3972[a] 1.39743[b]	1.3952[a] 1.3951[h] 1.3955[d]	1.3927[a] 1.3929[d] 1.39269[e]	1.3881[a]
ciclooctano	1.4626[a]	1.4581[a] 1.4586[h]	1.4558[a] 1.45622[m]	1.4536[a]	1.4491[a]
1–clorooctano	1.4341[a]	1.4300[a] 1.4309[b,f] 1.42980[i]	1.4280[a] 1.4287[b]	1.4260[a]	1.4218[a]
1–octanol	1.4327[a]	1.4291[a] 1.4296[b,f] 1.4285[g]	1.4273[a] 1.4270[k] 1.4275[f]	1.4256[a] 1.4250[g]	1.4219[a] 1.4213[g]

[a] Resultados obtenidos en el presente trabajo; [b] Riddick y col. (1986); [c] Hahn y col. (1993); [d] Ortega y Matos (1986); [e] Dreisbach (1955); [f] *TRC Thermodynamics Tables*; [g] Ortega (1982); [h] Daubert y Danner (1989); [i] Doan-Nguyen y col. (1978); [j] Ortega y col. (1990*b*); [k] Ortega y García (1988); [l] Tojo y col. (1994); [m] Kiyohara y col. (1981).

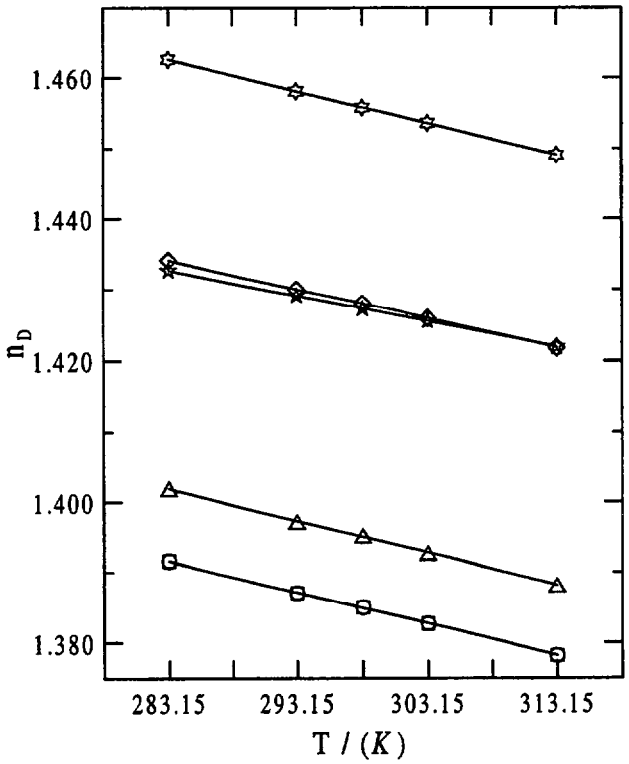


Figura 2.7. Indices de refracción de las sustancias puras a diversas temperaturas. O, butanoato de metilo; □, *n*-heptano; Δ , *n*-octano; ◇, 1–clorooctano; ☆ , 1–octanol; ✡ , ciclooctano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 disociar 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. Posteriormente, se muestran las distintas magnitudes molares parciales calculadas (incluyendo los valores a dilución infinita), y 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 (ρ) y la viscosidad cinemática (ν), 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, η (obtenida con la ecuación (1.40)), el volumen molar de exceso, V^E (obtenido con la ecuación (1.8)), la desviación de la viscosidad, $\Delta\eta$ (obtenida con la ecuación (1.43)) y el volumen de exceso reducido, $V^E / x\,(1-x)$, se presentan, a todas las temperaturas, en tablas individualizadas para cada sistema (ver relación de tablas y figuras). El uso de las expresiones (1.8), (1.40) y (1.43) 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, η y $\Delta\eta$, que resultaron ser inferiores a ± 0.002 cm^3 mol^{-1}, ± 0.003 mPa s y ± 0.0020 mPa s, respectivamente.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Relación de Tablas y Figuras en las que son mostradas las diversas propiedades obtenidas en este trabajo como una función de la composición y la temperatura

	Sistema(*)																	
	C7+C8		C7+CC8		C7+CL8		C7+8OL		BM+C7		BM+C8		BM+CC8		BM+CL8		BM+8OL	
Propiedad	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.
ρ	2.6	—	2.8	—	2.10	—	2.12	—	2.14	—	2.16	—	2.18	—	2.20	—	2.22	—
ν		2.8		2.12		2.16		2.20		2.24		2.28		2.32		2.36		2.40
η																		
$\Delta\eta$		2.9		2.13		2.17		2.21		2.25		2.29		2.33		2.37		2.41
V^E		2.10		2.14		2.18		2.22		2.26		2.30		2.34		2.38		2.42
$V^E/x(1-x)$		2.11		2.15		2.19		2.23		2.27		2.31		2.35		2.39		2.43
$\bar{V}_i$	2.24	2.46	2.24	2.46	2.24	2.46	2.24	2.46	2.24	—	2.24	2.47	2.24	2.47	2.24	2.47	2.24	2.47
$\bar{V}_i^E$		2.48		2.48		2.48		2.48		—		2.49		2.49		2.49		2.49
α	2.28	2.52	2.28	2.53	2.28	2.54	2.28	2.55	2.28	—	2.28	2.56	2.28	2.57	2.28	2.58	2.28	2.59
$(\partial V^E/\partial T)_p$																		
$(\partial H^E/\partial p)_T$																		

(*) Las abreviaturas empleadas para significar a los distintos compuestos son como sigue: *n*-heptano (C7), *n*-octano (C8), ciclooctano (CC8), 1-clorooctano (CL8), 1-octanol (8OL), butanoato de metilo (BM).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

También aparecen agrupados en las tablas 2.7, 2.9, 2.11 y 2.13 (para los sistemas conteniendo *n*-heptano como disolvente) y en las tablas 2.15, 2.17, 2.19, 2.21 y 2.23 (para los sistemas conteniendo butanoato de metilo como disolvente), los coeficientes resultantes de la correlación frente a la composición, a las cuatro temperaturas de trabajo, de ν y η (logrados mediante la ecuación (2.23)) y de V^E y $\Delta\eta$ (obtenidos con la ecuación (2.14), excepto para los V^E del sistema *n*-heptano + 1–octanol, que fueron ajustados con la ecuación (2.20)). 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, y porcentuales, ε, que se obtuvieron en cada caso.

Como ya se avanzó, 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 (ν, η, $\Delta\eta$, V^E, $V^E/x(1-x)$). Por consiguiente, 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 la relación de tablas y figuras adjunta, se detalla la numeración de los gráficos correspondientes a cada magnitud. Por otra parte, y con objeto de analizar cómo influye la naturaleza del compuesto de ocho átomos de carbono (*n*-alcano, cicloalcano, 1–cloroalcano o 1–alcohol) en el valor de las funciones de exceso y/o desviación de la mezcla que lo contiene, se hicieron representaciones gráficas de V^E y $\Delta\eta$ a la fracción equimolar frente a la temperatura (figuras 2.44 y 2.45), para los sistemas *n*-heptano o butanoato de metilo + (*n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol).

Dada su naturaleza cuasiexperimental (como ya se indicó en el apartado 1.3), los volúmenes molares parciales y los volúmenes molares parciales de exceso también fueron calculados a las fracciones molares experimentales. Los

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

valores de $\overline{V}_i$ (calculados con la ecuación (1.12)) y los de $\overline{V}_i^E$ (calculados con la ecuación (1.16)) para el total de sistemas y temperaturas, figuran en la tabla 2.24. Para el cálculo de las incertidumbres en estas propiedades volumétricas se usaron las ecuaciones (1.12) y (1.16) en conjunción con el método de propagación del error, y hubieron de emplearse las incertidumbres en los parámetros A_i (obtenidos en el ajuste de los datos (x,V^E)) y en el valor de las correspondientes magnitudes de los componentes puros. La incertidumbre promedio en los valores de $\overline{V}_i$ resultó ser inferior a ±0.18 cm^3 mol^{-1}, mientras que en los de $\overline{V}_i^E$ fue inferior a ±0.007 cm^3 mol^{-1}. Con objeto de definir la forma de las curvas representativas de estas magnitudes, sus valores fueron también calculados a otras composiciones. A tal efecto, se hizo un barrido exhaustivo de todo el rango de fracciones molares para obtener un número de puntos suficiente que permitiera precisar claramente la dependencia con la composición. Las líneas así obtenidas y los puntos calculados a las composiciones experimentales se representan, a las cuatro temperaturas, en las figuras 2.46 y 2.47 ($\overline{V}_i$), y en las figuras 2.48 y 2.49 ($\overline{V}_i^E$).

Los volúmenes molares (V_i), los volúmenes molares parciales a dilución infinita ($\overline{V}_i^\infty$, obtenidos con la ecuación (1.13)) y volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita ($\overline{V}_i^{E,\infty}$, obtenidos con la ecuación (1.17)) para los constituyentes de los sistemas binarios, son también presentados, a todas las temperaturas, en las tablas 2.25 y 2.26. Cabe destacar que los valores de $\overline{V}_i^{E,\infty}$ fueron considerados como parámetros en la ecuación de Kato (1980) (que será convenientemente descrita en el capítulo 4), cuando ésta se utilizó para predecir el volumen molar de exceso de las mezclas ternarias. Con objeto de visualizar la variación experimentada por las propiedades a dilución infinita del *n*-heptano y del butanoato de metilo al cambiar el segundo constituyente de la mezcla (*n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano o 1–octanol), se hicieron gráficos del valor de dichas propiedades frente a la temperatura (figuras 2.50 y 2.51).

El ajuste simultáneo, para el conjunto de temperaturas, de los volúmenes molares de exceso experimentales, fue llevado a cabo mediante las funciones $V^E=V^E(x,T)$ expresadas por las ecuaciones (2.63) y/o (2.64). Los coeficientes

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

derivados de esas correlaciones son mostrados en la tabla 2.27. Esos parámetros junto con la expresión analítica obtenida para $(\partial V^E/\partial T)_p$ a partir de las ecuaciones (2.63) y/o (2.64), posibilitaron el cálculo, a las fracciones molares experimentales, del propio coeficiente de temperatura de volumen de exceso, del coeficiente de expansión térmica isobárico (α, según la ecuación (1.20)) y del coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso ($(\partial H^E/\partial p)_T$, según la ecuación (1.37)). Los resultados obtenidos para estas propiedades se presentan agrupados, para todos los sistemas, en la tabla 2.28. 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 α, $(\partial V^E/\partial T)_p$ y $(\partial H^E/\partial p)_T$ se obtuvieron incertidumbres promedio que resultaron inferiores a ± 0.000021 K^{-1}, a ± 0.000016 cm^3 mol^{-1} K^{-1} y a ± 0.0017 cm^3 mol^{-1}, respectivamente. Las representaciones gráficas de estas propiedades cuasiexperimentales aparecen, agrupadas por sistema, en las figuras 2.52 a 2.59. Siguiendo el mismo patrón que con las funciones de exceso y/o desviación de las propiedades experimentales, se presentan gráficos a x=0.5 frente a la temperatura para $(\partial V^E/\partial T)_p$ (figura 2.60) y para $(\partial H^E/\partial p)_T$ (figura 2.61).

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,ν) o (x,η) de todos los sistemas binarios (tabla 2.29).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.6. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) ***n*-heptano** + (1–x) ***n*-octano**} a diferentes temperaturas.

x	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.05545	0.70966*	0.8514	0.6042		–0.00074	
0.07425	0.70935			–0.003		–0.0436
0.10495	0.70884*	0.8408	0.5960		–0.00131	
0.17682	0.70762*	0.8256	0.5842		–0.00202	
0.18248	0.70752			–0.006		–0.0402
0.26756	0.70605			–0.008		–0.0408
0.28714	0.70571*	0.8025	0.5663		–0.00289	
0.31955	0.70514			–0.009		–0.0414
0.34108	0.70476			–0.009		–0.0400
0.39714	0.70376*	0.7799	0.5489		–0.00332	
0.42141	0.70332			–0.010		–0.0410
0.46022	0.70262			–0.011		–0.0443
0.49634	0.70196*	0.7600	0.5335		–0.00341	
0.52443	0.70144			–0.010		–0.0401
0.54289	0.70110			–0.011		–0.0443
0.59431	0.70014*	0.7406	0.5185		–0.00330	
0.62591	0.69954			–0.009		–0.0384
0.68674	0.69838*	0.7227	0.5047		–0.00284	
0.71642	0.69781			–0.009		–0.0443
0.76122	0.69694			–0.008		–0.0440
0.79301	0.69632*	0.7023	0.4890		–0.00214	
0.81236	0.69593			–0.006		–0.0394
0.90994	0.69398*	0.6801	0.4720		–0.00110	
0.93044	0.69357			–0.003		–0.0464
0.95946	0.69297*	0.6708	0.4648		–0.00066	
			T = 293.15 K			
0.07168	0.70138*	0.7572	0.5311		–0.00074	
0.10210	0.70086			–0.005		–0.0545
0.11206	0.70069*	0.7498	0.5254		–0.00111	
0.14023	0.70021			–0.007		–0.0581
0.19087	0.69933*	0.7356	0.5144		–0.00171	
0.22453	0.69874			–0.010		–0.0574
0.28519	0.69766*	0.7187	0.5014		–0.00225	
0.29083	0.69756			–0.011		–0.0533
0.33826	0.69671			–0.013		–0.0581
0.38911	0.69579*	0.7005	0.4874		–0.00254	
0.39751	0.69563			–0.013		–0.0543
0.41825	0.69525			–0.014		–0.0575
0.49931	0.69374*	0.6815	0.4728		–0.00259	
0.49959	0.69374			–0.014		–0.0560
0.59849	0.69186*	0.6646	0.4598		–0.00250	
0.61109	0.69162			–0.014		–0.0589
0.65101	0.69085			–0.013		–0.0572

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.6. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
0.68749	0.69013			–0.011		–0.0512
0.69358	0.69001*	0.6485	0.4475		–0.00225	
0.74139	0.68907			–0.011		–0.0574
0.77972	0.68831*	0.6343	0.4366		–0.00178	
0.80031	0.68789			–0.009		–0.0563
0.82967	0.68730			–0.008		–0.0566
0.89669	0.68593*	0.6151	0.4219		–0.00104	
0.91837	0.68548			–0.004		–0.0534
0.95840	0.68465*	0.6053	0.4144		–0.00039	
			T = 303.15 K			
0.05532	0.69357			–0.004		–0.0765
0.10221	0.69275*	0.6767	0.4688		–0.00079	
0.12452	0.69236			–0.007		–0.0642
0.19902	0.69104*	0.6620	0.4575		–0.00129	
0.21391	0.69078			–0.012		–0.0714
0.23238	0.69045*	0.6570	0.4536		–0.00147	
0.24263	0.69026			–0.013		–0.0707
0.30882	0.68906*	0.6455	0.4448		–0.00174	
0.32015	0.68885			–0.015		–0.0689
0.35488	0.68821			–0.017		–0.0743
0.36896	0.68795*	0.6367	0.4380		–0.00182	
0.39403	0.68748			–0.017		–0.0712
0.46289	0.68618			–0.017		–0.0684
0.50582	0.68536			–0.018		–0.0720
0.50687	0.68534*	0.6165	0.4225		–0.00193	
0.55294	0.68445			–0.017		–0.0688
0.56443	0.68423*	0.6082	0.4161		–0.00191	
0.59948	0.68354			–0.017		–0.0708
0.64556	0.68263			–0.016		–0.0699
0.64591	0.68262*	0.5964	0.4071		–0.00182	
0.73481	0.68084			–0.014		–0.0718
0.73932	0.68075*	0.5832	0.3970		–0.00149	
0.79897	0.67953*	0.5748	0.3906		–0.00123	
0.80058	0.67949			–0.011		–0.0689
0.89974	0.67742			–0.006		–0.0665
0.91280	0.67715*	0.5590	0.3785		–0.00063	
0.94851	0.67639			–0.004		–0.0819
			T = 313.15 K			
0.05003	0.68546*	0.6209	0.4256		–0.00030	
0.09664	0.68464*	0.6148	0.4209		–0.00052	
0.09870	0.68460			–0.007		–0.0787
0.14059	0.68385			–0.010		–0.0828
0.17165	0.68329*	0.6050	0.4134		–0.00082	
0.20498	0.68268			–0.014		–0.0859
0.21203	0.68255*	0.5998	0.4094		–0.00095	
0.26870	0.68151*	0.5925	0.4038		–0.00110	
0.28012	0.68130			–0.018		–0.0893
0.33154	0.68033			–0.018		–0.0812

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.6. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
0.39375	0.67915*	0.5766	0.3916		–0.00130	
0.39642	0.67910			–0.021		–0.0878
0.42184	0.67861			–0.020		–0.0820
0.48017	0.67748			–0.021		–0.0841
0.49629	0.67716*	0.5637	0.3817		–0.00136	
0.53362	0.67643			–0.021		–0.0844
0.59597	0.67519*	0.5512	0.3722		–0.00129	
0.59787	0.67515			–0.021		–0.0873
0.64581	0.67418			–0.019		–0.0831
0.69420	0.67319*	0.5391	0.3629		–0.00116	
0.69692	0.67313			–0.017		–0.0805
0.76563	0.67171			–0.016		–0.0892
0.79368	0.67112*	0.5270	0.3537		–0.00081	
0.82719	0.67041			–0.012		–0.0839
0.90852	0.66866*	0.5131	0.3431		–0.00038	
0.92806	0.66824			–0.006		–0.0899
0.95892	0.66757*	0.5071	0.3385		–0.00014	

* Datos de densidad interpolados

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.7. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) ***n*-heptano** + (1–x) ***n*-octano**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.8634	–0.2179	0.0205	–0.0027	—	—	—	—	—	0.0001
η/(mPa s)	0.6135	–0.1689	0.0164	–0.0019	—	—	—	—	—	0.0001
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.0417	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0004
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.0137	0.0006	—	—	—	—	—	—	—	0.0001
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.7705	–0.1870	0.0231	–0.0145	0.0066	—	—	—	—	0.0001
η/(mPa s)	0.5412	–0.1425	0.0105	—	—	—	—	—	—	0.0001
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.0562	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0004
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.0105	0.0004	–0.0008	—	—	—	—	—	—	0.00003
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.6926	–0.1571	0.0192	–0.0143	0.0066	—	—	—	—	0.00004
η/(mPa s)	0.4809	–0.1193	0.0078	—	—	—	—	—	—	0.00003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.0705	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0004
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.0079	0.0004	—	—	—	—	—	—	—	0.00003
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.6276	–0.1327	0.0085	–0.0013	—	—	—	—	—	0.00004
η/(mPa s)	0.4307	–0.1018	0.0066	–0.0008	—	—	—	—	—	0.00002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.0846	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0006
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.0054	0.0005	—	—	—	—	—	—	—	0.00003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

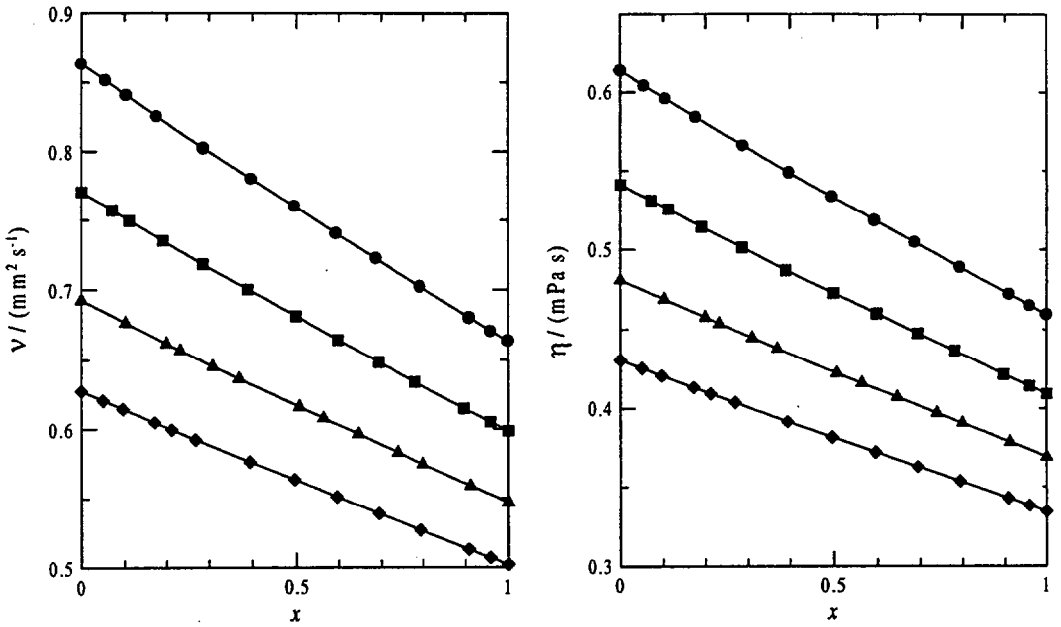


Figura 2.8. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) calculados con la ecuación (2.23).

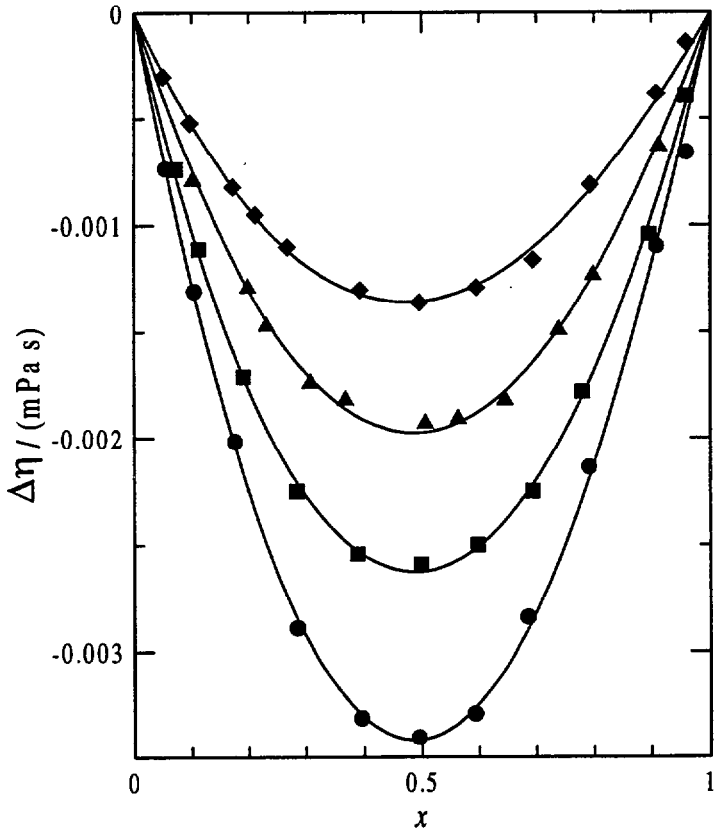


Figura 2.9. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) Correlacionados con la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

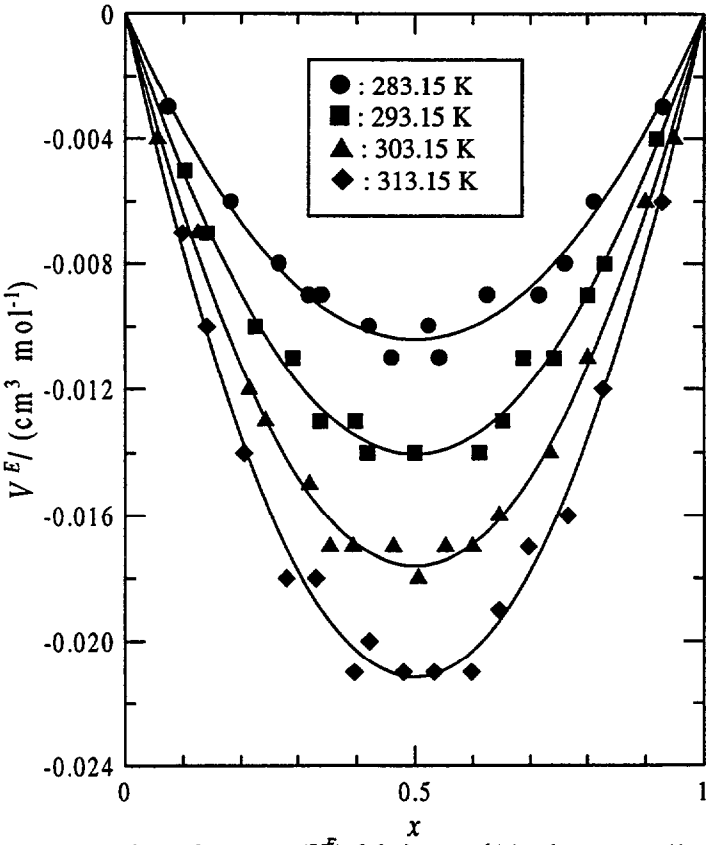


Figura 2.10. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) n-heptano + (1–x) n-octano}. Las curvas de ajuste (———) fueron obtenidas con la ecuación (2.14).

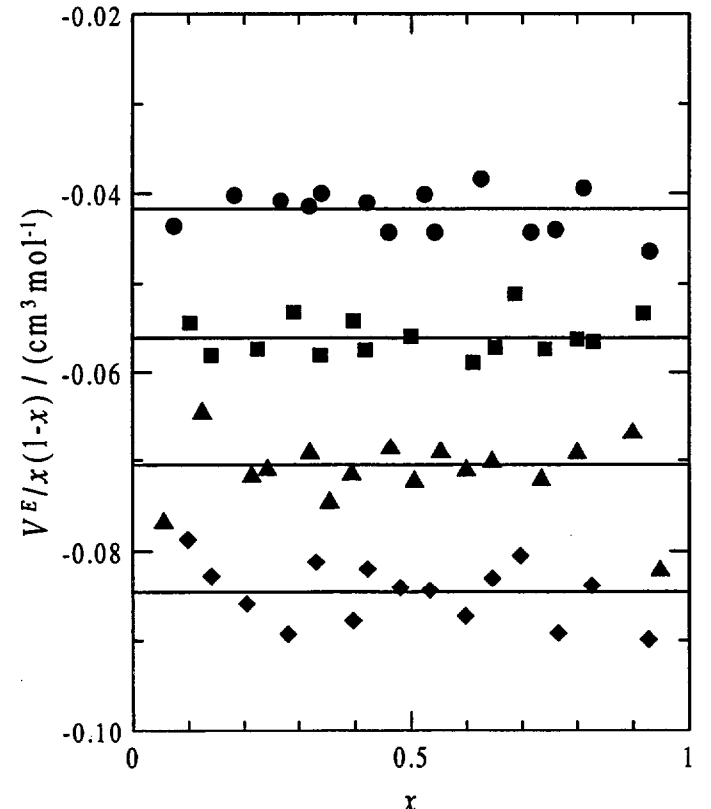


Figura 2.11. Valores experimentales de V^E/x (1–x) para {(x) n-heptano + (1–x) n-octano} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ———, obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.8. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) ***n*-heptano**+(1–x) **ciclooctano**} a diferentes temperaturas.

x	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.05081	0.83554	3.221	2.691	0.020	–0.4324	0.4147
0.09534	0.82825	2.801	2.320	0.023	–0.6784	0.2667
0.20207	0.81119	2.114	1.715	0.001	–0.9838	0.0062
0.30420	0.79530	1.685	1.340	–0.044	–1.0721	–0.2079
0.39934	0.78075	1.415	1.105	–0.089	–1.0401	–0.3710
0.49919	0.76565	1.205	0.923	–0.122	–0.9418	–0.4880
0.59565	0.75123	1.049	0.788	–0.142	–0.8060	–0.5896
0.70315	0.73532	0.912	0.671	–0.143	–0.6213	–0.6851
0.80987	0.71966	0.805	0.579	–0.115	–0.4137	–0.7468
0.89598	0.70714	0.735	0.520	–0.074	–0.2310	–0.7940
0.96165	0.69765	0.688	0.480	–0.030	–0.0866	–0.8135
			T = 293.15 K			
0.04475	0.82843			0.007		0.1638
0.06112	0.82574	2.513	2.075	0.006	–0.3310	0.1046
0.07681	0.82317			0.006		0.0846
0.11148	0.81755	2.182	1.784	–0.001	–0.5149	0.0000
0.17542	0.80735			–0.024		–0.1659
0.21310	0.80142	1.719	1.378	–0.043	–0.7047	–0.2564
0.28514	0.79020			–0.081		–0.3974
0.29825	0.78818	1.449	1.142	–0.090	–0.7596	–0.4300
0.39809	0.77287	1.221	0.944	–0.139	–0.7453	–0.5801
0.45888	0.76366			–0.166		–0.6685
0.49544	0.75813	1.055	0.800	–0.175	–0.6822	–0.7001
0.55980	0.74846			–0.189		–0.7670
0.59990	0.74248	0.915	0.679	–0.195	–0.5810	–0.8124
0.70459	0.72693	0.806	0.586	–0.187	–0.4513	–0.8984
0.71739	0.72503			–0.183		–0.9026
0.77018	0.71725			–0.166		–0.9378
0.80306	0.71242	0.722	0.514	–0.151	–0.3139	–0.9548
0.88983	0.69973			–0.097		–0.9895
0.89455	0.69905	0.658	0.460	–0.095	–0.1733	–1.0071
0.93359	0.69338			–0.064		–1.0323
0.95033	0.69095	0.625	0.432	–0.049	–0.0826	–1.0381
			T = 303.15 K			
0.04256	0.82064			–0.004		–0.0982
0.06147	0.81754	2.059	1.683	–0.007	–0.2440	–0.1213
0.07122	0.81596			–0.012		–0.1814
0.09007	0.81290	1.911	1.553	–0.018	–0.3265	–0.2196
0.09442	0.81220	1.892	1.537	–0.020	–0.3353	–0.2339
0.10584	0.81036			–0.025		–0.2642
0.16901	0.80028			–0.059		–0.4201
0.20445	0.79469			–0.080		–0.4919

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.8. *Continuación.*

x	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ (cm^3 mol^{-1})
0.22424	0.79159	1.434	1.135	–0.093	–0.5218	–0.5346
0.26169	0.78574			–0.115		–0.5952
0.30860	0.77849	1.226	0.954	–0.147	–0.5627	–0.6890
0.39718	0.76491	1.067	0.816	–0.198	–0.5537	–0.8270
0.46119	0.75517	0.973	0.735	–0.225	–0.5284	–0.9055
0.50288	0.74888	0.920	0.689	–0.241	–0.5052	–0.9640
0.60113	0.73410	0.813	0.597	–0.253	–0.4341	–1.0552
0.69569	0.71999	0.729	0.525	–0.239	–0.3492	–1.1289
0.80260	0.70415	0.651	0.458	–0.188	–0.2387	–1.1866
0.84932	0.69728			–0.156		–1.2190
0.89302	0.69087	0.598	0.413	–0.118	–0.1336	–1.2351
0.90909	0.68852			–0.103		–1.2463
0.93764	0.68435			–0.073		–1.2485
0.95697	0.68153	0.564	0.384	–0.051	–0.0564	–1.2385
			T = 313.15 K			
0.04276	0.81244			–0.014		–0.3420
0.05738	0.81005	1.743	1.412	–0.021	–0.1673	–0.3883
0.07190	0.80770			–0.030		–0.4496
0.07765	0.80676			–0.032		–0.4468
0.09721	0.80360	1.581	1.270	–0.044	–0.2567	–0.5014
0.12403	0.79930			–0.062		–0.5707
0.17300	0.79153			–0.101		–0.7059
0.20305	0.78677	1.280	1.007	–0.119	–0.3800	–0.7354
0.25666	0.77840			–0.164		–0.8596
0.30074	0.77155	1.086	0.838	–0.195	–0.4200	–0.9273
0.38698	0.75826			–0.247		–1.0412
0.39689	0.75676	0.941	0.712	–0.256	–0.4191	–1.0695
0.50116	0.74088	0.818	0.606	–0.298	–0.3875	–1.1920
0.50128	0.74086			–0.297		–1.1880
0.59560	0.72661	0.734	0.533	–0.307	–0.3358	–1.2746
0.70229	0.71061	0.654	0.465	–0.282	–0.2630	–1.3488
0.71195	0.70918			–0.280		–1.3653
0.80976	0.69463			–0.218		–1.4151
0.81503	0.69385	0.585	0.406	–0.214	–0.1732	–1.4195
0.87080	0.68561			–0.163		–1.4488
0.88093	0.68412			–0.153		–1.4586
0.89407	0.68218	0.544	0.371	–0.138	–0.1038	–1.4571
0.91321	0.67937			–0.117		–1.4762
0.94973	0.67401	0.519	0.350	–0.071	–0.0514	–1.4871

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.9. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) ***n*-heptano** + (1–x) **ciclooctano**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	3.8700	–15.1752	55.4322	–181.2393	443.1887	–713.2769	697.4058	–373.0163	83.4743	0.002
η/(mPa s)	3.2652	–13.2006	43.4163	–112.1950	199.8633	–220.1664	132.6949	–33.2197	—	0.003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.4949	–0.5741	0.3539	–0.1362	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–3.7712	2.3839	–1.4563	1.4531	–1.0552	—	—	—	—	0.005
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	3.0341	–9.9163	24.8878	–43.4625	47.3586	–28.4550	7.1517	—	—	0.002
η/(mPa s)	2.5360	–8.7845	22.3448	–39.4442	43.3588	–26.2152	6.6137	—	—	0.002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.7112	–0.5602	0.3365	–0.1269	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–2.7161	1.6622	–1.0690	0.8003	–0.4089	—	—	—	—	0.002
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	2.4505	–7.4101	18.8912	–35.8017	43.2954	–28.8191	7.9412	—	—	0.002
η/(mPa s)	2.0285	–6.5375	16.7519	–31.6339	38.0060	–25.1216	6.8759	—	—	0.002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.9557	–0.5582	0.3336	–0.0926	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–2.0308	1.1802	–0.6782	0.5701	–0.4280	—	—	—	—	0.002
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	2.0198	–5.5908	13.6578	–25.5432	30.9249	–20.7456	5.7792	—	—	0.002
η/(mPa s)	1.6556	–4.9268	12.1739	–22.9080	27.7898	–18.6150	5.1656	—	—	0.002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–1.1871	–0.5122	0.3078	–0.1287	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–1.5476	0.8651	–0.4794	0.3862	–0.3147	—	—	—	—	0.002

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

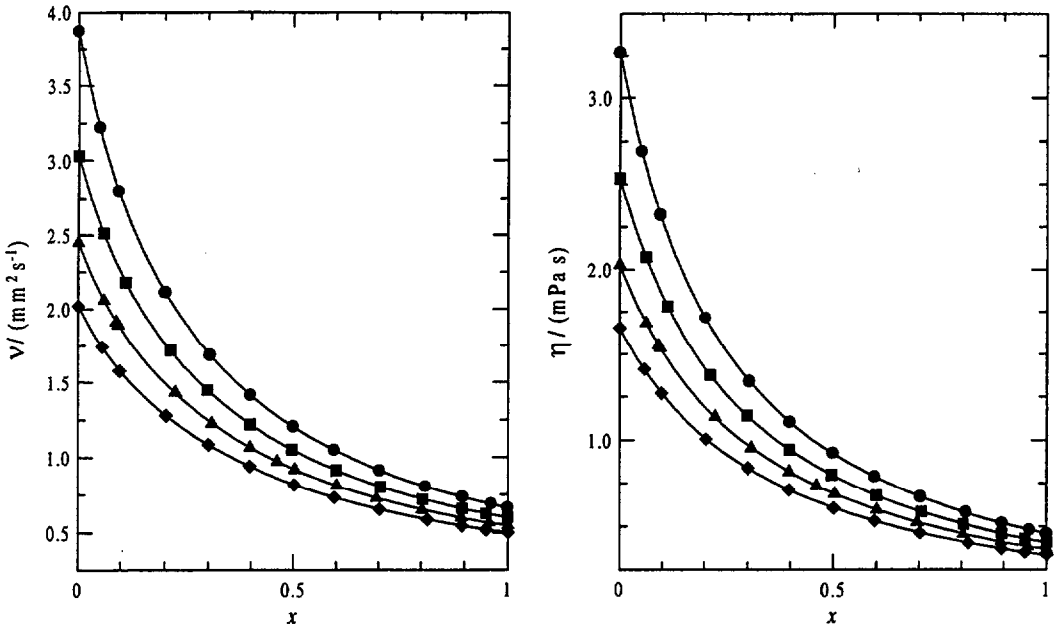


Figura 2.12. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) calculados con la ecuación (2.23).

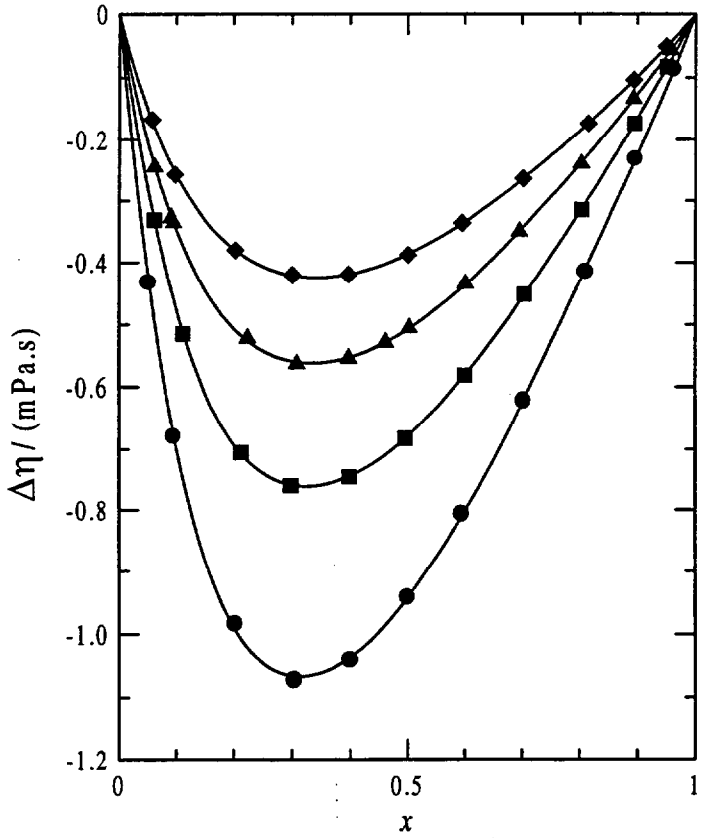


Figura 2.13. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano}. ● , 283.15 K; ■ , 293.15 K; ▲ , 303.15 K; ◆ , 313.15 K. Correlacionados con la ecuación (2.14) (———).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

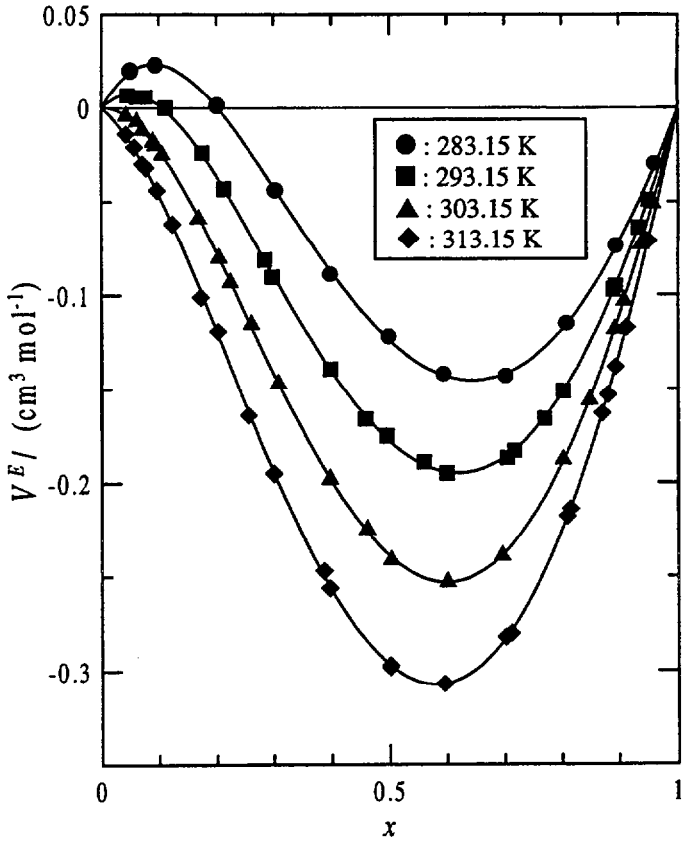


Figura 2.14. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano}. Las curvas de ajuste (———) fueron obtenidas con la ecuación (2.14).

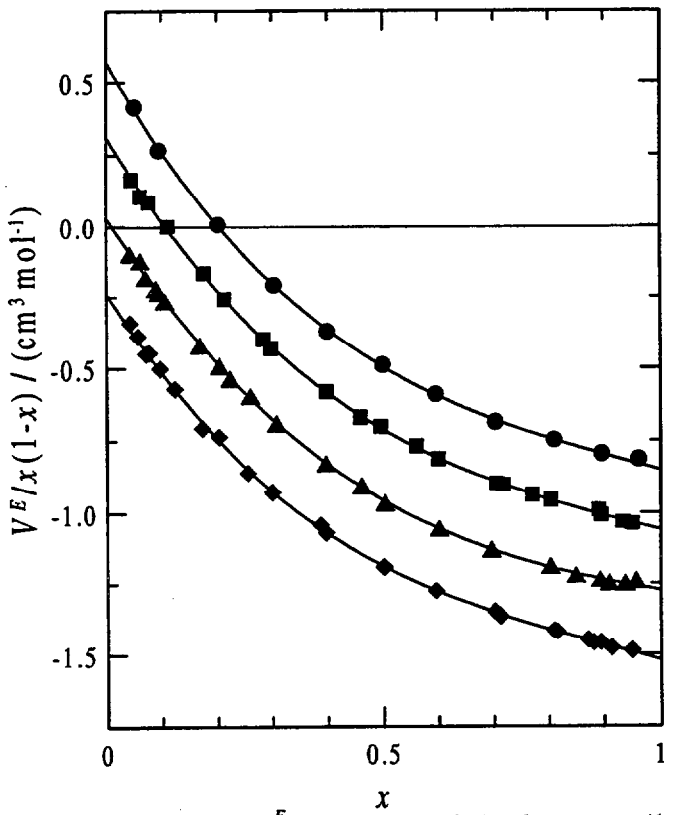


Figura 2.15. Valores experimentales de $V^E / x\,(1-x)$ para {(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ——— , obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.10. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) ***n*-heptano** + (1–x) **1–clorooctano**} a diferentes temperaturas.

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.07068	0.87013	1.529	1.330	–0.043	–0.0435	–0.6546
0.11200	0.86335	1.469	1.268	–0.065	–0.0648	–0.6536
0.20412	0.84787	1.344	1.140	–0.102	–0.1021	–0.6279
0.28421	0.83403	1.246	1.039	–0.127	–0.1243	–0.6243
0.39866	0.81357	1.119	0.910	–0.145	–0.1407	–0.6048
0.49599	0.79557	1.023	0.814	–0.153	–0.1409	–0.6120
0.59562	0.77649	0.935	0.726	–0.143	–0.1309	–0.5937
0.68565	0.75869	0.862	0.654	–0.124	–0.1143	–0.5753
0.79002	0.73737	0.787	0.580	–0.093	–0.0856	–0.5606
0.88164	0.71802	0.729	0.523	–0.055	–0.0525	–0.5271
0.94461	0.70437	0.692	0.487	–0.025	–0.0265	–0.4778
			T = 293.15 K			
0.06963	0.86187	1.307	1.126	–0.052	–0.0319	–0.8027
0.10996	0.85525	1.260	1.078	–0.075	–0.0475	–0.7663
0.20380	0.83950	1.160	0.974	–0.120	–0.0759	–0.7395
0.29699	0.82338	1.069	0.880	–0.156	–0.0949	–0.7472
0.39353	0.80612	0.982	0.792	–0.177	–0.1052	–0.7416
0.50565	0.78535	0.892	0.701	–0.183	–0.1060	–0.7321
0.59744	0.76777	0.825	0.633	–0.178	–0.1001	–0.7401
0.69589	0.74827	0.760	0.569	–0.154	–0.0848	–0.7277
0.80157	0.72660	0.697	0.506	–0.113	–0.0627	–0.7104
0.90012	0.70568	0.645	0.455	–0.061	–0.0344	–0.6785
0.94620	0.69566	0.623	0.433	–0.034	–0.0193	–0.6679
			T = 303.15 K			
0.07082	0.85315	1.134	0.967	–0.058	–0.0246	–0.8814
0.12197	0.84476	1.088	0.919	–0.096	–0.0383	–0.8964
0.20103	0.83147	1.019	0.847	–0.139	–0.0573	–0.8654
0.29863	0.81457	0.941	0.767	–0.178	–0.0719	–0.8498
0.40353	0.79578	0.864	0.688	–0.204	–0.0806	–0.8476
0.49915	0.77807	0.800	0.622	–0.213	–0.0826	–0.8520
0.59151	0.76040	0.743	0.565	–0.205	–0.0777	–0.8484
0.69000	0.74096	0.688	0.510	–0.184	–0.0667	–0.8602
0.81212	0.71590	0.627	0.449	–0.129	–0.0459	–0.8455
0.89030	0.69931	0.592	0.414	–0.082	–0.0285	–0.8396
0.94839	0.68669	0.567	0.389	–0.040	–0.0146	–0.8172

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.10. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 313.15 K			
0.07181	0.84445	0.998	0.843	–0.067	–0.0183	–1.0052
0.10952	0.83826	0.970	0.813	–0.097	–0.0269	–0.9946
0.20056	0.82298	0.905	0.745	–0.155	–0.0433	–0.9667
0.29508	0.80660	0.842	0.679	–0.196	–0.0557	–0.9423
0.39042	0.78957	0.783	0.618	–0.227	–0.0626	–0.9538
0.50176	0.76897	0.719	0.553	–0.240	–0.0645	–0.9600
0.59506	0.75109	0.670	0.503	–0.230	–0.0616	–0.9545
0.69029	0.73227	0.625	0.458	–0.207	–0.0526	–0.9682
0.80409	0.70895	0.575	0.408	–0.152	–0.0381	–0.9649
0.89004	0.69074	0.541	0.374	–0.094	–0.0233	–0.9605
0.95135	0.67742	0.519	0.352	–0.044	–0.0106	–0.9507

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.11. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) ***n*-heptano** + (1–x) **1–clorooctano**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.6373	–1.5993	0.8686	–0.3261	0.0823	—	—	—	—	0.0004
η/(mPa s)	1.4432	–1.6710	0.9805	–0.3895	0.0956	—	—	—	—	0.0004
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.6041	0.0400	0.0331	0.0710	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.5634	0.1032	–0.0248	–0.0159	—	—	—	—	—	0.0003
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.3909	–1.2503	0.6114	–0.2041	0.0503	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	1.2140	–1.3092	0.6897	–0.2430	0.0576	—	—	—	—	0.0003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.7379	0.0027	0.0186	0.0850	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.4260	0.0641	–0.0138	—	—	—	—	—	—	0.0003
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.2020	–0.9848	0.3879	–0.0582	—	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	1.0389	–1.0402	0.4552	–0.0848	—	—	—	—	—	0.0004
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.8498	–0.0180	–0.0214	0.0843	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.3284	0.0428	—	—	—	—	—	—	—	0.0004
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.0539	–0.7958	0.2691	–0.0252	—	—	—	—	—	0.0002
η/(mPa s)	0.9022	–0.8496	0.3309	–0.0482	—	—	—	—	—	0.0003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	–0.9541	–0.0334	–0.0322	0.0880	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.2575	0.0242	—	—	—	—	—	—	—	0.0003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

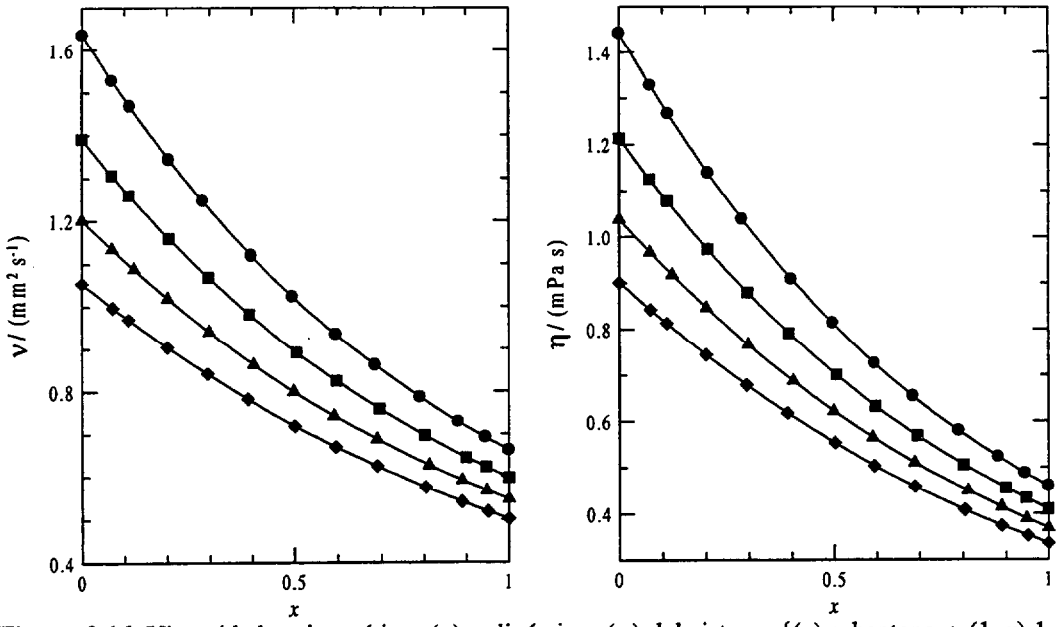


Figura 2.16. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–clorooctano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) calculados con la ecuación (2.23).

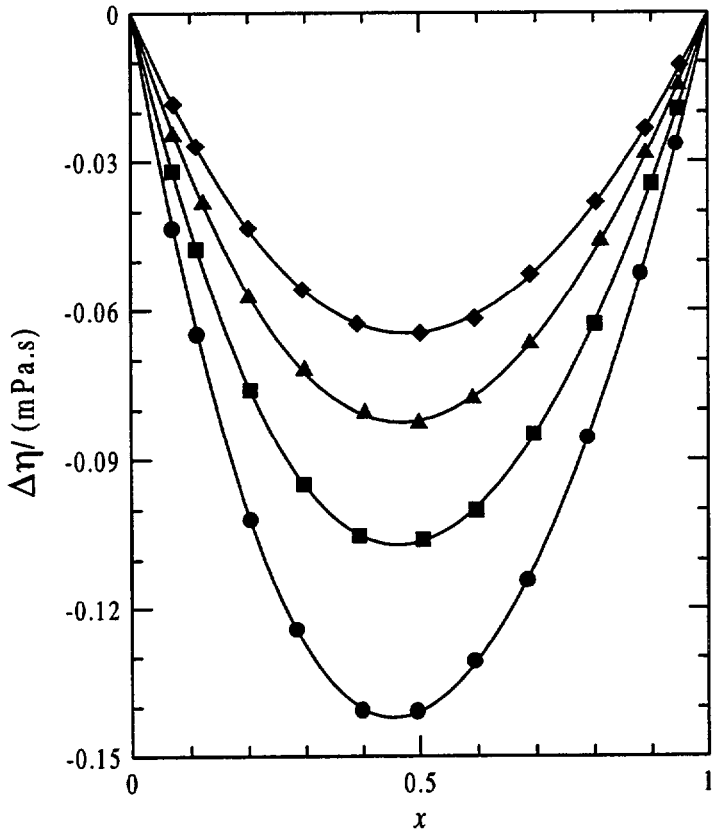


Figura 2.17. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–cloro-octano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Correlacionados con la ecuación (2.14) (———).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

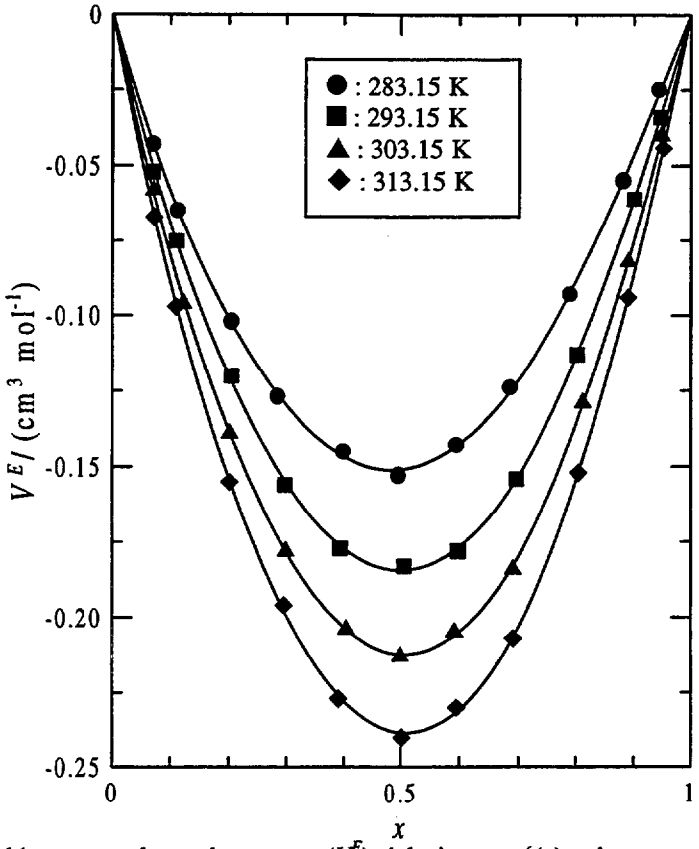


Figura 2.18. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) n-heptano + (1–x) 1–cloro-octano}. Las curvas de ajuste (———) fueron obtenidas con la ecuación (2.14).

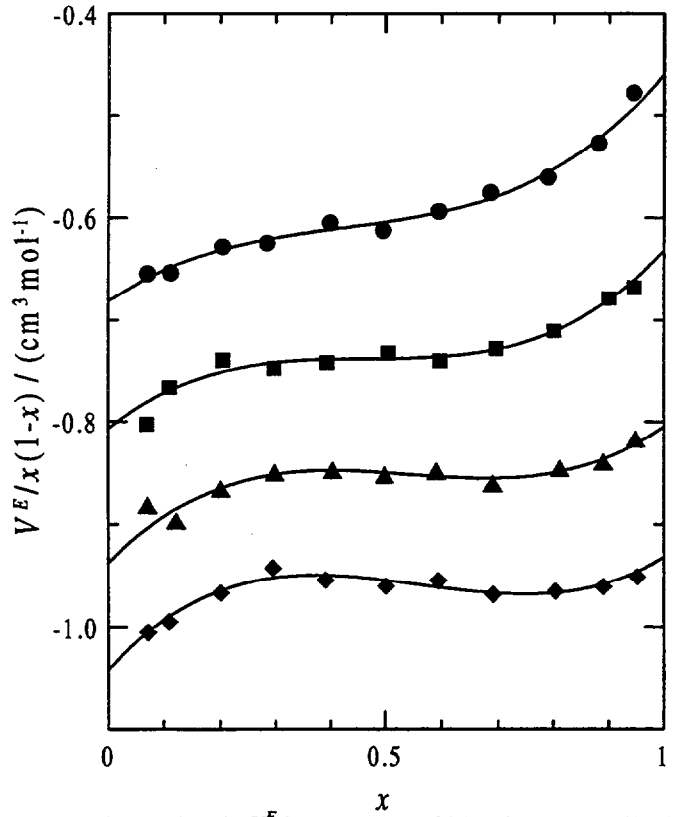


Figura 2.19. Valores experimentales de V^E/x (1–x) para {(x) n-heptano + (1–x) 1–clorooctano} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ——— , obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.12. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) ***n*-heptano** + (1–x) **1–octanol**} a diferentes temperaturas.

x	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.08196	0.82168	12.011	9.869	–0.083	–2.5557	–1.1031
0.12753	0.81589	10.152	8.283	–0.120	–3.5478	–1.0785
0.19510	0.80716	7.926	6.398	–0.163	–4.5521	–1.0380
0.29965	0.79330	5.410	4.292	–0.197	–5.2954	–0.9387
0.39466	0.78038	3.833	2.991	–0.204	–5.3580	–0.8539
0.49631	0.76624	2.682	2.055	–0.192	–4.9691	–0.7680
0.59500	0.75223	1.926	1.449	–0.166	–4.2888	–0.6889
0.70457	0.73635	1.371	1.010	–0.123	–3.2996	–0.5909
0.79337	0.72325	1.065	0.770	–0.081	–2.3822	–0.4941
0.90760	0.70608	0.804	0.568	–0.017	–1.0953	–0.2027
0.92411	0.70356			–0.004		–0.0570
0.94014	0.70112	0.748	0.524	0.005	–0.7152	0.0888
0.95467	0.69891			0.011		0.2542
0.98582	0.69423			0.011		0.7869
			T = 293.15 K			
0.05726	0.81783			–0.062		–1.1485
0.08011	0.81495			–0.090		–1.2213
0.09192	0.81343	8.180	6.654	–0.100	–1.7225	–1.1980
0.10656	0.81154			–0.111		–1.1659
0.12916	0.80862	7.222	5.840	–0.129	–2.2097	–1.1469
0.14810	0.80614			–0.140		–1.1096
0.20185	0.79909	5.658	4.521	–0.176	–2.8910	–1.0924
0.24761	0.79298			–0.194		–1.0413
0.30120	0.78574	4.057	3.188	–0.210	–3.3523	–0.9977
0.35209	0.77879			–0.221		–0.9688
0.40494	0.77146	2.889	2.229	–0.221	–3.4011	–0.9172
0.49782	0.75838	2.145	1.627	–0.209	–3.1881	–0.8360
0.56055	0.74940			–0.192		–0.7794
0.60165	0.74345	1.570	1.167	–0.176	–2.7371	–0.7344
0.67185	0.73320			–0.149		–0.6758
0.70251	0.72868	1.180	0.860	–0.135	–2.1592	–0.6460
0.76345	0.71961			–0.101		–0.5593
0.79850	0.71435	0.919	0.656	–0.080	–1.5210	–0.4972
0.82662	0.71012			–0.066		–0.4605
0.90648	0.69794	0.719	0.502	–0.009	–0.7275	–0.1062
0.91278	0.69698			–0.006		–0.0754
0.91990	0.69589			–0.001		–0.0136
0.93482	0.69360			0.008		0.1313
0.94182	0.69252	0.667	0.462	0.014	–0.4575	0.2555
0.94766	0.69163			0.015		0.3024
0.96330	0.68923			0.023		0.6506
0.97030	0.68816			0.025		0.8675
0.98580	0.68584			0.019		1.3573

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.12. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 303.15 K			
0.05467	0.81113			–0.067		–1.2964
0.09134	0.80639	5.933	4.784	–0.105	–1.0824	–1.2651
0.13220	0.80106	5.250	4.206	–0.143	–1.4132	–1.2465
0.19071	0.79330	4.376	3.471	–0.184	–1.7942	–1.1922
0.24572	0.78589			–0.212		–1.1438
0.30073	0.77837	3.139	2.443	–0.230	–2.1566	–1.0937
0.34918	0.77167			–0.240		–1.0561
0.39692	0.76498	2.360	1.805	–0.241	–2.2126	–1.0068
0.47400	0.75404			–0.234		–0.9385
0.50122	0.75014	1.748	1.311	–0.230	–2.0756	–0.9200
0.61440	0.73366			–0.191		–0.8062
0.66677	0.72592	1.120	0.813	–0.167	–1.5720	–0.7516
0.69170	0.72219	1.052	0.760	–0.150	–1.4742	–0.7034
0.75734	0.71233			–0.110		–0.5986
0.79481	0.70666	0.823	0.582	–0.087	–1.0284	–0.5335
0.82833	0.70156			–0.065		–0.4571
0.88946	0.69217	0.671	0.464	–0.019	–0.5738	–0.1932
0.90882	0.68917			–0.003		–0.0362
0.91976	0.68746			0.009		0.1219
0.92632	0.68646			0.010		0.1465
0.94392	0.68374	0.604	0.413	0.021	–0.2953	0.3967
0.94836	0.68305			0.024		0.4901
0.96937	0.67981			0.033		1.1114
0.97426	0.67906			0.034		1.3558
0.98012	0.67818			0.031		1.5910
0.98546	0.67740			0.023		1.6052
			T = 313.15 K			
0.08695	0.79982	4.509	3.606	–0.112	–0.6789	–1.4108
0.12806	0.79439	4.018	3.192	–0.154	–0.9150	–1.3792
0.19148	0.78588	3.368	2.647	–0.203	–1.1857	–1.3112
0.29934	0.77108	2.495	1.924	–0.257	–1.4421	–1.2254
0.39195	0.75804	1.943	1.473	–0.271	–1.4924	–1.1371
0.49584	0.74307	1.479	1.099	–0.255	–1.4170	–1.0201
0.59819	0.72802	1.144	0.833	–0.217	–1.2402	–0.9028
0.69268	0.71386	0.915	0.653	–0.164	–1.0115	–0.7704
0.79612	0.69810	0.730	0.510	–0.091	–0.7070	–0.5606
0.90634	0.68101	0.589	0.401	0.002	–0.3392	0.0236
0.92662	0.67784			0.019		0.2794
0.94030	0.67571	0.556	0.376	0.027	–0.2173	0.4810
0.95771	0.67300			0.037		0.9135
0.98082	0.66946			0.035		1.8605

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.13. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η], la ecuación (2.20) [V^E] y la ecuación (2.14) [$\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) ***n*-heptano** + (1–x) **1–octanol**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	16.2203	–59.4103	107.2348	–122.8229	95.4634	–46.4980	10.4761	—	—	0.003
η/(mPa s)	13.4932	–51.4036	95.9832	–112.9802	89.1418	–43.5589	9.7837	—	—	0.003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	2.4122	–16.0925	33.8914	–32.8404	11.4711	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–19.7931	11.3435	–4.8455	1.7768	–0.6049	—	—	—	—	0.003
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	11.1289	–37.0032	58.7192	–53.5931	27.5200	–6.1747	—	—	—	0.003
η/(mPa s)	9.1820	–31.9037	52.6427	–49.8961	26.4984	–6.1153	—	—	—	0.002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	4.0215	–28.8098	74.8530	–99.9760	66.0434	–17.3874	—	—	—	0.002
$\Delta\eta$/(mPa s)	–12.7079	6.8591	–2.8124	0.7615	—	—	—	—	—	0.002
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	7.8457	–23.8326	34.8154	–29.1618	13.6340	–2.7537	—	—	—	0.005
η/(mPa s)	6.4187	–20.4789	31.2011	–27.2341	13.2457	–2.7836	—	—	—	0.004
V^E/(cm^3 mol^{-1})	4.9959	–35.2396	92.5818	–126.5119	86.5773	–23.7707	—	—	—	0.002
$\Delta\eta$/(mPa s)	–8.3113	4.1994	–1.5740	0.3487	—	—	—	—	—	0.004
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	5.7471	–15.9967	21.5380	–16.6209	7.1838	–1.3488	—	—	—	0.001
η/(mPa s)	4.6610	–13.7009	19.3365	–15.6866	7.1451	–1.4197	—	—	—	0.001
V^E/(cm^3 mol^{-1})	5.5682	–37.4668	93.6362	–121.3413	78.0280	–19.9007	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–5.6479	2.6507	–0.8978	0.1797	—	—	—	—	—	0.001

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

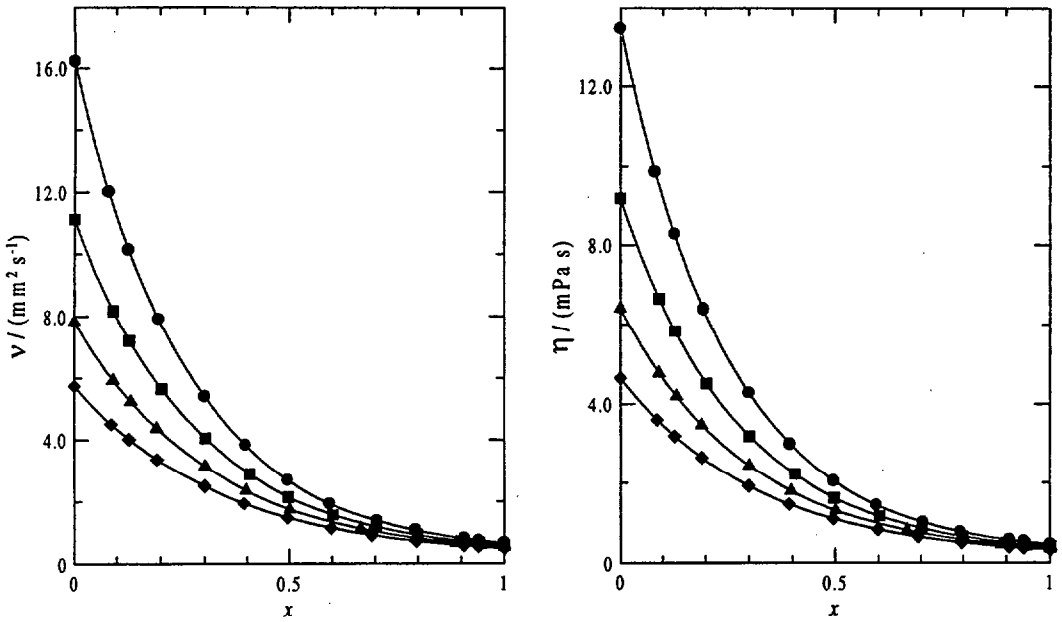


Figura 2.20. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) calculados con la ecuación (2.23).

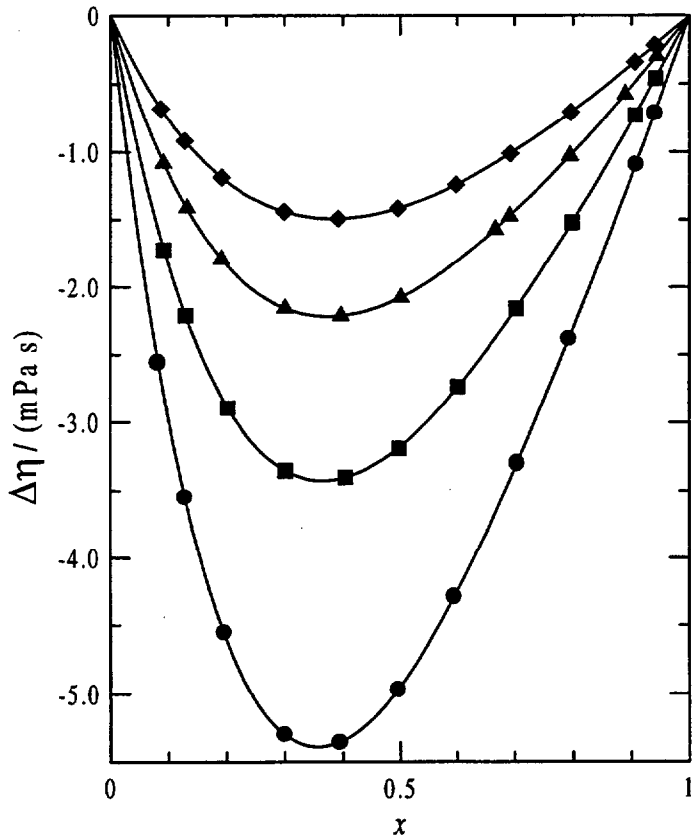


Figura 2.21. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema{(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) Correlacionados con la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

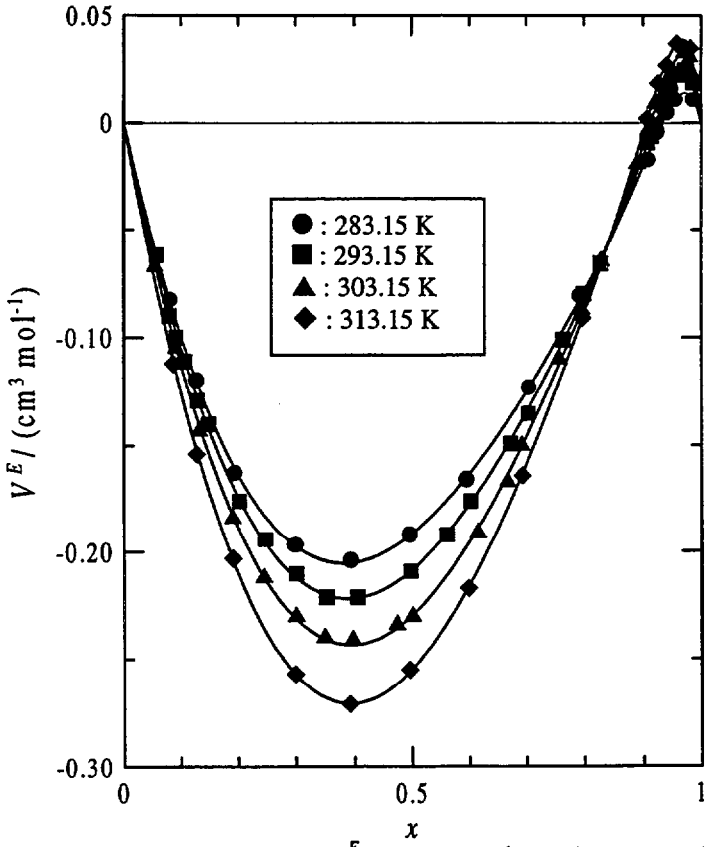


Figura 2.22. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema{(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol}. Las curvas de ajuste (———) fueron obtenidas con la ecuación (2.20).

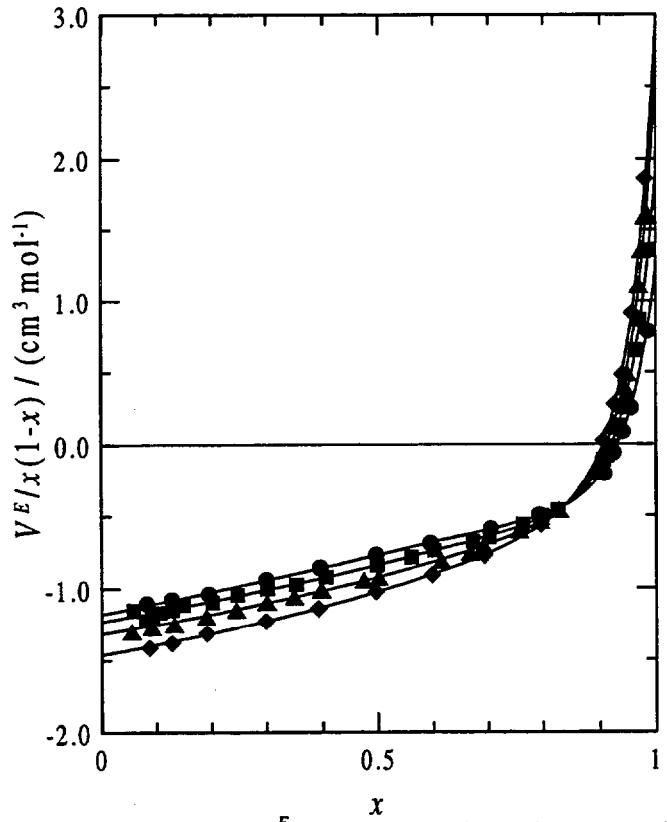


Figura 2.23. Valores experimentales de V^E / x (1–x) para {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ——— , obtenidas a partir de la ecuación (2.20).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.14. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) ***n*-heptano**} a diferentes temperaturas.

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.07792	0.70436	0.650	0.458	0.225	–0.0166	3.1316
0.12431	0.71197	0.645	0.459	0.330	–0.0249	3.0315
0.20411	0.72557	0.638	0.463	0.483	–0.0368	2.9732
0.29334	0.74172	0.635	0.471	0.586	–0.0467	2.8269
0.40158	0.76255	0.636	0.485	0.654	–0.0543	2.7214
0.50191	0.78322	0.641	0.502	0.655	–0.0574	2.6200
0.60191	0.80521	0.649	0.523	0.606	–0.0564	2.5291
0.69068	0.82595	0.659	0.544	0.527	–0.0531	2.4668
0.80364	0.85419	0.677	0.578	0.376	–0.0417	2.3827
0.89843	0.87959	0.697	0.613	0.214	–0.0257	2.3451
0.93653	0.89028	0.707	0.629	0.139	–0.0173	2.3384
			T = 293.15 K			
0.08428	0.69679	0.586	0.408	0.259	–0.0153	3.3559
0.12924	0.70404	0.581	0.409	0.373	–0.0220	3.3145
0.19647	0.71534	0.577	0.413	0.506	–0.0294	3.2052
0.28829	0.73163	0.573	0.419	0.628	–0.0390	3.0607
0.38309	0.74949	0.573	0.429	0.700	–0.0451	2.9619
0.49974	0.77311	0.576	0.445	0.702	–0.0490	2.8080
0.59761	0.79433	0.582	0.462	0.653	–0.0486	2.7155
0.69390	0.81660	0.591	0.483	0.559	–0.0440	2.6318
0.79772	0.84225	0.605	0.510	0.415	–0.0346	2.5718
0.90499	0.87077	0.623	0.542	0.214	–0.0208	2.4889
0.93036	0.87782	0.629	0.552	0.161	–0.0152	2.4849
			T = 303.15 K			
0.05501	0.68354	0.539	0.368	0.190	–0.0088	3.6550
0.11350	0.69270	0.533	0.369	0.355	–0.0161	3.5282
0.18969	0.70519	0.527	0.372	0.527	–0.0239	3.4286
0.28284	0.72142	0.523	0.377	0.663	–0.0322	3.2686
0.40556	0.74440	0.521	0.388	0.747	–0.0386	3.0985
0.50873	0.76519	0.523	0.400	0.749	–0.0412	2.9969
0.59686	0.78415	0.527	0.413	0.696	–0.0408	2.8925
0.69511	0.80661	0.534	0.431	0.596	–0.0367	2.8122
0.80303	0.83309	0.545	0.454	0.430	–0.0290	2.7185
0.90430	0.85979	0.559	0.481	0.229	–0.0164	2.6461
0.93493	0.86824	0.564	0.490	0.161	–0.0118	2.6465

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.14. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 313.15 K			
0.06751	0.67668	0.494	0.334	0.240	–0.0093	3.8124
0.12176	0.68509	0.489	0.335	0.400	–0.0150	3.7406
0.19842	0.69756	0.484	0.338	0.573	–0.0214	3.6027
0.29030	0.71344	0.480	0.342	0.706	–0.0287	3.4268
0.40445	0.73455	0.478	0.351	0.791	–0.0337	3.2839
0.51729	0.75710	0.479	0.363	0.785	–0.0356	3.1438
0.59535	0.77375	0.482	0.373	0.732	–0.0352	3.0385
0.69310	0.79582	0.488	0.388	0.628	–0.0323	2.9523
0.80531	0.82304	0.497	0.409	0.450	–0.0251	2.8702
0.90533	0.84919	0.509	0.432	0.239	–0.0144	2.7886
0.93551	0.85744	0.513	0.440	0.168	–0.0101	2.7846

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.15. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) ***n*-heptano**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.6630	–0.1977	0.4367	–0.3470	0.1701	—	—	—	—	0.0002
η/(mPa s)	0.4592	–0.0430	0.3554	–0.2853	0.1728	—	—	—	—	0.0003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	2.6205	–0.4689	0.1485	—	—	—	—	—	—	0.002
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.2295	–0.0308	–0.0428	—	—	—	—	—	—	0.0003
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.5978	–0.1659	0.3390	–0.2496	0.1239	—	—	—	—	0.0004
η/(mPa s)	0.4088	–0.0263	0.2507	–0.1556	0.1012	—	—	—	—	0.0005
V^E/(cm^3 mol^{-1})	2.8143	–0.5313	0.1760	—	—	—	—	—	—	0.002
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1950	–0.0237	–0.0271	—	—	—	—	—	—	0.0005
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.5468	–0.1493	0.2685	–0.1733	0.0833	—	—	—	—	0.0002
η/(mPa s)	0.3687	–0.0162	0.1806	–0.0865	0.0645	—	—	—	—	0.0003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	2.9972	–0.5610	0.1777	—	—	—	—	—	—	0.002
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1640	–0.0201	–0.0170	—	—	—	—	—	—	0.0003
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.5019	–0.1272	0.2028	–0.1067	0.0523	—	—	—	—	0.0002
η/(mPa s)	0.3348	–0.0174	0.1707	–0.0961	0.0661	—	—	—	—	0.0003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.1556	–0.6032	0.2025	—	—	—	—	—	—	0.002
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1423	–0.0173	–0.0178	—	—	—	—	—	—	0.0003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

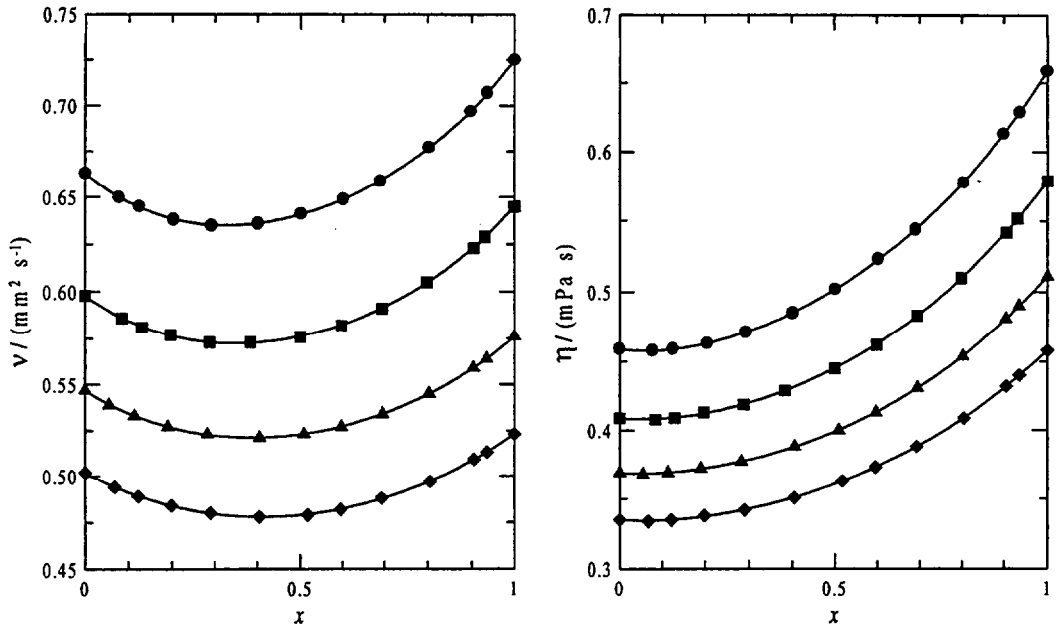


Figura 2.24. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-heptano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (————) calculados con la ecuación (2.23).

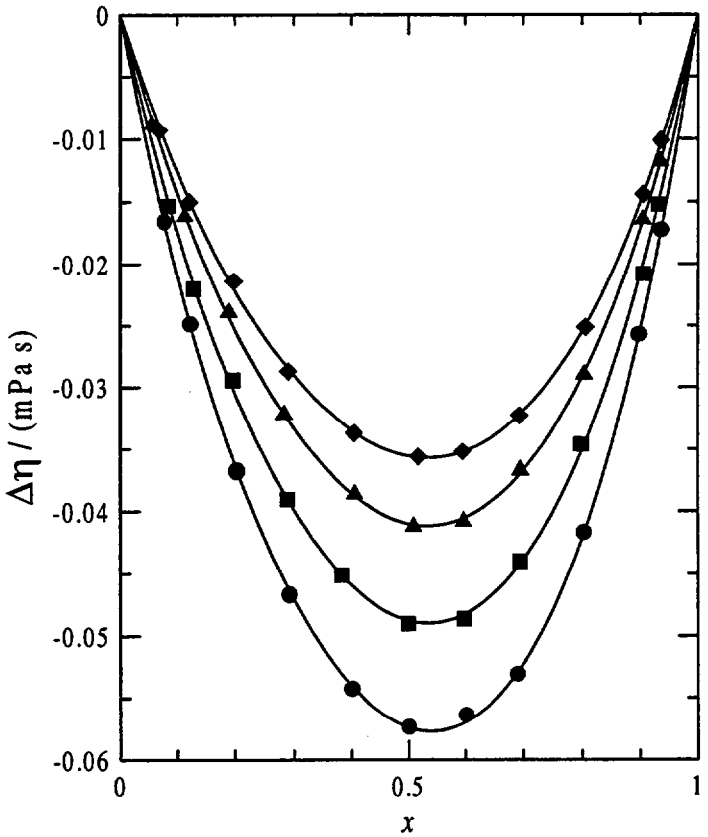


Fig. 2.25. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-heptano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Correlacionados con la ecuación (2.14) (————).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

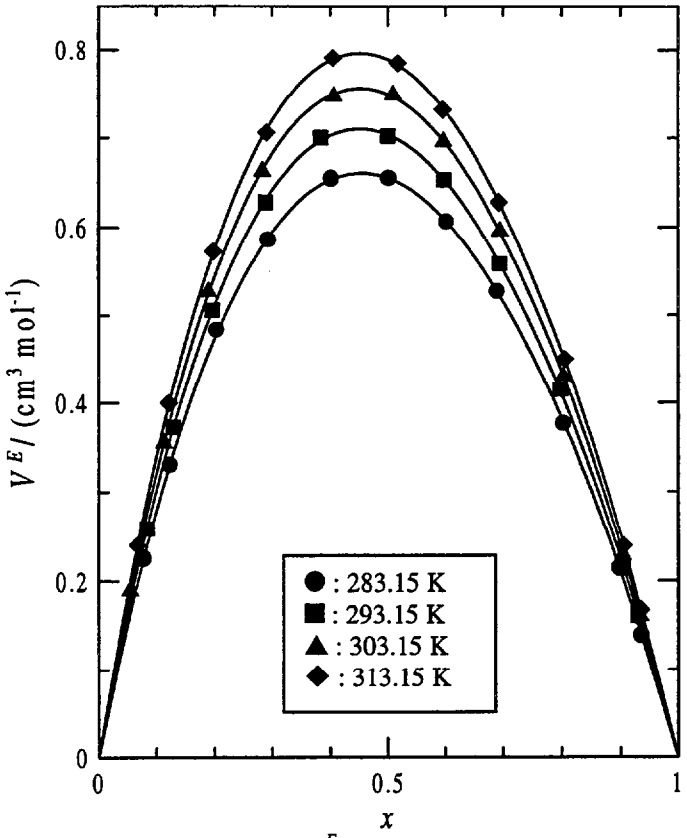


Figura 2.26. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-heptano}. (———) curvas de ajuste obtenidas con la ecuación (2.14).

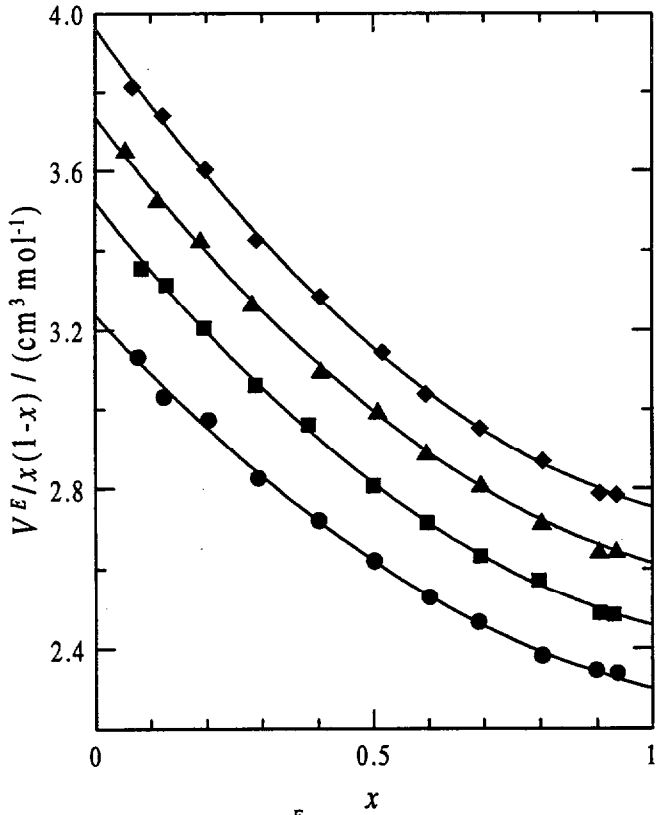


Figura 2.27. Valores experimentales de V^E/x (1–x) para {(x) butanoato de metilo+(1–x) *n*-heptano} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ——— , obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.16. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) ***n*-octano**} a diferentes temperaturas.

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.09490	0.72275	0.827	0.598	0.295	–0.0194	3.4345
0.13483	0.72820	0.814	0.593	0.392	–0.0262	3.3605
0.21682	0.73997	0.791	0.585	0.558	–0.0380	3.2860
0.31178	0.75470	0.770	0.581	0.685	–0.0463	3.1924
0.41368	0.77189	0.752	0.580	0.757	–0.0520	3.1210
0.51170	0.78992	0.738	0.583	0.767	–0.0535	3.0697
0.61062	0.80977	0.728	0.590	0.721	–0.0511	3.0324
0.69142	0.82736	0.722	0.597	0.643	–0.0478	3.0137
0.79819	0.85271	0.718	0.612	0.488	–0.0377	3.0295
0.85729	0.86794	0.717	0.622	0.371	–0.0304	3.0324
0.91483	0.88367	0.719	0.635	0.236	–0.0201	3.0289
			T = 293.15 K			
0.04745	0.70843			0.167		3.6948
0.08930	0.71380	0.742	0.530	0.294	–0.0144	3.6151
0.13703	0.72018	0.729	0.525	0.419	–0.0212	3.5433
0.18365	0.72666			0.526		3.5085
0.21687	0.73145	0.709	0.519	0.589	–0.0302	3.4680
0.24928	0.73625			0.644		3.4413
0.31015	0.74565	0.690	0.514	0.725	–0.0388	3.3885
0.37264	0.75584			0.779		3.3322
0.39061	0.75887	0.677	0.514	0.791	–0.0418	3.3231
0.41104	0.76237			0.802		3.3129
0.44345	0.76806			0.812		3.2901
0.48871	0.77629			0.814		3.2577
0.50622	0.77955	0.662	0.516	0.814	–0.0442	3.2565
0.52473	0.78307			0.809		3.2439
0.58625	0.79517			0.781		3.2198
0.60944	0.79991	0.652	0.522	0.764	–0.0422	3.2098
0.64569	0.80752			0.732		3.1997
0.69770	0.81890	0.646	0.529	0.673	–0.0385	3.1909
0.74616	0.83003			0.601		3.1731
0.79498	0.84175	0.642	0.540	0.518	–0.0312	3.1782
0.85724	0.85756	0.641	0.550	0.389	–0.0236	3.1786
0.89364	0.86728			0.302		3.1774
0.92222	0.87515	0.642	0.562	0.230	–0.0140	3.2065
0.94590	0.88187			0.164		3.2048

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.16. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 303.15 K			
0.05600	0.70131			0.203		3.8400
0.09507	0.70624	0.667	0.471	0.330	–0.0129	3.8358
0.11759	0.70918			0.392		3.7779
0.13916	0.71204	0.657	0.468	0.451	–0.0172	3.7648
0.17800	0.71734			0.543		3.7111
0.21329	0.72231			0.617		3.6771
0.22706	0.72429	0.638	0.462	0.643	–0.0258	3.6637
0.31496	0.73753	0.622	0.459	0.773	–0.0314	3.5827
0.40735	0.75260	0.608	0.458	0.845	–0.0352	3.5002
0.43662	0.75763			0.857		3.4840
0.49097	0.76733			0.862		3.4491
0.51464	0.77171	0.595	0.459	0.857	–0.0374	3.4309
0.55917	0.78019			0.841		3.4118
0.60696	0.78968	0.587	0.464	0.810	–0.0352	3.3954
0.69572	0.80847	0.581	0.470	0.713	–0.0319	3.3681
0.72595	0.81523			0.670		3.3677
0.79942	0.83253	0.576	0.480	0.537	–0.0250	3.3490
0.86308	0.84855	0.575	0.488	0.397	–0.0189	3.3595
0.91983	0.86375	0.575	0.497	0.248	–0.0116	3.3630
0.94313	0.87026			0.180		3.3560
			T = 313.15 K			
0.07444	0.69525	0.611	0.425	0.279	–0.0080	4.0494
0.13381	0.70279	0.598	0.420	0.465	–0.0146	4.0119
0.22494	0.71522	0.581	0.416	0.678	–0.0211	3.8889
0.31229	0.72812	0.567	0.413	0.815	–0.0264	3.7948
0.39361	0.74104	0.555	0.411	0.893	–0.0306	3.7414
0.49682	0.75888	0.544	0.413	0.915	–0.0314	3.6601
0.60486	0.77942	0.535	0.417	0.861	–0.0303	3.6024
0.69807	0.79887	0.529	0.423	0.752	–0.0268	3.5679
0.80070	0.82239	0.525	0.432	0.567	–0.0206	3.5531
0.86602	0.83867	0.523	0.439	0.411	–0.0154	3.5422
0.93188	0.85622	0.523	0.448	0.225	–0.0082	3.5444

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.17. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) ***n*-octano**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.8631	–0.4280	0.5295	–0.4273	0.1877	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	0.6133	–0.2025	0.4043	–0.3320	0.1756	—	—	—	—	0.0005
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.0729	–0.2331	0.2418	—	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.2134	–0.0028	–0.0438	–0.0239	—	—	—	—	—	0.0003
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.7702	–0.3481	0.3510	–0.2138	0.0857	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	0.5413	–0.1530	0.2565	–0.1451	0.0792	—	—	—	—	0.0005
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.2567	–0.2588	0.2118	0.0115	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1770	–0.0079	–0.0186	—	—	—	—	—	—	0.0005
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.6930	–0.2925	0.2419	–0.1003	0.0339	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	0.4807	–0.1101	0.1256	0.0145	—	—	—	—	—	0.0004
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.4435	–0.2807	0.2210	—	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1473	–0.0074	–0.0092	—	—	—	—	—	—	0.0003
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	0.6282	–0.2466	0.1688	–0.0274	—	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	0.4315	–0.1003	0.1264	—	—	—	—	—	—	0.0004
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.6590	–0.3076	0.2064	—	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1261	–0.0053	—	—	—	—	—	—	—	0.0004

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

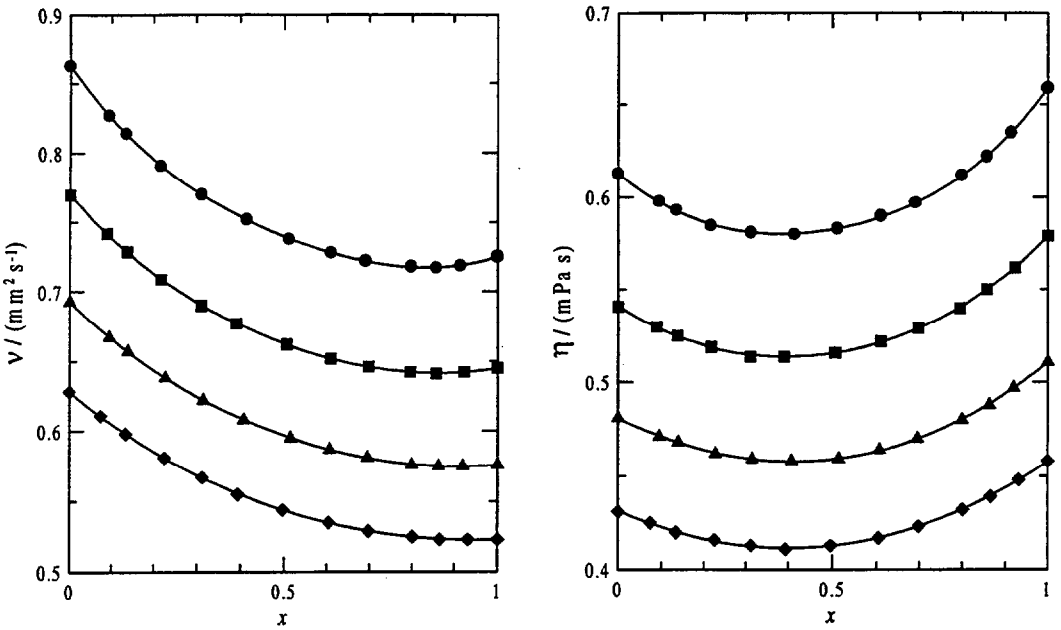


Figura 2.28. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (————) calculados con la ecuación (2.23).

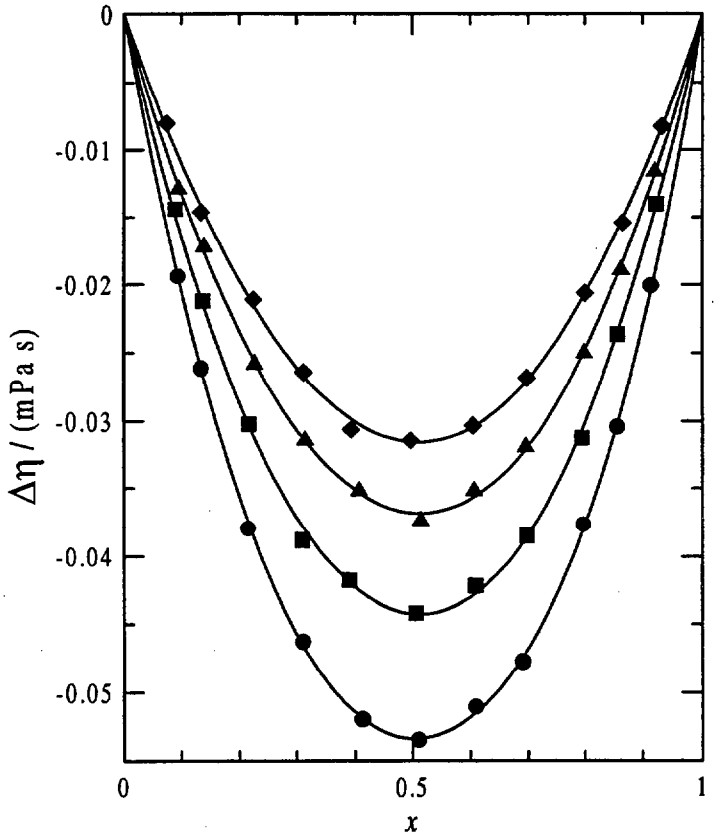


Figura 2.29. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Correlacionados con la ecuación (2.14) (————).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

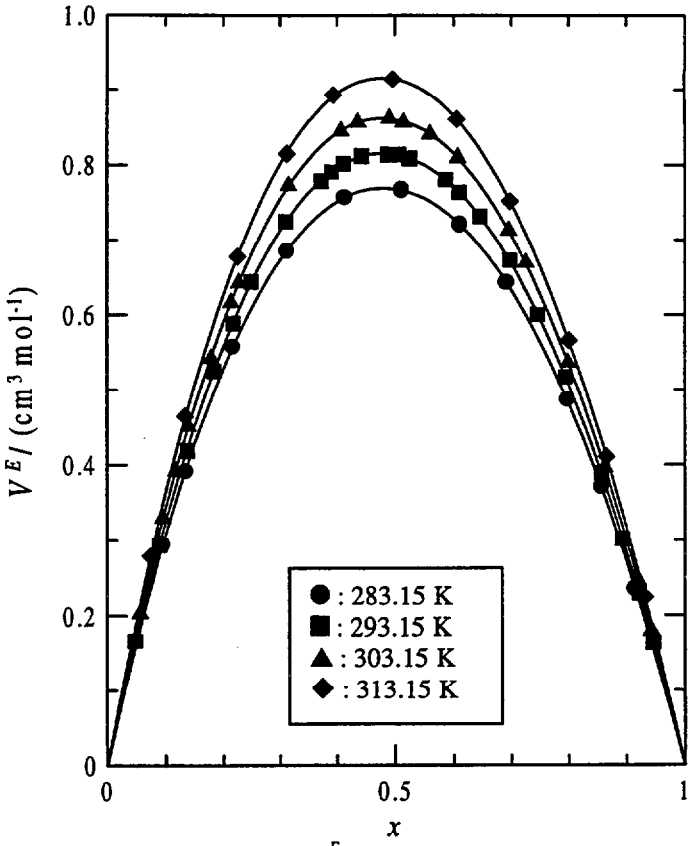


Figura 2.30. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano}. (———) curvas de ajuste obtenidas con la ecuación (2.14).

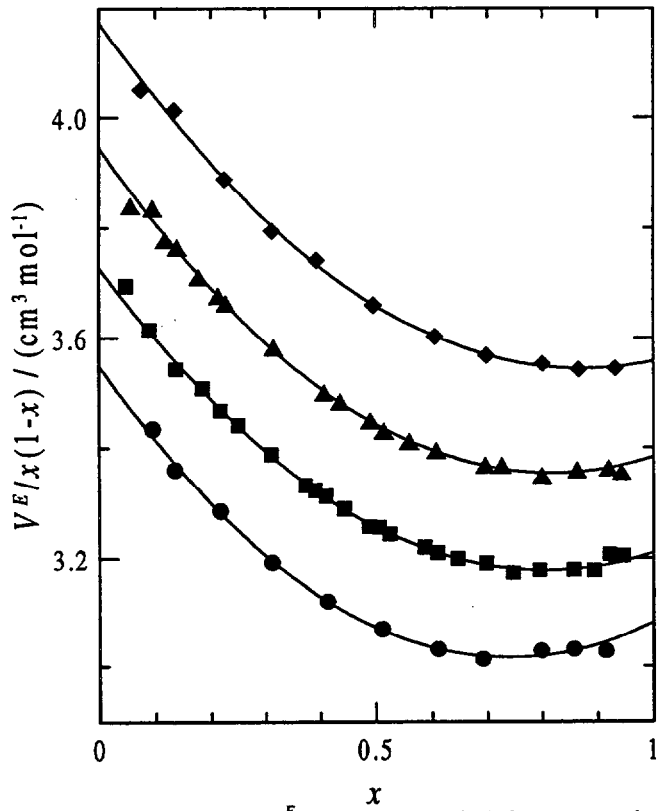


Figura 2.31. Valores experimentales de V^E/x (1–x) para {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ———, obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.18. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) **ciclooctano**} a diferentes temperaturas.

x	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.08104	0.84655	2.924	2.475	0.306	–0.5797	4.1089
0.11687	0.84788	2.636	2.235	0.410	–0.7263	3.9724
0.21031	0.85185	2.083	1.774	0.615	–0.9437	3.7030
0.30232	0.85638	1.715	1.469	0.740	–1.0089	3.5084
0.40594	0.86214	1.431	1.234	0.807	–0.9737	3.3464
0.50158	0.86803	1.234	1.071	0.812	–0.8874	3.2480
0.60629	0.87513	1.072	0.938	0.758	–0.7474	3.1755
0.69259	0.88149	0.965	0.851	0.670	–0.6094	3.1469
0.80529	0.89059	0.855	0.761	0.492	–0.4056	3.1378
0.89742	0.89876	0.786	0.706	0.291	–0.2204	3.1611
0.95307	0.90406	0.751	0.679	0.141	–0.1023	3.1524
			T = 293.15 K			
0.07375	0.83802	2.399	2.010	0.280	–0.3817	4.0989
0.12012	0.83964	2.133	1.791	0.417	–0.5099	3.9455
0.21231	0.84338	1.730	1.459	0.619	–0.6615	3.7014
0.28901	0.84694	1.489	1.261	0.729	–0.7094	3.5477
0.39919	0.85272	1.239	1.057	0.810	–0.6978	3.3773
0.50300	0.85880	1.064	0.914	0.822	–0.6376	3.2881
0.59927	0.86504	0.942	0.815	0.773	–0.5482	3.2189
0.70978	0.87291	0.830	0.725	0.655	–0.4220	3.1797
0.80148	0.88007	0.756	0.665	0.505	–0.3025	3.1739
0.90052	0.88852	0.692	0.615	0.287	–0.1587	3.2037
0.95076	0.89313	0.666	0.595	0.150	–0.0804	3.2041
			T = 303.15 K			
0.07752	0.82984	1.971	1.636	0.289	–0.2753	4.0414
0.12354	0.83136	1.763	1.466	0.425	–0.3755	3.9251
0.21496	0.83487	1.455	1.215	0.626	–0.4877	3.7096
0.30714	0.83899	1.235	1.036	0.752	–0.5268	3.5338
0.39623	0.84345	1.076	0.908	0.818	–0.5195	3.4193
0.54281	0.85179	0.883	0.752	0.819	–0.4530	3.3002
0.60261	0.85556	0.823	0.704	0.782	–0.4102	3.2655
0.70070	0.86224	0.739	0.637	0.676	–0.3283	3.2234
0.80636	0.87013	0.665	0.579	0.503	–0.2259	3.2214
0.88873	0.87685	0.620	0.544	0.320	–0.1359	3.2360
0.95798	0.88294	0.591	0.522	0.131	–0.0528	3.2543

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.18. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 313.15 K			
0.06191	0.82106	1.711	1.405	0.237	–0.1759	4.0808
0.12695	0.82305	1.474	1.213	0.432	–0.2900	3.8977
0.20861	0.82599	1.259	1.040	0.613	–0.3653	3.7131
0.28843	0.82927	1.101	0.913	0.736	–0.3967	3.5861
0.40295	0.83466	0.932	0.778	0.826	–0.3947	3.4334
0.50258	0.83992	0.818	0.687	0.842	–0.3664	3.3681
0.60382	0.84587	0.729	0.617	0.793	–0.3152	3.3149
0.69972	0.85209	0.661	0.563	0.690	–0.2544	3.2840
0.80868	0.85987	0.598	0.514	0.507	–0.1730	3.2770
0.89380	0.86655	0.559	0.484	0.312	–0.1011	3.2869
0.94395	0.87075	0.540	0.470	0.175	–0.0551	3.3076

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.19. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) **ciclooctano**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	3.8696	–14.8293	47.6570	–116.4972	194.2125	–201.6946	116.0494	–28.0428	—	0.003
η/(mPa s)	3.2657	–12.4128	40.0713	–98.1140	163.6722	–169.9990	97.7908	–23.6155	—	0.002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.2450	–0.4269	0.5369	–0.1902	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–3.5565	2.2886	–1.4639	0.8148	–0.9509	0.7362	—	—	—	0.002
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	3.0321	–10.3878	30.2050	–62.9813	80.5622	–55.1749	15.3911	—	—	0.005
η/(mPa s)	2.5344	–8.6090	25.1705	–52.5329	67.1599	–45.9512	12.8084	—	—	0.005
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.2802	–0.4011	0.4916	–0.1683	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–2.5597	1.4780	–0.8809	0.9627	–0.8005	—	—	—	—	0.005
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	2.4510	–7.5514	20.6595	–45.0313	69.1257	–67.5645	37.0923	–8.6051	—	0.0005
η/(mPa s)	2.0290	–6.1792	16.8308	–35.9732	53.7245	–51.0035	27.2568	–6.1740	—	0.0005
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.3220	–0.3751	0.4420	–0.1484	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–1.9119	1.0975	–0.7078	0.4001	–0.3517	0.1916	—	—	—	0.0005
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	2.0189	–5.7983	15.0658	–29.2301	35.5712	–23.4893	6.3851	—	—	0.0008
η/(mPa s)	1.6549	–4.7148	12.3643	–24.0799	29.3834	–19.4600	5.3104	—	—	0.0007
V^E/(cm^3 mol^{-1})	3.3622	–0.3184	0.4078	–0.1661	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–1.4664	0.7851	–0.4932	0.4435	–0.3309	—	—	—	—	0.0007

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

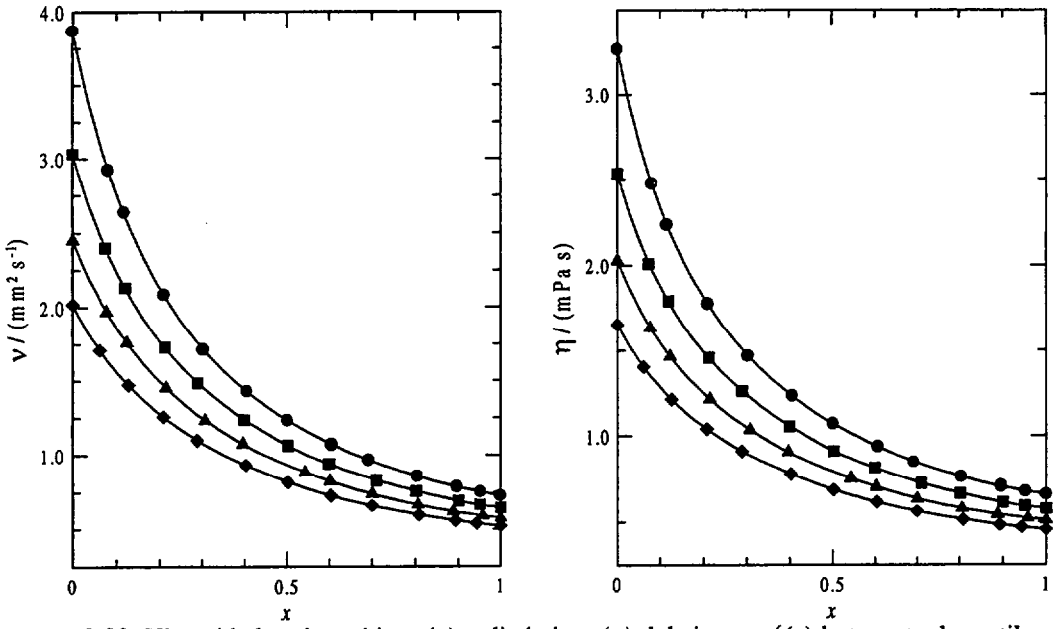


Figura 2.32. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) calculados con la ecuación (2.23).

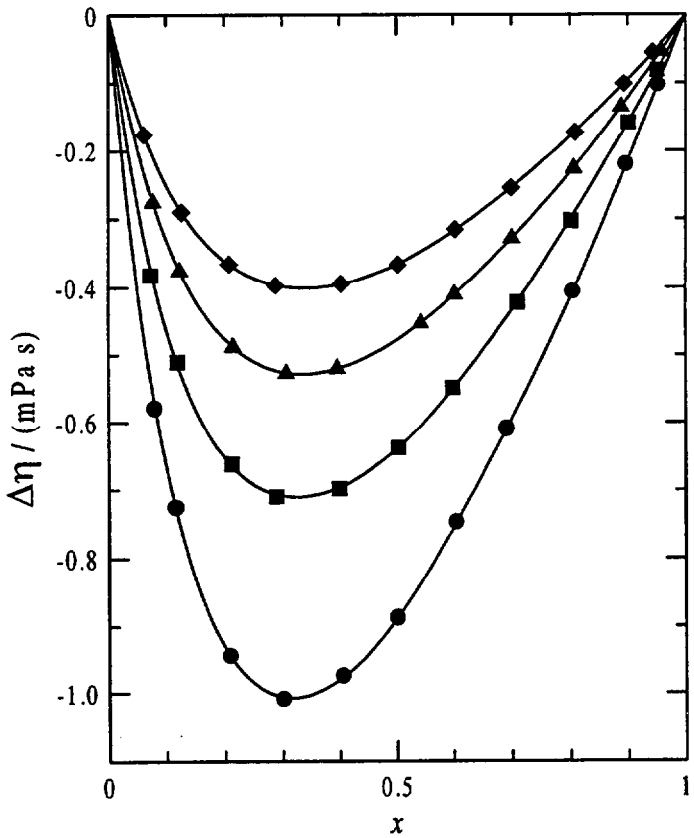


Figura 2.33. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Correlacionados con la ecuación (2.14) (———).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

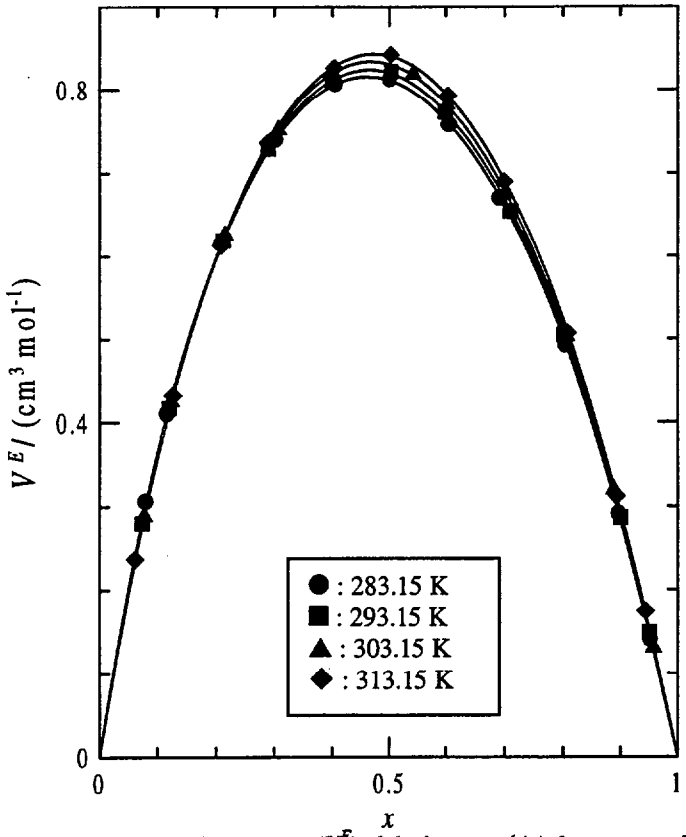


Figura 2.34. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano}. (————) curvas de ajuste obtenidas con la ecuación (2.14).

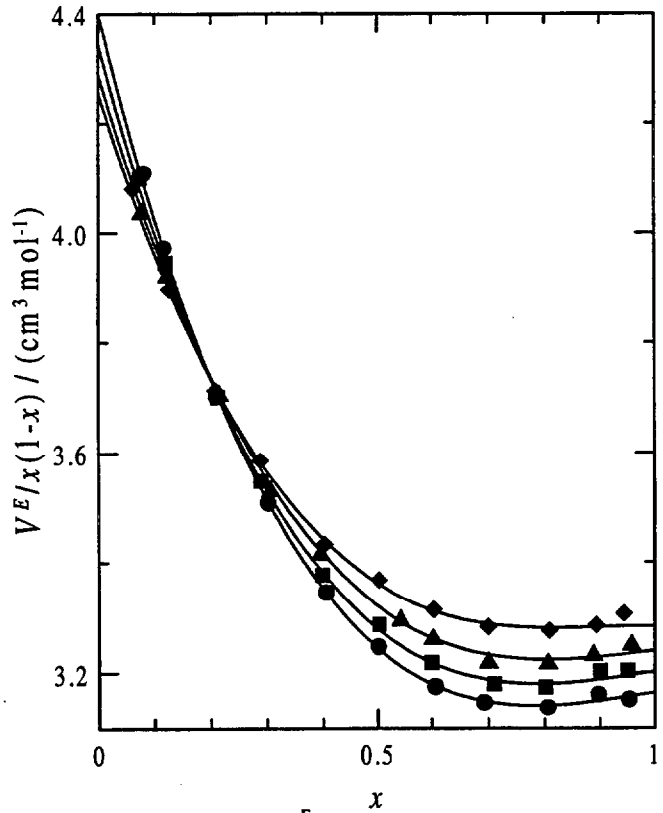


Figura 2.35. Valores experimentales de V^E/x (1–x) para {(x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas,————, obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.20. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) **1–cloro-octano**} a diferentes temperaturas.

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.08321	0.88254	1.534	1.354	0.097	–0.0238	1.2715
0.13174	0.88318	1.476	1.304	0.152	–0.0357	1.3289
0.20301	0.88422	1.396	1.234	0.221	–0.0498	1.3659
0.29730	0.88577	1.294	1.146	0.297	–0.0639	1.4216
0.41543	0.88804	1.177	1.045	0.364	–0.0723	1.4989
0.50697	0.89013	1.092	0.972	0.387	–0.0735	1.5483
0.60297	0.89267	1.009	0.901	0.384	–0.0693	1.6040
0.71045	0.89600	0.923	0.827	0.346	–0.0590	1.6820
0.79285	0.89899	0.862	0.775	0.288	–0.0464	1.7535
0.89318	0.90326	0.793	0.716	0.176	–0.0267	1.8447
0.94121	0.90559	0.762	0.690	0.105	–0.0151	1.8976
			T = 293.15 K			
0.08516	0.87397	1.307	1.142	0.103	–0.0179	1.3221
0.16082	0.87487	1.236	1.081	0.185	–0.0309	1.3708
0.19294	0.87528	1.207	1.056	0.218	–0.0355	1.4000
0.29895	0.87681	1.114	0.977	0.306	–0.0472	1.4601
0.41866	0.87888	1.017	0.894	0.373	–0.0542	1.5326
0.50184	0.88060	0.954	0.840	0.393	–0.0553	1.5720
0.60954	0.88318	0.877	0.775	0.391	–0.0519	1.6429
0.71391	0.88617	0.808	0.716	0.351	–0.0447	1.7185
0.79206	0.88878	0.760	0.675	0.295	–0.0360	1.7911
0.89875	0.89301	0.699	0.624	0.171	–0.0193	1.8792
0.93959	0.89485	0.676	0.605	0.110	–0.0124	1.9380
			T = 303.15 K			
0.08814	0.86533	1.131	0.979	0.109	–0.0135	1.3562
0.14715	0.86591	1.084	0.939	0.178	–0.0223	1.4184
0.20386	0.86654	1.042	0.903	0.234	–0.0284	1.4418
0.30639	0.86783	0.968	0.840	0.321	–0.0372	1.5105
0.41923	0.86957	0.891	0.775	0.381	–0.0426	1.5648
0.50210	0.87107	0.838	0.730	0.405	–0.0439	1.6200
0.60137	0.87319	0.779	0.680	0.404	–0.0415	1.6853
0.70612	0.87586	0.719	0.630	0.366	–0.0362	1.7637
0.79520	0.87857	0.673	0.591	0.300	–0.0281	1.8421
0.90296	0.88251	0.620	0.547	0.170	–0.0152	1.9401
0.94511	0.88428	0.601	0.531	0.104	–0.0090	2.0047

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.20. *Continuación.*

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 313.15 K			
0.08861	0.85662	0.995	0.852	0.116	–0.0107	1.4364
0.13718	0.85701	0.963	0.825	0.172	–0.0161	1.4532
0.19542	0.85752	0.926	0.794	0.236	–0.0212	1.5010
0.30684	0.85869	0.858	0.737	0.332	–0.0288	1.5610
0.41281	0.86006	0.798	0.686	0.395	–0.0327	1.6296
0.50121	0.86145	0.750	0.646	0.420	–0.0335	1.6800
0.60449	0.86338	0.697	0.602	0.420	–0.0316	1.7567
0.71677	0.86598	0.643	0.557	0.372	–0.0268	1.8324
0.78516	0.86785	0.612	0.531	0.320	–0.0224	1.8970
0.89900	0.87159	0.563	0.491	0.182	–0.0118	2.0044
0.93247	0.87286	0.550	0.480	0.129	–0.0080	2.0486

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.21. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) **1–clorooctano**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.6368	–1.2694	0.4104	–0.0527	—	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	1.4430	–1.1011	0.3615	–0.0444	—	—	—	—	—	0.0002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.5436	0.2946	0.0479	0.0861	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.2950	0.0220	—	—	—	—	—	—	—	0.0002
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.3910	–1.0099	0.2889	–0.0251	—	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	1.2139	–0.8647	0.2470	–0.0173	—	—	—	—	—	0.0002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.5753	0.2951	0.0581	0.0842	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.2217	0.0089	—	—	—	—	—	—	—	0.0002
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.2016	–0.8231	0.1982	—	—	—	—	—	—	0.0005
η/(mPa s)	1.0390	–0.7029	0.1750	—	—	—	—	—	—	0.0003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.6185	0.3097	0.0691	0.0700	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1745	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0003
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	1.0543	–0.6884	0.1669	–0.0097	—	—	—	—	—	0.0003
η/(mPa s)	0.9022	–0.5817	0.1446	–0.0069	—	—	—	—	—	0.0002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.6818	0.3215	0.0624	0.0547	—	—	—	—	—	0.001
$\Delta\eta$/(mPa s)	–0.1336	0.0033	—	—	—	—	—	—	—	0.0002

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

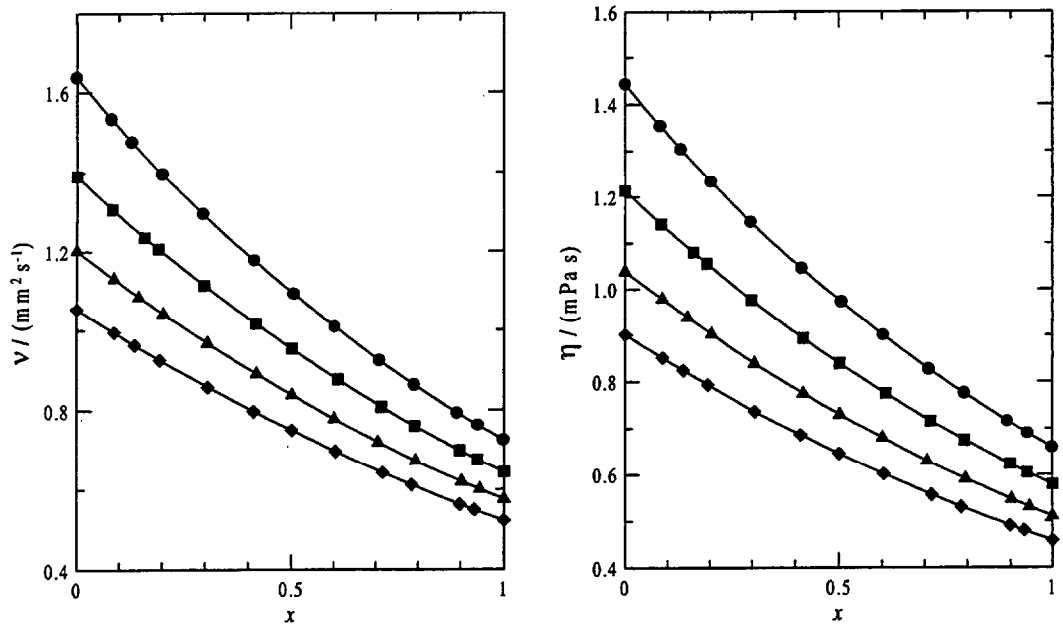


Figura 2.36. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (——) calculados con la ecuación (2.23).

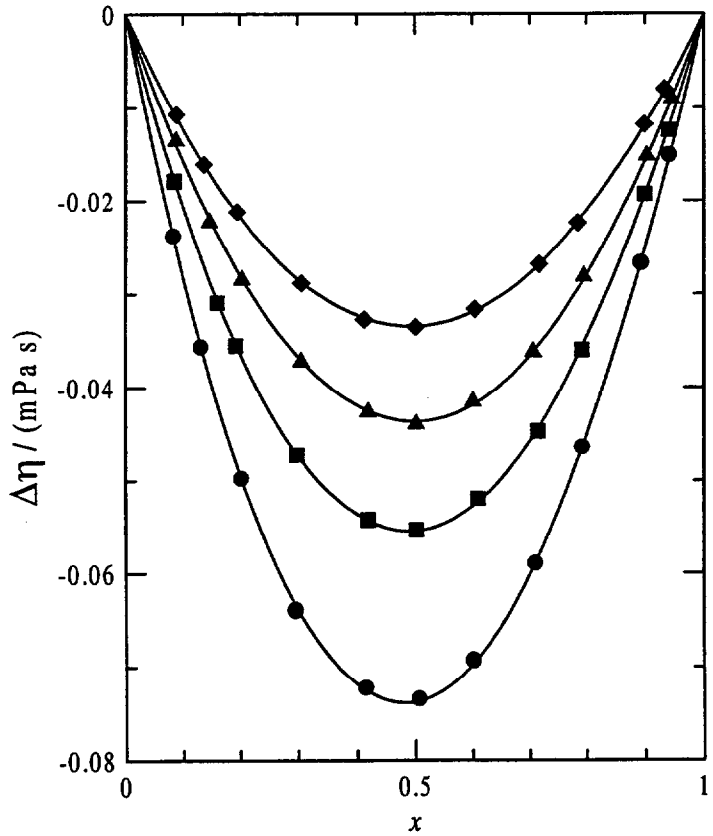


Figura 2.37. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Correlacionados con la ecuación. (2.14) (——).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

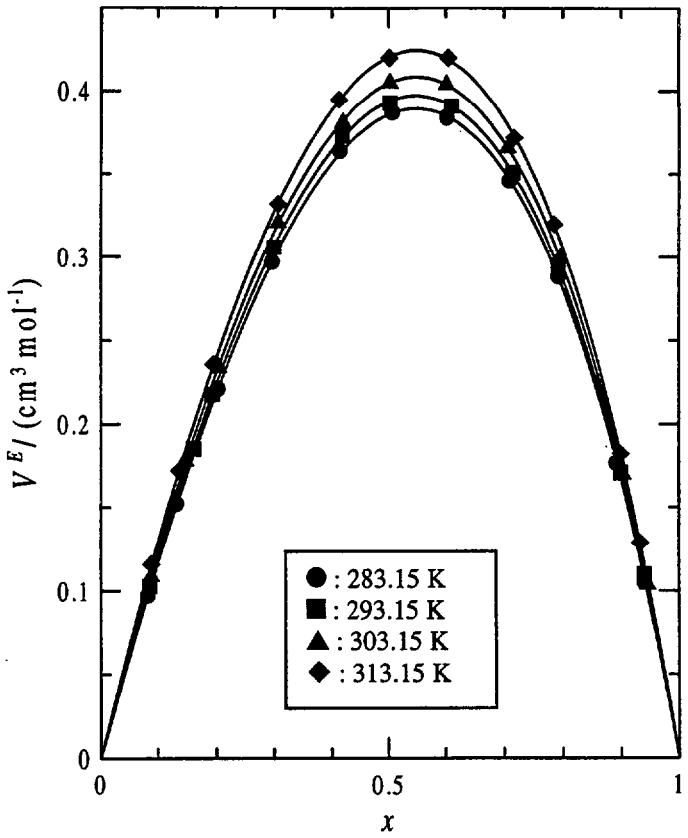


Figura 2.38. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano}. (———) curvas de ajuste obtenidas con la ecuación (2.14).

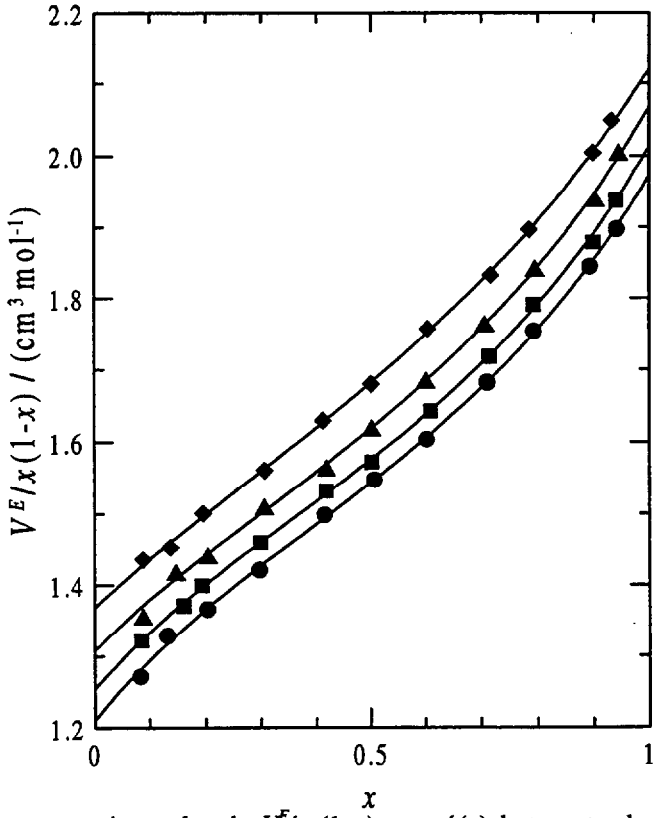


Figura 2.39. Valores experimentales de V^E/x (1–x) para {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ———, obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.22. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E), desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) y volúmenes de exceso reducidos ($V^E/x(1-x)$) del sistema {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) **1–octanol**} a diferentes temperaturas.

x	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ / (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ / (cm^3 mol^{-1})
			T = 283.15 K			
0.07600	0.83561	11.432	9.553	0.105	–2.9646	1.4952
0.11579	0.83767			0.151		1.4749
0.12907	0.83837	9.093	7.623	0.166	–4.2135	1.4767
0.15756	0.83990			0.195		1.4691
0.21238	0.84297	6.580	5.547	0.243	–5.2203	1.4527
0.31255	0.84896	4.581	3.889	0.311	–5.5927	1.4474
0.39771	0.85448	3.444	2.943	0.347	–5.4458	1.4486
0.49452	0.86128	2.540	2.188	0.364	–4.9583	1.4562
0.60132	0.86949	1.853	1.611	0.353	–4.1647	1.4725
0.69052	0.87700	1.448	1.270	0.318	–3.3609	1.4881
0.78795	0.88594	1.130	1.001	0.255	–2.3794	1.5262
0.89580	0.89689	0.884	0.793	0.149	–1.2033	1.5963
0.92071	0.89960			0.118		1.6164
0.93883	0.90162	0.810	0.730	0.094	–0.7141	1.6368
0.95271	0.90320			0.074		1.6425
0.96952	0.90514			0.049		1.6582
			T = 293.15 K			
0.06681	0.82811			0.096		1.5398
0.09348	0.82938	7.586	6.292	0.131	–2.0867	1.5459
0.09962	0.82968			0.138		1.5385
0.12730	0.83105	6.665	5.539	0.170	–2.5487	1.5302
0.12901	0.83114			0.171		1.5218
0.20736	0.83521	5.004	4.179	0.248	–3.2199	1.5089
0.29567	0.84016	3.727	3.131	0.311	–3.5081	1.4934
0.38727	0.84571	2.808	2.375	0.354	–3.4759	1.4918
0.50268	0.85338	2.014	1.719	0.375	–3.1389	1.5000
0.60569	0.86093	1.524	1.312	0.362	–2.6596	1.5157
0.69238	0.86786	1.222	1.061	0.328	–2.1648	1.5400
0.79144	0.87651	0.968	0.848	0.261	–1.5255	1.5812
0.82604	0.87972			0.232		1.6145
0.89292	0.88629	0.781	0.692	0.159	–0.8083	1.6629
0.91274	0.88833			0.134		1.6825
0.93325	0.89049			0.106		1.7016
0.93974	0.89118	0.715	0.637	0.097	–0.4605	1.7129
			T = 303.15 K			
0.06289	0.82078			0.094		1.5950
0.07239	0.82120	5.997	4.925	0.107	–1.0663	1.5935
0.13472	0.82407	4.824	3.975	0.182	–1.6481	1.5613
0.16090	0.82532			0.211		1.5628
0.22077	0.82831	3.663	3.034	0.266	–2.0807	1.5462
0.29781	0.83241	2.900	2.414	0.320	–2.2455	1.5302
0.39465	0.83797	2.202	1.845	0.364	–2.2424	1.5236

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.22. *Continuación.*

x	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta$ (mPa s)	$V^E/x(1-x)$ (cm^3 mol^{-1})
0.50460	0.84489	1.644	1.389	0.384	–2.0488	1.5361
0.59861	0.85139	1.297	1.104	0.371	–1.7784	1.5441
0.69427	0.85859	1.037	0.890	0.335	–1.4273	1.5783
0.78820	0.86633	0.844	0.731	0.272	–1.0313	1.6293
0.84496	0.87137			0.219		1.6717
0.89662	0.87622	0.684	0.599	0.160	–0.5228	1.7261
0.94006	0.88052	0.632	0.556	0.101	–0.3091	1.7925
0.95277	0.88182			0.081		1.8000
			T = 313.15 K			
0.05437	0.81324			0.084		1.6338
0.08683	0.81459	4.304	3.506	0.128	–0.7901	1.6143
0.11392	0.81575			0.162		1.6049
0.12979	0.81645	3.761	3.071	0.180	–1.0445	1.5937
0.15485	0.81757			0.207		1.5817
0.16883	0.81820			0.223		1.5892
0.20715	0.81999	2.990	2.452	0.258	–1.3383	1.5709
0.30031	0.82461	2.311	1.906	0.327	–1.4928	1.5562
0.39530	0.82974	1.804	1.497	0.371	–1.5026	1.5521
0.50663	0.83634	1.373	1.148	0.389	–1.3836	1.5563
0.60559	0.84280	1.091	0.919	0.375	–1.1967	1.5700
0.69656	0.84926	0.897	0.762	0.340	–0.9714	1.6086
0.79335	0.85679	0.739	0.633	0.273	–0.6936	1.6652
0.85217	0.86174			0.216		1.7146
0.89804	0.86582	0.612	0.530	0.161	–0.3565	1.7583
0.93974	0.86971	0.572	0.497	0.104	–0.2143	1.8365
0.95558	0.87124			0.079		1.8612

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.23. Parámetros (A_k) obtenidos con la ecuación (2.23) [ν,η] y la ecuación (2.14) [$V^E,\Delta\eta$], desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para el sistema binario {(x) **butanoato de metilo** + (1–x) **1–octanol**} a varias temperaturas.

Propiedad	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5	A_6	A_7	A_8	s
					T = 283.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	16.2185	–77.4365	218.4657	–407.5062	469.8097	–296.1284	77.3055	—	—	0.01
η/(mPa s)	13.4919	–63.6766	178.9133	–333.2208	383.8834	–241.8475	63.1180	—	—	0.01
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.4570	0.0525	0.0656	0.0277	0.1034	—	—	—	—	0.0003
$\Delta\eta$/(mPa s)	–19.7020	12.7040	–7.9352	6.5895	–3.9279	—	—	—	—	0.01
					T = 293.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	11.1299	–48.0610	129.6887	–257.4610	362.1570	–331.4242	173.8970	–39.2816	—	0.003
η/(mPa s)	9.1829	–39.1507	104.9839	–207.2678	290.0685	–264.4315	138.4280	–31.2346	—	0.002
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.4988	0.0524	0.1128	0.0479	0.0791	—	—	—	—	0.0005
$\Delta\eta$/(mPa s)	–12.6045	7.8497	–4.6822	2.6163	–1.8188	0.9753	—	—	—	0.002
					T = 303.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	7.8459	–30.1453	71.3286	–118.4762	127.5083	–77.0859	19.6011	—	—	0.0004
η/(mPa s)	6.4190	–24.3500	57.4303	–95.3991	102.7900	–62.2360	15.8570	—	—	0.003
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.5313	0.0485	0.1368	0.0721	0.0907	—	—	—	—	0.0006
$\Delta\eta$/(mPa s)	–8.2439	4.7164	–2.6581	1.8361	–0.9864	—	—	—	—	0.003
					T = 313.15 K					
ν/(mm^2 s^{-1})	5.7470	–19.8939	42.9858	–66.5471	67.9074	–39.3059	9.6298	—	—	0.0006
η/(mPa s)	4.6610	–15.9183	34.3539	–53.4735	55.0363	–32.1516	7.9501	—	—	0.0006
V^E/(cm^3 mol^{-1})	1.5552	0.0497	0.1511	0.0812	0.0922	—	—	—	—	0.0006
$\Delta\eta$/(mPa s)	–5.5763	2.9896	–1.6148	1.0385	–0.4959	—	—	—	—	0.0006

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

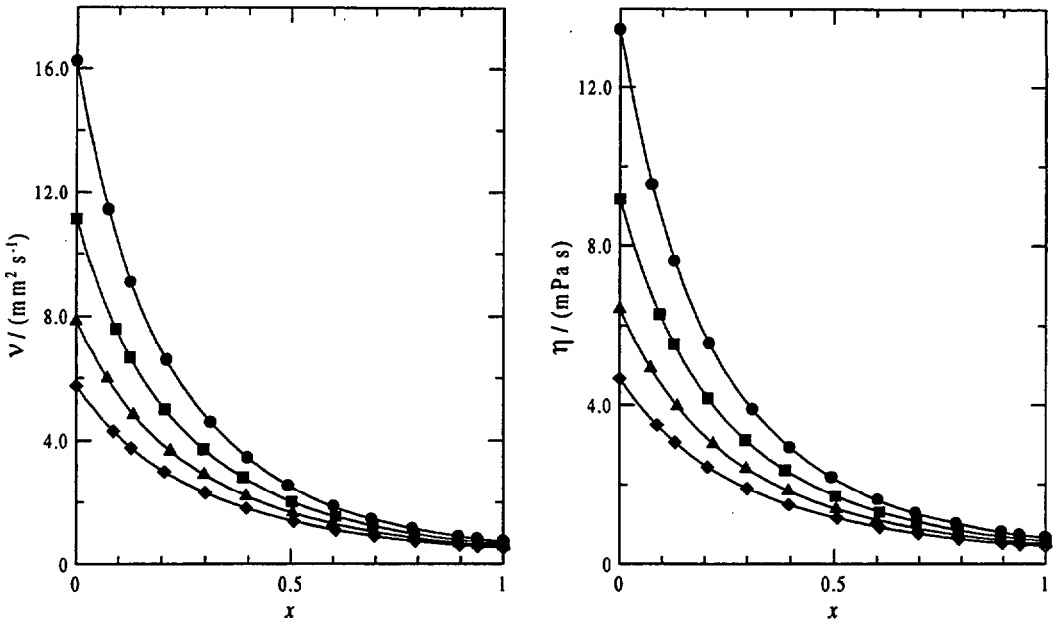


Figura 2.40. Viscosidades cinemáticas (ν) y dinámicas (η) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. (———) calculados con la ecuación (2.23).

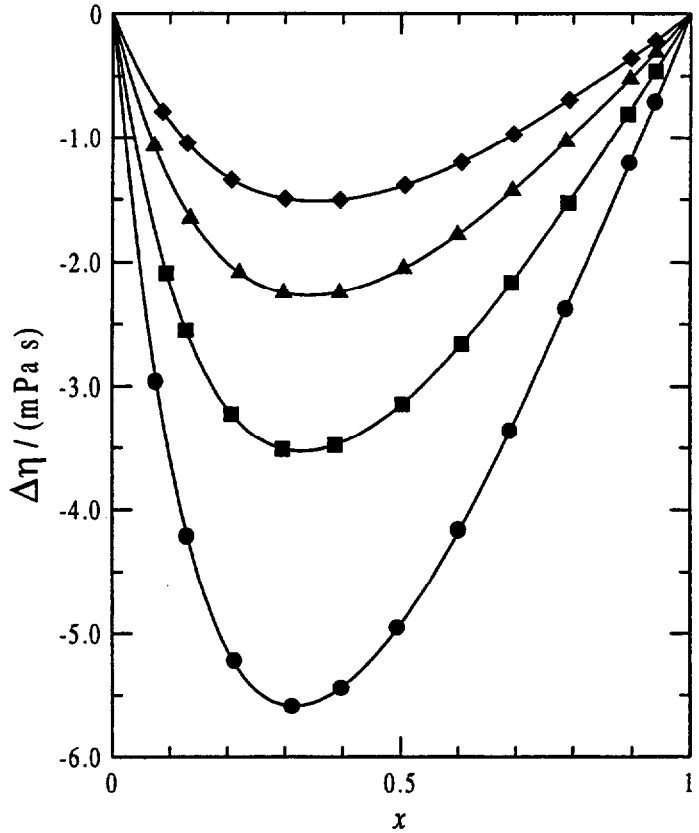


Figura 2.41. Desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta$) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol}. ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Correlacionados con la ecuación (2.14) (———).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

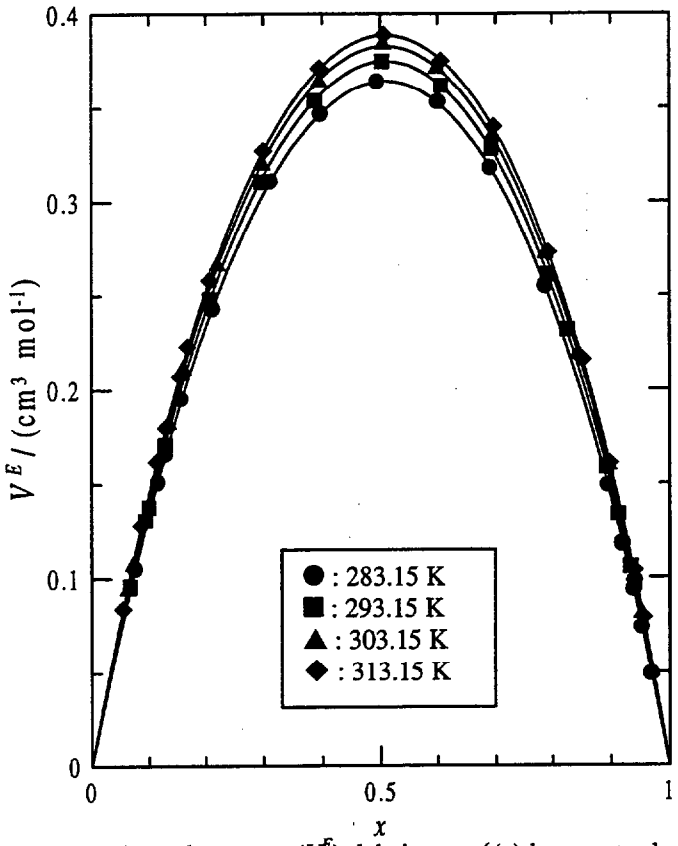


Figura 2.42. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol}. (————) curvas de ajuste obtenidas con la ecuación (2.14).

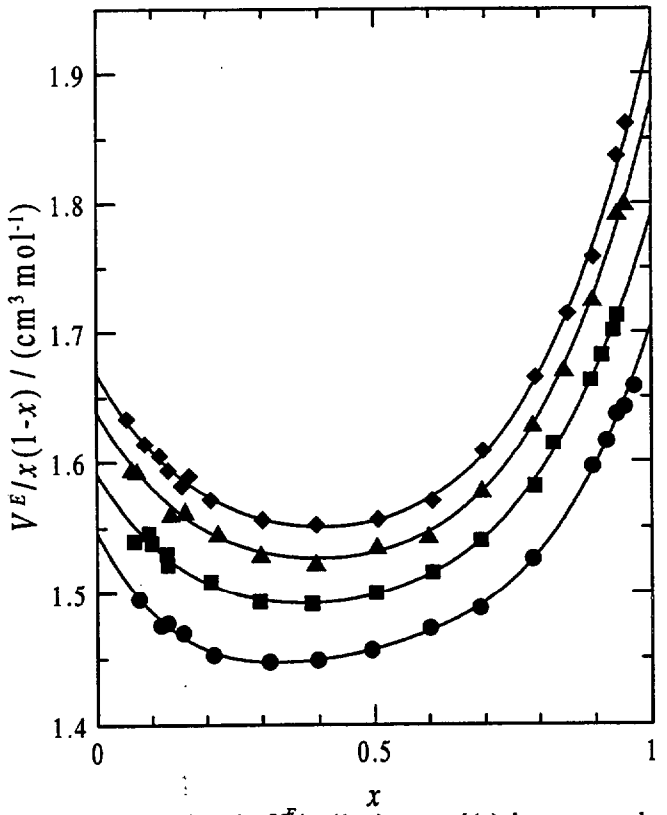


Figura 2.43. Valores experimentales de V^E/x (1–x) para {(x) butanoato de metilo+ (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas: ●, 283.15 K; ■, 293.15 K; ▲, 303.15 K; ◆, 313.15 K. Curvas, ———— , obtenidas a partir de la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

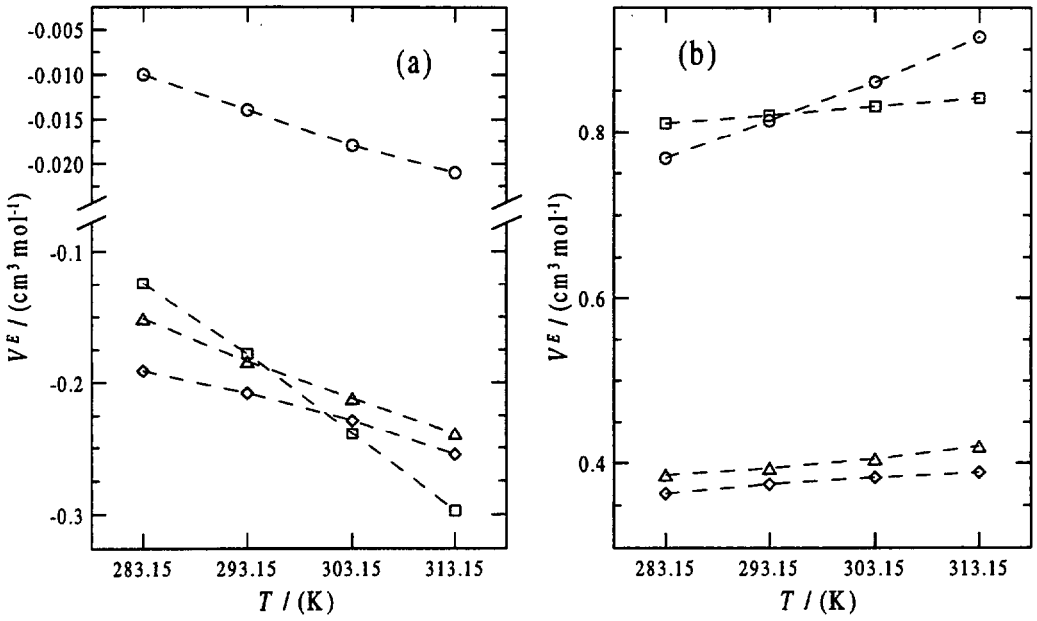


Figura 2.44. Volúmenes molares de exceso a la fracción equimolecular de los sistemas (a) *n*-heptano o (b) butanoato de metilo + (*n*-octano, O; ciclooctano, □; 1–clorooctano, Δ; 1–octanol, ◇), en función de la temperatura.

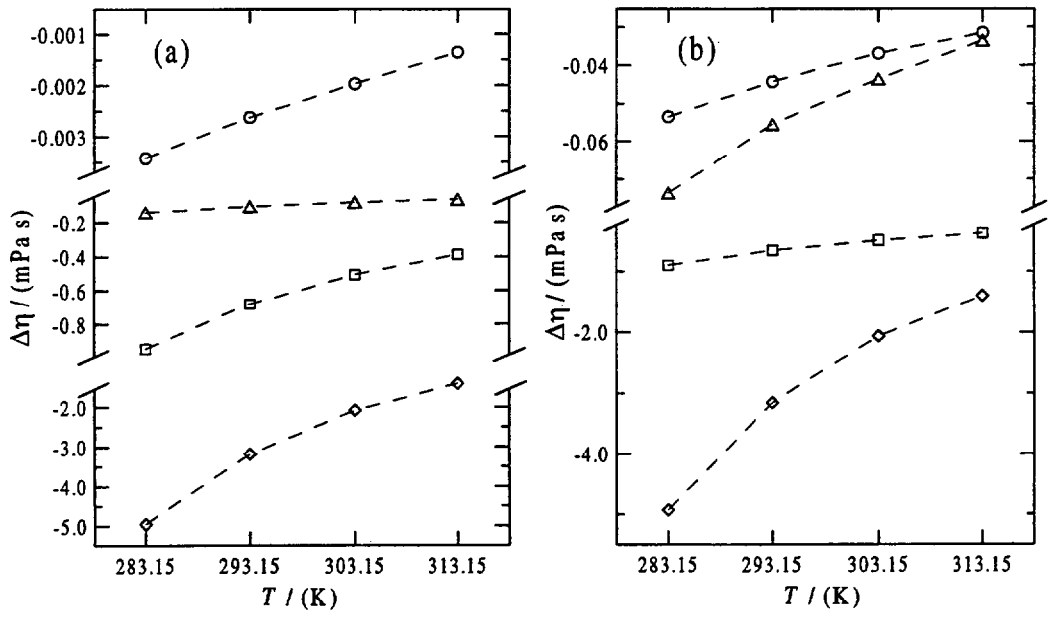


Figura 2.45. Desviaciones de la viscosidad a la fracción equimolecular de los sistemas (a) *n*-heptano o (b) butanoato de metilo + (*n*-octano, O; ciclooctano, □; 1–clorooctano, Δ; 1–octanol, ◇), en función de la temperatura.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.24. Volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$ (cm^3 mol^{-1}), y volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$ (cm^3 mol^{-1}), de los distintos sistemas binarios a las temperaturas de trabajo.

x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$	x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$
(x) *n*-heptano (1) + (1–x) *n*-octano (2)									
T = 283.15 K					**T = 293.15 K**				
0.07425	144.74	160.76	–0.036	–0.0004	0.10210	146.50	162.59	–0.045	–0.0004
0.18248	144.75	160.76	–0.028	–0.001	0.14023	146.51	162.58	–0.042	–0.001
0.26756	144.75	160.76	–0.022	–0.003	0.22453	146.51	162.58	–0.034	–0.003
0.31955	144.76	160.75	–0.019	–0.004	0.29083	146.52	162.58	–0.028	–0.004
0.34108	144.76	160.75	–0.018	–0.005	0.33826	146.52	162.58	–0.025	–0.007
0.42141	144.76	160.75	–0.014	–0.007	0.39751	146.53	162.58	–0.020	–0.008
0.46022	144.76	160.75	–0.013	–0.010	0.41825	146.53	162.58	–0.019	–0.010
0.52443	144.77	160.75	–0.009	–0.011	0.49959	146.53	162.57	–0.014	–0.014
0.54289	144.77	160.74	–0.009	–0.013	0.61109	146.54	162.56	–0.009	–0.022
0.62591	144.77	160.74	–0.005	–0.016	0.65101	146.54	162.56	–0.007	–0.024
0.71642	144.77	160.74	–0.004	–0.022	0.68749	146.54	162.56	–0.004	–0.026
0.76122	144.77	160.73	–0.003	–0.025	0.74139	146.54	162.55	–0.004	–0.031
0.81236	144.77	160.73	–0.001	–0.023	0.80031	146.54	162.55	–0.002	–0.036
0.93044	144.77	160.72	–0.001	–0.036	0.82967	146.55	162.55	–0.002	–0.039
					0.91837	146.55	162.54	–0.0002	–0.047
T = 303.15 K					**T = 313.15 K**				
0.05532	148.33	164.47	–0.063	–0.001	0.09870	150.24	166.44	–0.068	–0.0003
0.12452	148.34	164.47	–0.053	–0.0004	0.14059	150.25	166.43	–0.062	–0.002
0.21391	148.35	164.47	–0.044	–0.003	0.20498	150.25	166.43	–0.054	–0.004
0.24263	148.35	164.47	–0.041	–0.004	0.28012	150.26	166.43	–0.045	–0.008
0.32015	148.36	164.47	–0.032	–0.007	0.33154	150.27	166.43	–0.037	–0.009
0.35488	148.36	164.47	–0.030	–0.010	0.39642	150.28	166.42	–0.032	–0.014
0.39403	148.36	164.46	–0.026	–0.011	0.42184	150.28	166.42	–0.028	–0.014
0.46289	148.37	164.46	–0.020	–0.015	0.48017	150.29	166.42	–0.023	–0.019
0.50582	148.37	164.46	–0.018	–0.018	0.53362	150.29	166.41	–0.018	–0.024
0.55294	148.38	164.45	–0.014	–0.021	0.59787	150.29	166.40	–0.014	–0.031
0.59948	148.38	164.45	–0.011	–0.025	0.64581	150.30	166.40	–0.010	–0.035
0.64556	148.38	164.45	–0.009	–0.029	0.69692	150.30	166.40	–0.007	–0.040
0.73481	148.38	164.44	–0.005	–0.038	0.76563	150.30	166.39	–0.006	–0.050
0.80058	148.39	164.43	–0.003	–0.045	0.82719	150.31	166.38	–0.002	–0.058
0.89974	148.39	164.42	–0.0004	–0.057	0.92806	150.31	166.36	–0.001	–0.073
0.94851	148.39	164.41	–0.001	–0.064					
(x) *n*-heptano (1) + (1–x) ciclooctano (2)									
T = 283.15 K					**T = 293.15 K**				
0.05081	145.00	132.96	0.225	0.009	0.04475	146.58	134.26	0.036	0.006
0.09534	144.78	132.98	0.003	0.025	0.06112	146.50	134.26	–0.046	0.009
0.20207	144.48	133.03	–0.292	0.075	0.07681	146.43	134.27	–0.114	0.016
0.30420	144.41	133.05	–0.370	0.098	0.11148	146.31	134.28	–0.240	0.030
0.39934	144.43	133.03	–0.344	0.081	0.17542	146.16	134.30	–0.392	0.054
0.49919	144.51	132.97	–0.267	0.022	0.21310	146.11	134.31	–0.441	0.065
0.59565	144.59	132.87	–0.185	–0.079	0.28514	146.08	134.32	–0.471	0.075
0.70315	144.67	132.72	–0.105	–0.233	0.29825	146.07	134.32	–0.472	0.072
0.80987	144.73	132.53	–0.044	–0.417	0.39809	146.13	134.29	–0.416	0.044
0.89598	144.76	132.36	–0.014	–0.593	0.45888	146.19	134.25	–0.362	–0.0001
0.96165	144.77	132.20	–0.001	–0.748	0.49544	146.23	134.22	–0.321	–0.032
					0.55980	146.29	134.14	–0.254	–0.107
					0.59990	146.332	134.084	–0.2149	–0.165

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.24. *Continuación.*

x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$	x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$
					0.70459	146.43	133.91	–0.122	–0.342
					0.71739	146.44	133.88	–0.111	–0.365
					0.77018	146.47	133.78	–0.075	–0.472
					0.80306	146.49	133.71	–0.055	–0.542
					0.88983	146.53	133.50	–0.017	–0.747
					0.89455	146.53	133.49	–0.017	–0.760
					0.93359	146.54	133.39	–0.007	–0.865
					0.95033	146.54	133.34	–0.004	–0.912
		T = 303.15 K					**T = 313.15 K**		
0.04256	148.19	135.58	–0.196	0.005	0.04276	149.87	136.94	–0.441	0.005
0.06147	148.11	135.59	–0.275	0.011	0.05738	149.81	136.94	–0.496	0.008
0.07122	148.08	135.59	–0.314	0.011	0.07190	149.76	136.94	–0.545	0.010
0.09007	148.01	135.59	–0.377	0.018	0.07765	149.75	136.94	–0.561	0.013
0.09442	148.00	135.60	–0.390	0.019	0.09721	149.70	136.95	–0.613	0.017
0.10584	147.97	135.60	–0.423	0.022	0.12403	149.64	136.96	–0.667	0.024
0.16901	147.84	135.62	–0.548	0.041	0.17300	149.58	136.96	–0.727	0.030
0.20445	147.81	135.63	–0.582	0.049	0.20305	149.57	136.97	–0.734	0.038
0.22424	147.80	135.63	–0.593	0.052	0.25666	149.58	136.96	–0.728	0.031
0.26169	147.79	135.63	–0.596	0.055	0.30074	149.61	136.95	–0.694	0.020
0.30860	147.81	135.62	–0.581	0.047	0.38698	149.72	136.90	–0.588	–0.032
0.39718	147.88	135.58	–0.505	0.004	0.39689	149.73	136.89	–0.578	–0.044
0.46119	147.96	135.52	–0.427	–0.052	0.50116	149.88	136.76	–0.424	–0.171
0.50288	148.01	135.47	–0.376	–0.104	0.50128	149.89	136.76	–0.423	–0.171
0.60113	148.14	135.32	–0.251	–0.256	0.59560	150.02	136.60	–0.288	–0.335
0.69569	148.24	135.13	–0.148	–0.446	0.70229	150.15	136.36	–0.160	–0.570
0.80260	148.33	134.87	–0.062	–0.702	0.71195	150.16	136.34	–0.152	–0.596
0.84932	148.35	134.75	–0.037	–0.827	0.80976	150.24	136.07	–0.067	–0.859
0.89302	148.37	134.63	–0.019	–0.949	0.81503	150.24	136.06	–0.064	–0.875
0.90909	148.38	134.58	–0.014	–0.995	0.87080	150.28	135.88	–0.032	–1.047
0.93764	148.38	134.50	–0.006	–1.079	0.88093	150.28	135.85	–0.028	–1.081
0.95697	148.39	134.44	–0.002	–1.137	0.89407	150.29	135.81	–0.021	–1.123
					0.91321	150.29	135.74	–0.015	–1.190
					0.94973	150.30	135.61	–0.005	–1.321
					(x) n-heptano (1) + (1–x) 1–clorooctano (2)				
		T = 283.15 K					**T = 293.15 K**		
0.07068	144.22	168.66	–0.552	–0.004	0.06963	145.89	170.29	–0.658	–0.007
0.11200	144.28	168.65	–0.491	–0.011	0.10996	145.96	170.28	–0.587	–0.012
0.20412	144.40	168.63	–0.380	–0.031	0.20380	146.09	170.26	–0.456	–0.034
0.28421	144.47	168.60	–0.304	–0.057	0.29699	146.19	170.22	–0.359	–0.070
0.39866	144.57	168.56	–0.209	–0.102	0.39353	146.28	170.18	–0.271	–0.116
0.49599	144.63	168.50	–0.146	–0.160	0.50565	146.37	170.11	–0.178	–0.188
0.59562	144.69	168.43	–0.085	–0.228	0.59744	146.43	170.02	–0.117	–0.269
0.68565	144.73	168.36	–0.044	–0.300	0.69589	146.49	169.92	–0.060	–0.369
0.79002	144.76	168.27	–0.015	–0.387	0.80157	146.53	169.81	–0.021	–0.487
0.88164	144.77	168.21	–0.003	–0.446	0.90012	146.54	169.71	–0.003	–0.583
0.94461	144.78	168.20	0.001	–0.465	0.94620	146.55	169.68	–0.001	–0.615

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.24. *Continuación.*

x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$	x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$
	T = 303.15 K					**T = 313.15 K**			
0.07082	147.64	171.97	–0.754	–0.005	0.07181	149.47	173.68	–0.839	–0.007
0.12197	147.74	171.95	–0.654	–0.019	0.10952	149.55	173.67	–0.754	–0.016
0.20103	147.86	171.93	–0.527	–0.041	0.20056	149.72	173.64	–0.591	–0.046
0.29863	147.98	171.89	–0.407	–0.081	0.29508	149.85	173.60	–0.460	–0.086
0.40353	148.09	171.83	–0.302	–0.138	0.39042	149.95	173.54	–0.356	–0.145
0.49915	148.17	171.76	–0.218	–0.208	0.50176	150.06	173.45	–0.247	–0.233
0.59151	148.24	171.68	–0.145	–0.292	0.59506	150.15	173.36	–0.163	–0.328
0.69000	148.31	171.56	–0.083	–0.409	0.69029	150.21	173.23	–0.096	–0.455
0.81212	148.36	171.40	–0.026	–0.573	0.80409	150.27	173.06	–0.035	–0.631
0.89030	148.38	171.29	–0.008	–0.681	0.89004	150.30	172.91	–0.010	–0.773
0.94839	148.39	171.22	–0.001	–0.753	0.95135	150.31	172.82	–0.002	–0.867
					(x) *n*-heptano (1) + (1–x) 1–octanol (2)				
	T = 283.15 K					**T = 293.15 K**			
0.08196	143.88	156.54	–0.892	–0.011	0.05726	145.52	157.84	–1.025	–0.004
0.12753	144.02	156.52	–0.753	–0.028	0.08011	145.60	157.83	–0.949	–0.015
0.19510	144.21	156.48	–0.566	–0.065	0.09192	145.64	157.83	–0.908	–0.018
0.29965	144.44	156.41	–0.332	–0.139	0.10656	145.69	157.82	–0.858	–0.022
0.39466	144.59	156.33	–0.185	–0.217	0.12916	145.76	157.81	–0.788	–0.031
0.49631	144.69	156.25	–0.088	–0.295	0.14810	145.82	157.81	–0.729	–0.038
0.59500	144.74	156.19	–0.034	–0.360	0.20185	145.96	157.77	–0.587	–0.072
0.70457	144.78	156.12	0.005	–0.428	0.24761	146.07	157.74	–0.477	–0.101
0.79337	144.80	156.04	0.029	–0.501	0.30120	146.18	157.70	–0.367	–0.143
0.90760	144.81	155.99	0.038	–0.558	0.35209	146.27	157.66	–0.281	–0.189
0.92411	144.81	156.02	0.039	–0.522	0.40494	146.35	157.61	–0.202	–0.234
0.94014	144.81	156.09	0.034	–0.454	0.49782	146.45	157.53	–0.100	–0.317
0.95467	144.80	156.20	0.028	–0.342	0.56055	146.49	157.48	–0.052	–0.370
0.98582	144.78	156.90	0.006	0.355	0.60165	146.52	157.44	–0.027	–0.401
					0.67185	146.55	157.39	0.001	–0.456
					0.70251	146.56	157.37	0.011	–0.480
					0.76345	146.58	157.32	0.032	–0.529
					0.79850	146.59	157.28	0.042	–0.562
					0.82662	146.59	157.25	0.045	–0.594
					0.90648	146.60	157.21	0.055	–0.633
					0.91278	146.60	157.22	0.053	–0.626
					0.91990	146.60	157.23	0.052	–0.612
					0.93482	146.59	157.29	0.047	–0.557
					0.94182	146.59	157.33	0.047	–0.512
					0.94766	146.59	157.38	0.042	–0.466
					0.96330	146.58	157.60	0.033	–0.249
					0.97030	146.58	157.76	0.028	–0.087
					0.98580	146.56	158.44	0.011	0.594
	T = 303.15 K					**T = 313.15 K**			
0.05467	147.27	159.18	–1.123	–0.006	0.08695	149.19	160.55	–1.115	–0.017
0.09134	147.41	159.17	–0.983	–0.017	0.12806	149.34	160.53	–0.965	–0.035
0.13220	147.54	159.15	–0.845	–0.036	0.19148	149.55	160.49	–0.755	–0.072
0.19071	147.72	159.12	–0.672	–0.069	0.29934	149.84	160.40	–0.464	–0.169
0.24572	147.86	159.08	–0.532	–0.108	0.39195	150.04	160.29	–0.273	–0.270
0.30073	147.98	159.04	–0.411	–0.152	0.49584	150.19	160.18	–0.119	–0.389
0.34918	148.07	158.99	–0.320	–0.197	0.59819	150.28	160.06	–0.024	–0.504
0.39692	148.15	158.95	–0.239	–0.242	0.69268	150.34	159.96	0.030	–0.602
0.47400	148.25	158.87	–0.137	–0.321	0.79612	150.38	159.85	0.069	–0.717
0.50122	148.28	158.84	–0.110	–0.351	0.90634	150.39	159.81	0.080	–0.756

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.24. *Continuación.*

x	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$	x	$\bar{V}_1$	$\bar{V}_2$	$\bar{V}_1^E$	$\bar{V}_2^E$
0.61440	148.37	158.73	–0.020	–0.463	0.92662	150.38	159.89	0.074	–0.673
0.66677	148.40	158.68	0.006	–0.512	0.94030	150.37	160.00	0.064	–0.562
0.69170	148.41	158.66	0.020	–0.531	0.95771	150.36	160.28	0.051	–0.288
0.75734	148.43	158.60	0.045	–0.592	0.98082	150.33	161.19	0.023	0.628
0.79481	148.44	158.56	0.054	–0.633					
0.82833	148.45	158.52	0.061	–0.671					
0.88946	148.46	158.48	0.067	–0.713					
0.90882	148.46	158.49	0.066	–0.695					
0.91976	148.46	158.53	0.068	–0.664					
0.92632	148.45	158.55	0.062	–0.642					
0.94392	148.44	158.67	0.053	–0.521					
0.94836	148.44	158.72	0.051	–0.471					
0.96937	148.42	159.14	0.036	–0.045					
0.97426	148.42	159.32	0.031	0.134					
0.98012	148.41	159.61	0.023	0.419					
0.98546	148.40	159.97	0.012	0.785					
(x) butanoato de metilo (1) + (1–x) n-heptano (2)									
T = 283.15 K					**T = 293.15 K**				
0.07792	114.95	144.80	2.560	0.028	0.08428	116.47	146.58	2.714	0.033
0.12431	114.60	144.84	2.209	0.063	0.12924	116.10	146.63	2.352	0.079
0.20411	114.09	144.94	1.706	0.169	0.19647	115.63	146.72	1.879	0.170
0.29334	113.63	145.09	1.242	0.314	0.28829	115.11	146.88	1.355	0.334
0.40158	113.21	145.32	0.823	0.541	0.38309	114.70	147.09	0.946	0.547
0.50191	112.92	145.55	0.534	0.777	0.49974	114.32	147.38	0.570	0.834
0.60191	112.71	145.81	0.323	1.034	0.59761	114.10	147.65	0.350	1.103
0.69068	112.58	146.06	0.189	1.281	0.69390	113.95	147.93	0.195	1.384
0.80364	112.46	146.39	0.073	1.616	0.79772	113.84	148.26	0.086	1.714
0.89843	112.41	146.70	0.020	1.928	0.90499	113.77	148.63	0.018	2.085
0.93653	112.40	146.84	0.009	2.063	0.93036	113.76	148.73	0.010	2.180
T = 303.15 K					**T = 313.15 K**				
0.05501	118.33	148.41	3.163	0.017	0.06751	119.85	150.33	3.216	0.025
0.11350	117.80	148.45	2.630	0.064	0.12176	119.34	150.39	2.706	0.080
0.18969	117.21	148.56	2.049	0.171	0.19842	118.72	150.50	2.094	0.197
0.28284	116.64	148.73	1.475	0.343	0.29030	118.13	150.69	1.505	0.379
0.40556	116.08	149.02	0.916	0.632	0.40445	117.60	150.98	0.969	0.670
0.50873	115.75	149.31	0.587	0.917	0.51729	117.22	151.30	0.591	0.993
0.59686	115.54	149.56	0.374	1.172	0.59535	117.02	151.54	0.394	1.229
0.69511	115.37	149.87	0.208	1.481	0.69310	116.85	151.86	0.220	1.550
0.80303	115.25	150.23	0.084	1.843	0.80531	116.72	152.26	0.088	1.948
0.90430	115.18	150.61	0.019	2.217	0.90533	116.65	152.64	0.020	2.336
0.93493	115.18	150.73	0.009	2.340	0.93551	116.64	152.77	0.010	2.465
(x) butanoato de metilo (1) + (1–x) n-octano (2)									
T = 283.15 K					**T = 293.15 K**				
0.09490	115.10	160.80	2.706	0.042	0.04745	117.02	162.60	3.271	0.012
0.13483	114.79	160.84	2.404	0.078	0.08930	116.66	162.62	2.906	0.038
0.21682	114.27	160.95	1.879	0.192	0.13703	116.28	162.67	2.531	0.084
0.31178	113.78	161.12	1.390	0.366	0.18365	115.96	162.73	2.208	0.148
0.41368	113.37	161.36	0.983	0.598	0.21687	115.75	162.79	1.996	0.200
0.51170	113.07	161.62	0.678	0.860	0.24928	115.56	162.84	1.807	0.258
0.61062	112.83	161.93	0.436	1.167	0.31015	115.24	162.97	1.488	0.382
0.69142	112.67	162.21	0.280	1.456	0.37264	114.96	163.11	1.205	0.526
0.79819	112.52	162.67	0.128	1.911	0.39061	114.88	163.16	1.132	0.572
0.85729	112.46	162.96	0.066	2.204	0.41104	114.80	163.21	1.054	0.627

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.24. *Continuación.*

x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$	x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$
0.91483	112.41	163.28	0.023	2.524	0.44345	114.69	163.30	0.935	0.714
					0.48871	114.53	163.43	0.783	0.844
					0.50622	114.48	163.48	0.731	0.899
					0.52473	114.43	163.54	0.676	0.956
					0.58625	114.27	163.75	0.514	1.159
					0.60944	114.21	163.83	0.459	1.240
					0.64569	114.13	163.96	0.380	1.374
					0.69770	114.03	164.17	0.280	1.579
					0.74616	113.95	164.37	0.199	1.784
					0.79498	113.88	164.60	0.133	2.011
					0.85724	113.82	164.91	0.066	2.327
					0.89364	113.79	165.12	0.037	2.530
					0.92222	113.77	165.29	0.022	2.701
					0.94590	113.76	165.43	0.011	2.847
		T = 303.15 K					**T = 313.15 K**		
0.05600	118.54	164.49	3.377	0.015	0.07444	120.03	166.46	3.401	0.028
0.09507	118.19	164.52	3.027	0.047	0.13381	119.51	166.53	2.877	0.092
0.11759	118.00	164.54	2.835	0.067	0.22494	118.82	166.67	2.192	0.239
0.13916	117.83	164.57	2.664	0.093	0.31229	118.29	166.87	1.660	0.431
0.17800	117.54	164.62	2.374	0.147	0.39361	117.89	167.09	1.260	0.655
0.21329	117.30	164.68	2.135	0.206	0.49682	117.48	167.42	0.849	0.981
0.22706	117.21	164.71	2.047	0.231	0.60486	117.15	167.82	0.521	1.382
0.31496	116.71	164.89	1.549	0.416	0.69807	116.94	168.22	0.307	1.782
0.40735	116.29	165.13	1.126	0.652	0.80070	116.77	168.73	0.138	2.291
0.43662	116.18	165.21	1.012	0.737	0.86602	116.69	169.09	0.063	2.659
0.49097	115.99	165.38	0.820	0.902	0.93188	116.65	169.51	0.017	3.075
0.51464	115.91	165.45	0.743	0.978					
0.55917	115.78	165.61	0.613	1.130					
0.60696	115.66	165.78	0.490	1.305					
0.69572	115.46	166.14	0.298	1.662					
0.72595	115.41	166.27	0.245	1.796					
0.79942	115.30	166.62	0.133	2.147					
0.86308	115.23	166.97	0.065	2.492					
0.91983	115.19	167.31	0.023	2.834					
0.94313	115.18	167.46	0.011	2.984					
		(x) butanoato de metilo (1) + (1–x) ciclooctano (2)							
		T = 283.15 K					**T = 293.15 K**		
0.08104	115.61	133.00	3.220	0.049	0.07375	117.05	134.29	3.301	0.039
0.11687	115.20	133.04	2.810	0.092	0.12012	116.54	134.34	2.785	0.094
0.21031	114.38	133.20	1.987	0.250	0.21231	115.75	134.50	2.000	0.247
0.30232	113.82	133.39	1.431	0.441	0.28901	115.28	134.65	1.529	0.404
0.40594	113.38	133.63	0.995	0.679	0.39919	114.79	134.91	1.041	0.657
0.50158	113.09	133.88	0.701	0.923	0.50300	114.47	135.18	0.714	0.931
0.60629	112.84	134.18	0.450	1.232	0.59927	114.22	135.47	0.474	1.221
0.69259	112.67	134.49	0.284	1.539	0.70978	114.01	135.88	0.258	1.626
0.80529	112.51	134.98	0.120	2.033	0.80148	113.88	136.29	0.125	2.040
0.89742	112.42	135.48	0.036	2.527	0.90052	113.79	136.83	0.034	2.577
0.95307	112.40	135.81	0.007	2.861	0.95076	113.76	137.13	0.009	2.882

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.24. *Continuación.*

x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$	x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$
	T = 303.15 K					T = 313.15 K			
0.07752	118.42	135.62	3.251	0.040	0.06191	120.05	136.96	3.425	0.027
0.12354	117.93	135.67	2.765	0.095	0.12695	119.37	137.03	2.737	0.097
0.21496	117.18	135.82	2.014	0.246	0.20861	118.71	137.16	2.077	0.227
0.30714	116.63	136.01	1.468	0.435	0.28843	118.22	137.32	1.595	0.388
0.39623	116.25	136.22	1.080	0.646	0.40295	117.71	137.58	1.082	0.653
0.54281	115.79	136.63	0.621	1.054	0.50258	117.38	137.86	0.755	0.930
0.60261	115.64	136.82	0.476	1.247	0.60382	117.12	138.19	0.488	1.258
0.70070	115.44	137.19	0.276	1.612	0.69972	116.92	138.56	0.286	1.631
0.80636	115.29	137.67	0.121	2.096	0.80868	116.75	139.08	0.119	2.147
0.88873	115.21	138.12	0.042	2.543	0.89380	116.67	139.55	0.038	2.621
0.95798	115.17	138.54	0.007	2.965	0.94395	116.64	139.86	0.012	2.927
	(x) butanoato de metilo (1) + (1–x) 1–clorooctano (2)								
	T = 283.15 K					T = 293.15 K			
0.08321	113.52	168.66	1.131	0.003	0.08516	114.91	170.30	1.160	0.005
0.13174	113.46	168.67	1.067	0.013	0.16082	114.79	170.31	1.043	0.021
0.20301	113.34	168.70	0.953	0.035	0.19294	114.74	170.33	0.990	0.033
0.29730	113.18	168.75	0.791	0.088	0.29895	114.55	170.39	0.803	0.094
0.41543	112.98	168.86	0.593	0.201	0.41866	114.35	170.50	0.598	0.211
0.50697	112.84	168.98	0.449	0.323	0.50184	114.21	170.61	0.464	0.322
0.60297	112.70	169.15	0.314	0.490	0.60954	114.06	170.81	0.312	0.514
0.71045	112.58	169.40	0.186	0.738	0.71391	113.94	171.06	0.186	0.762
0.79285	112.49	169.65	0.106	0.986	0.79206	113.86	171.30	0.109	1.003
0.89318	112.42	170.04	0.032	1.383	0.89875	113.78	171.73	0.029	1.436
0.94121	112.40	170.28	0.010	1.623	0.93959	113.76	171.94	0.011	1.647
	T = 303.15 K					T = 313.15 K			
0.08814	116.35	171.98	1.189	0.005	0.08861	117.87	173.69	1.236	0.007
0.14715	116.26	171.99	1.094	0.020	0.13718	117.78	173.70	1.151	0.016
0.20386	116.16	172.01	0.993	0.040	0.19542	117.68	173.73	1.047	0.039
0.30639	115.98	172.08	0.810	0.105	0.30684	117.47	173.79	0.839	0.108
0.41923	115.78	172.19	0.611	0.215	0.41281	117.28	173.90	0.648	0.217
0.50210	115.64	172.30	0.479	0.331	0.50121	117.13	174.03	0.498	0.341
0.60137	115.50	172.48	0.334	0.510	0.60449	116.97	174.23	0.342	0.539
0.70612	115.37	172.73	0.202	0.761	0.71677	116.82	174.51	0.193	0.825
0.79520	115.27	173.01	0.109	1.044	0.78516	116.75	174.74	0.120	1.051
0.90296	115.19	173.47	0.027	1.501	0.89900	116.66	175.22	0.030	1.535
0.94511	115.18	173.70	0.010	1.727	0.93247	116.64	175.40	0.014	1.711
	(x) butanoato de metilo (1) + (1–x) 1–octanol (2)								
	T = 283.15 K					T = 293.15 K			
0.07600	113.63	156.56	1.245	0.011	0.06681	115.07	157.85	1.322	0.008
0.11579	113.51	156.57	1.122	0.024	0.09348	114.99	157.86	1.234	0.017
0.12907	113.47	156.58	1.086	0.030	0.09962	114.97	157.86	1.214	0.019
0.15756	113.40	156.59	1.011	0.042	0.12730	114.88	157.88	1.131	0.030
0.21238	113.27	156.62	0.883	0.071	0.12901	114.88	157.88	1.125	0.030
0.31255	113.07	156.69	0.682	0.142	0.20736	114.67	157.92	0.922	0.072
0.39771	112.92	156.77	0.533	0.224	0.29567	114.48	157.98	0.730	0.135
0.49452	112.77	156.89	0.385	0.344	0.38727	114.31	158.07	0.562	0.223
0.60132	112.64	157.05	0.251	0.507	0.50268	114.14	158.21	0.384	0.366
0.69052	112.55	157.22	0.160	0.670	0.60569	114.01	158.37	0.256	0.524
0.78795	112.47	157.43	0.085	0.886	0.69238	113.92	158.53	0.169	0.686
0.89580	112.41	157.76	0.026	1.210	0.79144	113.84	158.76	0.089	0.916
0.92071	112.40	157.85	0.016	1.307	0.82604	113.82	158.86	0.067	1.016

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.24. *Continuación.*

x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$	x	$\overline{V}_1$	$\overline{V}_2$	$\overline{V}_1^E$	$\overline{V}_2^E$
0.93883	112.40	157.93	0.010	1.385	0.89292	113.78	159.09	0.029	1.245
0.95271	112.39	158.00	0.006	1.449	0.91274	113.77	159.17	0.020	1.327
0.96952	112.39	158.08	0.002	1.533	0.93325	113.76	159.27	0.012	1.419
					0.93974	113.76	159.30	0.010	1.451
	T = 303.15 K					**T = 313.15 K**			
0.06289	116.54	159.20	1.374	0.008	0.05437	118.06	160.57	1.431	0.007
0.07239	116.51	159.20	1.339	0.011	0.08683	117.94	160.58	1.311	0.016
0.13472	116.30	159.22	1.137	0.033	0.11392	117.85	160.59	1.221	0.026
0.16090	116.23	159.24	1.064	0.048	0.12979	117.80	160.60	1.171	0.032
0.22077	116.08	159.27	0.911	0.083	0.15485	117.73	160.61	1.097	0.044
0.29781	115.91	159.33	0.740	0.142	0.16883	117.69	160.62	1.059	0.053
0.39465	115.72	159.43	0.558	0.238	0.20715	117.59	160.64	0.958	0.075
0.50460	115.56	159.57	0.390	0.378	0.30031	117.38	160.71	0.746	0.147
0.59861	115.44	159.71	0.271	0.521	0.39530	117.20	160.81	0.566	0.244
0.69427	115.34	159.89	0.175	0.699	0.50663	117.02	160.95	0.392	0.386
0.78820	115.26	160.11	0.098	0.920	0.60559	116.90	161.10	0.268	0.539
0.84496	115.22	160.28	0.059	1.093	0.69656	116.81	161.28	0.178	0.712
0.89662	115.20	160.48	0.030	1.292	0.79335	116.73	161.51	0.097	0.947
0.94006	115.18	160.69	0.012	1.502	0.85217	116.69	161.70	0.056	1.136
0.95277	115.17	160.76	0.007	1.572	0.89804	116.66	161.89	0.029	1.322
					0.93974	116.64	162.10	0.012	1.533
					0.95558	116.64	162.19	0.007	1.625

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

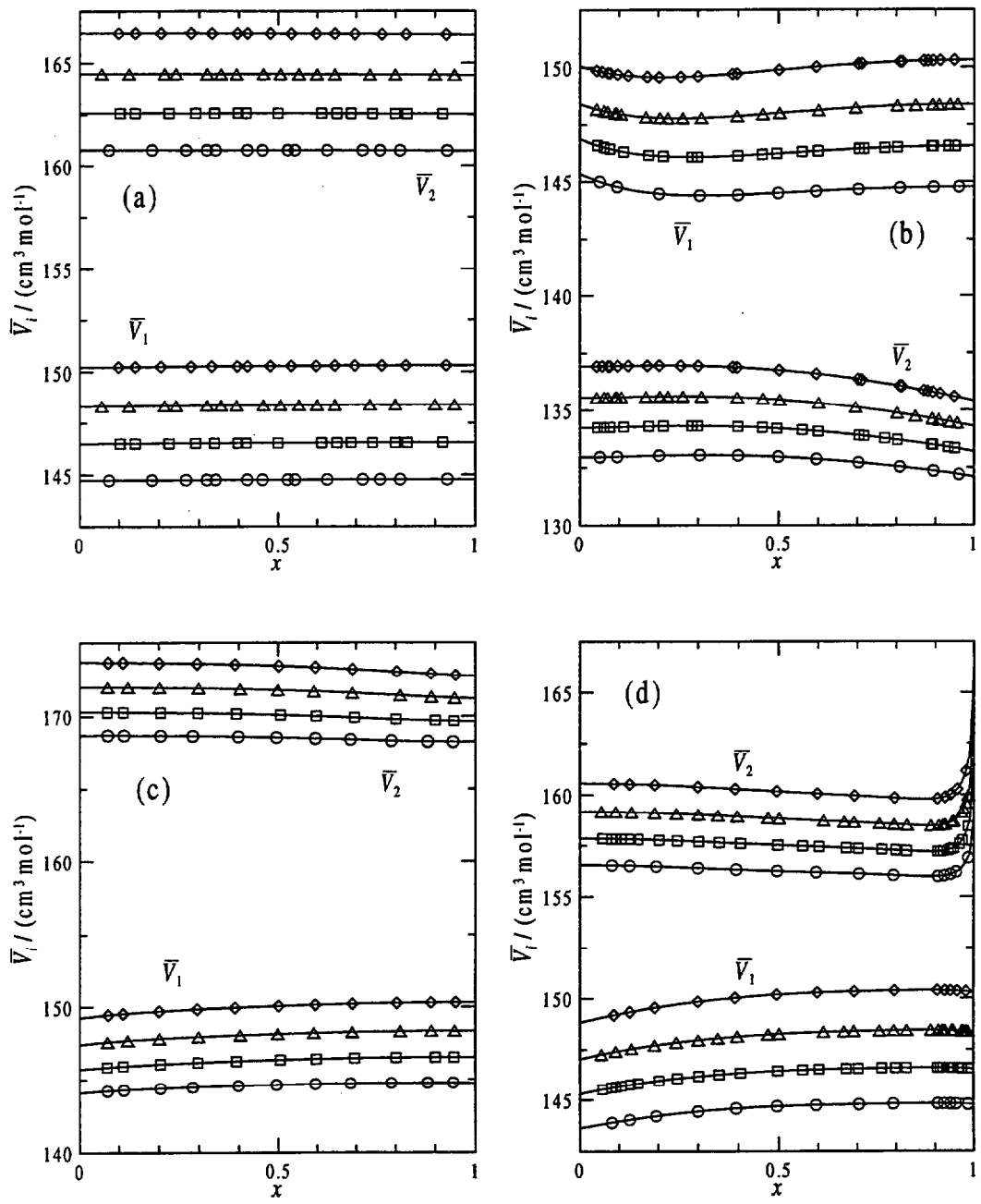


Figura 2.46. Volúmenes molares parciales ($\overline{V}_i$) correspondientes a los componentes de los sistemas *n*-heptano (1) + {*n*-octano (a), ciclooctano (b), 1–clorooctano (c), 1–octanol (d)}(2), a diferentes temperaturas. O, 283.15 K; □, 293.15 K; Δ, 303.15 K; ◇, 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

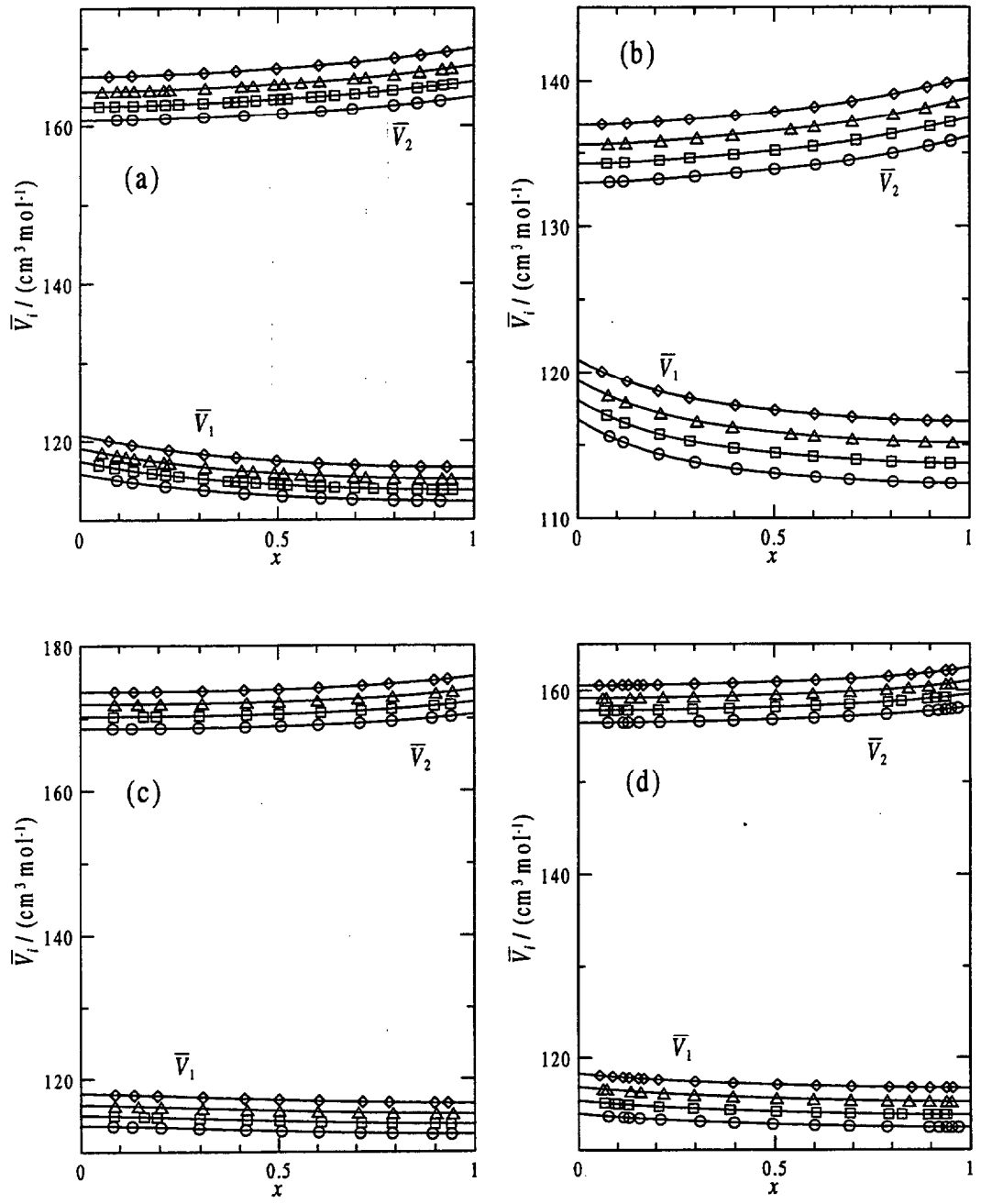


Figura 2.47. Volúmenes molares parciales ($\overline{V}_i$) correspondientes a los componentes de los sistemas butanoato de metilo (1) + {*n*-octano (a), ciclooctano (b), 1–clorooctano (c), 1–octanol (d)} (2), a diferentes temperaturas. O, 283.15 K; □, 293.15 K; Δ, 303.15 K; ◇, 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

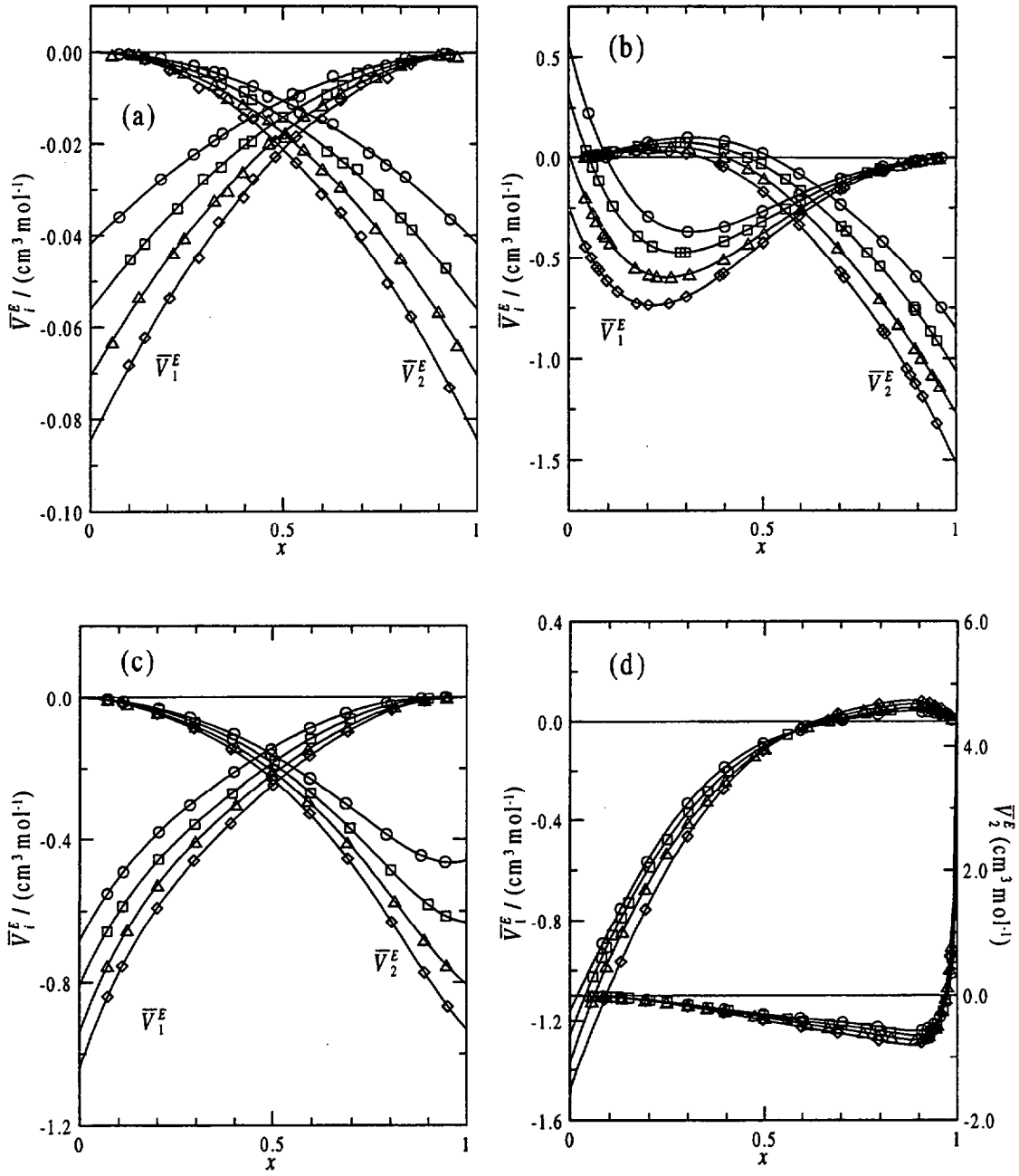


Figura 2.48. Volúmenes molares parciales de exceso ($\overline{V}_i^E$) de los componentes de los sistemas *n*-heptano (1) + {*n*-octano (a), ciclooctano (b), 1–clorooctano (c), 1–octanol (d)} (2), a diferentes temperaturas. O, 283.15 K; □, 293.15 K; Δ, 303.15 K; ◇, 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

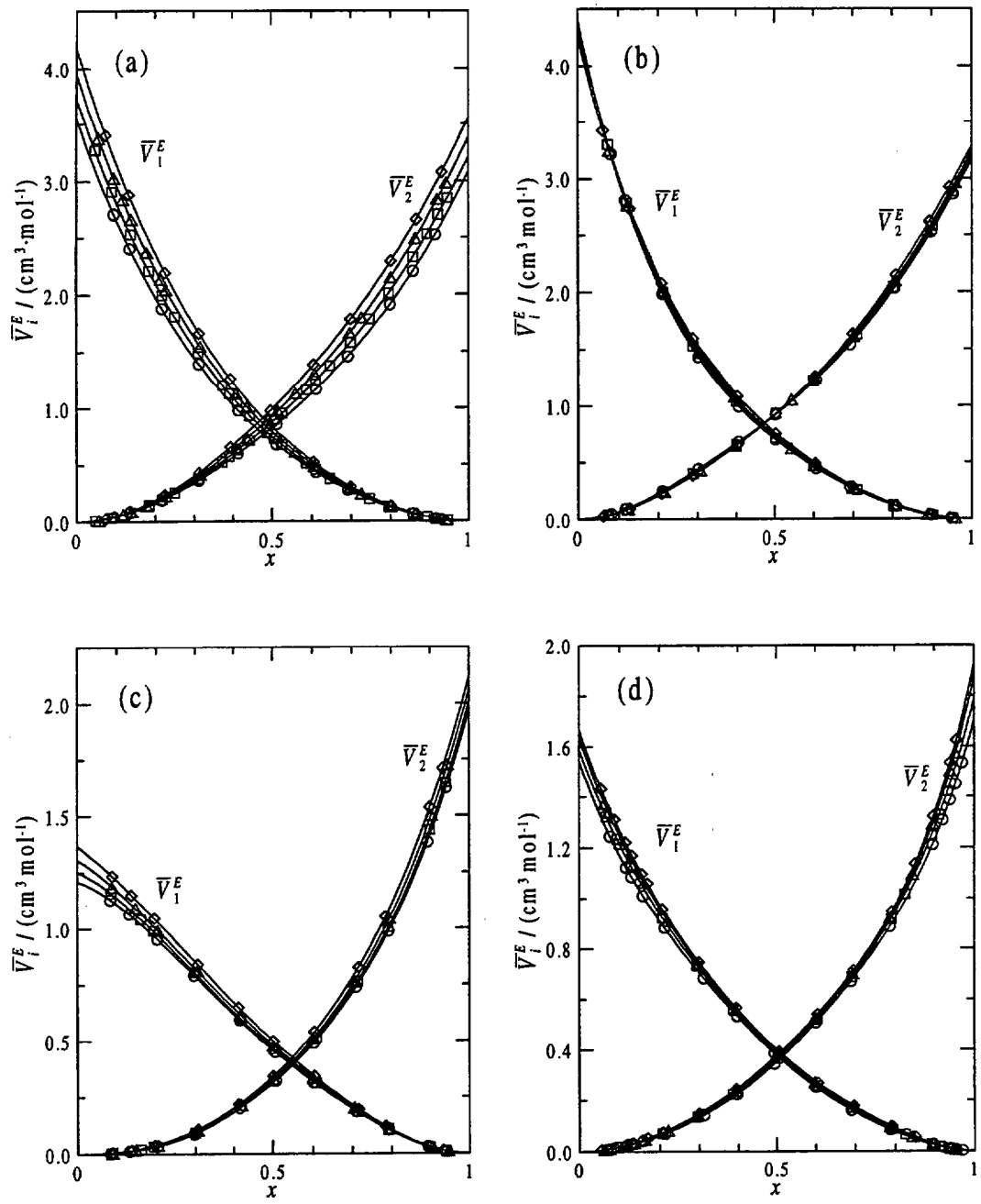


Figura 2.49. Volúmenes molares parciales de exceso ($\overline{V}_i^E$) de los componentes de los sistemas butanoato de metilo (1) + {*n*-octano (a), ciclooctano (b), 1–clorooctano (c), 1–octanol (d)} (2), a diferentes temperaturas. O, 283.15 K; □, 293.15 K; Δ, 303.15 K; ◇, 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.25. Volúmenes molares (V_i), volúmenes molares parciales a dilución infinita ($\overline{V}_i^{\infty}$) y volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita ($\overline{V}_i^{E,\infty}$) de los componentes de los sistemas (1) ***n*-heptano** + (2) {***n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano** o **1–octanol**} a varias temperaturas.

T	V_1	V_2	$\overline{V}_1^{\infty}$	$\overline{V}_2^{\infty}$	$\overline{V}_1^{E,\infty}$	$\overline{V}_2^{E,\infty}$
			***n*–heptano (1) + *n*–octano (2)**			
283.15	144.77	160.76	144.73	160.72	–0.042	–0.042
293.15	146.55	162.59	146.49	162.53	–0.056	–0.056
303.15	148.39	164.48	148.32	164.40	–0.071	–0.071
313.15	150.31	166.44	150.22	166.35	–0.085	–0.085
			***n*–heptano (1) + ciclooctano (2)**			
283.15	144.77	132.95	145.34	132.10	0.569	–0.851
293.15	146.55	134.25	146.86	133.19	0.312	–1.062
303.15	148.39	135.58	148.42	134.30	0.029	–1.273
313.15	150.31	136.93	150.07	135.41	–0.238	–1.520
			***n*–heptano (1) + 1–clorooctano (2)**			
283.15	144.77	168.66	144.09	168.20	–0.682	–0.460
293.15	146.55	170.29	145.74	169.66	–0.807	–0.632
303.15	148.39	171.97	147.45	171.17	–0.938	–0.805
313.15	150.31	173.69	149.27	172.76	–1.041	–0.932
			***n*–heptano (1) + 1–octanol (2)**			
283.15	144.77	156.55	143.62	158.96	–1.158	2.412
293.15	146.55	157.85	145.29	161.87	–1.255	4.022
303.15	148.39	159.19	147.02	164.18	–1.367	4.996
313.15	150.31	160.56	148.83	166.13	–1.476	5.568

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.26. Volúmenes molares (V_i), volúmenes molares parciales a dilución infinita ($\overline{V}_i^{\infty}$) y volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita ($\overline{V}_i^{E,\infty}$) de los componentes de los sistemas (1) **butanoato de metilo** + (2) { ***n*-heptano, *n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano** o **1–octanol** } a varias temperaturas.

T	V_1	V_2	$\overline{V}_1^{\infty}$	$\overline{V}_2^{\infty}$	$\overline{V}_1^{E,\infty}$	$\overline{V}_2^{E,\infty}$
butanoato de metilo (1) + *n*–heptano (2)						
283.15	112.39	144.77	115.63	147.07	3.238	2.300
293.15	113.75	146.55	117.27	149.01	3.522	2.459
303.15	115.17	148.39	118.90	151.00	3.736	2.614
313.15	116.63	150.31	120.59	153.06	3.961	2.755
butanoato de metilo (1) + *n*–octano (2)						
283.15	112.39	160.76	115.94	163.84	3.548	3.082
293.15	113.75	162.59	117.48	165.80	3.727	3.210
303.15	115.17	164.48	119.11	167.86	3.945	3.384
313.15	116.63	166.44	120.80	169.99	4.173	3.558
butanoato de metilo (1) + ciclooctano (2)						
283.15	112.39	132.95	116.79	136.12	4.399	3.165
293.15	113.75	134.25	118.09	137.45	4.341	3.202
303.15	115.17	135.58	119.45	138.82	4.288	3.241
313.15	116.63	136.93	120.88	140.22	4.255	3.286
butanoato de metilo (1) + 1–clorooctano (2)						
283.15	112.39	168.66	113.60	170.63	1.211	1.972
293.15	113.75	170.29	115.01	172.31	1.254	2.013
303.15	115.17	171.97	116.47	174.04	1.308	2.067
313.15	116.63	173.69	118.00	175.81	1.368	2.120
butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2)						
283.15	112.39	156.55	113.94	158.25	1.546	1.706
293.15	113.75	157.85	115.34	159.64	1.590	1.791
303.15	115.17	159.19	116.80	161.07	1.638	1.879
313.15	116.63	160.56	118.30	162.49	1.668	1.929

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

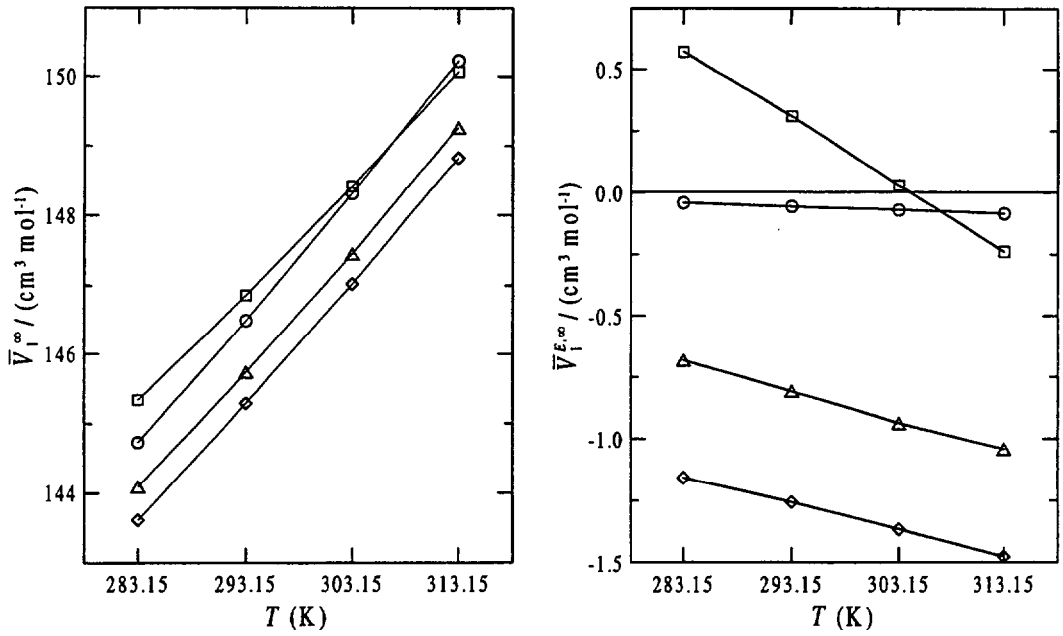


Figura 2.50. Volúmenes molares parciales a dilución infinita y volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita del *n*-heptano en: O, *n*-octano; □, ciclooctano; Δ , 1–clorooctano; ◇, 1–octanol; a varias temperaturas.

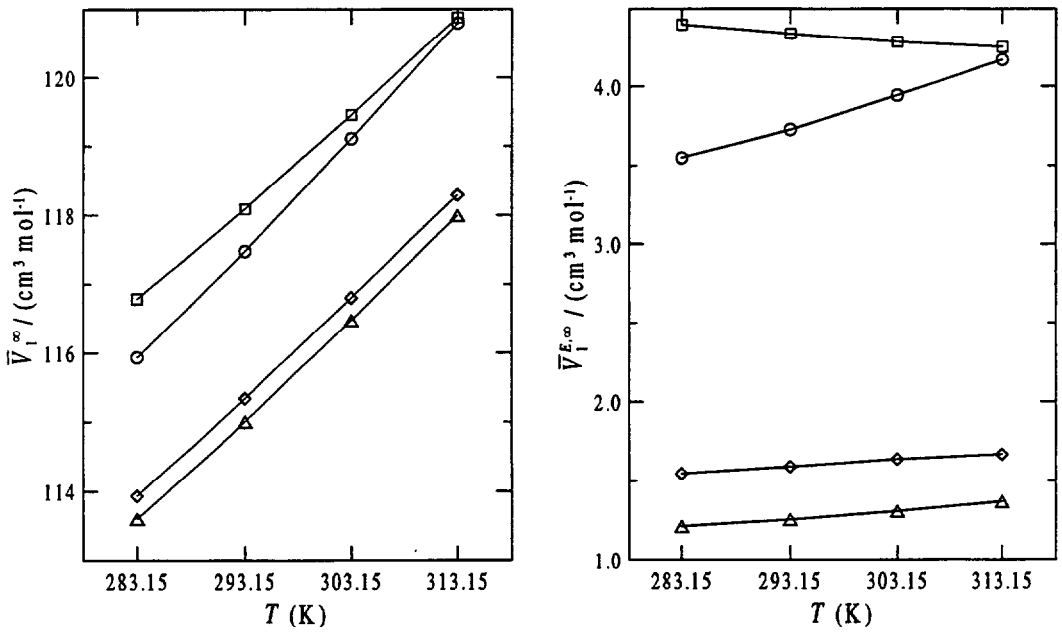


Figura 2.51. Volúmenes molares parciales a dilución infinita y volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita del butanoato de metilo en: O, *n*-octano; □, ciclooctano; Δ, 1–clorooctano; ◇, 1–octanol; a diferentes temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.27. Parámetros A_{ij} y B_{ij} de las ecuaciones (2.63) y (2.64), respectivamente, desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), para los diferentes sistemas binarios estudiados.

x *n*-heptano + (1-x) *n*-octano

A_{11} = −6.3352E−2	A_{21} = 0	A_{31} = 0	A_{41} = 0	A_{51} = 0	A_{61} = 0
A_{12} = −1.4312E−3	A_{22} = 0	A_{32} = 0	A_{42} = 0	A_{52} = 0	A_{62} = 0
A_{13} = 8.4048E−7	A_{23} = 0	A_{33} = 0	A_{43} = 0	A_{53} = 0	A_{63} = 0
		(s = 4.6208E−04	ε = 3.78 %)		

x *n*-heptano + (1-x) ciclooctano

A_{11} = −8.3128E−1	A_{21} = −5.5730E−1	A_{31} = 3.3263E−1	A_{41} = −1.1123E−1	A_{51} = 0	A_{61} = 0
A_{12} = −2.3236E−2	A_{22} = 1.8703E−3	A_{32} = −1.3874E−3	A_{42} = 5.7196E−4	A_{52} = 0	A_{62} = 0
A_{13} = −4.0853E−5	A_{23} = 6.4999E−5	A_{33} = −7.2410E−6	A_{43} = −9.6913E−5	A_{53} = 0	A_{63} = 0
		(s = 1.1593E−03	ε = 3.27 %)		

x *n*-heptano + (1-x) 1–clorooctano

A_{11} = −7.9567E−1	A_{21} = −9.0978E−3	A_{31} = −1.8282E−3	A_{41} = 8.5488E−2	A_{51} = 0	A_{61} = 0
A_{12} = −1.1618E−2	A_{22} = −2.4092E−3	A_{32} = −2.3609E−3	A_{42} = 4.9998E−4	A_{52} = 0	A_{62} = 0
A_{13} = 7.3626E−5	A_{23} = 5.5064E−5	A_{33} = 1.0206E−5	A_{43} = −2.6651E−5	A_{53} = 0	A_{63} = 0
		(s = 9.6163E−04	ε = 0.69 %)		

x *n*-heptano + (1-x) 1–octanol

B_{11} = 4.5682E+0	B_{21} = −3.2634E+1	B_{31} = 8.6061E+1	B_{41} = −1.1754E+2	B_{51} = 8.0097E+1	B_{61} = −2.1867E+1
B_{12} = 1.0753E−1	B_{22} = −7.4067E−1	B_{32} = 2.1165E+0	B_{42} = −3.2070E+0	B_{52} = 2.4659E+0	B_{62} = −7.5324E−1
B_{13} = −2.8807E−3	B_{23} = 2.9421E−2	B_{33} = −1.1282E−1	B_{43} = 2.0564E−1	B_{53} = −1.8019E−1	B_{63} = 6.0827E−2
		(s = 1.3109E−03	ε = 4.19 %)		

x butanoato de metilo + (1-x) *n*-heptano

A_{11} = 2.9080E+0	A_{21} = −5.4766E−1	A_{31} = 1.7717E−1	A_{41} = 0	A_{51} = 0	A_{61} = 0
A_{12} = 1.7881E−2	A_{22} = −4.3261E−3	A_{32} = 1.6370E−3	A_{42} = 0	A_{52} = 0	A_{62} = 0
A_{13} = −8.8798E−5	A_{23} = 5.1783E−5	A_{33} = −7.2930E−6	A_{43} = 0	A_{53} = 0	A_{63} = 0
		(s = 1.6846E−03	ε = 0.31 %)		

x butanoato de metilo + (1-x) *n*-octano

A_{11} = 3.3488E+0	A_{21} = −2.7006E−1	A_{31} = 2.1378E−1	A_{41} = 0	A_{51} = 0	A_{61} = 0
A_{12} = 1.9361E−2	A_{22} = −2.4387E−3	A_{32} = −7.5269E−4	A_{42} = 0	A_{52} = 0	A_{62} = 0
A_{13} = 7.6123E−5	A_{23} = −1.6392E−6	A_{33} = 4.6578E−5	A_{43} = 0	A_{53} = 0	A_{63} = 0
		(s = 9.8933E−04	ε = 0.18 %)		

x butanoato de metilo + (1-x) ciclooctano

A_{11} = 3.3007E+0	A_{21} = −3.8999E−1	A_{31} = 4.6625E−1	A_{41} = −1.5591E−1	A_{51} = 0	A_{61} = 0
A_{12} = 3.9323E−3	A_{22} = 3.5141E−3	A_{32} = −4.3645E−3	A_{42} = 9.2470E−4	A_{52} = 0	A_{62} = 0
A_{13} = 1.2916E−5	A_{23} = 7.6920E−5	A_{33} = 2.6989E−5	A_{43} = −9.8637E−5	A_{53} = 0	A_{63} = 0
		(s = 1.0426E−03	ε = 0.19 %)		

x butanoato de metilo + (1-x) 1–clorooctano

A_{11} = 1.5949E+0	A_{21} = 3.0169E−1	A_{31} = 6.4686E−2	A_{41} = 7.7784E−2	A_{51} = 0	A_{61} = 0
A_{12} = 4.5787E−3	A_{22} = 9.5091E−4	A_{32} = 5.4281E−4	A_{42} = −1.0842E−3	A_{52} = 0	A_{62} = 0
A_{13} = 7.9164E−5	A_{23} = 2.8208E−5	A_{33} = −4.2249E−5	A_{43} = −3.2581E−5	A_{53} = 0	A_{63} = 0
		(s = 7.2849E−04	ε = 0.27 %)		

x butanoato de metilo + (1-x) 1–octanol

A_{11} = 1.5162E+0	A_{21} = 5.0408E−2	A_{31} = 1.2722E−1	A_{41} = 6.0526E−2	A_{51} = 8.2146E−2	A_{61} = 0
A_{12} = 3.2720E−3	A_{22} = −1.1934E−4	A_{32} = 2.8058E−3	A_{42} = 1.8413E−3	A_{52} = −2.2140E−4	A_{62} = 0
A_{13} = −4.4694E−5	A_{23} = 2.5498E−6	A_{33} = −8.4610E−5	A_{43} = −2.5687E−5	A_{53} = 7.1328E−5	A_{63} = 0
		(s = 4.4379E−04	ε = 0.19 %)		

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.28. Coeficientes de expansión térmica isobáricos, α (K^{-1}), coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$ ($cm^3\ mol^{-1}\ K^{-1}$) y coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$ ($cm^3\ mol^{-1}$), obtenidos para los distintos sistemas binarios y a las cuatro temperaturas.

x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$	x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$
(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano							
T = 283.15 K				**T = 293.15 K**			
0.07425	1.1238	–0.1001	0.0253	0.10210	1.1518	–0.1320	0.0337
0.18248	1.1314	–0.2173	0.0555	0.14023	1.1547	–0.1736	0.0439
0.26756	1.1378	–0.2854	0.0728	0.22453	1.1614	–0.2507	0.0635
0.31955	1.1417	–0.3167	0.0807	0.29083	1.1668	–0.2969	0.0760
0.34108	1.1434	–0.3273	0.0837	0.33826	1.1707	–0.3223	0.0815
0.42141	1.1498	–0.3551	0.0906	0.39751	1.1758	–0.3448	0.0881
0.46022	1.1529	–0.3618	0.0914	0.41825	1.1776	–0.3503	0.0887
0.52443	1.1583	–0.3632	0.0929	0.49959	1.1848	–0.3599	0.0915
0.54289	1.1599	–0.3614	0.0913	0.61109	1.1950	–0.3421	0.0863
0.62591	1.1671	–0.3410	0.0876	0.65101	1.1988	–0.3271	0.0829
0.71642	1.1752	–0.2959	0.0748	0.68749	1.2023	–0.3093	0.0797
0.76122	1.1794	–0.2647	0.0670	0.74139	1.2076	–0.2760	0.0699
0.81236	1.1842	–0.2220	0.0569	0.80031	1.2135	–0.2301	0.0584
0.93044	1.1957	–0.0943	0.0237	0.82967	1.2165	–0.2034	0.0516
				0.91837	1.2257	–0.1079	0.0276
T = 303.15 K				**T = 313.15 K**			
0.05532	1.1749	–0.0744	0.0185	0.09870	1.2061	–0.1251	0.0322
0.12452	1.1806	–0.1551	0.0400	0.14059	1.2099	–0.1699	0.0432
0.21391	1.1882	–0.2393	0.0605	0.20498	1.2157	–0.2291	0.0578
0.24263	1.1906	–0.2615	0.0663	0.28012	1.2228	–0.2835	0.0708
0.32015	1.1975	–0.3097	0.0789	0.33154	1.2277	–0.3116	0.0796
0.35488	1.2006	–0.3257	0.0817	0.39642	1.2341	–0.3364	0.0844
0.39403	1.2042	–0.3397	0.0860	0.42184	1.2366	–0.3429	0.0874
0.46289	1.2107	–0.3537	0.0902	0.48017	1.2425	–0.3510	0.0889
0.50582	1.2148	–0.3557	0.0898	0.53362	1.2480	–0.3499	0.0886
0.55294	1.2194	–0.3517	0.0896	0.59787	1.2548	–0.3380	0.0849
0.59948	1.2240	–0.3416	0.0866	0.64581	1.2599	–0.3216	0.0817
0.64556	1.2286	–0.3256	0.0827	0.69692	1.2655	–0.2970	0.0760
0.73481	1.2379	–0.2773	0.0701	0.76563	1.2732	–0.2523	0.0630
0.80058	1.2449	–0.2272	0.0579	0.82719	1.2803	–0.2010	0.0509
0.89974	1.2558	–0.1284	0.0329	0.92806	1.2922	–0.0939	0.0234
0.94851	1.2613	–0.0695	0.0171				
(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano							
T = 283.15 K				**T = 293.15 K**			
0.05081	0.9723	–1.2253	0.3669	0.04475	0.9822	–1.1196	0.3352
0.09534	0.9768	–2.1180	0.6227	0.06112	0.9840	–1.4893	0.4426
0.20207	0.9918	–3.7269	1.0563	0.07681	0.9859	–1.8250	0.5410
0.30420	1.0099	–4.7343	1.2965	0.11148	0.9905	–2.5053	0.7344
0.39934	1.0292	–5.2939	1.4100	0.17542	1.0005	–3.5576	1.0189
0.49919	1.0518	–5.5025	1.4360	0.21310	1.0072	–4.0667	1.1492
0.59565	1.0761	–5.3093	1.3613	0.28514	1.0214	–4.8343	1.3362
0.70315	1.1060	–4.5926	1.1574	0.29825	1.0242	–4.9467	1.3601
0.80987	1.1388	–3.3384	0.8303	0.39809	1.0468	–5.5456	1.4867
0.89598	1.1672	–1.9646	0.4823	0.45888	1.0619	–5.6956	1.5037
0.96165	1.1896	–0.7502	0.1824	0.49544	1.0714	–5.7092	1.4986
				0.55980	1.0890	–5.5932	1.4506
				0.59990	1.1004	–5.4301	1.3968
				0.70459	1.1321	–4.6713	1.1824
				0.71739	1.1362	–4.5452	1.1494
				0.77018	1.1533	–3.9487	0.9916
				0.80306	1.1643	–3.5154	0.8795

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.28. *Continuación.*

x	$\alpha\times10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p\times10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$	x	$\alpha\times10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p\times10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$
				0.88983	1.1944	−2.1513	0.5337
				0.89455	1.1961	−2.0683	0.5113
				0.93359	1.2101	−1.3487	0.3314
				0.95033	1.2162	−1.0228	0.2508
	T = 303.15 K				**T = 313.15 K**		
0.04256	0.9927	−1.0948	0.3279	0.04276	1.0038	−1.1261	0.3386
0.06147	0.9952	−1.5409	0.4601	0.05738	1.0060	−1.4864	0.4445
0.07122	0.9966	−1.7614	0.5220	0.07190	1.0084	−1.8313	0.5435
0.09007	0.9994	−2.1697	0.6397	0.07765	1.0093	−1.9642	0.5831
0.09442	1.0000	−2.2605	0.6653	0.09721	1.0127	−2.4011	0.7079
0.10584	1.0018	−2.4931	0.7308	0.12403	1.0176	−2.9604	0.8651
0.16901	1.0128	−3.6287	1.0410	0.17300	1.0273	−3.8619	1.1084
0.20445	1.0196	−4.1577	1.1804	0.20305	1.0338	−4.3379	1.2394
0.22424	1.0237	−4.4205	1.2471	0.25666	1.0463	−5.0427	1.4151
0.26169	1.0318	−4.8561	1.3571	0.30074	1.0575	−5.4868	1.5232
0.30860	1.0427	−5.2916	1.4572	0.38698	1.0813	−6.0208	1.6384
0.39718	1.0651	−5.7992	1.5600	0.39689	1.0842	−6.0553	1.6402
0.46119	1.0828	−5.9262	1.5715	0.50116	1.1165	−6.1131	1.6163
0.50288	1.0949	−5.9073	1.5498	0.50128	1.1165	−6.1129	1.6172
0.60113	1.1249	−5.5621	1.4332	0.59560	1.1479	−5.7339	1.4886
0.69569	1.1558	−4.8492	1.2310	0.70229	1.1854	−4.8785	1.2457
0.80260	1.1928	−3.6031	0.9043	0.71195	1.1889	−4.7800	1.2169
0.84932	1.2097	−2.9091	0.7259	0.80976	1.2250	−3.5841	0.9044
0.89302	1.2258	−2.1742	0.5411	0.81503	1.2270	−3.5089	0.8848
0.90909	1.2319	−1.8824	0.4677	0.87080	1.2484	−2.6398	0.6637
0.93764	1.2428	−1.3345	0.3316	0.88093	1.2524	−2.4665	0.6194
0.95697	1.2502	−0.9415	0.2344	0.89407	1.2575	−2.2342	0.5617
				0.91321	1.2651	−1.8799	0.4717
				0.94973	1.2799	−1.1469	0.2882
			(x) n-heptano + (1–x) 1–clorooctano				
	T = 283.15 K				**T = 293.15 K**		
0.07068	0.9695	−0.8624	0.2012	0.06963	0.9836	−0.7852	0.1782
0.11200	0.9759	−1.2819	0.2980	0.10996	0.9908	−1.1654	0.2667
0.20412	0.9915	−2.0513	0.4788	0.20380	1.0088	−1.8863	0.4330
0.28421	1.0062	−2.5787	0.6031	0.29699	1.0282	−2.4240	0.5546
0.39866	1.0289	−3.1463	0.7459	0.39353	1.0497	−2.8266	0.6516
0.49599	1.0499	−3.4484	0.8234	0.50565	1.0766	−3.0967	0.7248
0.59562	1.0734	−3.5387	0.8590	0.59744	1.1005	−3.1312	0.7399
0.68565	1.0969	−3.3701	0.8302	0.69589	1.1282	−2.9302	0.7050
0.79002	1.1273	−2.7913	0.6974	0.80157	1.1611	−2.3648	0.5802
0.88164	1.1577	−1.8682	0.4740	0.90012	1.1954	−1.4302	0.3583
0.94461	1.1808	−0.9749	0.2511	0.94620	1.2129	−0.8355	0.2109
	T = 303.15 K				**T = 313.15 K**		
0.07082	0.9985	−0.7303	0.1634	0.07181	1.0136	−0.6719	0.1434
0.12197	1.0089	−1.1640	0.2569	0.10952	1.0221	−0.9683	0.2062
0.20103	1.0260	−1.7071	0.3785	0.20056	1.0439	−1.5438	0.3284
0.29863	1.0486	−2.2024	0.4897	0.29508	1.0681	−1.9602	0.4178
0.40353	1.0747	−2.5536	0.5701	0.39042	1.0941	−2.2226	0.4690
0.49915	1.1000	−2.7197	0.6115	0.50176	1.1262	−2.3530	0.4968
0.59151	1.1259	−2.7295	0.6225	0.59506	1.1547	−2.3204	0.4966
0.69000	1.1556	−2.5458	0.5877	0.69029	1.1855	−2.1404	0.4633
0.81212	1.1957	−1.9631	0.4661	0.80409	1.2247	−1.6852	0.3757
0.89030	1.2238	−1.3281	0.3206	0.89004	1.2566	−1.1150	0.2552
0.94839	1.2461	−0.6949	0.1707	0.95135	1.2807	−0.5548	0.1297

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.28. *Continuación.*

x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$	x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$
(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol							
T = 283.15 K				**T = 293.15 K**			
0.08196	0.8494	–0.4707	0.0503	0.05726	0.8561	–0.5016	0.0850
0.12753	0.8654	–0.5469	0.0349	0.08011	0.8638	–0.6503	0.1006
0.19510	0.8893	–0.6432	0.0191	0.09192	0.8678	–0.7195	0.1109
0.29965	0.9257	–0.9502	0.0721	0.10656	0.8729	–0.7999	0.1235
0.39466	0.9584	–1.3217	0.1702	0.12916	0.8807	–0.9145	0.1391
0.49631	0.9951	–1.5438	0.2451	0.14810	0.8873	–1.0041	0.1543
0.59500	1.0336	–1.3914	0.2280	0.20185	0.9063	–1.2400	0.1875
0.70457	1.0795	–0.8464	0.1167	0.24761	0.9226	–1.4278	0.2246
0.79337	1.1179	–0.3105	0.0069	0.30120	0.9419	–1.6310	0.2681
0.90760	1.1687	0.5004	–0.1587	0.35209	0.9605	–1.7938	0.3049
0.92411	1.1764	0.6631	–0.1918	0.40494	0.9803	–1.9117	0.3394
0.94014	1.1840	0.8275	–0.2293	0.49782	1.0166	–1.9331	0.3577
0.95467	1.1908	0.9629	–0.2616	0.56055	1.0424	–1.7865	0.3317
0.98582	1.2031	0.8994	–0.2437	0.60165	1.0599	–1.6203	0.2990
				0.67185	1.0906	–1.2291	0.2113
				0.70251	1.1044	–1.0263	0.1659
				0.76345	1.1321	–0.5893	0.0718
				0.79850	1.1482	–0.3252	0.0153
				0.82662	1.1612	–0.1077	–0.0344
				0.90648	1.1986	0.5470	–0.1693
				0.91278	1.2016	0.5996	–0.1818
				0.91990	1.2050	0.6580	–0.1939
				0.93482	1.2120	0.7726	–0.2185
				0.94182	1.2152	0.8198	–0.2263
				0.94766	1.2179	0.8538	–0.2353
				0.96330	1.2248	0.9033	–0.2418
				0.97030	1.2277	0.8925	–0.2366
				0.98580	1.2331	0.7140	–0.1903
T = 303.15 K				**T = 313.15 K**			
0.05467	0.8709	–0.5820	0.1094	0.08695	0.8976	–1.1089	0.2352
0.09134	0.8831	–0.9414	0.1804	0.12806	0.9114	–1.6322	0.3571
0.13220	0.8970	–1.3057	0.2528	0.19148	0.9336	–2.3147	0.5219
0.19071	0.9175	–1.7501	0.3465	0.29934	0.9747	–2.9751	0.6746
0.24572	0.9375	–2.0754	0.4172	0.39195	1.0135	–3.0420	0.6816
0.30073	0.9582	–2.3043	0.4686	0.49584	1.0600	–2.7192	0.5965
0.34918	0.9770	–2.4238	0.4948	0.59819	1.1079	–2.1486	0.4558
0.39692	0.9961	–2.4664	0.5067	0.69268	1.1537	–1.4460	0.2888
0.47400	1.0282	–2.3833	0.4885	0.79612	1.2058	–0.4421	0.0475
0.50122	1.0399	–2.3115	0.4707	0.90634	1.2623	0.6603	–0.2048
0.61440	1.0901	–1.7995	0.3545	0.92662	1.2720	0.7564	–0.2179
0.66677	1.1143	–1.4592	0.2753	0.94030	1.2783	0.7720	–0.2147
0.69170	1.1259	–1.2769	0.2371	0.95771	1.2858	0.7116	–0.1858
0.75734	1.1572	–0.7413	0.1147	0.98082	1.2947	0.4380	–0.1022
0.79481	1.1754	–0.4048	0.0357				
0.82833	1.1918	–0.0915	–0.0373				
0.88946	1.2218	0.4687	–0.1611				
0.90882	1.2311	0.6212	–0.1913				
0.91976	1.2363	0.6946	–0.2016				
0.92632	1.2395	0.7323	–0.2120				
0.94392	1.2476	0.8001	–0.2216				
0.94836	1.2496	0.8071	–0.2207				
0.96937	1.2584	0.7508	–0.1946				
0.97426	1.2603	0.7072	–0.1804				
0.98012	1.2624	0.6322	–0.1607				
0.98546	1.2642	0.5355	–0.1393				

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.28. *Continuación.*

x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$	x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$
(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-heptano							
T = 283.15 K				**T = 293.15 K**			
0.07792	1.2140	1.9277	–0.3208	0.08428	1.2442	1.8506	–0.2835
0.12431	1.2193	2.8314	–0.4717	0.12924	1.2483	2.6222	–0.3957
0.20411	1.2263	4.0083	–0.6519	0.19647	1.2530	3.5267	–0.5279
0.29334	1.2313	4.8282	–0.7811	0.28829	1.2572	4.3347	–0.6427
0.40158	1.2338	5.2326	–0.8276	0.38309	1.2588	4.7254	–0.6853
0.50191	1.2331	5.1305	–0.7977	0.49974	1.2579	4.6928	–0.6737
0.60191	1.2299	4.6541	–0.7118	0.59761	1.2548	4.3016	–0.6080
0.69068	1.2251	3.9678	–0.5965	0.69390	1.2497	3.6422	–0.5087
0.80364	1.2166	2.7866	–0.4130	0.79772	1.2422	2.6610	–0.3651
0.89843	1.2074	1.5548	–0.2262	0.90499	1.2322	1.3729	–0.1885
0.93653	1.2031	1.0002	–0.1442	0.93036	1.2294	1.0280	–0.1404
T = 303.15 K				**T = 313.15 K**			
0.05501	1.2724	1.1239	–0.1507	0.06751	1.3054	1.1757	–0.1282
0.11350	1.2768	2.1000	–0.2816	0.12176	1.3081	1.9383	–0.2070
0.18969	1.2811	3.0678	–0.4030	0.19842	1.3108	2.7683	–0.2939
0.28284	1.2842	3.8422	–0.5018	0.29030	1.3125	3.4260	–0.3669
0.40556	1.2851	4.2835	–0.5515	0.40445	1.3123	3.8054	–0.4007
0.50873	1.2834	4.2304	–0.5334	0.51729	1.3100	3.7761	–0.3975
0.59686	1.2804	3.9254	–0.4940	0.59535	1.3072	3.5509	–0.3800
0.69511	1.2754	3.3368	–0.4156	0.69310	1.3022	3.0540	–0.3284
0.80303	1.2678	2.4136	–0.3017	0.80531	1.2945	2.2032	–0.2399
0.90430	1.2586	1.2926	–0.1628	0.90533	1.2857	1.1914	–0.1341
0.93493	1.2554	0.9042	–0.1131	0.93551	1.2826	0.8373	–0.0942
(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano							
T = 283.15 K				**T = 293.15 K**			
0.09490	1.1315	1.5119	–0.1331	0.04745	1.1512	0.8947	–0.0953
0.13483	1.1367	2.0619	–0.1918	0.08930	1.1571	1.6076	–0.1773
0.21682	1.1469	3.0126	–0.2950	0.13703	1.1637	2.3315	–0.2645
0.31178	1.1577	3.7920	–0.3887	0.18365	1.1698	2.9452	–0.3374
0.41368	1.1677	4.2267	–0.4398	0.21687	1.1740	3.3256	–0.3859
0.51170	1.1757	4.2528	–0.4372	0.24928	1.1779	3.6508	–0.4262
0.61062	1.1820	3.9097	–0.3860	0.31015	1.1848	4.1388	–0.4883
0.69142	1.1860	3.3812	–0.3144	0.37264	1.1913	4.4741	–0.5326
0.79819	1.1898	2.3982	–0.1910	0.39061	1.1931	4.5397	–0.5398
0.85729	1.1914	1.7461	–0.1234	0.41104	1.1950	4.5978	–0.5458
0.91483	1.1929	1.0608	–0.0644	0.44345	1.1978	4.6543	–0.5524
				0.48871	1.2016	4.6612	–0.5524
				0.50622	1.2029	4.6417	–0.5467
				0.52473	1.2042	4.6080	–0.5418
				0.58625	1.2083	4.4015	–0.5093
				0.60944	1.2097	4.2872	–0.4928
				0.64569	1.2116	4.0701	–0.4611
				0.69770	1.2140	3.6808	–0.4060
				0.74616	1.2158	3.2411	–0.3491
				0.79498	1.2173	2.7295	–0.2822
				0.85724	1.2189	1.9883	–0.1939
				0.89364	1.2196	1.5149	–0.1421
				0.92222	1.2200	1.1251	–0.0998
				0.94590	1.2204	0.7917	–0.0681

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.28. *Continuación.*

x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$	x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$
	$T = 303.15$ K				$T = 313.15$ K		
0.05600	1.1793	1.1670	–0.1508	0.07444	1.2098	1.6694	–0.2438
0.09507	1.1852	1.8860	–0.2418	0.13381	1.2188	2.7600	–0.3993
0.11759	1.1884	2.2654	–0.2948	0.22494	1.2313	4.0463	–0.5891
0.13916	1.1915	2.6049	–0.3387	0.31229	1.2418	4.8687	–0.7096
0.17800	1.1968	3.1582	–0.4144	0.39361	1.2503	5.2996	–0.7666
0.21329	1.2014	3.5969	–0.4734	0.49682	1.2594	5.4150	–0.7807
0.22706	1.2031	3.7518	–0.4944	0.60486	1.2668	5.0553	–0.7221
0.31496	1.2134	4.5292	–0.6000	0.69807	1.2716	4.3757	–0.6182
0.40735	1.2228	4.9654	–0.6602	0.80070	1.2749	3.2525	–0.4515
0.43662	1.2255	5.0252	–0.6664	0.86602	1.2760	2.3402	–0.3218
0.49097	1.2300	5.0401	–0.6659	0.93188	1.2761	1.2681	–0.1721
0.51464	1.2319	5.0083	–0.6613				
0.55917	1.2350	4.8876	–0.6407				
0.60696	1.2379	4.6720	–0.6063				
0.69572	1.2424	4.0471	–0.5139				
0.72595	1.2436	3.7709	–0.4732				
0.79942	1.2458	2.9744	–0.3647				
0.86308	1.2471	2.1494	–0.2546				
0.91983	1.2477	1.3170	–0.1512				
0.94313	1.2478	0.9505	–0.1081				
			(x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano				
	$T = 283.15$ K				$T = 293.15$ K		
0.08104	0.9802	–0.2520	0.3774	0.07375	0.9898	–0.2110	0.3419
0.11687	0.9867	–0.2235	0.4733	0.12012	0.9987	–0.1898	0.4726
0.21031	1.0060	0.0587	0.5984	0.21231	1.0188	0.0544	0.6030
0.30232	1.0268	0.4259	0.6194	0.28901	1.0371	0.3444	0.6280
0.40594	1.0508	0.7497	0.5947	0.39919	1.0646	0.7305	0.5959
0.50158	1.0729	0.8871	0.5608	0.50300	1.0908	0.9548	0.5421
0.60629	1.0970	0.8605	0.5144	0.59927	1.1151	1.0039	0.4787
0.69259	1.1171	0.7375	0.4612	0.70978	1.1431	0.8817	0.3965
0.80529	1.1443	0.5075	0.3483	0.80148	1.1668	0.6670	0.3095
0.89742	1.1678	0.2932	0.2080	0.90052	1.1932	0.3593	0.1817
0.95307	1.1826	0.1467	0.0995	0.95076	1.2071	0.1831	0.0963
	$T = 303.15$ K				$T = 313.15$ K		
0.07752	1.0017	–0.1748	0.3420	0.06191	1.0098	–0.1244	0.2760
0.12354	1.0112	–0.1579	0.4729	0.12695	1.0240	–0.1283	0.4722
0.21496	1.0323	0.0507	0.6106	0.20861	1.0439	0.0202	0.6067
0.30714	1.0557	0.3838	0.6356	0.28843	1.0651	0.2820	0.6477
0.39623	1.0796	0.7169	0.6007	0.40295	1.0977	0.7388	0.5947
0.54281	1.1198	1.0915	0.4881	0.50258	1.1272	1.0874	0.5015
0.60261	1.1362	1.1417	0.4359	0.60382	1.1574	1.2815	0.3917
0.70070	1.1632	1.0731	0.3507	0.69972	1.1858	1.2498	0.2986
0.80636	1.1922	0.8017	0.2600	0.80868	1.2176	0.9407	0.2124
0.88873	1.2152	0.4833	0.1735	0.89380	1.2426	0.5416	0.1424
0.95798	1.2352	0.1812	0.0761	0.94395	1.2577	0.2784	0.0878
			(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano				
	$T = 283.15$ K				$T = 293.15$ K		
0.08321	0.9740	0.2621	0.0228	0.08516	0.9881	0.3373	0.0041
0.13174	0.9825	0.3605	0.0499	0.16082	1.0026	0.5418	0.0262
0.20301	0.9952	0.4535	0.0926	0.19294	1.0088	0.6098	0.0392
0.29730	1.0127	0.5152	0.1511	0.29895	1.0303	0.7804	0.0772
0.41543	1.0364	0.5436	0.2101	0.41866	1.0564	0.9022	0.1085
0.50697	1.0564	0.5513	0.2309	0.50184	1.0760	0.9474	0.1153

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.28. *Continuación.*

x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$	x	$\alpha \times 10^3$	$(\partial V^E/\partial T)_p \times 10^3$	$(\partial H^E/\partial p)_T$
0.60297	1.0791	0.5509	0.2280	0.60954	1.1030	0.9453	0.1139
0.71045	1.1069	0.5267	0.1969	0.71391	1.1313	0.8559	0.1001
0.79285	1.1300	0.4705	0.1548	0.79206	1.1539	0.7174	0.0847
0.89318	1.1603	0.3200	0.0854	0.89875	1.1869	0.4140	0.0496
0.94121	1.1757	0.2010	0.0481	0.93959	1.2003	0.2614	0.0334
	T = 303.15 K				**T = 313.15 K**		
0.08814	1.0029	0.4199	–0.0183	0.08861	1.0173	0.4953	–0.0391
0.14715	1.0150	0.6345	–0.0143	0.13718	1.0281	0.7168	–0.0525
0.20386	1.0270	0.8075	–0.0108	0.19542	1.0413	0.9522	–0.0622
0.30639	1.0497	1.0610	–0.0007	0.30684	1.0679	1.3336	–0.0856
0.41923	1.0764	1.2613	–0.0014	0.41281	1.0948	1.6069	–0.1082
0.50210	1.0972	1.3438	–0.0024	0.50121	1.1185	1.7395	–0.1247
0.60137	1.1236	1.3457	–0.0039	0.60449	1.1475	1.7402	–0.1249
0.70612	1.1530	1.2036	0.0011	0.71677	1.1807	1.5081	–0.1003
0.79520	1.1795	0.9527	0.0112	0.78516	1.2017	1.2416	–0.0688
0.90296	1.2139	0.4998	0.0185	0.89900	1.2388	0.6246	–0.0136
0.94511	1.2282	0.2889	0.0164	0.93247	1.2504	0.4176	–0.0018
			(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol				
	T = 283.15 K				**T = 293.15 K**		
0.07600	0.8458	0.4079	–0.0105	0.06681	0.8580	0.2927	0.0102
0.11579	0.8581	0.6051	–0.0203	0.09348	0.8662	0.3995	0.0139
0.12907	0.8623	0.6652	–0.0224	0.09962	0.8681	0.4229	0.0140
0.15756	0.8712	0.7825	–0.0266	0.12730	0.8767	0.5220	0.0170
0.21238	0.8884	0.9598	–0.0288	0.12901	0.8773	0.5277	0.0163
0.31255	0.9205	1.1287	–0.0086	0.20736	0.9021	0.7436	0.0300
0.39771	0.9487	1.1618	0.0180	0.29567	0.9309	0.8785	0.0535
0.49452	0.9825	1.1538	0.0373	0.38727	0.9619	0.9280	0.0820
0.60132	1.0226	1.1532	0.0265	0.50268	1.0034	0.9295	0.1025
0.69052	1.0586	1.1559	–0.0093	0.60569	1.0433	0.9241	0.0911
0.78795	1.1004	1.0880	–0.0531	0.69238	1.0793	0.9165	0.0593
0.89580	1.1484	0.7631	–0.0671	0.79144	1.1230	0.8555	0.0102
0.92071	1.1596	0.6281	–0.0599	0.82604	1.1389	0.8033	–0.0035
0.93883	1.1677	0.5124	–0.0511	0.89292	1.1701	0.6236	–0.0238
0.95271	1.1740	0.4131	–0.0430	0.91274	1.1795	0.5443	–0.0256
0.96952	1.1815	0.2798	–0.0302	0.93325	1.1892	0.4469	–0.0250
				0.93974	1.1923	0.4125	–0.0239
	T = 303.15 K				**T = 313.15 K**		
0.06289	0.8721	0.2141	0.0291	0.05437	0.8852	0.1354	0.0416
0.07239	0.8751	0.2425	0.0335	0.08683	0.8953	0.1934	0.0674
0.13472	0.8945	0.4035	0.0597	0.11392	0.9038	0.2335	0.0889
0.16090	0.9029	0.4590	0.0718	0.12979	0.9089	0.2543	0.1004
0.22077	0.9223	0.5609	0.0960	0.15485	0.9169	0.2842	0.1180
0.29781	0.9480	0.6466	0.1240	0.16883	0.9214	0.2996	0.1292
0.39465	0.9819	0.6971	0.1527	0.20715	0.9340	0.3381	0.1521
0.50460	1.0228	0.7060	0.1700	0.30031	0.9658	0.4143	0.1973
0.59861	1.0602	0.6958	0.1601	0.39530	1.0001	0.4651	0.2254
0.69427	1.1008	0.6768	0.1298	0.50663	1.0429	0.4826	0.2379
0.78820	1.1434	0.6310	0.0807	0.60559	1.0834	0.4653	0.2293
0.84496	1.1705	0.5666	0.0472	0.69656	1.1232	0.4368	0.2032
0.89662	1.1958	0.4606	0.0204	0.79335	1.1686	0.4003	0.1476
0.94006	1.2175	0.3176	0.0047	0.85217	1.1977	0.3628	0.1024
0.95277	1.2239	0.2634	0.0011	0.89804	1.2212	0.3092	0.0642
				0.93974	1.2431	0.2252	0.0335
				0.95558	1.2515	0.1802	0.0226

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

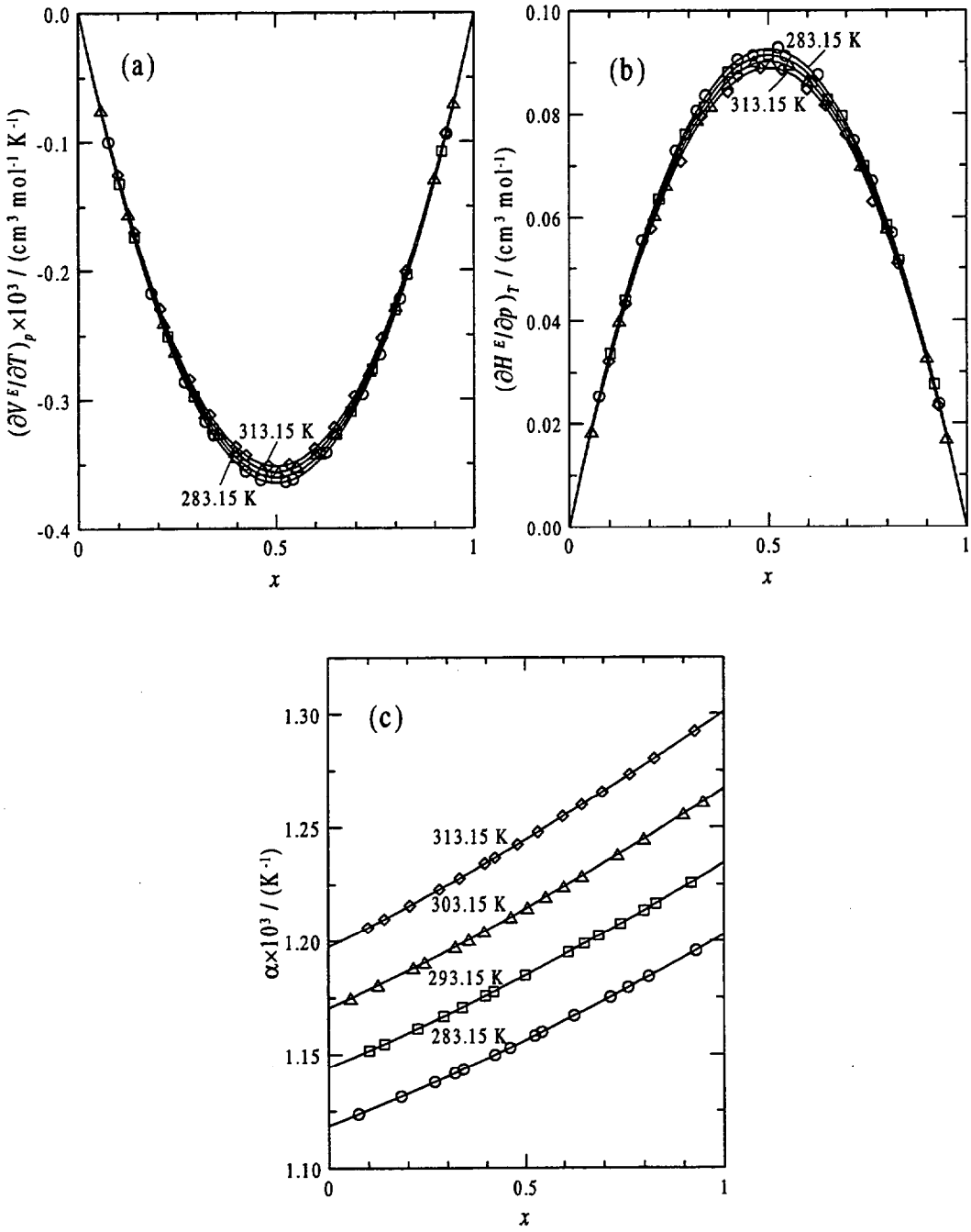


Figura 2.52. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

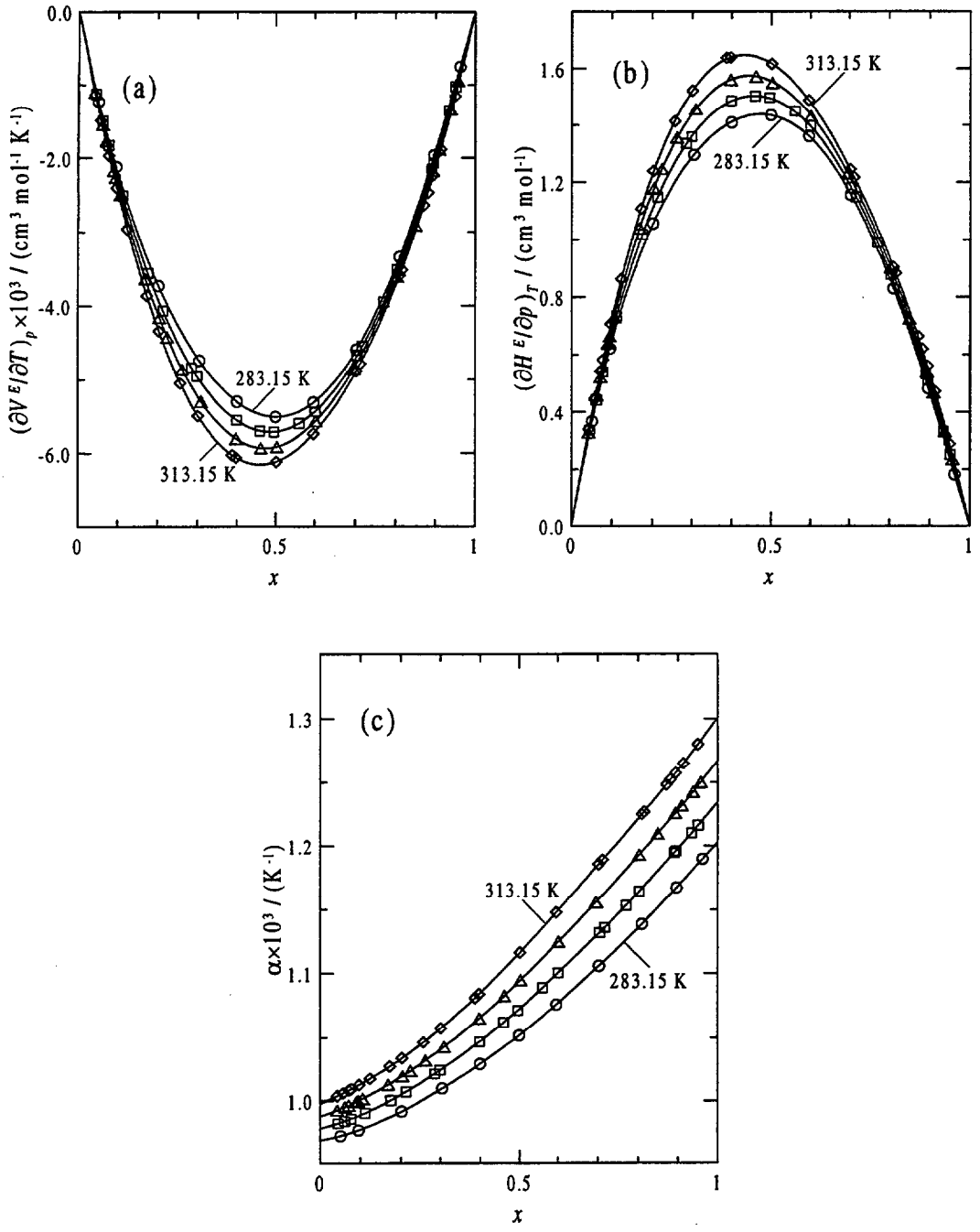


Figura 2.53. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

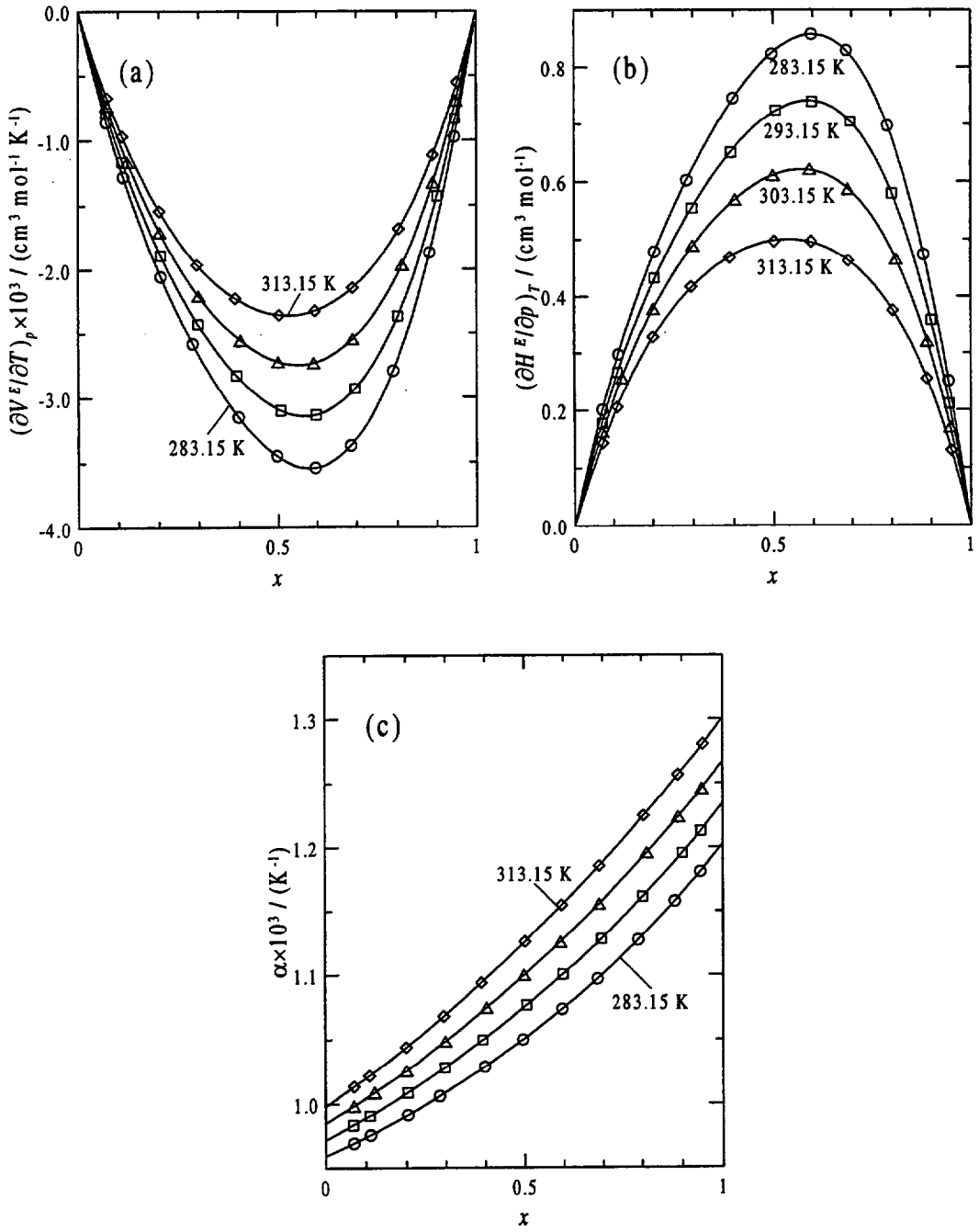


Figura 2.54. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–clorooctano} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

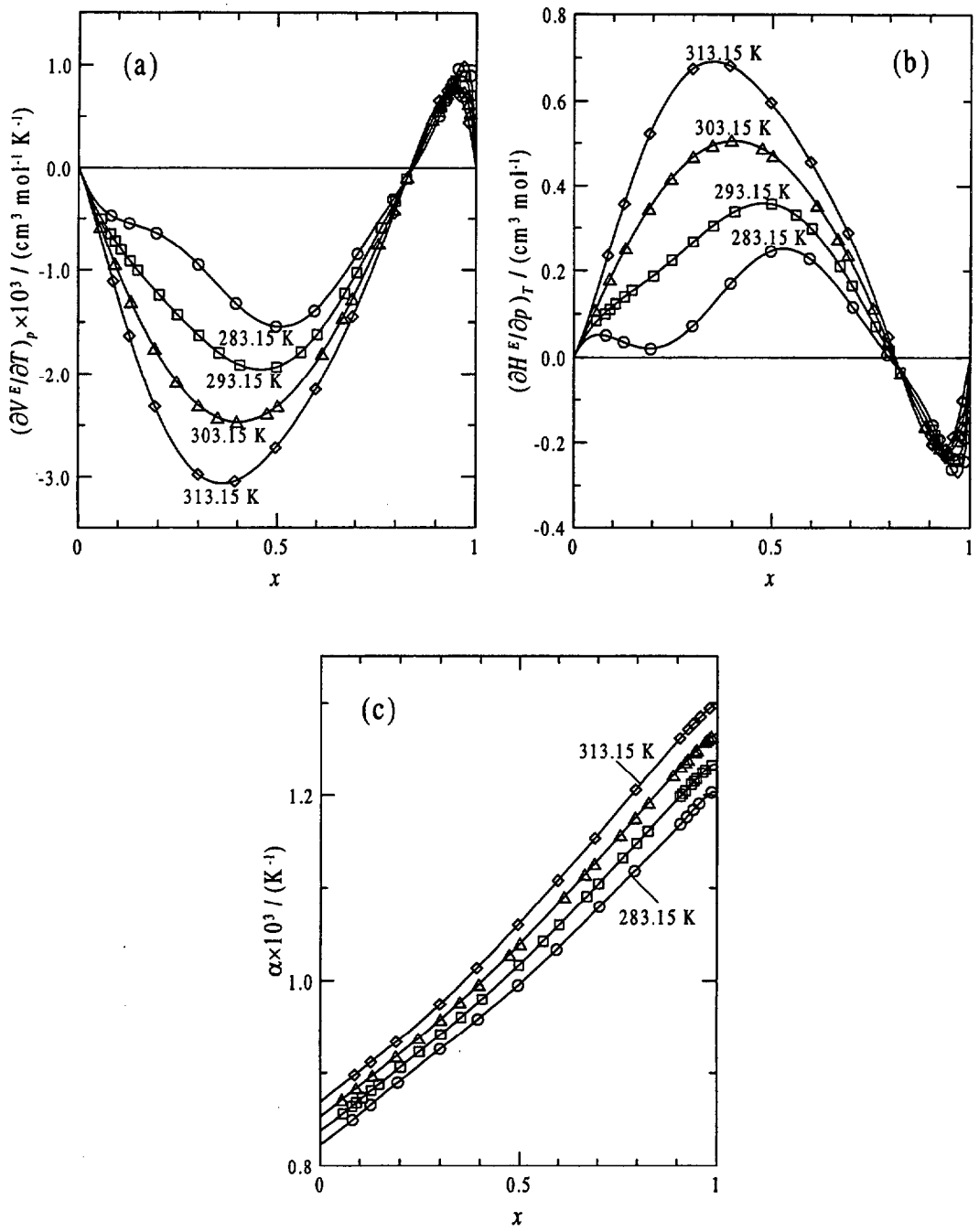


Figura 2.55. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

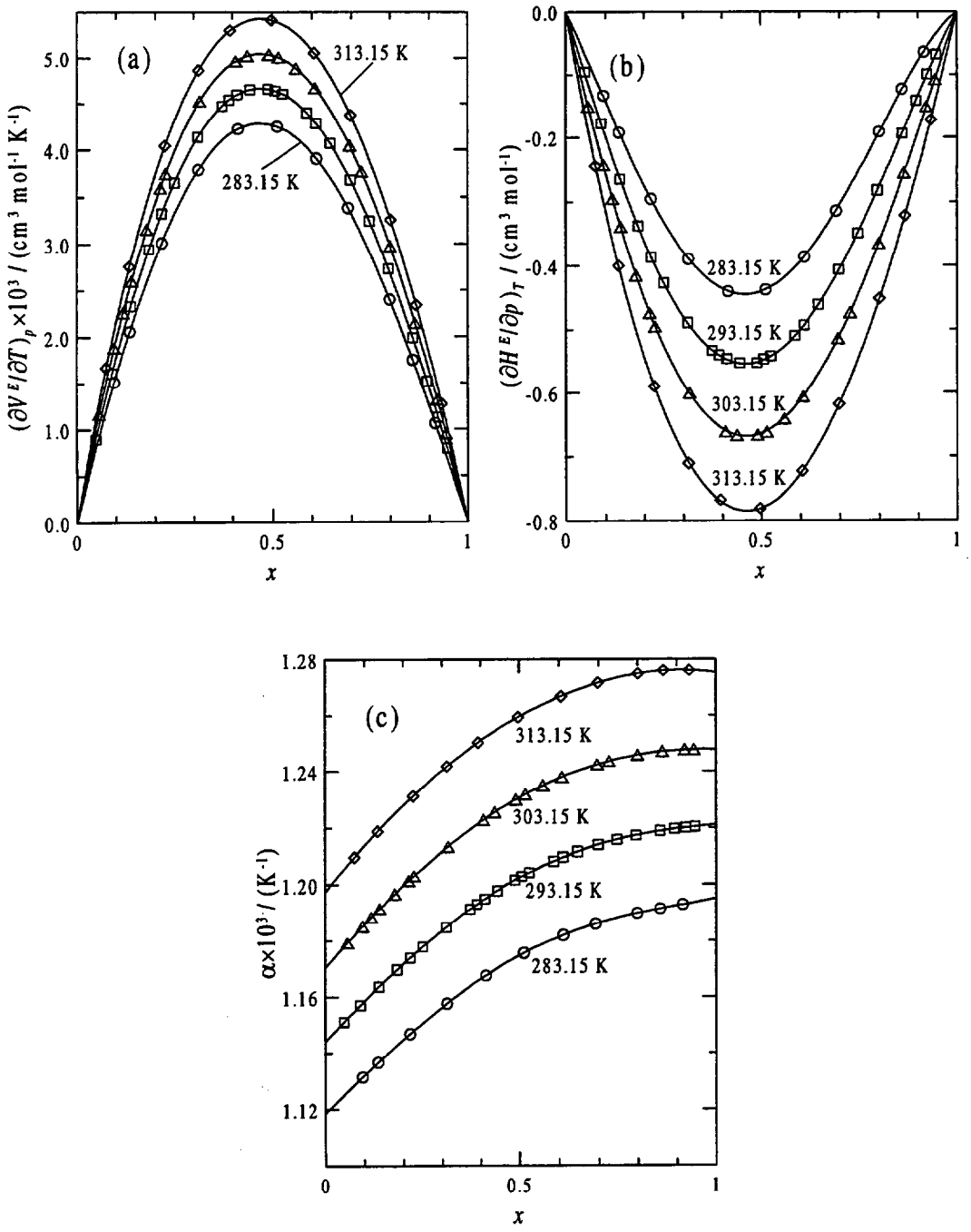


Figura 2.56. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

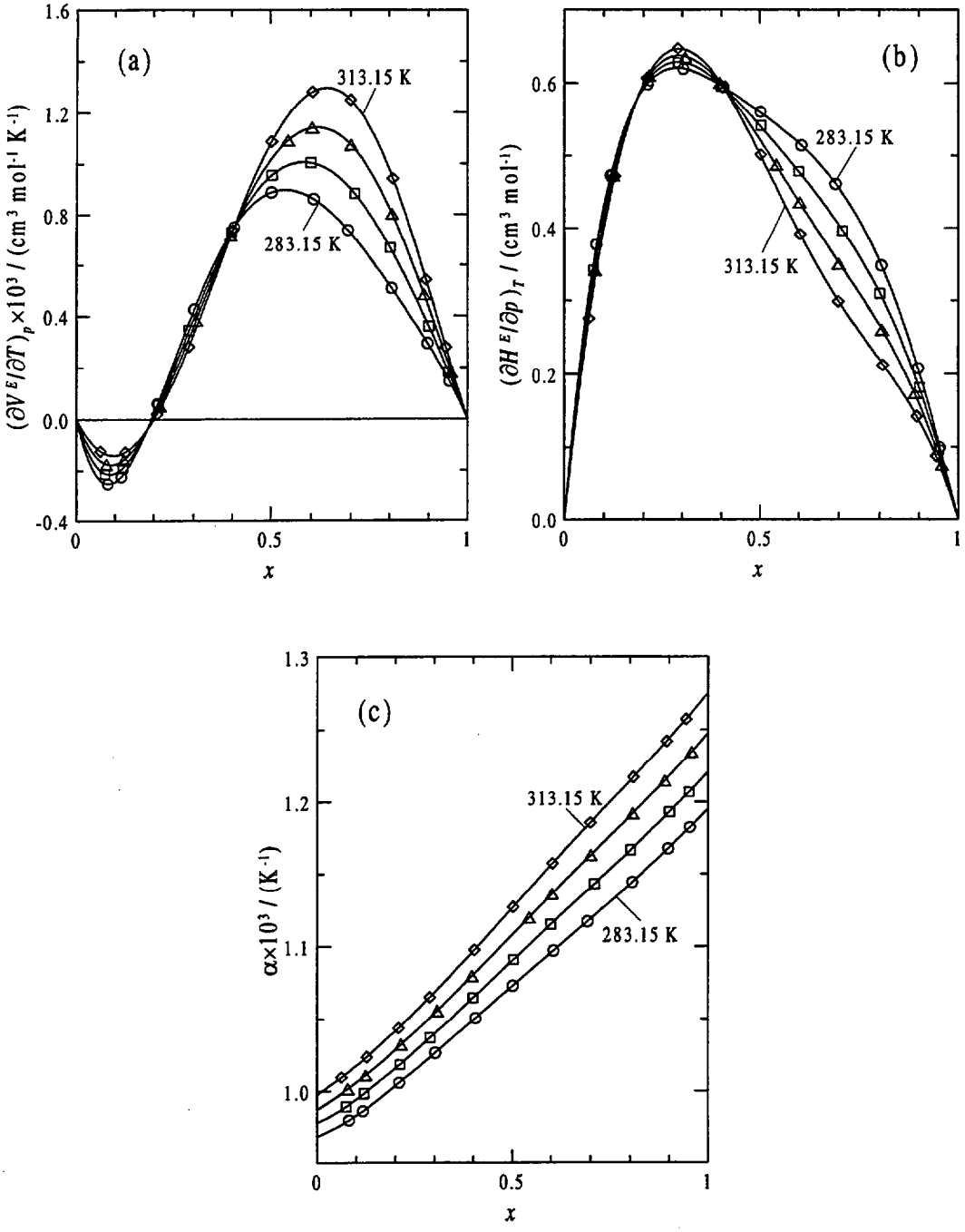


Figura 2.57. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

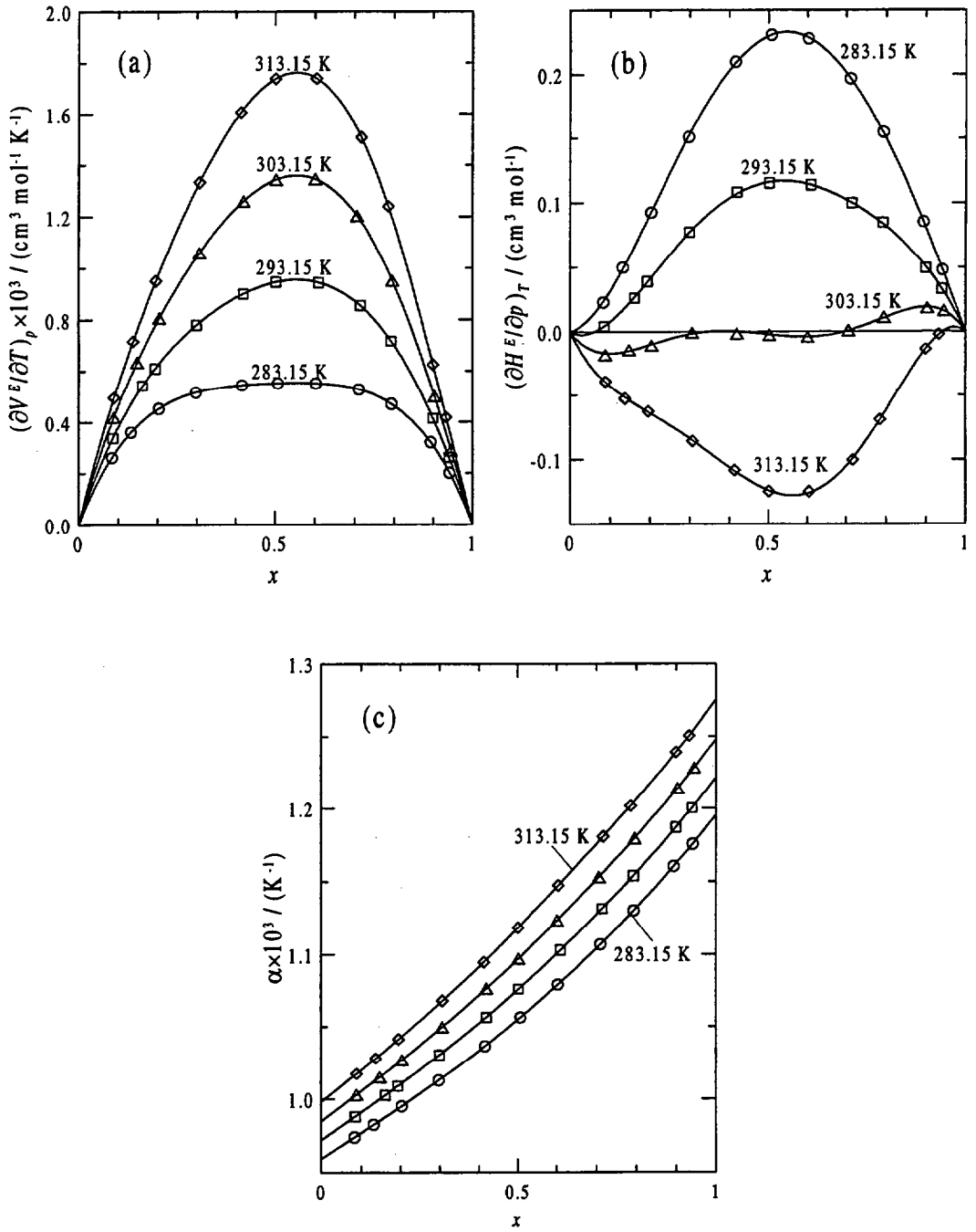


Figura 2.58. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

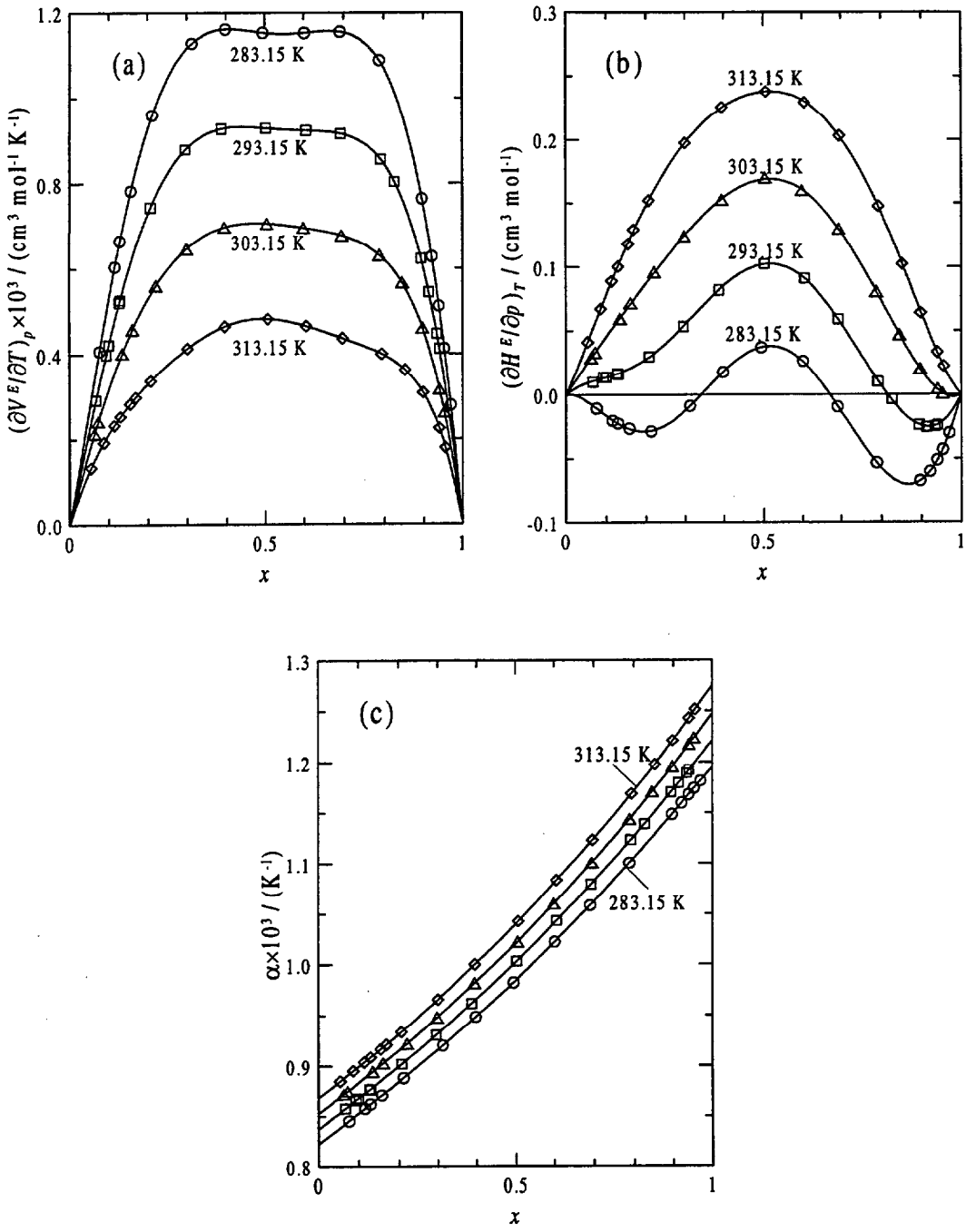


Figura 2.59. (a) Coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$, (b) coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficientes de expansión térmica isobáricos, α, frente a la composición para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

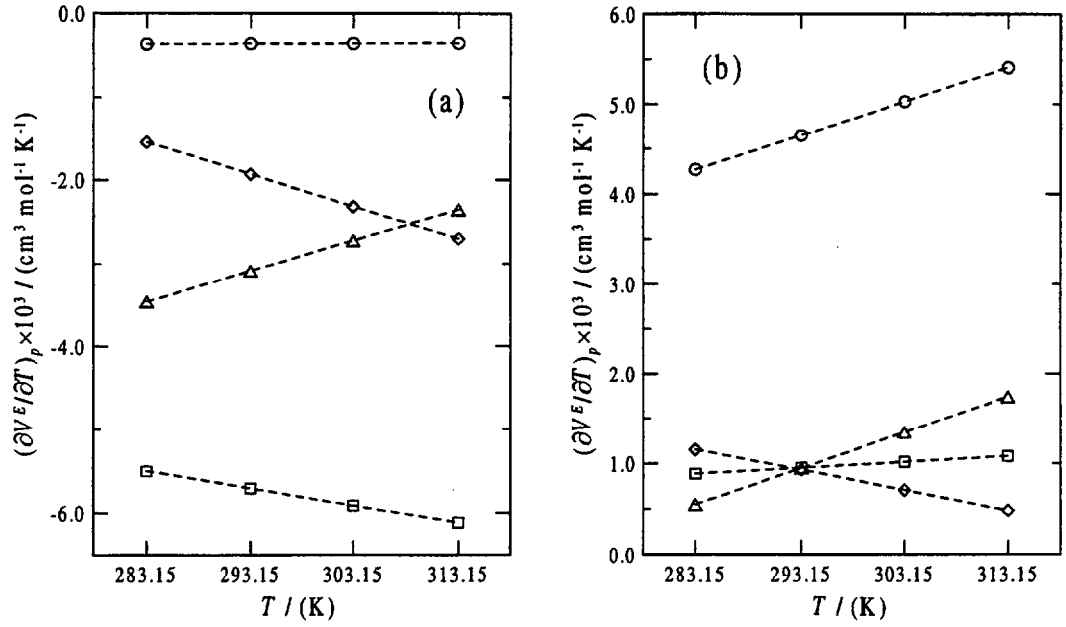


Figura 2.60. Valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ a la fracción equimolar para los sistemas (a) *n*-heptano o (b) butanoato de metilo + (*n*-octano, O; ciclooctano, □; 1–clorooctano, Δ; 1–octanol, ◇), en función de la temperatura.

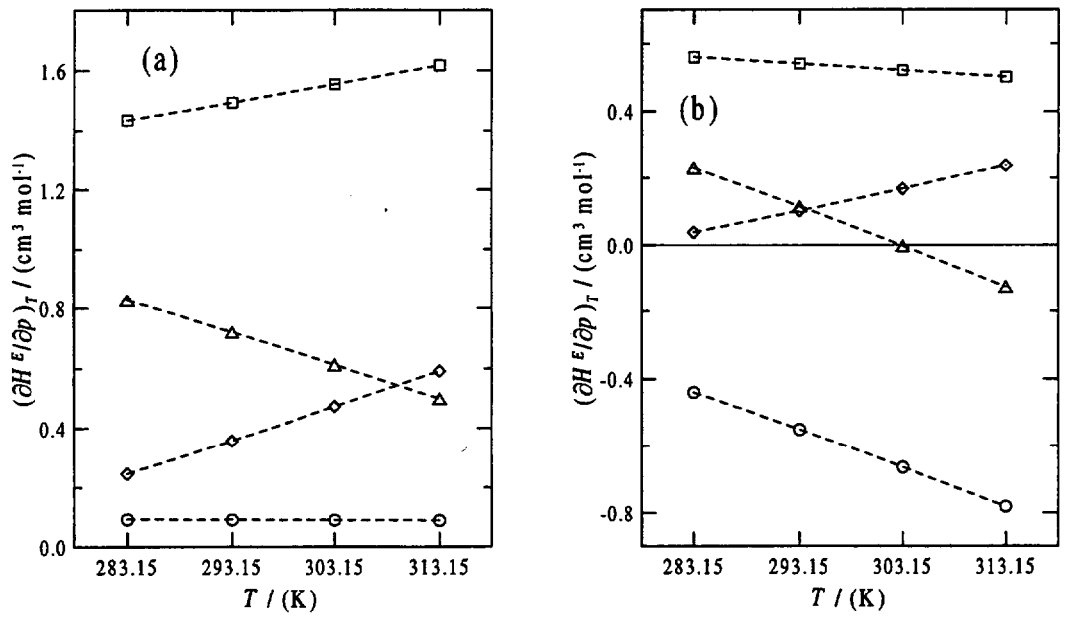


Figura 2.61. Valores de $(\partial H^E/\partial p)_T$ a la fracción equimolar para los sistemas (a) *n*-heptano o (b) butanoato de metilo + (*n*-octano, O; ciclooctano, □; 1–clorooctano, Δ; 1–octanol, ◇), en función de la temperatura.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.29. Parámetros, desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε) obtenidos con diversas ecuaciones de correlación a partir de datos experimentales (x,ν) o (x,η) para los distintos sistemas binarios y a varias temperaturas.

Ecuación		T (K)			
		283.15	293.15	303.15	313.15
		***n*-heptano (1) + *n*-octano (2)**			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	0.7286	0.6550	0.5951	0.5442
	ν_{21}	0.7940	0.7112	0.6430	0.5851
	s	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
	ε (%)	0.02	0.01	0.01	0.01
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	0.7115	0.6399	0.5823	0.5332
	ν_{1122}	0.7603	0.6829	0.6190	0.5642
	ν_{1222}	0.8110	0.7254	0.6547	0.5954
	s	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	ε (%)	0.02	0.01	0.01	0.01
Grunberg y Nissan (1949)	d	0.0170	0.0172	0.0168	0.0181
	s	0.0001	0.0001	0.0001	0.0001
	ε (%)	0.02	0.01	0.01	0.02
Heric (1966)	α_{12}	0.0249	0.0260	0.0202	0.0207
	s	0.0002	0.0003	0.0002	0.0003
	ε (%)	0.03	0.03	0.03	0.04
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	0.0251	0.0263	0.0127	0.0213
	β'_{12}	0.0034	0.0037	0.0053	0.0071
	s	0.0002	0.0003	0.0002	0.0002
	ε (%)	0.02	0.03	0.02	0.02
Hind y col. (1960)	η_{12}	0.5300	0.4704	0.4215	0.3795
	s	0.0002	0.0001	0.0001	0.0001
	ε (%)	0.02	0.02	0.03	0.03
		***n*-heptano (1) + ciclooctano (2)**			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	1.0042	0.8626	0.7722	0.6847
	ν_{21}	1.1685	1.0557	0.9369	0.8462
	s	0.017	0.010	0.010	0.008
	ε (%)	1.07	0.78	0.87	0.76
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	0.8131	0.7320	0.6508	0.5916
	ν_{1122}	1.2322	1.0453	0.9372	0.8319
	ν_{1222}	1.5081	1.3302	1.1527	1.0163
	s	0.006	0.002	0.003	0.003
	ε (%)	0.27	0.09	0.15	0.17
Grunberg y Nissan (1949)	d	−1.3747	−1.1831	−1.0472	−0.9329
	s	0.053	0.035	0.028	0.020
	ε (%)	4.30	3.48	2.88	2.43
Heric (1966)	α_{12}	−1.3540	−1.1674	−1.0353	−0.9185
	s	0.066	0.044	0.035	0.026
	ε (%)	4.16	3.37	2.74	2.32
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	−1.1693	−1.0296	−0.9194	−0.8337
	β'_{12}	0.6548	0.5092	0.4602	0.3783
	s	0.018	0.010	0.010	0.008
	ε (%)	1.07	0.78	0.87	0.76
Hind y col. (1960)	η_{12}	−0.1647	0.0111	0.1075	0.4334
	s	0.219	0.150	0.104	0.079
	ε (%)	18.63	15.30	11.32	5.45

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.29. *Continuación.*

Ecuación		T (K)			
		283.15	**293.15**	**303.15**	**313.15**
		***n*-heptano (1) + 1–clorooctano (2)**			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	0.8721	0.7768	0.6990	0.6349
	ν_{21}	1.1927	1.0388	0.9209	0.8253
	s	0.001	0.0004	0.0003	0.0003
	ε (%)	0.05	0.03	0.02	0.03
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	0.8104	0.7243	0.6560	0.5970
	ν_{1122}	1.0218	0.8996	0.8001	0.7227
	ν_{1222}	1.2871	1.1144	0.9829	0.8757
	s	0.001	0.0003	0.0004	0.0003
	ε (%)	0.04	0.02	0.03	0.03
Grunberg y Nissan (1949)	d	–0.0180	0.0027	0.0210	0.0353
	s	0.001	0.001	0.001	0.001
	ε (%)	0.14	0.13	0.11	0.15
Heric (1966)	α_{12}	–0.0086	0.0086	0.0230	0.0399
	s	0.001	0.001	0.001	0.001
	ε (%)	0.12	0.09	0.12	0.14
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	–0.0106	0.0072	0.0208	0.0376
	β'_{12}	–0.0133	–0.0101	–0.0162	–0.0191
	s	0.001	0.001	0.0003	0.0003
	ε (%)	0.06	0.04	0.03	0.03
Hind y col. (1960)	η_{12}	0.6670	0.5971	0.5395	0.4896
	s	0.007	0.005	0.003	0.002
	ε (%)	0.81	0.62	0.46	0.30
		***n*-heptano (1) + 1–octanol (2)**			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	1.2669	1.0953	0.9683	0.8548
	ν_{21}	4.8556	3.6948	2.8631	2.2819
	s	0.009	0.003	0.004	0.001
	ε (%)	0.28	0.10	0.09	0.06
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	1.0412	0.9310	0.8359	0.7478
	ν_{1122}	2.5460	2.0272	1.6690	1.3953
	ν_{1222}	6.5163	4.8533	3.6781	2.8736
	s	0.005	0.003	0.005	0.001
	ε (%)	0.18	0.08	0.06	0.06
Grunberg y Nissan (1949)	d	–0.6071	–0.5528	–0.4961	–0.4551
	s	0.081	0.054	0.035	0.025
	ε (%)	4.09	3.35	2.69	2.16
Heric (1966)	α_{12}	–0.6178	–0.5627	–0.5075	–0.4649
	s	0.104	0.070	0.046	0.032
	ε (%)	3.97	3.24	2.63	2.05
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	–0.8142	–0.7228	–0.6323	–0.5636
	β'_{12}	–0.4150	–0.3603	–0.2933	–0.2533
	s	0.009	0.003	0.004	0.001
	ε (%)	0.29	0.10	0.09	0.06
Hind y col. (1960)	η_{12}	–3.4318	–1.8472	–0.8985	–0.4243
	s	0.921	0.549	0.342	0.207
	ε (%)	52.60	37.71	28.07	19.83

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.29. *Continuación.*

Ecuación		T (K)			
		283.15	**293.15**	**303.15**	**313.15**
		butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2)			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	0.6360	0.5708	0.5169	0.4725
	ν_{21}	0.6087	0.5505	0.5026	0.4631
	s	0.0012	0.0010	0.0006	0.0004
	ε (%)	0.15	0.12	0.10	0.06
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	0.6503	0.5835	0.5277	0.4827
	ν_{1122}	0.6343	0.5695	0.5157	0.4711
	ν_{1222}	0.6153	0.5574	0.5102	0.4707
	s	0.0003	0.0004	0.0002	0.0002
	ε (%)	0.03	0.05	0.02	0.04
Grunberg y Nissan (1949)	d	–0.3777	–0.3617	–0.3417	–0.3319
	s	0.001	0.001	0.001	0.001
	ε (%)	0.21	0.18	0.10	0.11
Heric (1966)	α_{12}	–0.3243	–0.3073	–0.2888	–0.2732
	s	0.002	0.001	0.001	0.001
	ε (%)	0.19	0.16	0.12	0.08
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	–0.3244	–0.3072	–0.2890	–0.2732
	β'_{12}	0.0213	0.0164	0.0163	0.0097
	s	0.001	0.001	0.001	0.0004
	ε (%)	0.15	0.12	0.10	0.06
Hind y col. (1960)	η_{12}	0.4409	0.3944	0.3566	0.3240
	s	0.003	0.002	0.002	0.001
	ε (%)	0.40	0.34	0.31	0.30
		butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2)			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	0.7034	0.6313	0.5689	0.5194
	ν_{21}	0.7405	0.6664	0.6030	0.5506
	s	0.001	0.001	0.0003	0.0004
	ε (%)	0.16	0.07	0.03	0.05
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	0.7009	0.6318	0.5699	0.5212
	ν_{1122}	0.7357	0.6537	0.5869	0.5327
	ν_{1222}	0.7617	0.6881	0.6236	0.5700
	s	0.0003	0.0003	0.0003	0.0003
	ε (%)	0.03	0.04	0.03	0.04
Grunberg y Nissan (1949)	d	–0.3577	–0.3308	–0.3081	–0.2909
	s	0.001	0.001	0.0004	0.0004
	ε (%)	0.18	0.09	0.06	0.07
Heric (1966)	α_{12}	–0.2705	–0.2447	–0.2230	–0.2037
	s	0.002	0.001	0.0004	0.0004
	ε (%)	0.17	0.08	0.04	0.05
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	–0.2703	–0.2445	–0.2228	–0.2035
	β'_{12}	0.0098	0.0072	0.0051	0.0038
	s	0.001	0.001	0.0003	0.0004
	ε (%)	0.16	0.07	0.03	0.05
Hind y col. (1960)	η_{12}	0.5256	0.4699	0.4215	0.3814
	s	0.002	0.001	0.001	0.001
	ε (%)	0.24	0.15	0.12	0.10

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.29. *Continuación.*

Ecuación		T (K)			
		283.15	**293.15**	**303.15**	**313.15**
		butanoato de metilo (1) + ciclooctano (2)			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	1.0354	0.8896	0.7681	0.6838
	ν_{21}	1.1756	1.0489	0.9394	0.8310
	s	0.020	0.018	0.011	0.010
	ε (%)	1.27	1.18	0.95	0.91
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	0.8375	0.7303	0.6522	0.5863
	ν_{1122}	1.2842	1.1221	0.9578	0.8472
	ν_{1222}	1.5037	1.2961	1.1422	0.9921
	s	0.005	0.006	0.001	0.002
	ε (%)	0.26	0.32	0.12	0.20
Grunberg y Nissan (1949)	d	−1.4737	−1.2875	−1.1448	−1.0534
	s	0.061	0.043	0.029	0.023
	ε (%)	4.25	3.44	2.74	2.48
Heric (1966)	α_{12}	−1.4385	−1.2525	−1.1079	−1.0160
	s	0.070	0.050	0.035	0.027
	ε (%)	4.28	3.44	2.75	2.50
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	−1.2497	−1.1080	−1.0038	−0.9251
	β'_{12}	0.6470	0.5273	0.4222	0.3832
	s	0.020	0.018	0.011	0.010
	ε (%)	1.27	1.18	0.95	0.91
Hind y col. (1960)	η_{12}	0.0264	0.1705	0.2464	0.2700
	s	0.217	0.146	0.102	0.075
	ε (%)	15.23	12.21	10.07	8.44
		butanoato de metilo (1) + 1–clorooctano (2)			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	0.9689	0.8477	0.7495	0.6753
	ν_{21}	1.2710	1.0989	0.9610	0.8535
	s	0.0004	0.0003	0.0004	0.0003
	ε (%)	0.03	0.02	0.04	0.03
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	0.8990	0.7900	0.7006	0.6328
	ν_{1122}	1.1084	0.9639	0.8458	0.7564
	ν_{1222}	1.3520	1.1640	1.0152	0.8991
	s	0.0004	0.0003	0.001	0.0003
	ε (%)	0.02	0.02	0.05	0.03
Grunberg y Nissan (1949)	d	0.0100	0.0145	0.0168	0.0255
	s	0.001	0.001	0.001	0.001
	ε (%)	0.10	0.13	0.15	0.09
Heric (1966)	α_{12}	0.1018	0.1036	0.1064	0.1135
	s	0.0004	0.0003	0.001	0.0003
	ε (%)	0.03	0.03	0.04	0.03
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	0.1022	0.1034	0.1061	0.1138
	β'_{12}	0.0019	−0.0033	−0.0033	0.0007
	s	0.0004	0.0003	0.0004	0.0003
	ε (%)	0.03	0.02	0.04	0.02
Hind y col. (1960)	η_{12}	0.9033	0.7856	0.6877	0.6131
	s	0.002	0.001	0.0003	0.0003
	ε (%)	0.16	0.07	0.03	0.04

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.29. *Continuación.*

Ecuación		*T* (K)			
		283.15	**293.15**	**303.15**	**313.15**
		butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2)			
McAllister (1960) (3 cuerpos)	ν_{12}	1.5102	1.2536	1.0497	0.9052
	ν_{21}	3.3529	2.7138	2.2308	1.8514
	s	0.037	0.021	0.015	0.010
	ε (%)	1.53	1.11	0.92	0.72
McAllister (1960) (4 cuerpos)	ν_{1112}	1.0925	0.9607	0.8300	0.7376
	ν_{1122}	2.5354	2.0222	1.6593	1.3855
	ν_{1222}	4.8194	3.7632	2.9810	2.4067
	s	0.010	0.002	0.003	0.001
	ε (%)	0.14	0.04	0.09	0.07
Grunberg y Nissan (1949)	d	–1.4699	–1.2800	–1.0980	–0.9634
	s	0.075	0.043	0.024	0.014
	ε (%)	2.06	1.57	0.95	0.70
Heric (1966)	α_{12}	–1.4112	–1.2208	–1.0376	–0.9052
	s	0.090	0.053	0.029	0.018
	ε (%)	2.17	1.65	1.00	0.74
Heric (1966) ec. (2.54)	β_{12}	–1.2442	–1.1005	–0.9666	–0.8555
	β'_{12}	0.3581	0.2661	0.1756	0.1263
	s	0.037	0.021	0.015	0.010
	ε (%)	1.53	1.11	0.92	0.72
Hind y col. (1960)	η_{12}	–3.5914	–1.9345	–0.9314	–0.3960
	s	1.185	0.724	0.420	0.266
	ε (%)	51.32	38.63	27.36	20.57

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

2.3.3. PRESENTACIÓN DE LAS PROPIEDADES TERMOFÍSICAS DE LOS SISTEMAS TERNARIOS

En el presente apartado se introducen los resultados obtenidos para todos los sistemas ternarios contemplados en este trabajo. Como ya se indicó en la introducción de esta memoria, dichos resultados fueron obtenidos, únicamente, para las temperaturas extremas del intervalo de estudio, esto es, 283.15 y 313.15 K. Los valores de las propiedades de mezcla derivadas directamente de la medición (ρ, ν), así como los de las restantes magnitudes deducidas de ellas (η, V^E_{123}, $\Delta\eta_{123}$), son mostrados en la tabla 2.30 (para el sistema conteniendo dos *n*-alcanos), la tabla 2.31 (para el sistema que contiene al cicloalcano), la tabla 2.32 (para el sistema que contiene al 1–cloroalcano) y la tabla 2.33 (para el sistema que contiene al 1–alcohol). 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.

Relación de Tablas y Figuras en las que son mostradas las diversas propiedades obtenidas en este trabajo como una función de la composición y la temperatura

	Sistema							
	BM+C7+C8		BM+C7+CC8		BM+C7+CL8		BM+C7+8OL	
Propiedad	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.	Tab.	Fig.
ρ	2.30	—	2.31	—	2.32	—	2.33	—
ν		2.62 (10) 2.63 (40)		2.73 (10) 2.74 (40)		2.84 (10) 2.85 (40)		2.95 (10) 2.96 (40)
η		—		—		—		—
V^E_{123}		2.64 (10) 2.65 (40) 2.68 (*)		2.75 (10) 2.76 (40) 2.79 (*)		2.86 (10) 2.87 (40) 2.90 (*)		2.97 (10) 2.98 (40) 2.101 (*)
$\Delta\eta_{123}$		2.66 (10) 2.67 (40) 2.68 (*)		2.77 (10) 2.78 (40) 2.79 (*)		2.88 (10) 2.89 (40) 2.90 (*)		2.99 (10) 2.100 (40) 2.101 (*)
$V^E_{123}-V^E_{bin}\ (=\Delta V^E_{123})$	—	2.69 (10) 2.70 (40)	—	2.80 (10) 2.81 (40)	—	2.91 (10) 2.92 (40)	—	2.102 (10) 2.103 (40)
$\Delta\eta_{123}-\Delta\eta_{bin}$	—	2.71 (10) 2.72 (40)	—	2.82 (10) 2.83 (40)	—	2.93 (10) 2.94 (40)	—	2.104 (10) 2.105 (40)

(*) Representaciones tridimensionales

Las cantidades entre paréntesis indican la temperatura en °C

Los componentes son representados por la mismas abreviaturas que se usaron para los binarios

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

También se presentan, en esta sección, los resultados que proporcionaron las ecuaciones usadas en el ajuste de las distintas magnitudes ternarias. Para la viscosidad cinemática se empleó, como ecuaciones de correlación, la debida a Heric, ecuación (2.55) considerando que el parámetro ternario γ (involucrado en δ_{123}) viene expresado por la ecuación (2.57), y la extensión del modelo cúbico de McAllister para sistemas multicomponentes debido a Kalidas y Laddha, ecuación (2.45). Como ya se ha dicho, las ecuaciones referidas contemplan los términos de interacción binaria y ternaria de forma separada, por lo que se pueden ajustar libremente todos los parámetros (siete en total para ambas ecuaciones) o bien estimar, previa imposición del valor de los parámetros de interacción binaria, sólo el coeficiente ternario. Los coeficientes obtenidos en los distintos ajustes, para ambas ecuaciones, figuran en la tabla 2.34. Por otra parte, los datos de V_{123}^E y $\Delta\eta_{123}$, para el total de sistemas ternarios y las dos temperaturas, fueron siempre correlacionados mediante la ecuación de tres parámetros debida a Cibulka (ecuación (2.19)). Los resultados del ajuste de V_{123}^E y $\Delta\eta_{123}$, obtenidos con la ecuación de Cibulka, se muestran en la tabla 2.35.

De varias propiedades, obtenidas para los distintos sistemas ternarios, se hicieron representaciones gráficas en forma de mapas triangulares de isolíneas. Concretamente, las isolíneas obtenidas con la ecuación de Heric (considerando los resultados que se derivaron del ajuste libre de los siete parámetros) para ν y las obtenidas a partir de la ecuación de Cibulka para V_{123}^E y $\Delta\eta_{123}$, se muestran, separadamente, en diagramas ternarios para cada temperatura (ver relación de tablas y figuras). Dado que un esquema de isolíneas no es más que la proyección (en el plano) de la superficie característica de una determinada propiedad, se elaboraron también, para facilitar su visualización espacial, representaciones en tres dimensiones de V_{123}^E y $\Delta\eta_{123}$ para todos los sistemas estudiados (butanoato de metilo + *n*-heptano + (*n*-octano, figura 2.68, o ciclooctano, figura 2.79, o 1–cloro-octano, figura 2.90, o 1–octanol, figura 2.101)). Para evidenciar, de igual modo, la variación con la temperatura, se representaron en los diagramas tridimensionales las superficies correspondientes a las temperaturas de 283.15 y 313.15 K de forma conjunta.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

También fueron representadas, en forma de diagramas de isolíneas, las denominadas contribuciones ternarias al volumen de exceso, $V_{123}^{E} - V_{bin}^{E}$ $(= \Delta V_{123}^{E})$, y a la desviación de la viscosidad, $\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin}$ (ver relación de tablas y figuras). Las superficies representativas de dichas contribuciones exhiben, comúnmente, un máximo y/o un mínimo cuyo valor es indicado, en cada caso, en la propia figura. Asimismo, todos los valores de máximos y/o mínimos que, para el total de sistemas estudiados, se obtuvieron, han sido recopilados en las tablas 2.36 y 2.37.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.30. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V_{123}^E) y desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) del sistema ternario {(x_1) **butanoato de metilo** + (x_2) ***n*-heptano** + (x_3) ***n*-octano**} a diferentes temperaturas.

x_1	x_2	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V_{123}^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
			T = 283.15 K			
0.07867	0.31034	0.71558	0.768	0.550	0.229	–0.0188
0.08221	0.12963	0.71902	0.804	0.578	0.249	–0.0188
0.10747	0.39599	0.71814	0.741	0.532	0.290	–0.0250
0.10862	0.39182	0.71835	0.742	0.533	0.297	–0.0247
0.11767	0.08591	0.72452	0.801	0.580	0.344	–0.0252
0.11868	0.18848	0.72305	0.780	0.564	0.338	–0.0254
0.12026	0.48317	0.71849	0.720	0.517	0.312	–0.0271
0.13779	0.55667	0.71975	0.700	0.504	0.349	–0.0296
0.15861	0.24130	0.72786	0.757	0.551	0.426	–0.0321
0.16275	0.63652	0.72207	0.679	0.490	0.396	–0.0325
0.17388	0.12459	0.73184	0.777	0.569	0.469	–0.0328
0.18519	0.71860	0.72405	0.657	0.476	0.437	–0.0349
0.19000	0.30113	0.73158	0.737	0.539	0.473	–0.0364
0.23239	0.16267	0.74004	0.754	0.558	0.559	–0.0406
0.24509	0.35660	0.73922	0.712	0.526	0.548	–0.0434
0.28432	0.41590	0.74462	0.692	0.515	0.597	–0.0470
0.30369	0.20068	0.75080	0.731	0.549	0.642	–0.0471
0.31339	0.08512	0.75390	0.752	0.567	0.669	–0.0473
0.32613	0.47910	0.75074	0.672	0.504	0.625	–0.0502
0.35484	0.54134	0.75488	0.655	0.494	0.636	–0.0520
0.36219	0.23670	0.76017	0.713	0.542	0.683	–0.0512
0.39057	0.10976	0.76661	0.734	0.563	0.724	–0.0511
0.41975	0.28567	0.76983	0.694	0.534	0.695	–0.0543
0.47671	0.13090	0.78204	0.716	0.560	0.738	–0.0548
0.47745	0.32305	0.78027	0.678	0.529	0.689	–0.0562
0.52753	0.36476	0.78982	0.664	0.524	0.659	–0.0571
0.56470	0.13823	0.79933	0.704	0.563	0.702	–0.0547
0.63957	0.16465	0.81507	0.692	0.564	0.632	–0.0531
0.72116	0.17412	0.83372	0.685	0.571	0.527	–0.0484
			T = 313.15 K			
0.08384	0.31701	0.69095	0.564	0.390	0.274	–0.0128
0.09109	0.12786	0.69519	0.588	0.409	0.315	–0.0122
0.11263	0.39245	0.69335	0.546	0.379	0.351	–0.0174
0.11933	0.17896	0.69800	0.574	0.401	0.385	–0.0160
0.13210	0.47585	0.69442	0.533	0.370	0.404	–0.0189
0.13359	0.08189	0.70146	0.585	0.410	0.445	–0.0167
0.15873	0.53913	0.69691	0.520	0.362	0.469	–0.0215
0.16712	0.24162	0.70331	0.554	0.390	0.511	–0.0223
0.16936	0.63255	0.69666	0.507	0.353	0.494	–0.0219

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.30. *Continuación.*

x_1	x_2	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V_{123}^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
0.18269	0.71391	0.69698	0.496	0.346	0.533	–0.0214
0.18611	0.12569	0.70792	0.568	0.402	0.552	–0.0220
0.20748	0.29267	0.70813	0.540	0.382	0.590	–0.0265
0.24032	0.15719	0.71510	0.552	0.395	0.662	–0.0274
0.24809	0.35874	0.71295	0.525	0.374	0.662	–0.0293
0.28419	0.41717	0.71752	0.512	0.367	0.703	–0.0316
0.30770	0.19915	0.72462	0.536	0.388	0.752	–0.0322
0.31993	0.08694	0.72811	0.550	0.400	0.798	–0.0313
0.33173	0.47297	0.72419	0.498	0.361	0.748	–0.0336
0.35903	0.54111	0.72762	0.486	0.354	0.765	–0.0348
0.36419	0.24015	0.73307	0.521	0.382	0.797	–0.0358
0.40274	0.10065	0.74138	0.535	0.397	0.850	–0.0352
0.41986	0.28280	0.74187	0.510	0.378	0.821	–0.0372
0.47698	0.12669	0.75395	0.524	0.395	0.864	–0.0367
0.48319	0.31381	0.75283	0.499	0.376	0.815	–0.0379
0.53153	0.36611	0.76141	0.488	0.372	0.778	–0.0382
0.56189	0.13779	0.76976	0.515	0.396	0.829	–0.0369
0.63116	0.16282	0.78351	0.506	0.396	0.760	–0.0364
0.71849	0.17635	0.80249	0.501	0.402	0.626	–0.0315

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

BIBLIOTECA DE CIENCIAS BASICAS

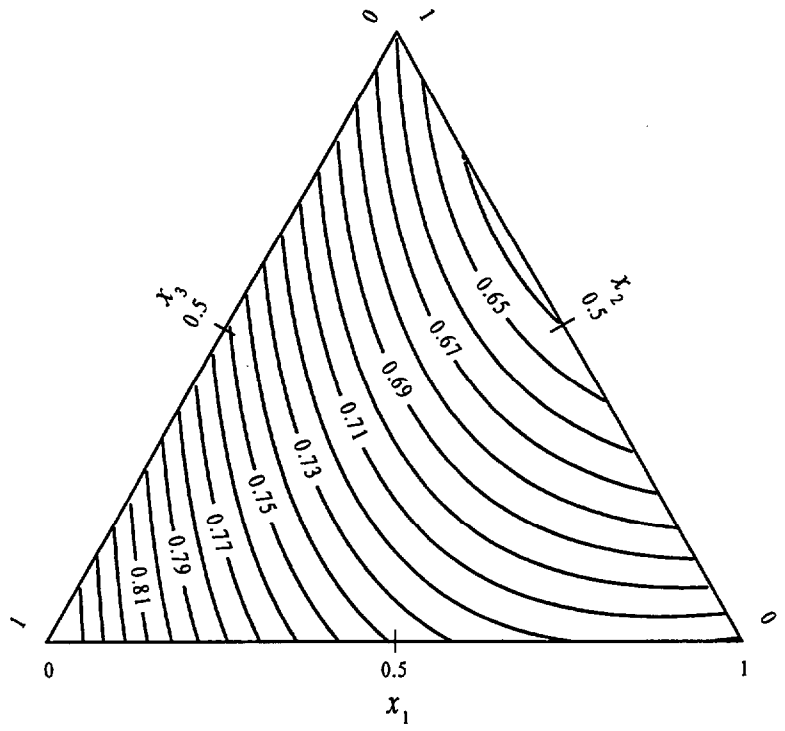


Figura 2.62. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a la temperatura 283.15 K.

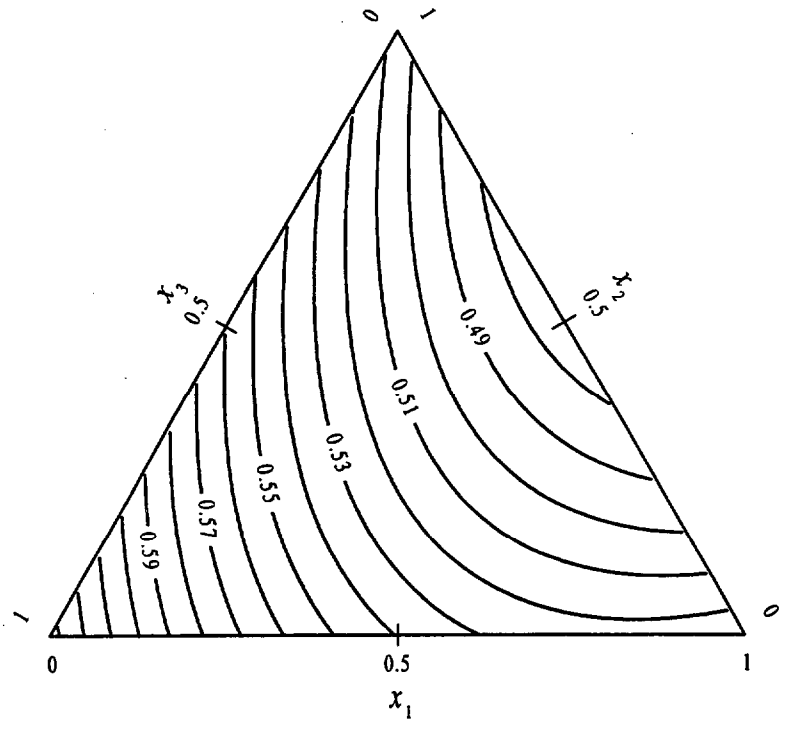


Figura 2.63. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a la temperatura 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

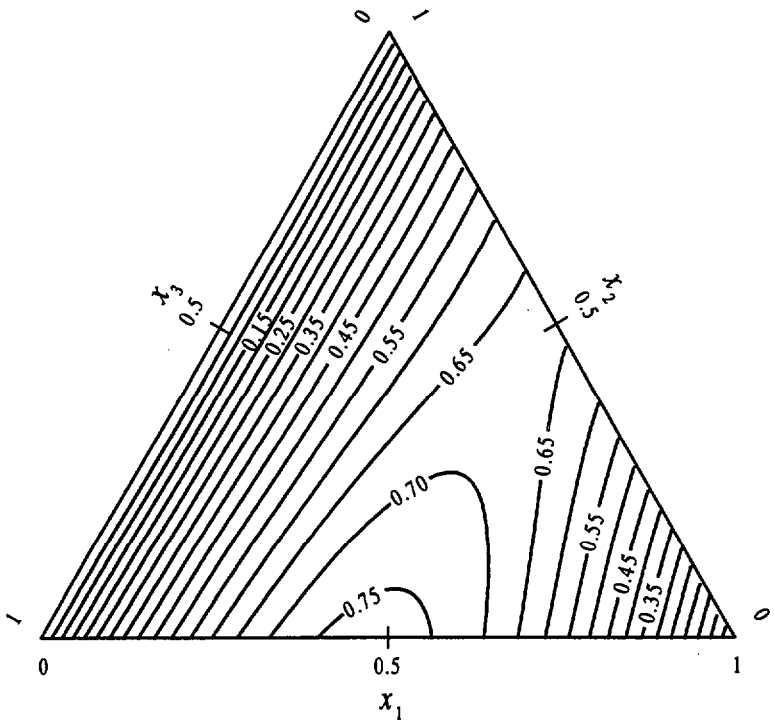


Figura 2.64. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

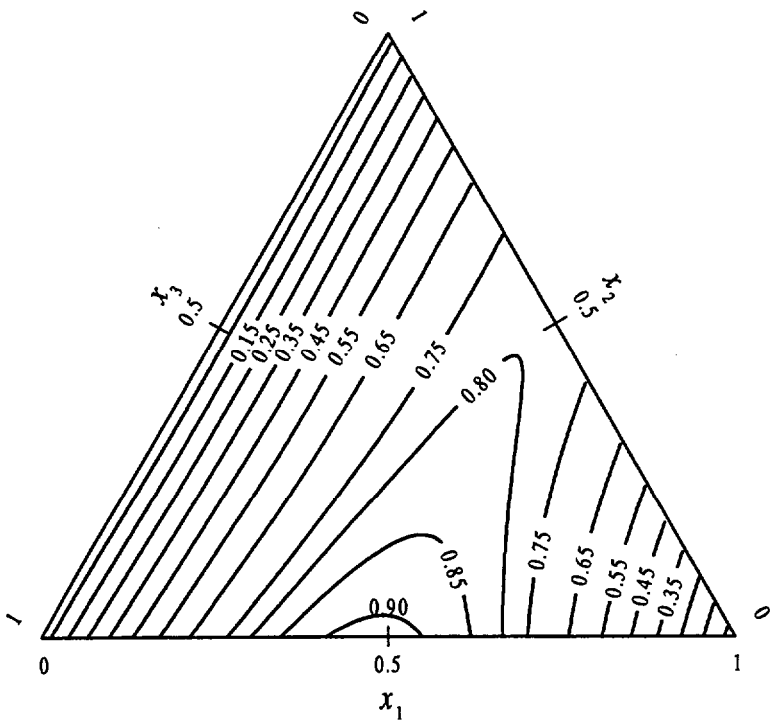


Figura 2.65. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

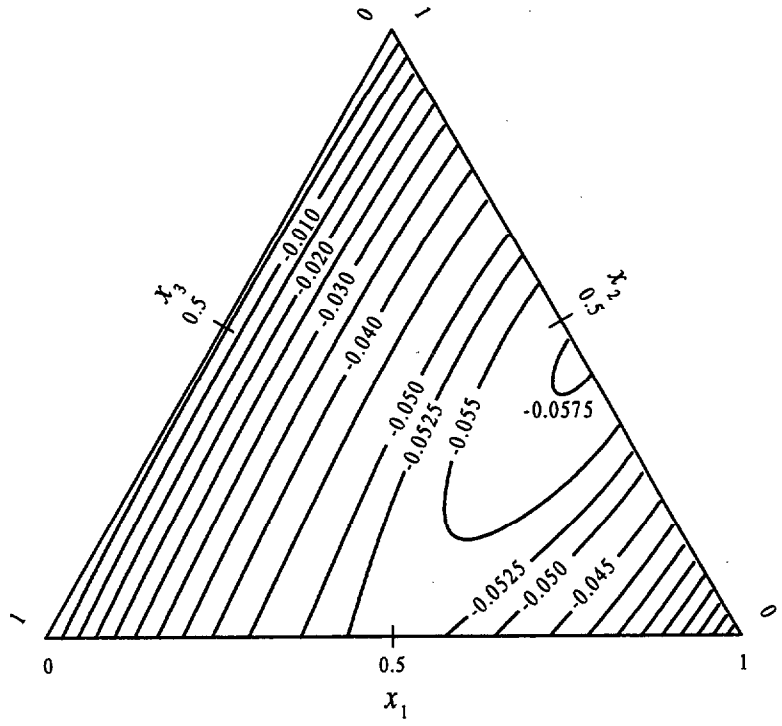


Figura 2.66. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

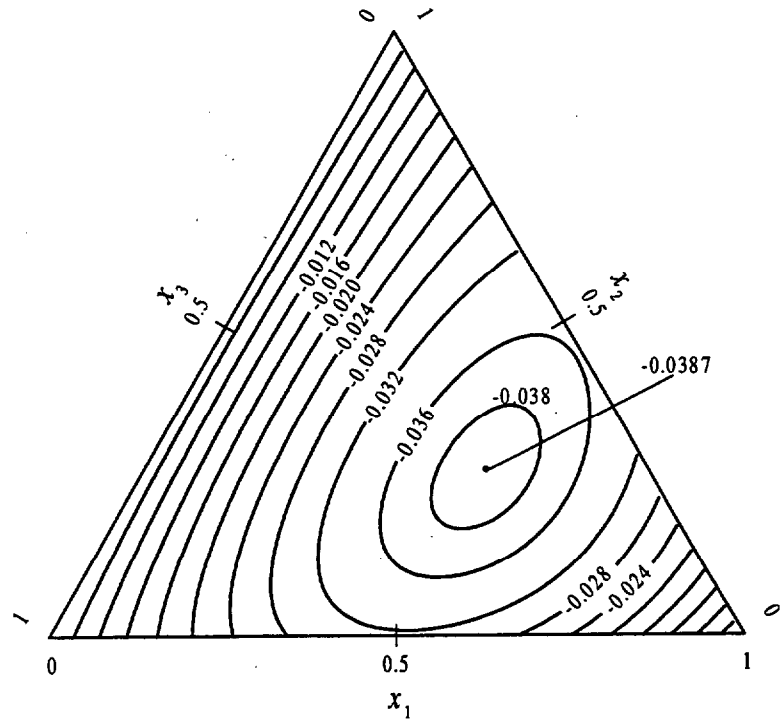


Figura 2.67. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

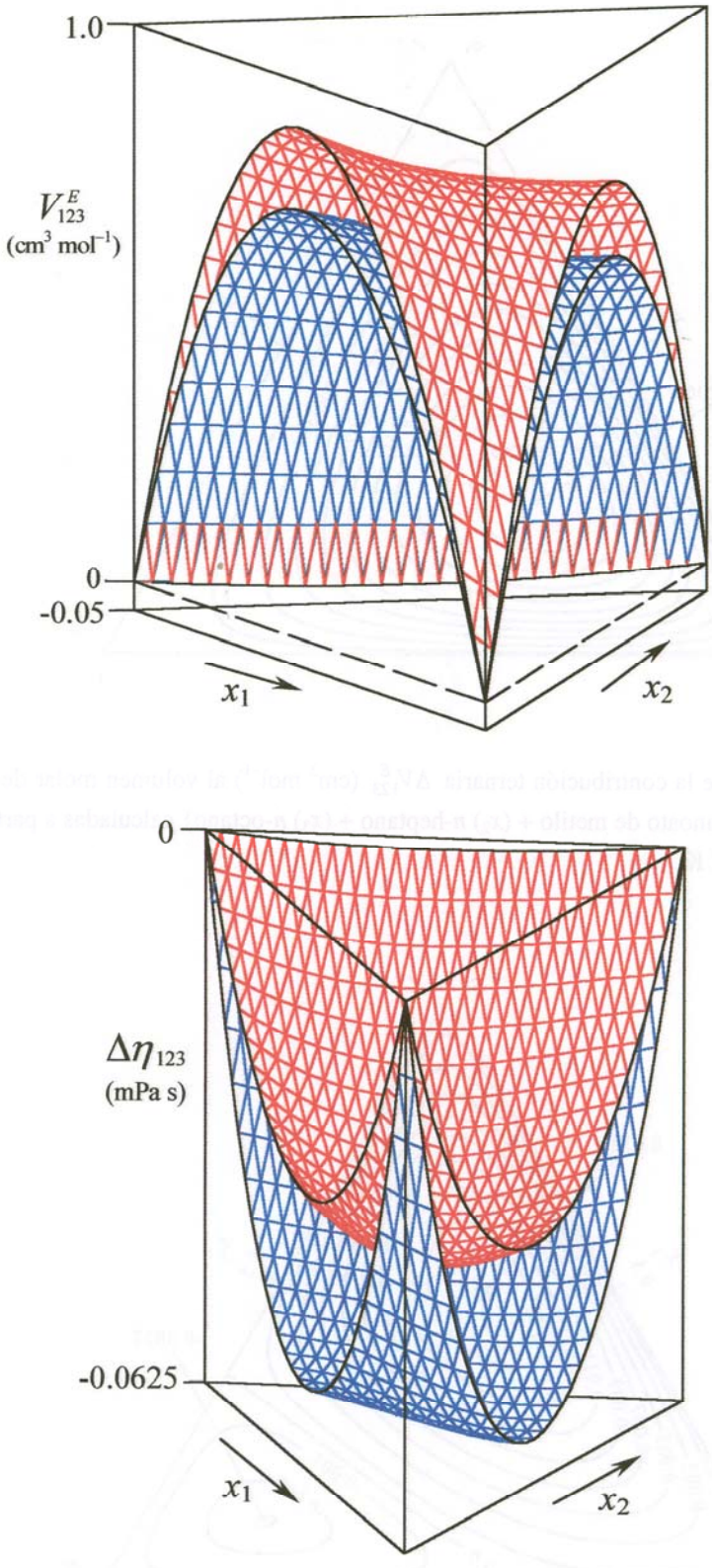


Figura 2.68. Representaciones tridimensionales de V^E_{123} y $\Delta\eta_{123}$ frente a la composición para el sistema ternario {x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + x_3 *n*-octano} a las temperaturas extremas del intervalo de estudio. 283.15 K (azul) y 313.15 K (rojo).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

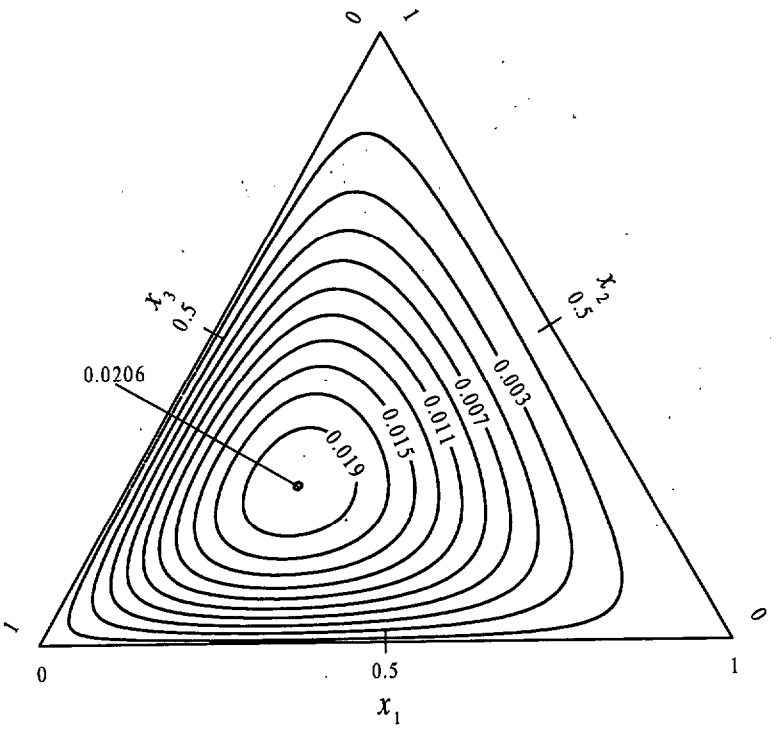


Figura 2.69. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

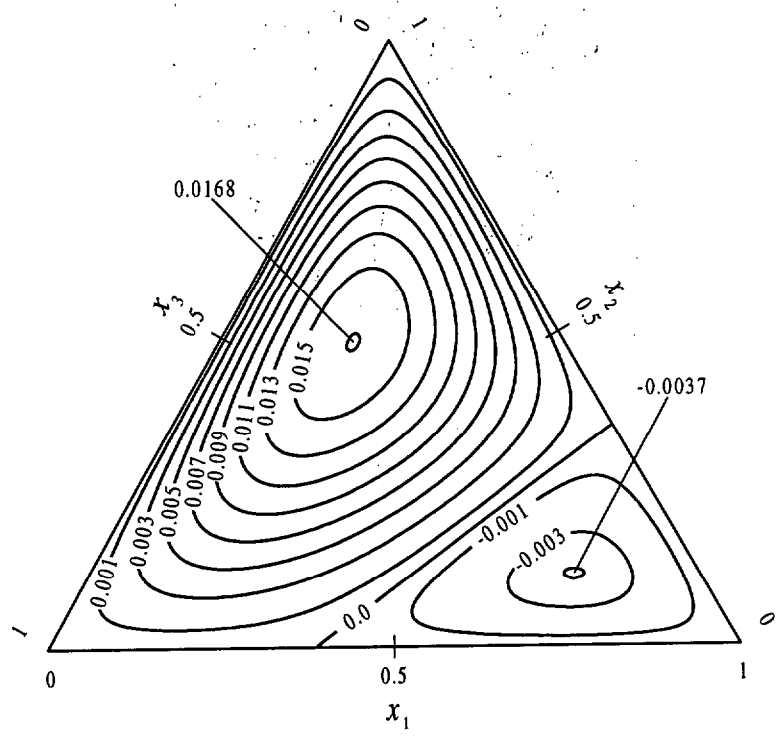


Figura 2.70. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

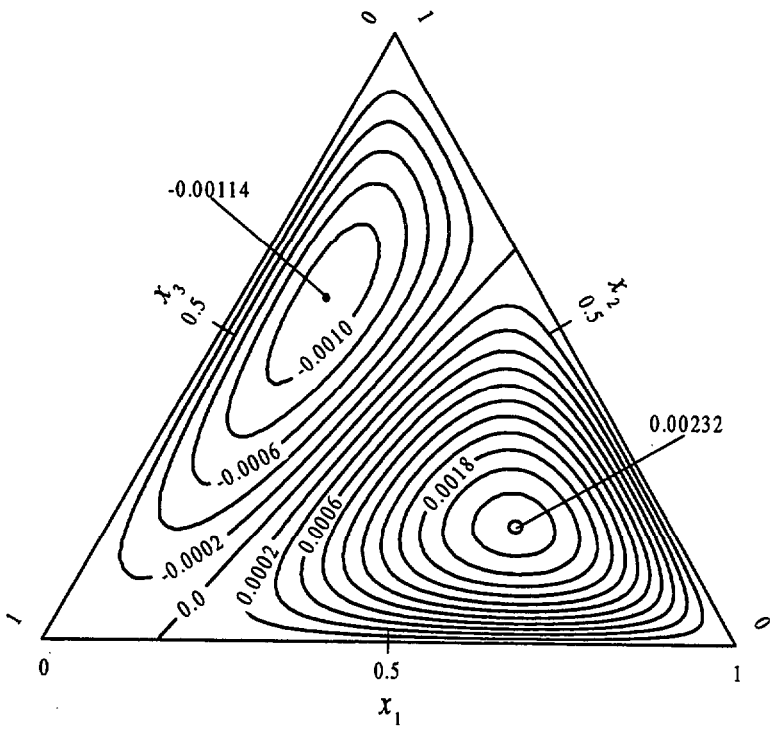


Figura 2.71. Curvas de $(\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin})$ constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 283.15 K.

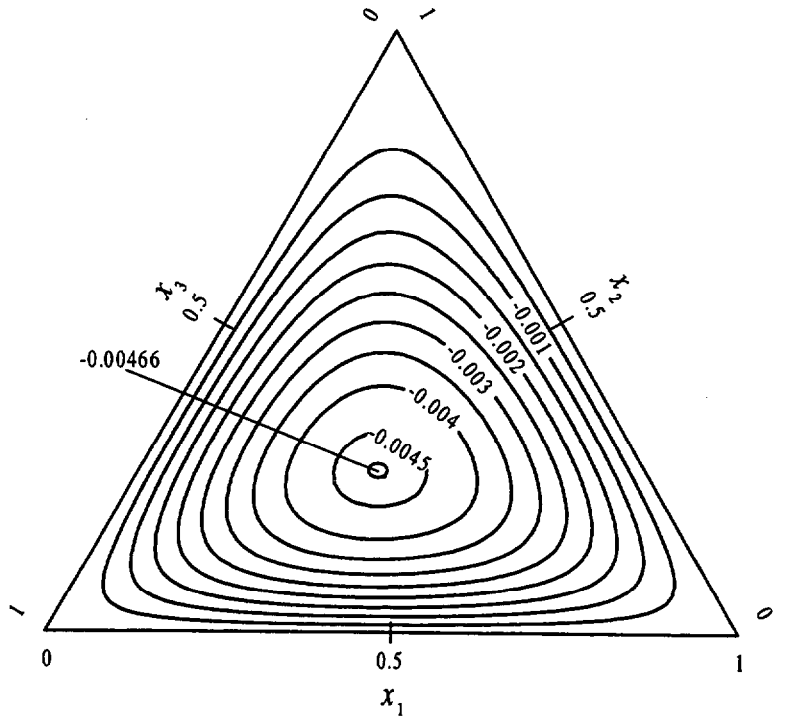


Figura 2.72. Curvas de $(\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin})$ constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.31. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E_{123}) y desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) del sistema ternario {(x_1) **butanoato de metilo** + (x_2) ***n*-heptano** + (x_3) **ciclooctano**} a diferentes temperaturas.

x_1	x_2	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V^E_{123} / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ / (mPa s)
			T = 283.15 K			
0.07555	0.31221	0.79622	1.423	1.133	0.179	–1.0597
0.08052	0.12106	0.82659	2.056	1.699	0.288	–1.0173
0.11320	0.08431	0.83376	2.079	1.733	0.385	–1.0012
0.11325	0.38454	0.78619	1.183	0.930	0.237	–0.9614
0.11789	0.18268	0.81802	1.683	1.377	0.356	–1.0689
0.12626	0.48300	0.77139	1.006	0.776	0.235	–0.8051
0.14402	0.54737	0.76199	0.900	0.686	0.271	–0.6681
0.15492	0.64649	0.74711	0.789	0.589	0.306	–0.4584
0.16286	0.23595	0.81122	1.397	1.133	0.419	–1.0461
0.17609	0.11932	0.83057	1.706	1.417	0.502	–1.0550
0.18255	0.71586	0.73725	0.692	0.510	0.387	–0.2706
0.19912	0.30001	0.80243	1.177	0.944	0.448	–0.9608
0.23164	0.36428	0.79348	1.020	0.809	0.469	–0.8306
0.23896	0.15789	0.82701	1.410	1.166	0.577	–1.0338
0.28004	0.41720	0.78699	0.890	0.700	0.507	–0.6649
0.29997	0.19926	0.82303	1.185	0.975	0.622	–0.9497
0.31425	0.07580	0.84415	1.445	1.220	0.715	–1.0140
0.32824	0.47449	0.77969	0.785	0.612	0.557	–0.4664
0.35613	0.24492	0.81821	1.022	0.836	0.639	–0.8141
0.36195	0.54029	0.77044	0.679	0.523	0.595	–0.2828
0.39991	0.09560	0.84539	1.213	1.025	0.752	–0.9301
0.42555	0.27550	0.81660	0.897	0.732	0.653	–0.6513
0.47830	0.12096	0.84559	1.046	0.884	0.739	–0.7955
0.47946	0.32402	0.81125	0.793	0.643	0.645	–0.4635
0.54263	0.36009	0.80852	0.690	0.558	0.624	–0.2826
0.55743	0.14610	0.84610	0.915	0.774	0.694	–0.6287
0.64252	0.16084	0.84906	0.817	0.694	0.618	–0.4455
0.72654	0.18313	0.85092	0.718	0.611	0.505	–0.2469
			T = 313.15 K			
0.08690	0.11065	0.80368	1.279	1.028	0.236	–0.3769
0.08700	0.31862	0.77064	0.916	0.706	0.082	–0.4243
0.09598	0.12769	0.80122	1.219	0.977	0.243	–0.3946
0.11322	0.39806	0.75877	0.796	0.604	0.128	–0.3900
0.12088	0.47317	0.74722	0.719	0.537	0.134	–0.3487
0.12208	0.48166	0.74592	0.710	0.530	0.137	–0.3431
0.12500	0.08812	0.80851	1.242	1.004	0.353	–0.3851
0.13536	0.18159	0.79372	1.041	0.826	0.299	–0.4273
0.15528	0.54869	0.73613	0.634	0.467	0.242	–0.2779
0.16085	0.64139	0.72183	0.574	0.414	0.295	–0.2018
0.16703	0.63930	0.72228	0.571	0.412	0.308	–0.1992
0.16750	0.25362	0.78310	0.891	0.698	0.327	–0.4217
0.17328	0.11968	0.80495	1.081	0.870	0.436	–0.4196
0.18901	0.71404	0.71101	0.521	0.370	0.437	–0.1162

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.31. *Continuación.*

x_1	x_2	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V_{123}^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ / (mPa s)
0.20483	0.30614	0.77580	0.790	0.613	0.375	–0.3927
0.23157	0.36624	0.76690	0.710	0.544	0.414	–0.3504
0.23335	0.16422	0.79977	0.921	0.737	0.511	–0.4219
0.28326	0.42487	0.75895	0.626	0.475	0.505	–0.2801
0.29885	0.19584	0.79699	0.795	0.634	0.583	–0.4048
0.31527	0.48725	0.74976	0.568	0.426	0.575	–0.2085
0.32483	0.08101	0.81718	0.916	0.749	0.702	–0.4102
0.35541	0.23863	0.79207	0.714	0.566	0.623	–0.3486
0.36576	0.53566	0.74334	0.517	0.384	0.674	–0.1261
0.40875	0.09925	0.81797	0.801	0.655	0.732	–0.3797
0.42221	0.27787	0.78817	0.633	0.499	0.663	–0.2838
0.47418	0.32028	0.78315	0.576	0.451	0.682	–0.2136
0.47820	0.12116	0.81750	0.717	0.586	0.745	–0.3367
0.51648	0.12829	0.81821	0.682	0.558	0.738	–0.3094
0.53183	0.36466	0.77798	0.522	0.406	0.705	–0.1310
0.64358	0.16246	0.81908	0.580	0.475	0.659	–0.1952
0.73158	0.17644	0.82180	0.530	0.436	0.555	–0.1104

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

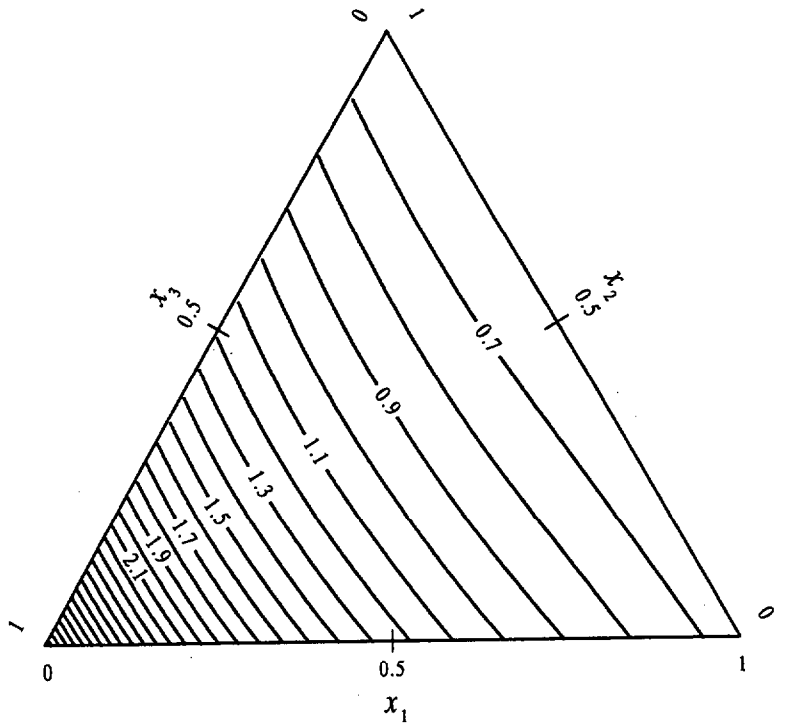


Figura 2.73. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a la temperatura de 283.15 K.

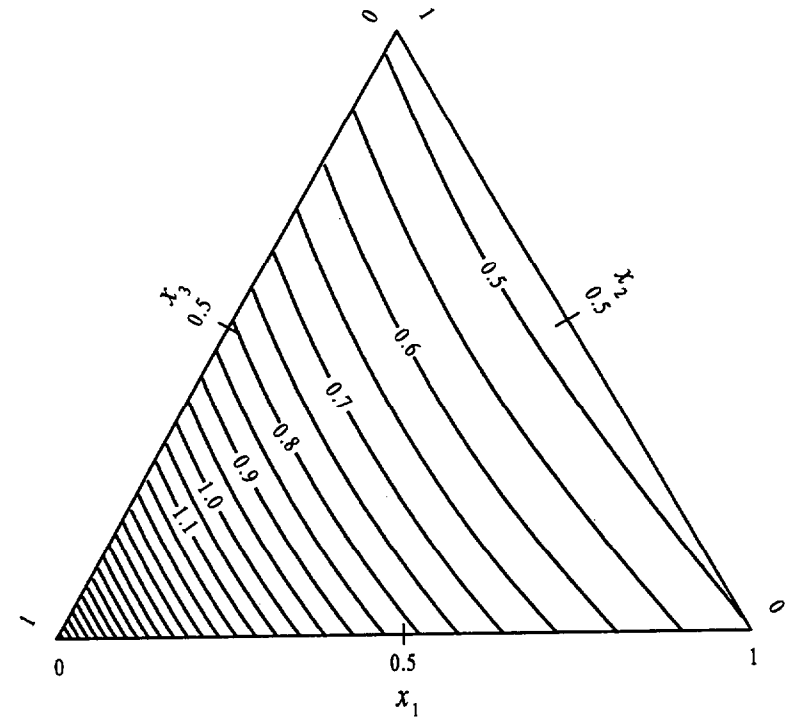


Figura 2.74. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a la temperatura de 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

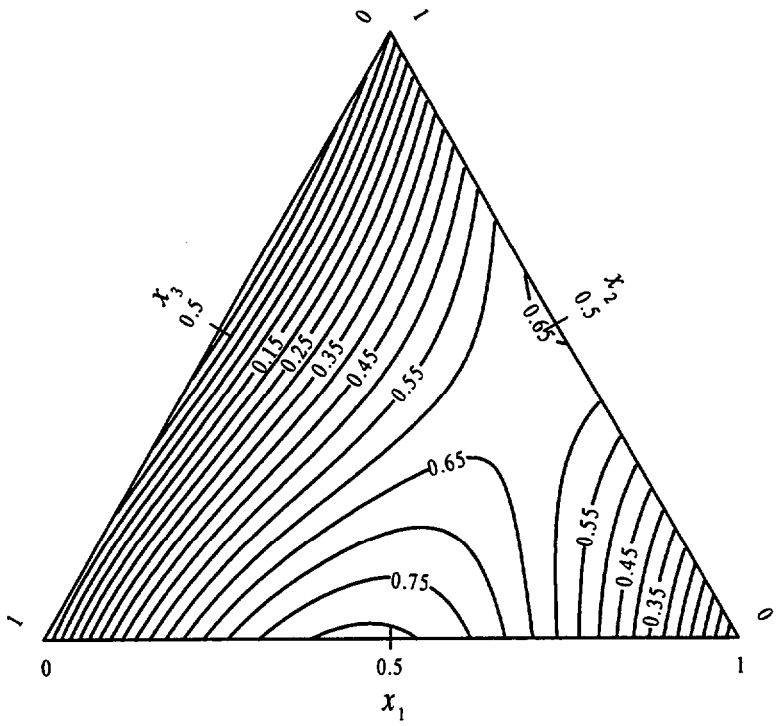


Figura 2.75. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

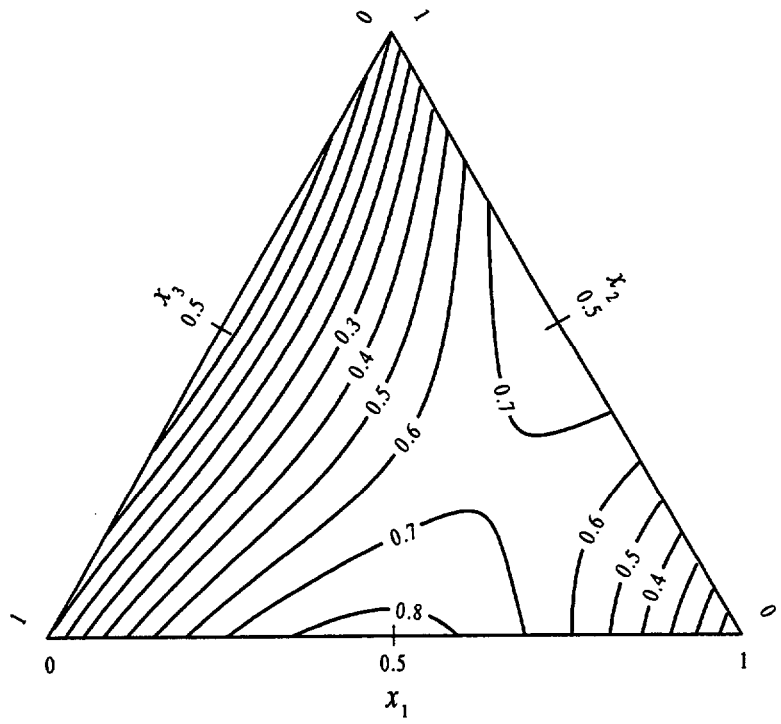


Figura 2.76. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

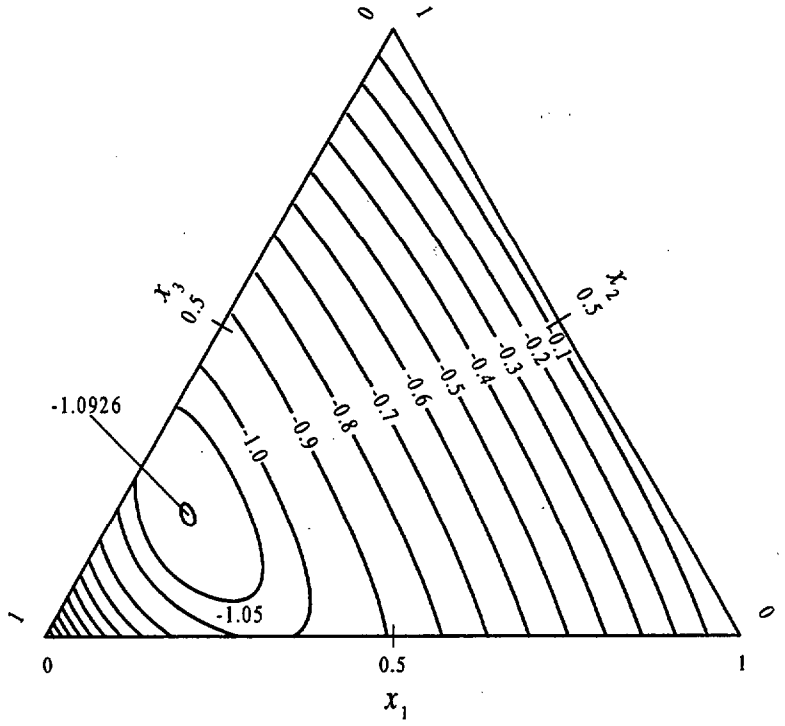


Figura 2.77. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

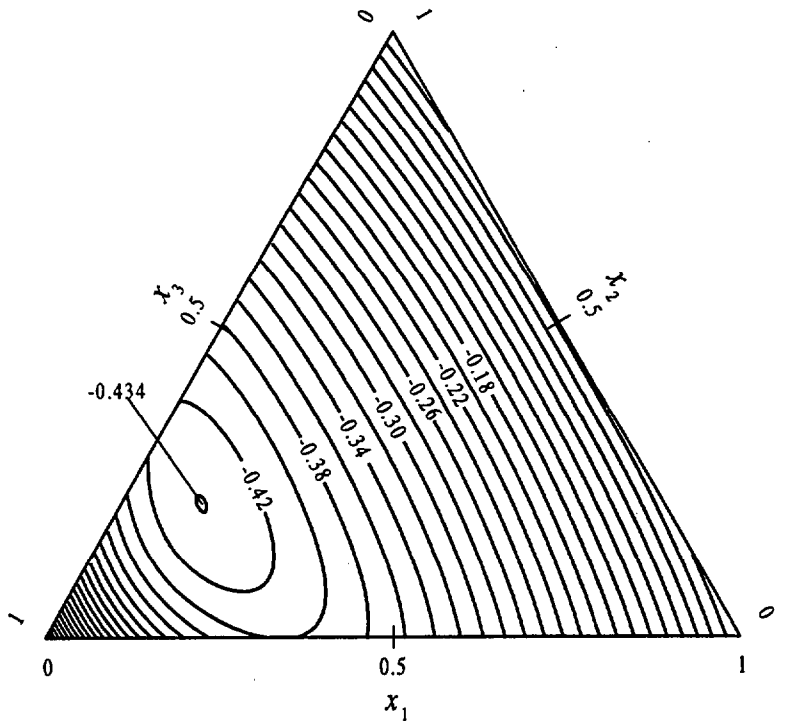


Figura 2.78. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

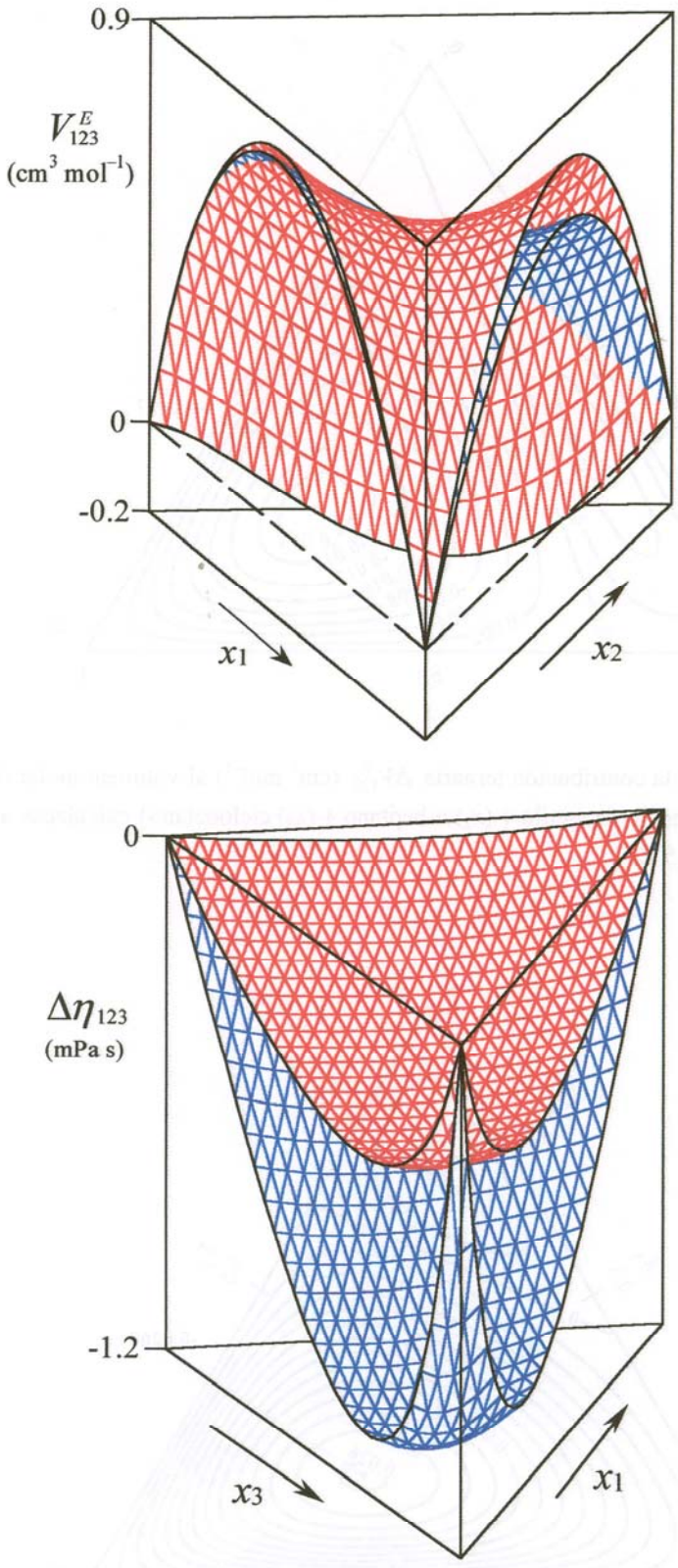


Figura 2.79. Representaciones tridimensionales de V^E_{123} y $\Delta\eta_{123}$ frente a la composición para el sistema ternario {x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + x_3 ciclooctano} a las temperaturas extremas del intervalo de estudio. 283.15 K (azul) y 313.15 K (rojo).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

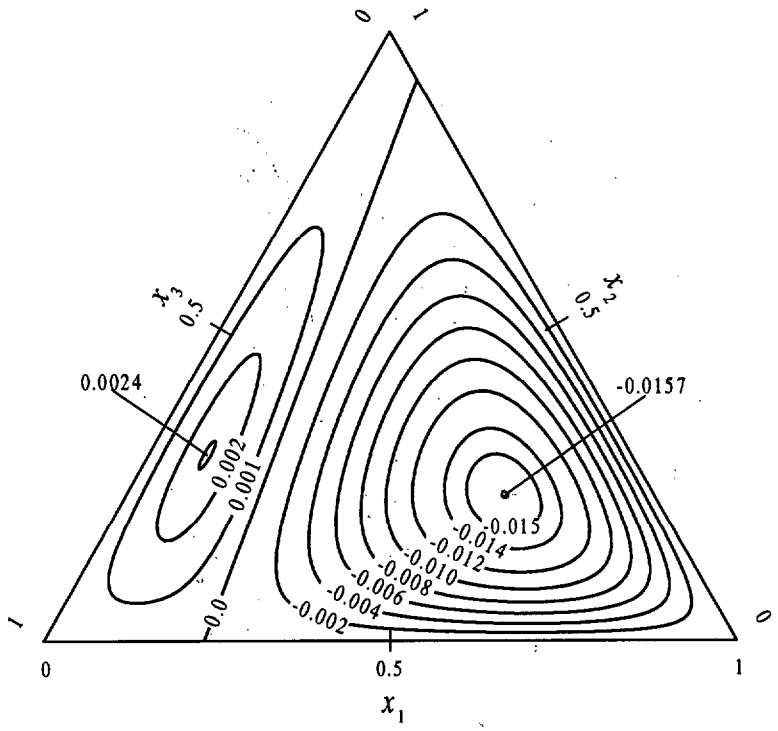


Figura 2.80. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

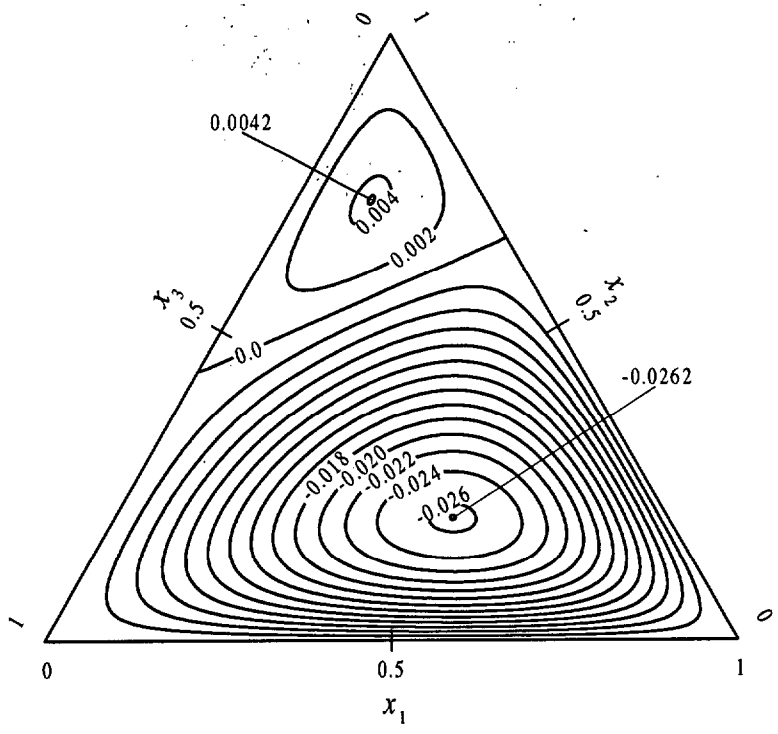


Figura 2.81. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

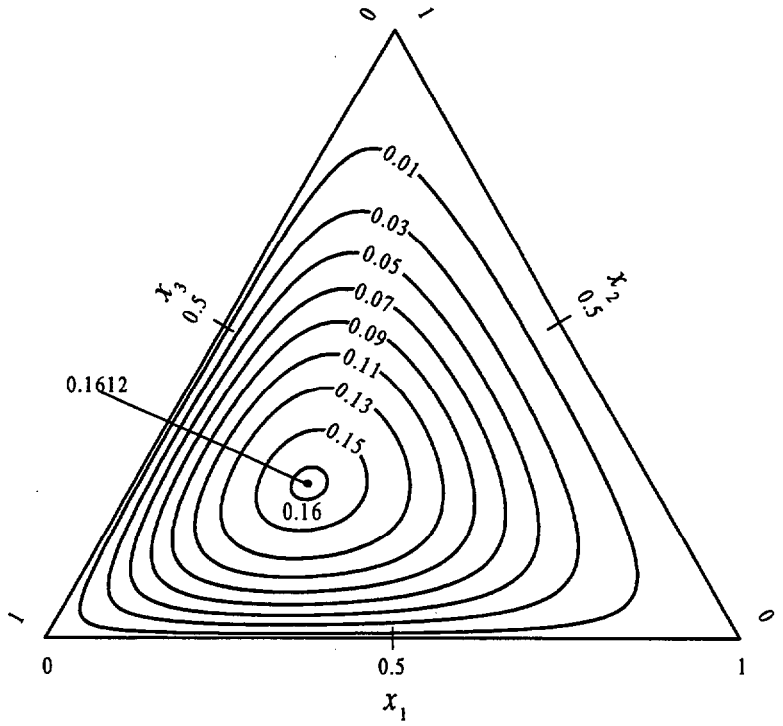


Figura 2.82. Curvas de ($\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 283.15 K.

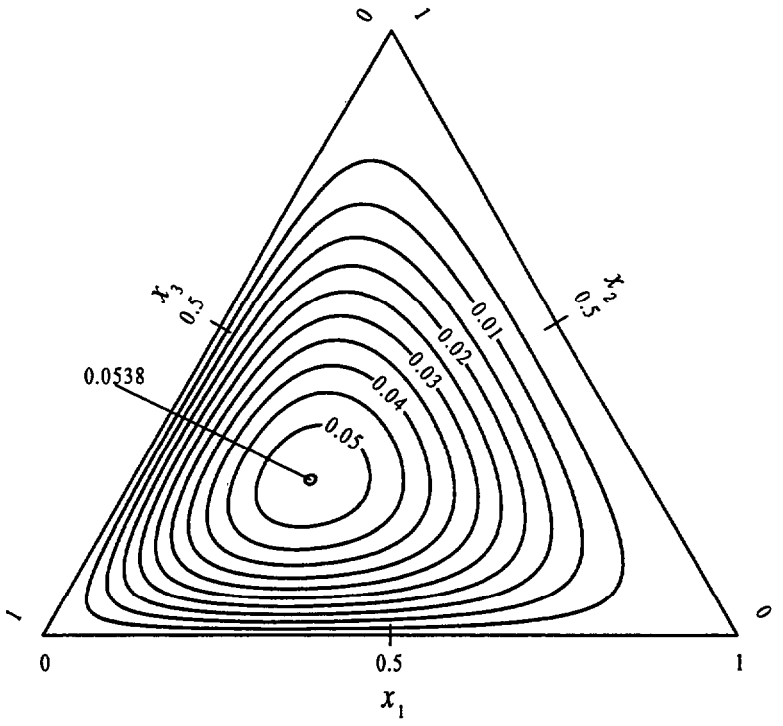


Figura 2.83. Curvas de ($\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.32. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V^E_{123}) y desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) del sistema ternario {(x_1) **butanoato de metilo** + (x_2) ***n*-heptano** + (x_3) **1–clorooctano**} a diferentes temperaturas.

x_1	x_2	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V^E_{123} (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
			T = 283.15 K			
0.08522	0.11464	0.86330	1.367	1.180	0.060	–0.0834
0.08847	0.31424	0.82793	1.122	0.929	0.029	–0.1354
0.09879	0.39233	0.81327	1.032	0.839	0.045	–0.1405
0.11327	0.08125	0.86921	1.381	1.200	0.105	–0.0742
0.12224	0.18132	0.85179	1.241	1.057	0.097	–0.1117
0.12327	0.47547	0.79680	0.932	0.743	0.100	–0.1355
0.14469	0.55292	0.78074	0.848	0.662	0.165	–0.1235
0.15481	0.64638	0.76093	0.770	0.586	0.233	–0.0996
0.16720	0.24069	0.84103	1.127	0.948	0.151	–0.1271
0.17989	0.72858	0.74202	0.696	0.516	0.354	–0.0690
0.18148	0.11900	0.86310	1.258	1.086	0.183	–0.0976
0.21593	0.29904	0.82982	1.020	0.846	0.221	–0.1335
0.24026	0.36067	0.81758	0.938	0.767	0.263	–0.1327
0.24139	0.15754	0.85648	1.151	0.986	0.242	–0.1127
0.28740	0.41426	0.80618	0.852	0.687	0.328	–0.1230
0.29053	0.20989	0.84684	1.046	0.886	0.286	–0.1227
0.31723	0.08029	0.87139	1.171	1.020	0.318	–0.0953
0.33177	0.47378	0.79273	0.771	0.611	0.427	–0.1057
0.35807	0.23904	0.84124	0.958	0.806	0.349	–0.1211
0.36112	0.53928	0.77748	0.702	0.546	0.531	–0.0832
0.39758	0.09602	0.86949	1.077	0.936	0.363	–0.1008
0.41888	0.27747	0.83337	0.872	0.727	0.409	–0.1146
0.47699	0.11819	0.86622	0.984	0.852	0.399	–0.1007
0.47897	0.31357	0.82556	0.796	0.657	0.459	–0.1019
0.53224	0.36626	0.81344	0.717	0.583	0.534	–0.0823
0.55767	0.14052	0.86280	0.896	0.773	0.418	–0.0945
0.63957	0.15999	0.85985	0.817	0.702	0.422	–0.0822
0.72273	0.17522	0.85777	0.746	0.640	0.406	–0.0640
			T = 313.15 K			
0.08906	0.11405	0.83747	0.907	0.760	0.040	–0.0378
0.09501	0.31473	0.80176	0.768	0.616	–0.014	–0.0654
0.10814	0.39090	0.78728	0.715	0.563	0.010	–0.0693
0.12542	0.47809	0.76995	0.659	0.507	0.065	–0.0682
0.12673	0.17823	0.82618	0.837	0.692	0.071	–0.0527
0.12731	0.07368	0.84444	0.912	0.770	0.118	–0.0337
0.13522	0.56243	0.75270	0.611	0.460	0.121	–0.0631
0.15751	0.24299	0.81425	0.776	0.632	0.105	–0.0623
0.16512	0.63443	0.73646	0.563	0.415	0.254	–0.0540
0.18220	0.70895	0.71946	0.525	0.378	0.383	–0.0411
0.18241	0.13087	0.83454	0.836	0.698	0.160	–0.0488
0.20454	0.30167	0.80272	0.714	0.573	0.176	–0.0671
0.24163	0.35588	0.79158	0.664	0.526	0.243	–0.0669
0.24343	0.16173	0.82888	0.780	0.647	0.227	–0.0552

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.32. *Continuación.*

x_1	x_2	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V_{123}^E / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ / (mPa s)
0.28169	0.41590	0.77854	0.612	0.476	0.343	–0.0651
0.30490	0.20338	0.82082	0.720	0.591	0.297	–0.0603
0.32315	0.08455	0.84338	0.787	0.664	0.321	–0.0466
0.32381	0.47291	0.76532	0.563	0.431	0.467	–0.0591
0.36637	0.23623	0.81403	0.668	0.544	0.368	–0.0614
0.36677	0.53694	0.74975	0.516	0.387	0.612	–0.0477
0.40179	0.10499	0.83996	0.730	0.613	0.374	–0.0511
0.41538	0.28118	0.80441	0.618	0.497	0.437	–0.0611
0.47823	0.31691	0.79604	0.570	0.454	0.520	–0.0560
0.48146	0.12859	0.83573	0.674	0.563	0.419	–0.0523
0.53745	0.36175	0.78504	0.522	0.410	0.623	–0.0483
0.55646	0.14121	0.83353	0.630	0.525	0.451	–0.0499
0.63498	0.16155	0.82962	0.582	0.483	0.468	–0.0455
0.72132	0.17488	0.82718	0.540	0.447	0.463	–0.0356

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

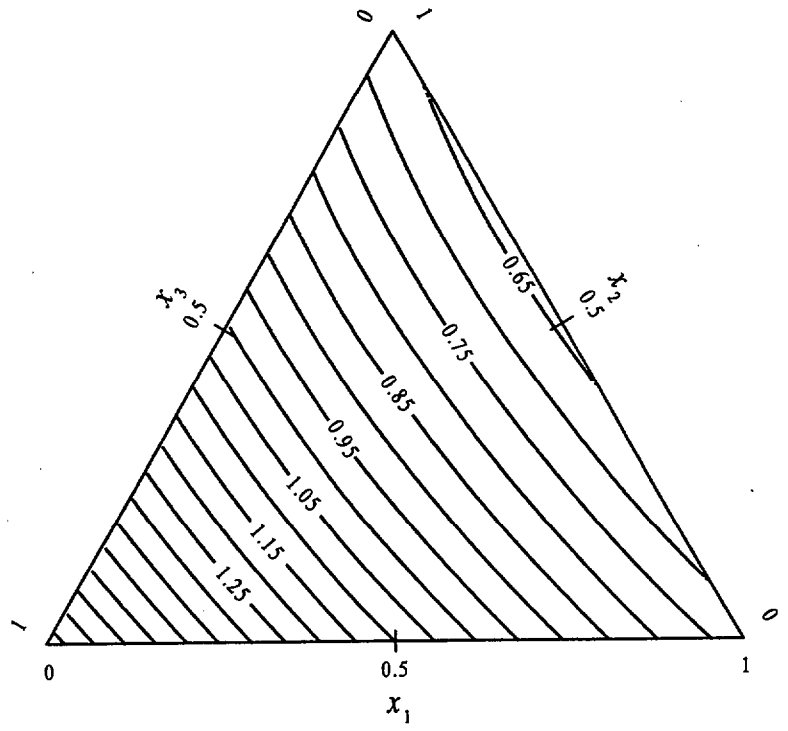


Figura 2.84. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a la temperatura de 283.15 K.

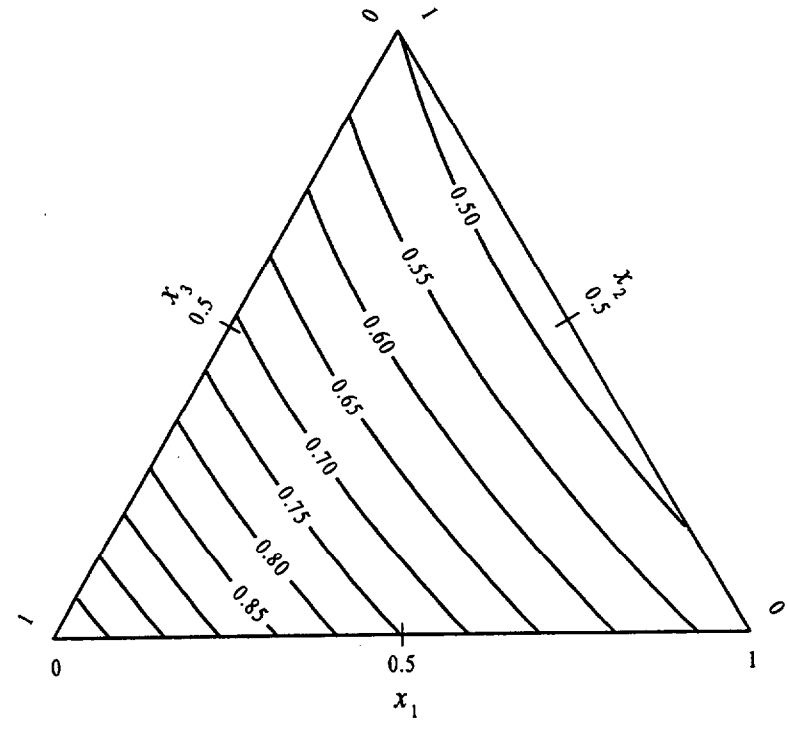


Figura 2.85. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a la temperatura de 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

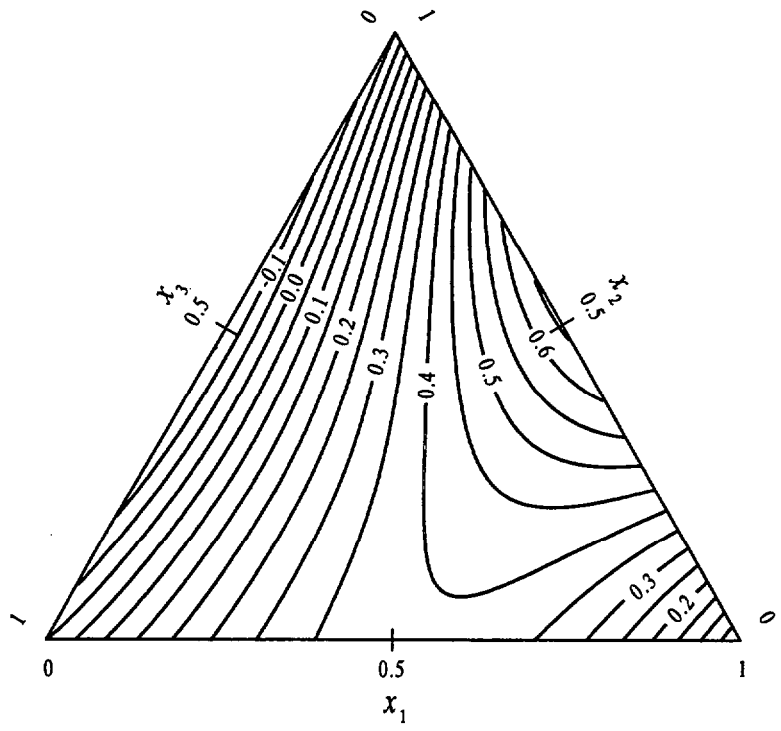


Figura 2.86. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

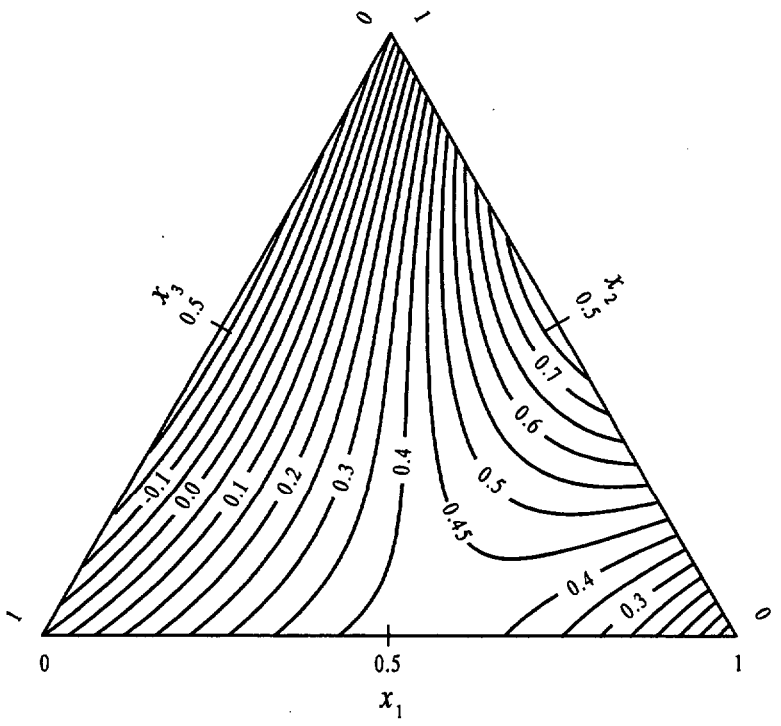


Figura 2.87. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

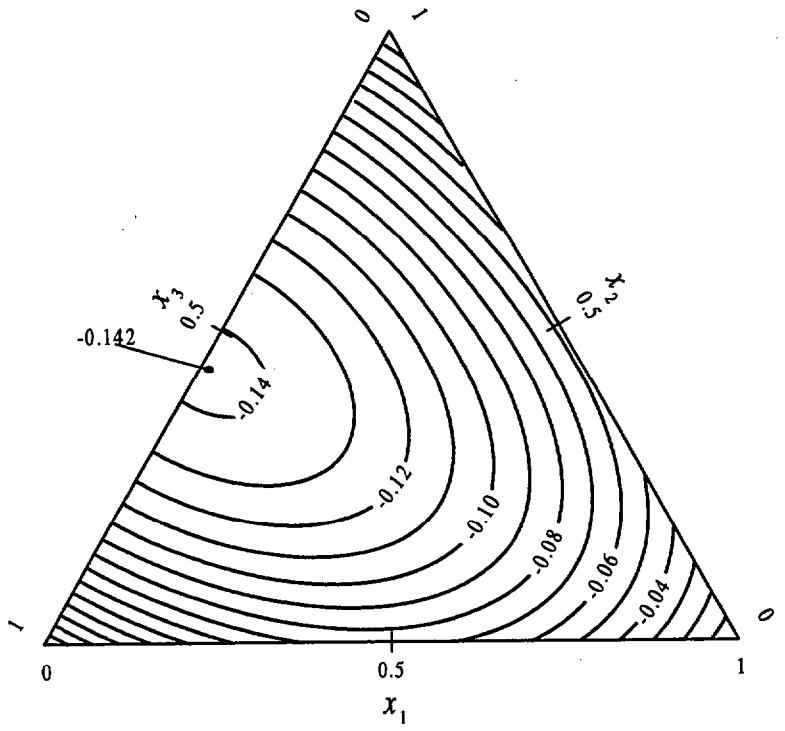


Figura 2.88. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

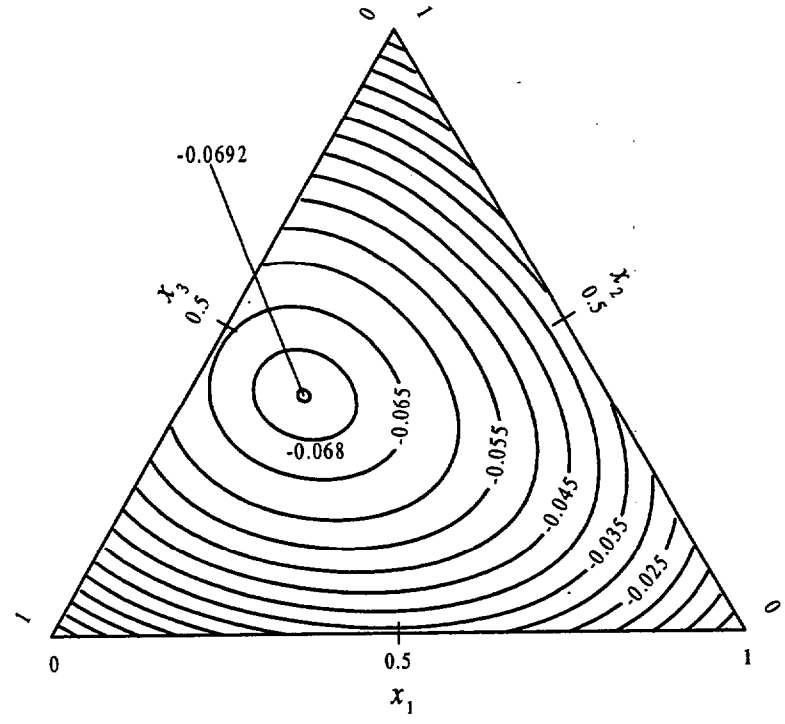


Figura 2.89. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

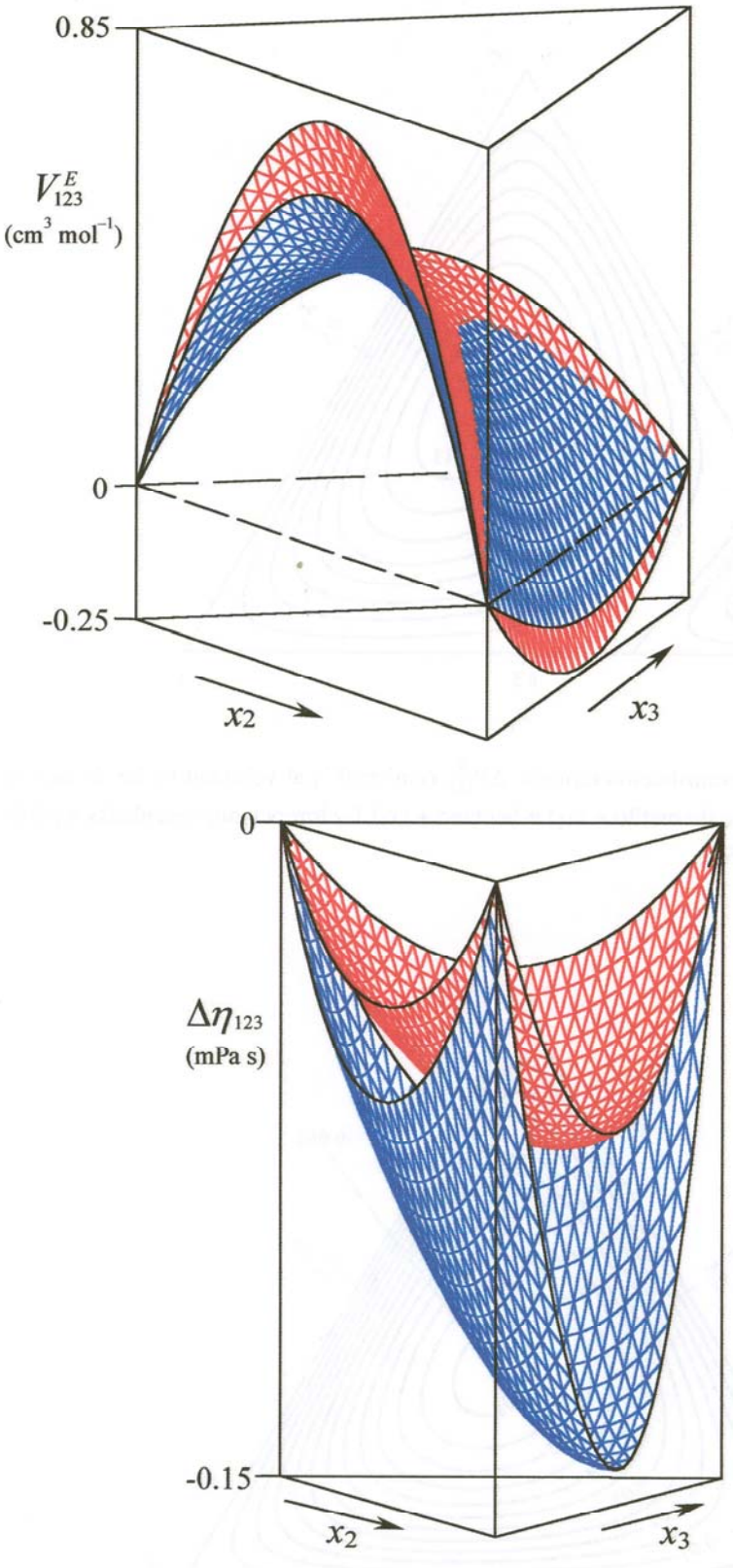


Figura 2.90. Representaciones tridimensionales de V^E_{123} y $\Delta\eta_{123}$ frente a la composición para el sistema ternario {x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + x_3 1–clorooctano} a las temperaturas extremas del intervalo de estudio. 283.15 K (azul) y 313.15 K (rojo).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

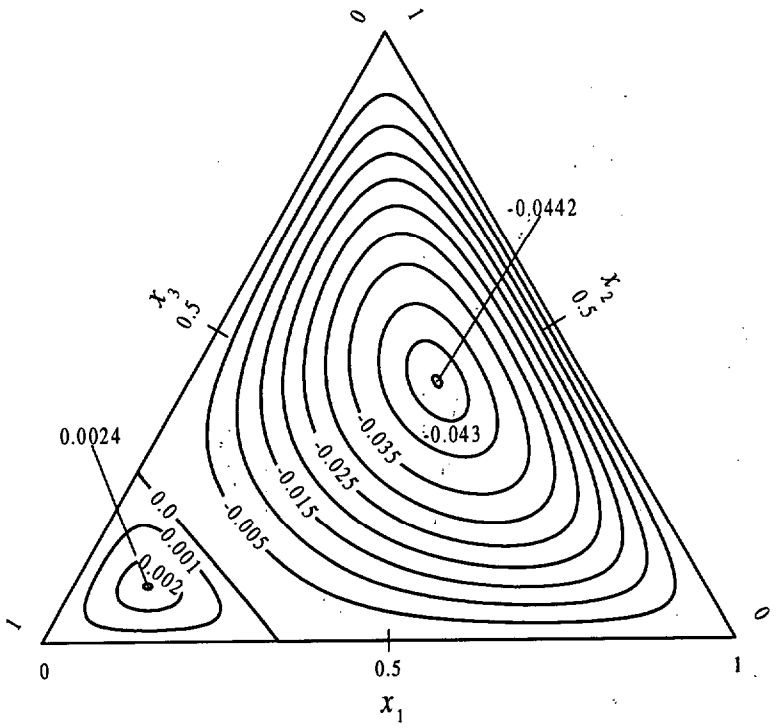


Figura 2.91. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

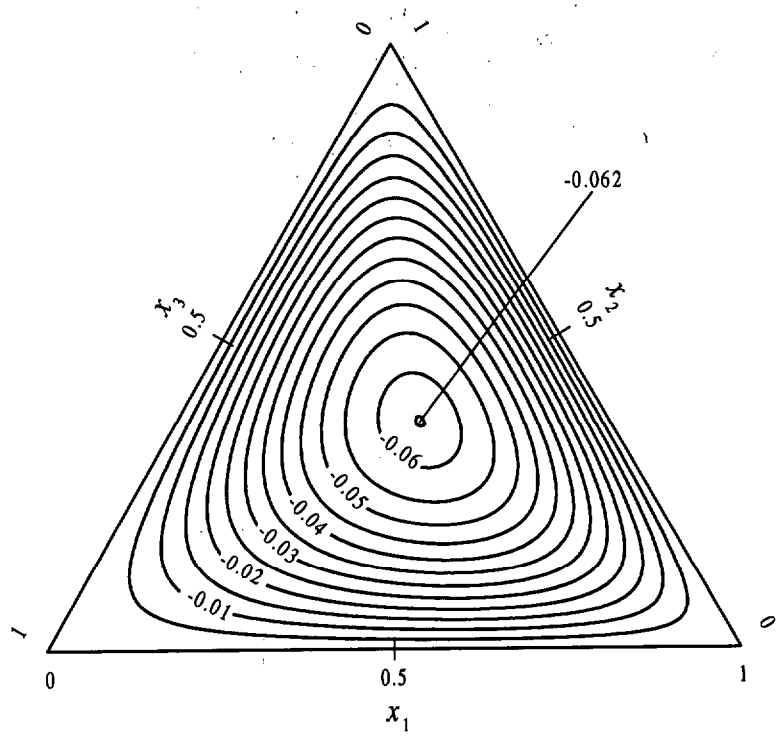


Figura 2.92. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

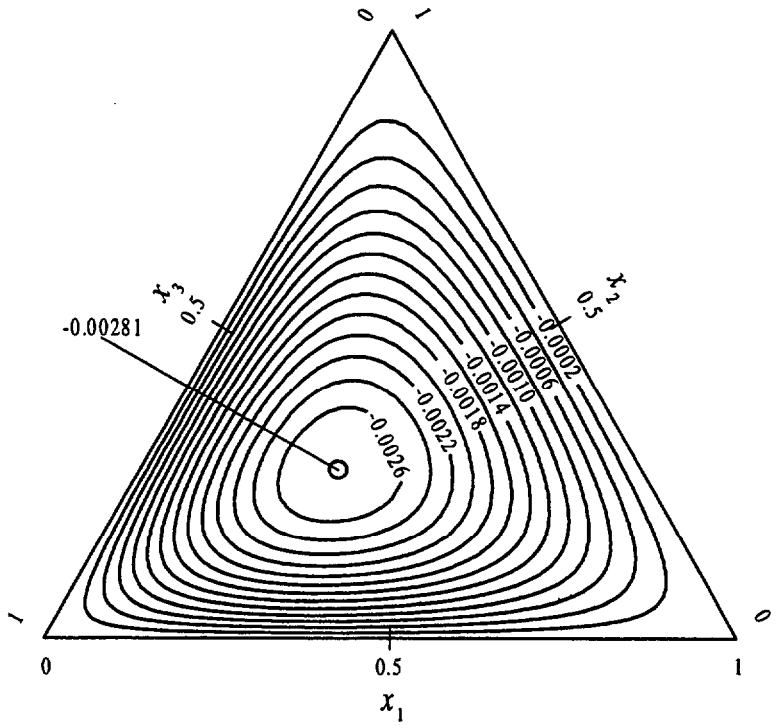


Figura 2.93. Curvas de $(\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin})$ constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 283.15 K.

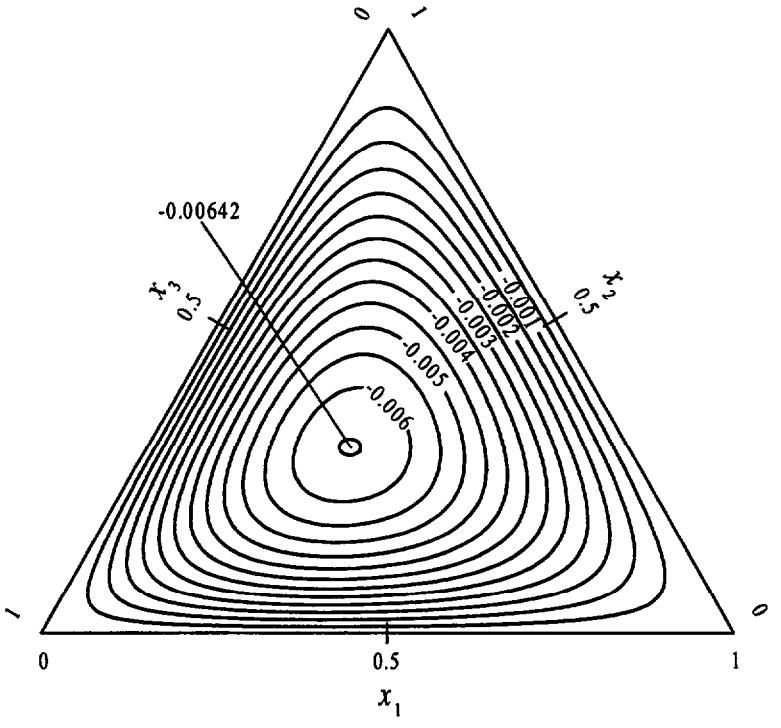


Figura 2.94. Curvas de $(\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin})$ constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.33. Densidades (ρ), viscosidades cinemáticas (ν), viscosidades dinámicas (η), volúmenes molares de exceso (V_{123}^{E}) y desviaciones en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) del sistema ternario {(x_1) **butanoato de metilo** + (x_2) ***n*-heptano** + (x_3) **1–octanol**} a diferentes temperaturas.

x_1	x_2	ρ / (g cm^{-3})	ν / (mm^2 s^{-1})	η / (mPa s)	V_{123}^{E} / (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ / (mPa s)
			T = 283.15 K			
0.07785	0.12460	0.81967	7.256	5.948	0.007	–4.9217
0.08595	0.32030	0.79361	3.534	2.805	–0.043	–5.4101
0.08963	0.39357	0.78348	2.715	2.127	–0.032	–5.0859
0.11942	0.18174	0.81395	5.006	4.075	0.038	–5.5164
0.12156	0.47467	0.77291	1.873	1.448	0.044	–4.2981
0.12396	0.08341	0.82726	6.932	5.735	0.096	–5.0799
0.14353	0.56179	0.76070	1.333	1.014	0.127	–3.3146
0.15726	0.23814	0.80792	3.567	2.882	0.074	–5.4888
0.16244	0.63203	0.75055	1.041	0.781	0.214	–2.3892
0.17261	0.12188	0.82456	5.010	4.131	0.130	–5.5580
0.18063	0.71937	0.73742	0.795	0.586	0.328	–1.2127
0.23182	0.15748	0.82272	3.580	2.945	0.173	–5.5202
0.23487	0.37010	0.79235	1.797	1.424	0.188	–4.2309
0.28431	0.42024	0.78683	1.324	1.042	0.279	–3.3248
0.29614	0.19657	0.82047	2.539	2.083	0.236	–5.0472
0.32792	0.07806	0.83906	3.365	2.823	0.289	–5.4440
0.32795	0.47654	0.77982	1.006	0.784	0.381	–2.2889
0.35470	0.53623	0.77121	0.807	0.622	0.494	–1.3297
0.35904	0.24412	0.81684	1.801	1.471	0.290	–4.2322
0.40530	0.09681	0.84115	2.470	2.078	0.321	–4.9514
0.41618	0.27692	0.81491	1.375	1.121	0.348	–3.4214
0.47884	0.12504	0.84170	1.812	1.525	0.348	–4.1928
0.48472	0.31789	0.81224	1.022	0.830	0.416	–2.2987
0.54213	0.35938	0.80856	0.799	0.646	0.504	–1.2051
0.55738	0.13738	0.84516	1.393	1.177	0.363	–3.3720
0.63833	0.15986	0.84742	1.060	0.898	0.373	–2.3191
0.71571	0.18659	0.84887	0.824	0.699	0.381	–1.1767
			T = 313.15 K			
0.08200	0.12824	0.79724	3.079	2.455	–0.014	–1.3066
0.09030	0.31387	0.77148	1.812	1.398	–0.076	–1.5256
0.09940	0.39846	0.75938	1.425	1.082	–0.048	–1.4375
0.11834	0.08086	0.80509	3.132	2.522	0.078	–1.2918
0.11933	0.48358	0.74709	1.098	0.820	0.032	–1.2474
0.12294	0.18303	0.79114	2.351	1.860	0.013	–1.4925
0.15004	0.55425	0.73681	0.864	0.637	0.153	–0.9956
0.16179	0.24237	0.78403	1.804	1.414	0.054	–1.5185
0.16700	0.62960	0.72521	0.704	0.511	0.269	–0.7244
0.17850	0.12088	0.80199	2.360	1.893	0.123	–1.4948
0.18132	0.70955	0.71251	0.578	0.412	0.405	–0.4174
0.19908	0.30485	0.77608	1.379	1.070	0.112	–1.4355
0.23556	0.35836	0.76910	1.105	0.850	0.193	–1.2707
0.23643	0.16218	0.79848	1.808	1.444	0.166	–1.5217
0.27836	0.42067	0.76060	0.862	0.656	0.311	–1.0152

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.33. *Continuación.*

x_1	x_2	ρ (g cm^{-3})	ν (mm^2 s^{-1})	η (mPa s)	V_{123}^E (cm^3 mol^{-1})	$\Delta\eta_{123}$ (mPa s)
0.30504	0.19613	0.79628	1.376	1.096	0.239	–1.4344
0.32086	0.07782	0.81450	1.795	1.462	0.284	–1.5137
0.32524	0.47271	0.75347	0.692	0.521	0.448	–0.7281
0.35717	0.53601	0.74376	0.569	0.423	0.591	–0.4180
0.35732	0.23635	0.79228	1.099	0.871	0.304	–1.2657
0.40330	0.09862	0.81554	1.369	1.116	0.327	–1.4233
0.42236	0.28175	0.78775	0.851	0.670	0.398	–0.9970
0.47340	0.31992	0.78357	0.701	0.549	0.483	–0.7383
0.47428	0.12961	0.81446	1.075	0.876	0.361	–1.2309
0.54290	0.36018	0.77953	0.563	0.439	0.603	–0.3821
0.55683	0.14577	0.81635	0.862	0.704	0.396	–0.9861
0.63867	0.16559	0.81773	0.696	0.569	0.428	–0.6914
0.72020	0.17859	0.82045	0.581	0.477	0.440	–0.3844

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

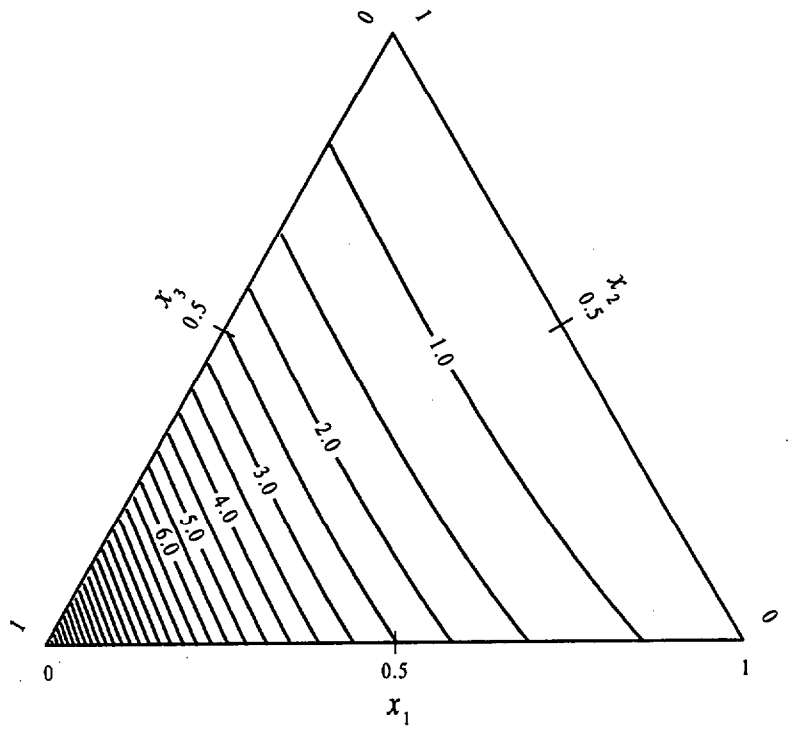


Figura 2.95. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a la temperatura 283.15 K.

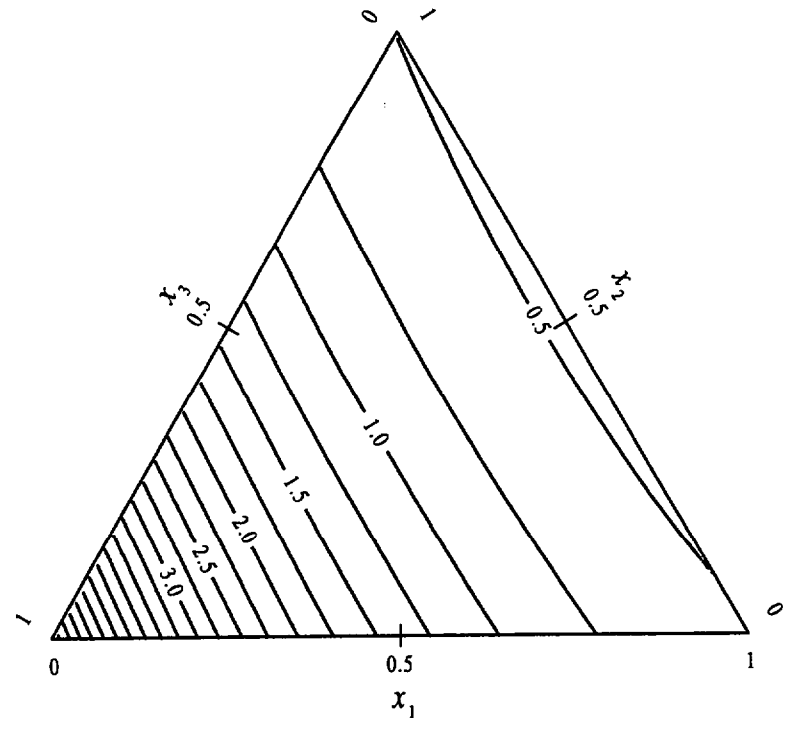


Figura 2.96. Curvas de viscosidad cinemática (ν) constante ($mm^2\ s^{-1}$) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a la temperatura 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

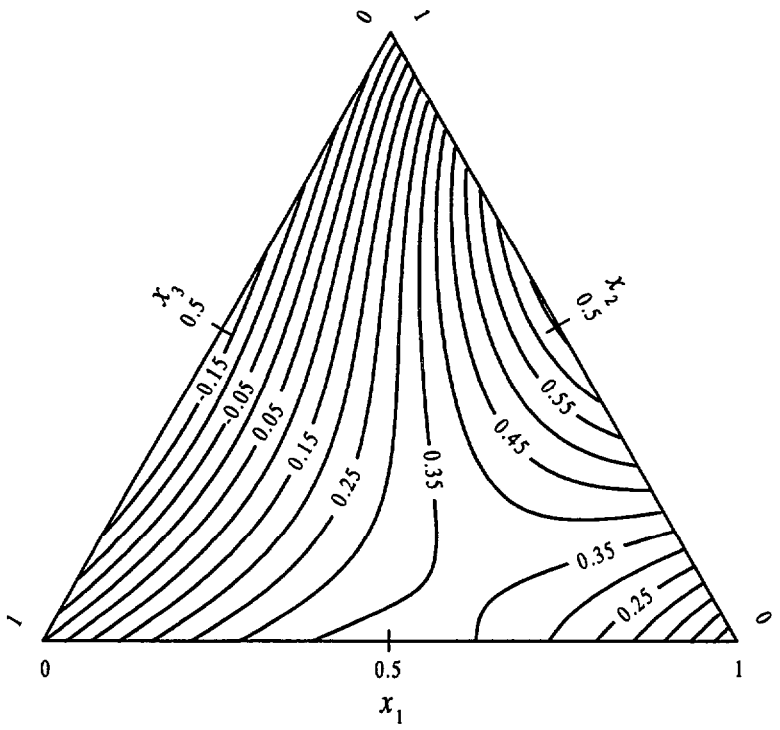


Figura 2.97. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

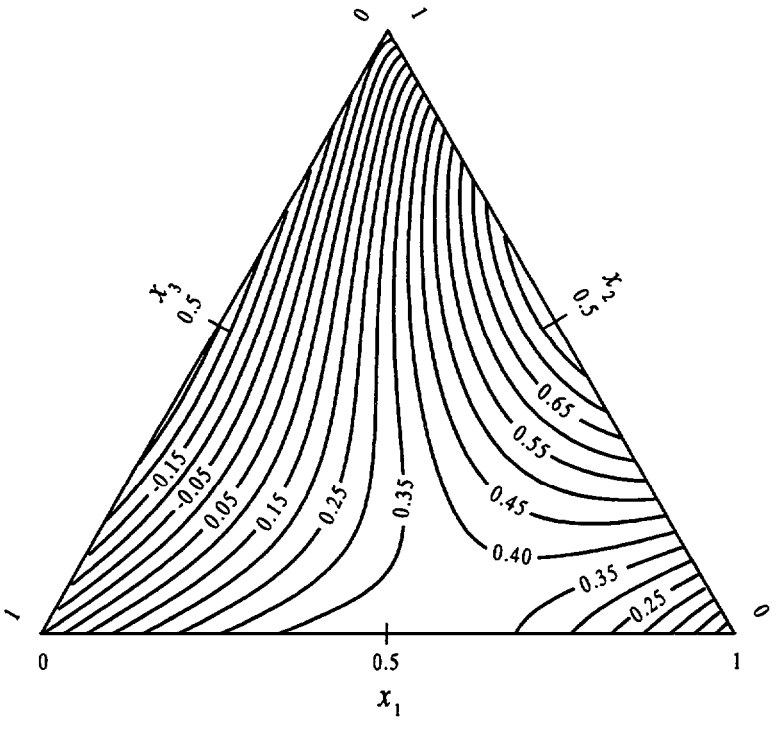


Figura 2.98. Curvas de V_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) constante para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

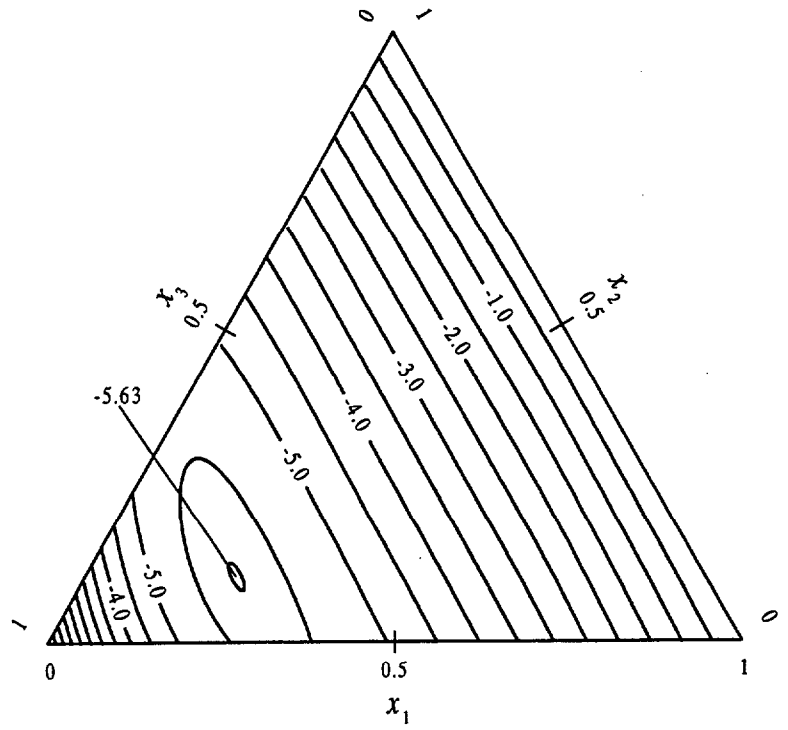


Figura 2.99. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

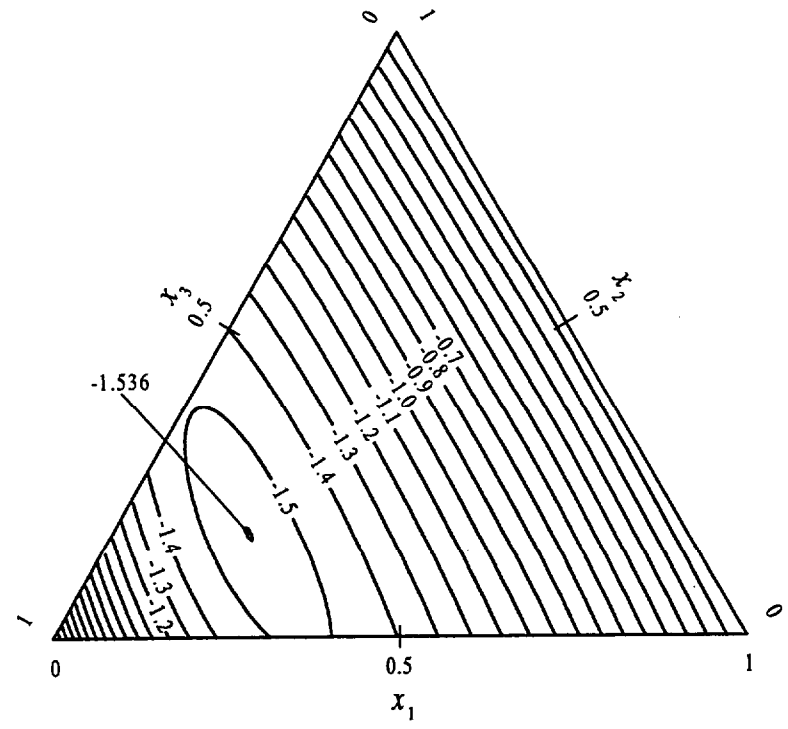


Figura 2.100. Curvas de desviación en la viscosidad ($\Delta\eta_{123}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

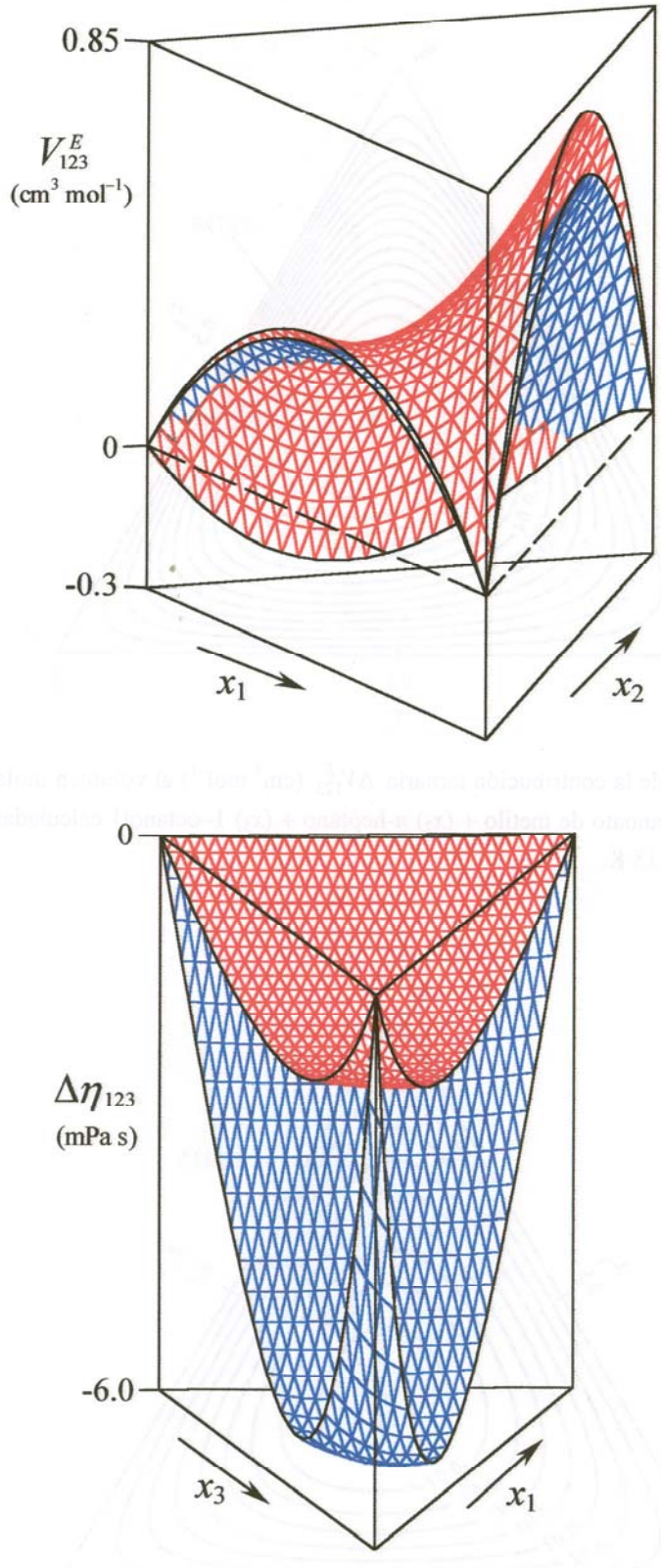


Figura 2.101. Representaciones tridimensionales de V^E_{123} y $\Delta\eta_{123}$ frente a la composición para el sistema ternario {x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + x_3 1–octanol} a las temperaturas extremas del intervalo de estudio. 283.15 K (azul) y 313.15 K (rojo).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

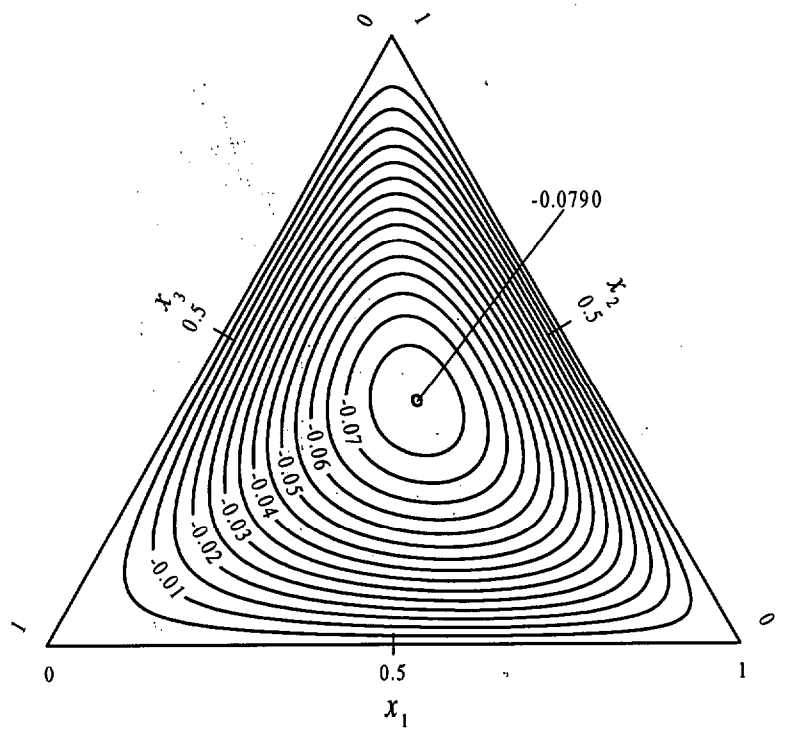


Figura 2.102. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 283.15 K.

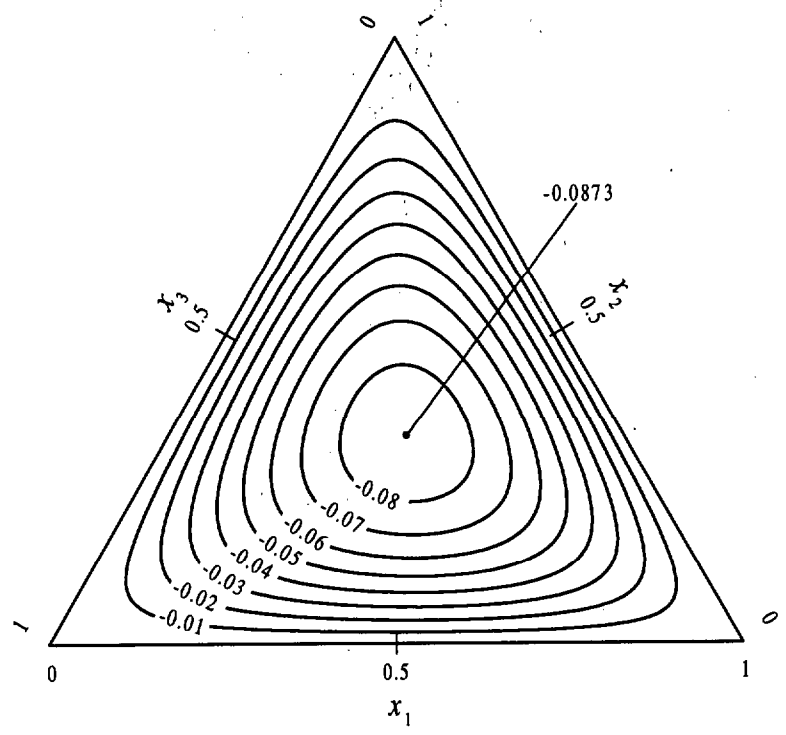


Figura 2.103. Isolíneas de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} (cm^3 mol^{-1}) al volumen molar de exceso para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

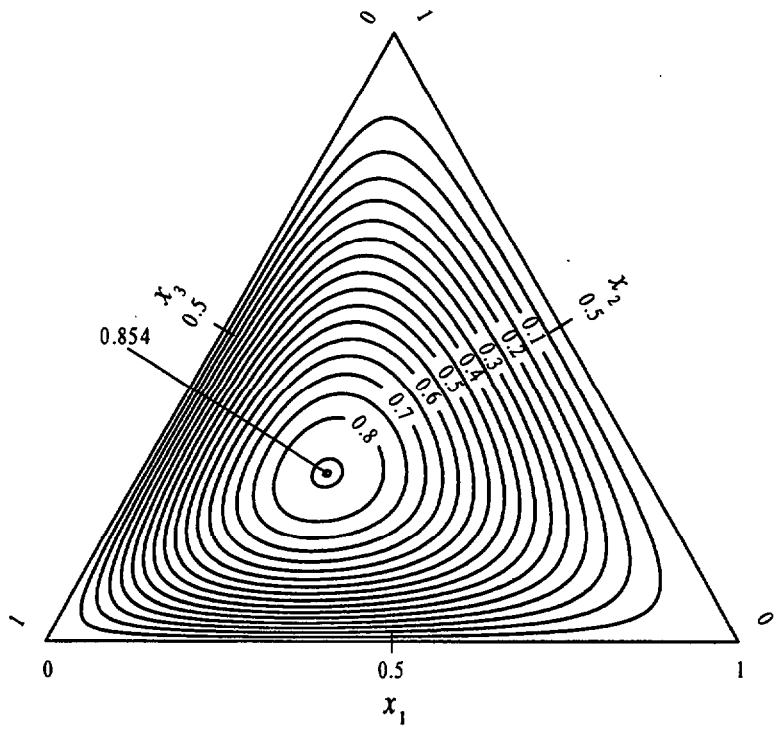


Figura 2.104. Curvas de ($\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 283.15 K.

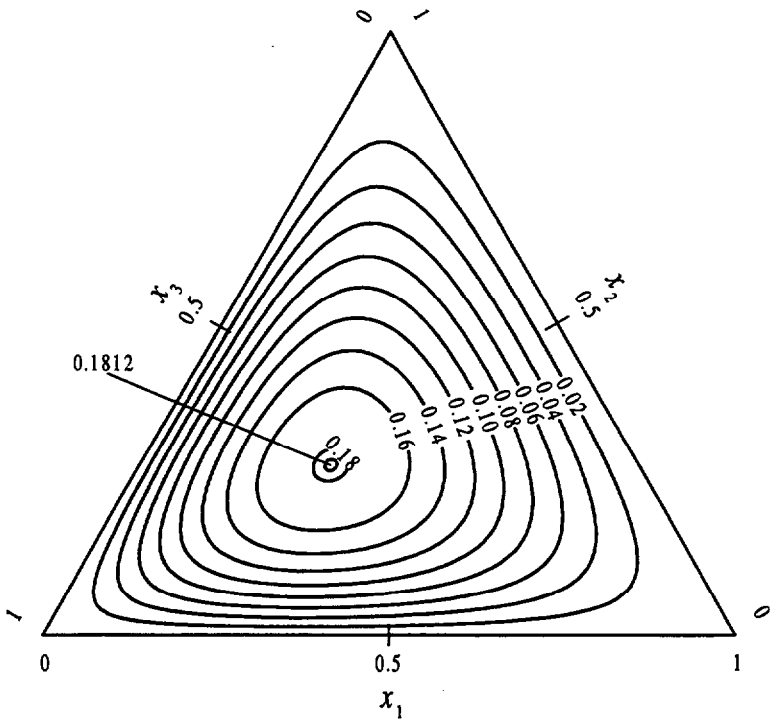


Figura 2.105. Curvas de ($\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$) constante (mPa s) para el sistema ternario {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} calculadas a partir de la ecuación (2.19) a la temperatura de 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.34. Parámetros ajustables, desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε) resultantes de la regresión efectuada, para las viscosidades cinemáticas (ν) de los diferentes sistemas ternarios, con las ecuaciones de Heric y de Kalidas y Laddha.

T (K)	*Ecuación de Heric*								
	β_{12}	β'_{12}	β_{13}	β'_{13}	β_{23}	β'_{23}	γ_{123}	s	ε(%)
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + *n*-octano (3)									
283.15	–0.2963	0.0180	–0.2481	0.0228	0.0187	–0.0207	–0.0047	0.001	0.1
283.15							–0.0010	0.001	0.2
313.15	–0.3385	0.0092	–0.2698	0.0029	–0.0292	0.0253	0.0086	0.001	0.1
313.15							–0.0083	0.001	0.2
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + ciclooctano (3)									
283.15	–0.0674	0.0634	–0.7624	0.4545	–0.7098	0.5418	–0.1058	0.006	0.5
283.15							0.0124	0.024	1.8
313.15	–0.1657	0.0139	–0.7273	0.3187	–0.6398	0.3013	–0.0404	0.002	0.2
313.15							0.0089	0.007	0.8
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–clorooctano (3)									
283.15	–0.2914	0.0236	0.1198	–0.0038	0.0063	–0.0203	–0.0040	0.001	0.03
283.15							0.0019	0.001	0.1
313.15	–0.2756	0.0141	0.1104	–0.0122	0.0214	–0.0203	–0.0019	0.001	0.1
313.15							–0.0037	0.001	0.1
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–octanol (3)									
283.15	–0.4700	–0.2000	–1.1981	0.4203	–0.8336	–0.3705	–0.0044	0.009	0.4
283.15							–0.0108	0.012	0.6
313.15	–0.3349	–0.0245	–0.8363	–0.0063	–0.5792	–0.2424	–0.0114	0.004	0.2
313.15							–0.0087	0.009	0.8
	Ecuación de Kalidas y Laddha								
	ν_{12}	ν_{21}	ν_{13}	ν_{31}	ν_{23}	ν_{32}	ν_{123}	s	ε(%)
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + *n*-octano (3)									
283.15	0.6357	0.6097	0.7085	0.7362	0.7190	0.7919	0.6826	0.001	0.1
283.15							0.6745	0.001	0.2
313.15	0.4706	0.4607	0.5134	0.5486	0.5457	0.5812	0.4878	0.001	0.1
313.15							0.4779	0.001	0.1
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + ciclooctano (3)									
283.15	0.5504	0.5149	1.0508	1.1576	1.0367	1.1031	1.0763	0.015	0.8
283.15							0.8886	0.021	1.6
313.15	0.4494	0.4374	0.6932	0.8282	0.6894	0.8438	0.6517	0.004	0.4
313.15							0.6244	0.006	0.7
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–clorooctano (3)									
283.15	0.6375	0.6096	0.9680	1.2695	0.8717	1.1910	0.8890	0.001	0.04
283.15							0.8875	0.001	0.1
313.15	0.4704	0.4597	0.6686	0.8523	0.6288	0.8169	0.6308	0.001	0.1
313.15							0.6117	0.001	0.1
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–octanol (3)									
283.15	0.5634	0.6237	1.5820	3.3137	1.2940	4.7140	1.2562	0.009	0.4
283.15							1.1918	0.015	0.5
313.15	0.4452	0.4474	0.8716	1.8953	0.8515	2.2046	0.8542	0.005	0.2
313.15							0.7915	0.007	0.6

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.35. 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 distintos sistemas ternarios.

	B_0	B_1	B_2	s	B_0	B_1	B_2	s
	butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + *n*-octano (3)							
	T = 283.15 K				T = 313.15 K			
V_{123}^E	1.3242	−1.4089	−1.2661	0.004	0.3926	−1.0002	0.6928	0.005
$\Delta\eta_{123}$	−0.0429	0.2556	−0.0732	0.0004	−0.1803	0.0356	0.1406	0.001
	butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + ciclooctano (3)							
	T = 283.15 K				T = 313.15 K			
V_{123}^E	0.3774	−1.6318	−0.2836	0.004	−0.6489	−1.0546	1.4668	0.005
$\Delta\eta_{123}$	10.0545	−9.6547	−9.9321	0.010	3.2469	−3.0312	−3.0762	0.005
	butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–clorooctano (3)							
	T = 283.15 K				T = 313.15 K			
V_{123}^E	0.8335	−2.5070	−3.0417	0.004	−0.6187	−1.3665	−1.7127	0.003
$\Delta\eta_{123}$	−0.1378	0.0973	0.1039	0.0004	−0.2668	0.1603	0.1349	0.001
	butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–octanol (3)							
	T = 283.15 K				T = 313.15 K			
V_{123}^E	−0.3892	−2.3952	−3.8349	0.005	−1.5143	−1.9802	−2.7089	0.007
$\Delta\eta_{123}$	46.0160	−39.2716	−36.8333	0.029	9.2343	−7.3624	−6.8662	0.006

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 2.36. Valores máximos o mínimos de la contribución ternaria ΔV_{123}^{E} ($cm^3\ mol^{-1}$) y las correspondientes fracciones molares para los sistemas ternarios estudiados.

	Máximo			Mínimo		
T (K)	x_1	x_2	ΔV_{123}^{E}	x_1	x_2	ΔV_{123}^{E}
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) *n*-octano						
283.15	0.24640	0.49760	0.0206	—	—	—
313.15	0.19520	0.50240	0.0168	0.70400	0.11680	–0.0037
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) ciclooctano						
283.15	0.08480	0.30080	0.0024	0.54720	0.23840	–0.0157
313.15	0.10880	0.72640	0.0042	0.48960	0.20000	–0.0262
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–clorooctano						
283.15	0.10720	0.08960	0.0024	0.36000	0.42400	–0.0442
313.15	—	—	—	0.35200	0.37440	–0.0624
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–octanol						
283.15	—	—	—	0.33600	0.39840	–0.0790
313.15	—	—	—	0.34560	0.34080	–0.0873

Tabla 2.37. Valores máximos o mínimos de $\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin}$ (mPa s) y las correspondientes fracciones molares para los sistemas ternarios estudiados.

	Máximo			Mínimo		
T (K)	x_1	x_2	$\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin}$	x_1	x_2	$\Delta\eta_{123} - \Delta\eta_{bin}$
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) *n*-octano						
283.15	0.58560	0.19040	0.00232	0.12320	0.56160	–0.00114
313.15	—	—	—	0.34720	0.27040	–0.00466
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) ciclooctano						
283.15	0.25440	0.25120	0.1612	—	—	—
313.15	0.25920	0.25600	0.0538	—	—	—
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–clorooctano						
283.15	—	—	—	0.28640	0.27840	–0.00281
313.15	—	—	—	0.29440	0.30720	–0.00642
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–octanol						
283.15	0.26720	0.27520	0.8543	—	—	—
313.15	0.27360	0.28160	0.1812	—	—	—

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CAPÍTULO 3

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DE LAS CORRELACIONES

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

3.1. SISTEMAS BINARIOS QUE CONTIENEN AL *n*-HEPTANO COMO DISOLVENTE

Sistema (x) n-heptano + (1–x) n-octano

Los volúmenes molares de exceso V^E (figura 2.10) obtenidos para este sistema son negativos en todo el intervalo de composiciones y disminuyen, apreciablemente, en valor absoluto, con la temperatura, presentándose todos los valores mínimos de las curvas a la composición equimolar. La disminución de los valores de V^E (x=0.5) es mostrada en la figura 2.44(a) donde es comparada con los correspondientes valores obtenidos para los otros sistemas binarios que contienen al *n*-heptano como disolvente. Las correlaciones de esta propiedad con la composición, efectuadas mediante la ecuación de Redlich y Kister, presentan a las cuatro temperaturas de trabajo desviaciones estándares inferiores al error experimental medio de V^E, siendo la desviación porcentual relativa promedio del orden del 3.8%.

Los volúmenes molares parciales de exceso (figura 2.48(a)) son negativos para los dos componentes de la mezcla en todo el intervalo de concentraciones y crecen negativa y sistemáticamente con la temperatura, observándose una tendencia similar para ambos componentes. De hecho, como la correlación de los volúmenes molares de exceso con la composición comporta un único parámetro, los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita de los dos componentes son idénticos a cada una de las temperaturas de trabajo. Cabe señalar, además, que los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita del *n*-heptano aumentan negativamente con la temperatura.

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 3.78% (tabla 2.27), es decir, del mismo orden que el valor promedio anteriormente citado, mostrándose el método como muy adecuado. Los coeficientes de temperatura del volumen molar de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

exceso $(\partial V^E/\partial T)_p$, obtenidos de las ecuaciones $V^E=V^E(x,T)$, y que en este trabajo coinciden con las expansividades de exceso (figura 2.52(a)), fueron negativos para todo el intervalo de composiciones decreciendo ligeramente, en valor absoluto, con el aumento de la temperatura. Por el contrario, los coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso $(\partial H^E/\partial p)_T$ son positivos (figura 2.52(b)) a cualquier composición y a todas las temperaturas consideradas, observándose, también, un ligero decrecimiento de esta propiedad cuando la temperatura aumenta. Para estas dos últimas propiedades, las fracciones molares correspondientes a los mínimos y máximos, respectivamente, se corresponden, como en el caso de las anteriormente descritas, con la equimolar. Los coeficientes de expansión térmica isobáricos α (fig. 2.52(c)) presentan un notable aumento con la temperatura y la composición siendo mayores los correspondientes al *n*-heptano a cualquiera de las temperaturas de trabajo.

Una de las características más destacables, relativa a los volúmenes molares de exceso obtenidos en este trabajo para el sistema *n*-heptano + *n*-octano, es la coherencia en cuanto a simetría y al cambio relativo de la propiedad a una composición dada. Sin embargo, esta coherencia no se da entre nuestros datos y aquellos obtenidos por otros autores, si bien entre los datos de esos otros laboratorios la concordancia es aún más precaria. En favor de nuestros resultados, es preciso indicar que en nuestras determinaciones experimentales las incertidumbres en la composición, en la temperatura (± 0.003 K) y, por tanto, en la densidad, son menores que las presentadas por otros autores que también han obtenido resultados de esta propiedad, para el sistema analizado en esta sección. En la figura 3.1 hemos representado las curvas $V^E(x)$ obtenidas aquí y los puntos experimentales obtenidos en otros laboratorios; el gráfico, revela claramente las discrepancias antes mencionadas. Las diferencias más acusadas con respecto a nuestros datos experimentales se presentan con los datos de Toropov y col. (1955) los cuales obtienen valores de V^E a cuatro composiciones y a 293.15 K y 313.15 K positivos y de orden de magnitud elevado siendo las desviaciones del orden de 1930% y 1733%, respectivamente. Los datos a 293.15 K debidos a Cooper y Asfour (1991) son negativos y presentan una distribución regular con la concentración pero su orden de magnitud discrepa de los nuestros presentándose

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

una desviación del 776% (0.08 cm^3 mol^{-1}). A 298.15 K existen datos de esta magnitud debidos a García y col. (1984), Chevalier y col. (1990) y Aucejo y col. (1995) no existiendo concordancia entre los tres conjuntos de datos; sin embargo, su proximidad a nuestros resultados es más pronunciada. Los diferencias entre los volúmenes molares de exceso predichos a partir de nuestros resultados, haciendo uso de las funciones $V^E=V^E(x,T)$, presentan desviaciones del 15.5% (0.002 cm^3 mol^{-1}), 3.95% (0.0004 cm^3 mol^{-1}) y 108% (0.008 cm^3 mol^{-1}), respectivamente. De este análisis puede concluirse una razonable concordancia, teniendo en cuenta el muy pequeño orden de magnitud de esta propiedad, entre nuestros resultados y los debidos a García y col. (que presentan una distribución regular) y los de Chevalier y col. (que presentan una distribución no regular).

Los resultados (tabla 2.29) de las correlaciones específicas para datos viscosidad-composición de sistemas binarios, descritas bajo el epígrafe 2.2.2, muestran que cualquiera de ellas resulta adecuada para describir, a las cuatro temperaturas seleccionadas, la dependencia con la composición de la viscosidad cinemática / dinámica del sistema *n*-heptano + *n*-octano. Todas las correlaciones presentan desviaciones comprendidas entre el 0.01% y el 0.04%. La función desviación de la viscosidad $\Delta\eta$ toma valores negativos (figura 2.9) a cualquier composición disminuyendo, el valor absoluto de su magnitud, conforme la temperatura aumenta. La magnitud de esta propiedad es muy pequeña y los mínimos se presentan también a la fracción equimolar. Para esta propiedad, la ecuación de Redlich y Kister proporciona correlaciones con la composición con desviaciones estándares inferiores al error experimental medio de $\Delta\eta$ mientras que las desviaciones porcentuales relativas son del 3.3%. Datos viscosidad-composición para este sistema han sido también determinados por otros autores y, al igual que ocurría con los volúmenes molares de exceso, existen incoherencias entre nuestros datos y los ya publicados así como entre estos últimos. La figura 3.2 muestra una comparación entre nuestros datos de $\Delta\eta$ y los obtenidos considerando las viscosidades dinámicas de otros autores. Puede apreciarse que nuestros resultados son coherentes a 293.15 K con aquellos debidos a Toropov y col. (1955) y a 298.15 K con los de Chevalier y col. (1990); sin embargo, los datos a 313.15 K de Toropov y col. (1955) son mayores que aquellos a 293.15 K

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

de los propios autores disponiéndose, por tanto, en una secuencia inversa a la obtenida en este trabajo. Los datos obtenidos por Aucejo y col. (1995) presentan una dispersión bastante amplia superior, incluso, al rango de valores obtenidos a las temperaturas extremas consideradas aquí. Finalmente, Cooper y Asfour (1991) obtienen resultados para $\Delta\eta$ a 293.15 K que se sitúan entre los obtenidos por nosotros a 303.15 y 313.15 K, es decir, bastante inferiores en magnitud a los obtenidos por Toropov y col. (1955) a dicha temperatura.

Burchfield y Bertrand (1975) han aportado que la entalpía molar de exceso a una composición cercana a la equimolar (x=0.528, H^E=9.2 J mol^{-1}) es pequeña y positiva (Christensen, 1988) indicando un ligero predominio de la rotura neta de interacciones homomoleculares dispersivas frente a la promoción de las interacciones heteromoleculares del mismo tipo. El hecho de que los volúmenes molares de exceso sean negativos sugiere que el efecto de empaquetamiento es destacable al disponerse las moléculas del *n*-heptano entre aquellas del *n*-octano, disminuyendo así la intensidad de las interacciones entre moléculas de *n*-octano, ligeramente más energéticas (Hansen, 1969) que en el caso del *n*-heptano. Además, como puede observarse en la figura 2.48 (a), ambas especies moleculares influyen en igual cuantía al volumen molar de exceso indicando que la acomodación de las moléculas de *n*-octano, a altas concentraciones de *n*-heptano, es tan favorable como la que se produce a concentraciones altas de *n*-octano (por acomodación de las moléculas de *n*-heptano que, entonces, estarían en minoría). Ello justifica que el mínimo de las curvas $V^E(x)$ se localice a la fracción equimolar (figura 2.10). El signo en las desviaciones de la viscosidad está de acuerdo con las conclusiones de Fort y Moore (1966), los cuales observaron que valores negativos de esta propiedad suelen ser característicos de aquellos sistemas donde las interacciones dispersivas son predominantes. Con el aumento de la temperatura, las interacciones entre componentes iguales y diferentes disminuyen en intensidad a consecuencia de la agitación térmica favoreciendo el empaquetamiento molecular de los componentes de la mezcla, es decir, contribuyendo negativamente al volumen de exceso y positivamente a la desviación de la viscosidad.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

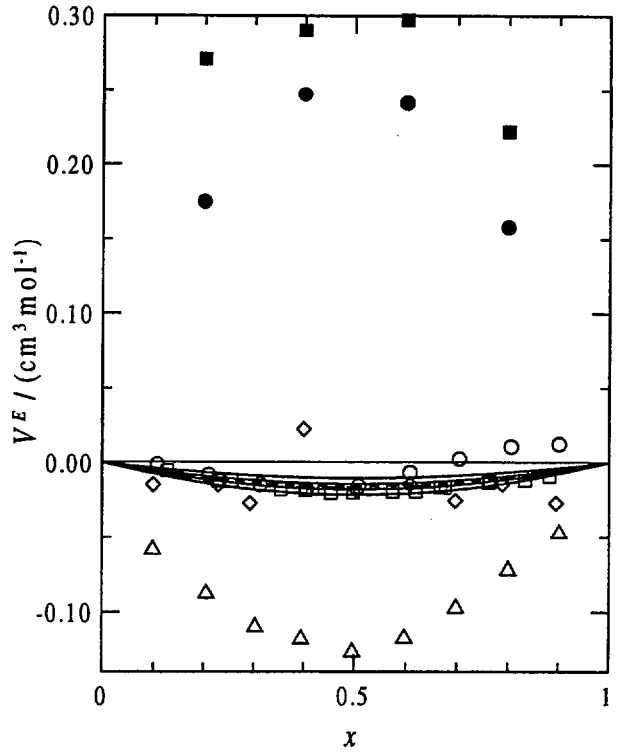


Figura 3.1. Volúmenes molares de exceso del sistema {x *n*-heptano + (1–x) *n*-octano}: O, Aucejo y col. (1995) a 298.15 K; □, García y col. (1984) a 298.15 K; Δ, Cooper y Asfour (1991) a 293.15 K; ◇, Chevalier y col. (1990) a 298.15 K; ●, Toropov y col. (1955) a 293.15 K; ■, Toropov y col. (1955) a 313.15 K; ——— , curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14); ····· , curva interpolada a 298.15 K mediante la ecuación (2.63).

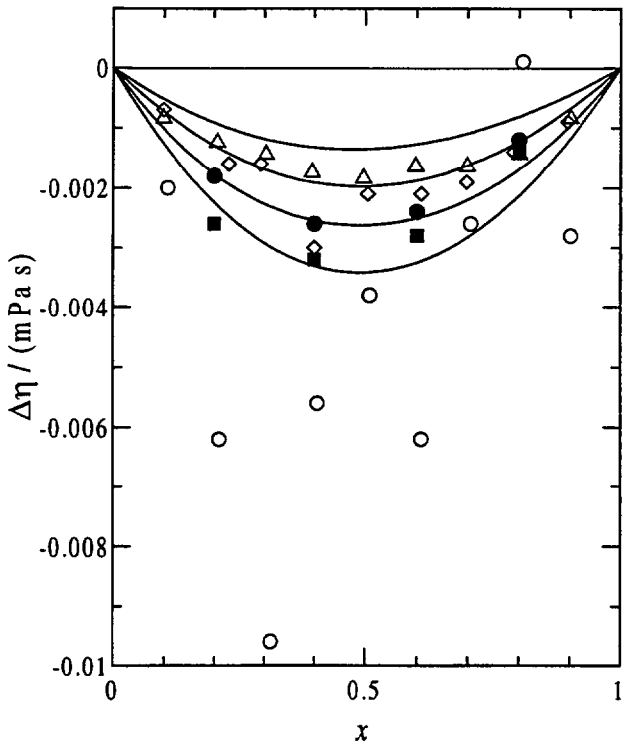


Figura 3.2. Desviaciones de la viscosidad para el sistema {x *n*-heptano + (1–x) *n*-octano}: O, Aucejo y col. (1995) a 298.15 K; Δ, Cooper y Asfour (1991) a 293.15 K; ◇, Chevalier y col. (1990) a 298.15 K; ●, Toropov y col. (1955) a 293.15 K; ■, Toropov y col. (1955) a 313.15 K; ——— , curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistema (x) n-heptano + (1–x) ciclooctano

Para este sistema, los volúmenes molares de exceso (figura 2.14) son negativos en todo el intervalo de fracciones molares excepto para 283.15 y 293.15 K donde se presentan valores positivos de V^E, a fracciones molares del *n*-heptano, inferiores a 0.2 y 0.1, respectivamente. El aumento de la temperatura contribuye negativamente al volumen de exceso, presentándose los valores mínimos de las curvas $V^E(x)$ a fracciones molares muy próximas a x=0.6. La dependencia con la temperatura de V^E (x=0.5) es mostrada en la figura 2.44(a) en la cual puede observarse que su magnitud es del orden de diez veces el de la misma propiedad para la mezcla *n*-heptano + *n*-octano. La correlación de esta propiedad con la composición es adecuadamente descrita mediante la ecuación de Redlich y Kister obteniéndose, a todas las temperaturas, desviaciones estándares inferiores al error experimental de V^E como ocurriera con el sistema analizado anteriormente. Las desviaciones porcentuales (tabla 2.9) disminuyen notablemente con la temperatura y su valor promedio resultó ser del 3.6%, resultado que puede considerarse razonable teniendo en cuenta que para las tres primeras temperaturas de trabajo la magnitud de la propiedad analizada es próxima al valor ideal a concentraciones ricas en ciclooctano.

Los volúmenes molares parciales de exceso (ver figura 2.48(b)) de los componentes de este sistema difieren mucho de los correspondientes al sistema *n*-heptano + *n*-octano. En este caso, la tendencia es diferente para los componentes de la mezcla, es decir, $\overline{V}_1^E$ decrece inicialmente para luego crecer, ofreciendo mínimos a fracciones molares mayores conforme disminuye la temperatura, mientras que, para el ciclooctano, dicha propiedad crece positivamente hasta hacerse muy negativa a dilución infinita; los máximos de $\overline{V}_2^E$, disminuyen en magnitud con el aumento de temperatura a la vez que se desplazan a concentraciones más pobres en *n*-heptano. Los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita de *n*-heptano disminuyen con la temperatura (figura 2.50) de forma mucho más acusada que en la mezcla de este componente con el *n*-octano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Las funciones $V^E=V^E(x,T)$ se obtuvieron para este sistema, usando la ecuación (2.63), con una desviación porcentual del orden de 3.3% (tabla 2.27) inferior, incluso, que el valor promedio obtenido a partir de las curvas $V^E=V^E(x)$ a las cuatro temperaturas. Los valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ obtenidos para este sistema (figura 2.53(a)) son negativos en todo el intervalo de composiciones y su magnitud es muy superior a aquellos obtenidos para el sistema *n*-heptano + *n*-octano; sin embargo, para este sistema, los valores máximos que se presentan a la fracción equimolecular disminuyen notablemente. Por otro lado, los valores de $(\partial H^E/\partial p)_T$ son positivos a todas las composiciones (figura 2.53(b)) mostrando curvas cuyos máximos se desplazan desde la composición x=0.5 (283.15 K) a $x\approx$0.4 (313.15 K) y, al igual que la magnitud anterior, sus valores son muy grandes en comparación con los del sistema *n*-heptano + *n*-octano. Los coeficientes de expansión térmica isobáricos aumentan progresivamente a medida que lo hace la fracción molar del *n*-heptano y la temperatura (figura 2.53(b)). La variación relativa de α con la temperatura es sensiblemente menor que para el sistema *n*-heptano + *n*-octano.

Valores experimentales de V^E han sido medidos, por otros autores, a temperaturas intermedias a las consideradas en este trabajo. Como se indicó en la tabla 1.1, Letcher y Spiteri (1979) realizaron medidas a 288.15, 298.15 y 308.15 K; las diferencias entre estos resultados y los interpolados a partir de los obtenidos en este trabajo son del orden del 59.7% (0.021 $cm^3\ mol^{-1}$), 68.2% (0.022 $cm^3\ mol^{-1}$) y 42.7% (0.033 $cm^3\ mol^{-1}$), respectivamente. Por otro lado, Martin y Symons (1981) presentaron resultados a 298.15 K que discrepan de los predichos a partir de nuestros datos en un 27.6 % (0.005 $cm^3\ mol^{-1}$). En la figura 3.3 se muestra la comparación entre las curvas obtenidas aquí y los puntos experimentales debidos a los autores mencionados anteriormente. El citado gráfico revela una coherencia aceptable de nuestros datos con los medidos por Martin y Symons (1981) empleando la técnica de dilución continua. Sin embargo, los resultados obtenidos por Letcher y Spiteri (1979) muestran una buena disposición respecto a nuestros datos fundamentalmente a las composiciones en las que se obtienen los mínimos de sus curvas y a fracciones molares más ricas en ciclooctano; sin embargo, a composiciones ricas en *n*-heptano, se obtienen valores

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

más negativos que los obtenidos aquí en discordancia no sólo con nuestros resultados sino también con los debidos a Martin y Symons.

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 3.3% y 3.2%, repectivamente, 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 (0.9%) 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 $\Delta\eta$ (figura 2.13) muestran valores negativos (muy superiores a los obtenidos con la mezcla *n*-heptano + *n*-octano) para esta propiedad, a cualquier composición, decreciendo su magnitud conforme aumenta la temperatura. Los mínimos de las curvas $\Delta\eta$ (x) se presentan todos a la fracción molar x=0.33, aproximadamente. Las correlaciones de esta propiedad con la composición muestran desviaciones inferiores al 1% a todas las temperaturas analizadas. En la bibliografía no hemos encontrado resultados experimentales de esta magnitud para este sistema.

Las entalpías molares de exceso del sistema *n*-heptano + ciclooctano fueron medidas a 288.15 y 298.15 K por Spiteri y Letcher (1982) y por Wilhelm y col. (1983) a 298.15 K. Las entalpías molares de exceso de Wilhelm y col. (H^E (x=0.5) = 226.6 J mol^{-1}) a 298.15 K son ligeramente superiores a las de Spiteri y Letcher (H^E (x=0.5)= 222.1 J mol^{-1}) (fig. 3.4), apreciándose desviaciones entre los dos conjuntos de datos inferiores al 2%.

El análisis de los resultados experimentales pone de manifiesto que los efectos energéticos asociados con la ruptura de interacciones por dispersión entre moléculas de un mismo componente, superan los efectos debidos a la promoción de interacciones por dispersión entre moléculas diferentes y los debidos a las diferencias en el volumen libre de ambos componentes, dando como resultado un efecto netamente endotérmico y relativamente pequeño en las entalpías de exceso.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sin embargo, los valores negativos de los volúmenes de exceso implican que el efecto de empaquetamiento de las moléculas de *n*-heptano entre las de ciclooctano es predominante frente a los efectos debidos a las interacciones físicas, sobre todo a la fracción molar x=0.6. Este argumento es coherente con la variación observada en los volúmenes de mezcla de un cicloalcano dado con *n*-alcanos de diferente longitud y entre un n-alcano dado con cicloalcanos de diferente número de carbonos. Observando los datos de V^E obtenidos a 298.15 K, para sistemas de este tipo, por Letcher y Spiteri (1979) y Martin y Symons (1981), se comprueba que cuando el *n*-heptano se mezcla con el cicloheptano, la curva $V^E(x)$ presenta forma sigmoidal, cuando es mezclado con cicloalcanos mayores el V^E se hace tanto más negativo cuanto mayor sea la voluminosidad del compuesto cíclico y cuando el número de carbonos del cicloalcano es inferior al del citado *n*-alcano, el V^E es positivo y crece con la disminución del número de carbonos del cicloalcano. De igual manera, cuando se mezcla el ciclooctano con *n*-alcanos se observa la forma sigmoide de V^E en la mezcla *n*-octano + ciclooctano; con *n*-alcanos superiores, el V^E es positivo y crece con la longitud de la cadena del *n*-alcano, mientras que con *n*-alcanos de menor longitud que el *n*-octano los V^E son negativos aumentando su magnitud conforme disminuye la longitud de la cadena del *n*-alcano. Los valores positivos de V^E a 283.15 y 293.15 K en la región rica en ciclooctano reflejan la dificultad de las moléculas de *n*-heptano para romper la estructura de las moléculas de ciclooctano. Este efecto puede también advertirse en la figura 2.48(b) donde se aprecia que el volumen molar parcial del ciclooctano, a tales concentraciones, no difieren significativamente del volumen molar del componente puro. Además, se observa que los volúmenes molares de exceso de este sistema son muy superiores en magnitud a los correspondientes al sistema anteriormente analizado; este resultado, de carácter estructural, puede ser atribuido a la notable diferencia existente entre las formas de los componentes puros y a la mayor facilidad que ofrece la estructura cíclica (con respecto a la lineal) para acomodar a las moléculas del n-heptano (Matteoli y col., 1994)

Al igual que ocurría con el sistema *n*-heptano + *n*-octano, los valores de $\Delta\eta$ del sistema analizado aquí están de acuerdo con las conclusiones de Fort y

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Moore en cuanto a que el signo de la propiedad refleja un predominio de las interacciones dispersivas en las mezclas; no obstante, en este sistema, la contribución negativa a $\Delta\eta$ debida a la diferencia de forma molecular (Corradini y col., 1993) es también considerable. La mayor fluidez del sistema, con respecto al comportamiento lineal en los componentes puros, se alcanza a la fracción molar x=0.33 donde las moléculas del *n*-heptano y las del ciclooctano se encuentran en la relación 1:2, respectivamente. Este efecto, en conjunción con el hecho de que el mayor empaquetamiento molecular se produzca a la composición x=0.6 (figura 2.14), pone de manifiesto que los efectos estructurales contribuyen en mayor medida a la las propiedades de mezcla que aquellos relacionados con las interacciones físicas.

El aumento de la temperatura supone una relajación de las interacciones presentes en los componentes puros, que las hace menos energéticas y, como consecuencia de ello, el efecto neto endotérmico de mezclado es menor, lo cual se pone de manifiesto en los datos de H^E de Spiteri y Letcher (1982). Asimismo, dicho debilitamiento contribuye a un mejor empaquetamiento de las moléculas del *n*-heptano entre las del ciclooctano, favoreciendo la interacción entre moléculas diferentes, produciéndose una contribución negativa al volumen de exceso y una contribución positiva a $\Delta\eta$.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistema (x) n-heptano + (1–x) 1–clorooctano

En la bibliografía consultada no se han encontrado datos relativos a propiedades de mezcla correspondientes a este sistema binario. No obstante, Doan-Nguyen y col. (1978) realizaron medidas de entalpías molares de exceso para los sistemas *n*-hexano + 1–clorooctano y *n*-octano + 1–clorooctano, los cuales permiten intuir de forma aproximada las H^E de mezcla correspondientes al sistema analizado.

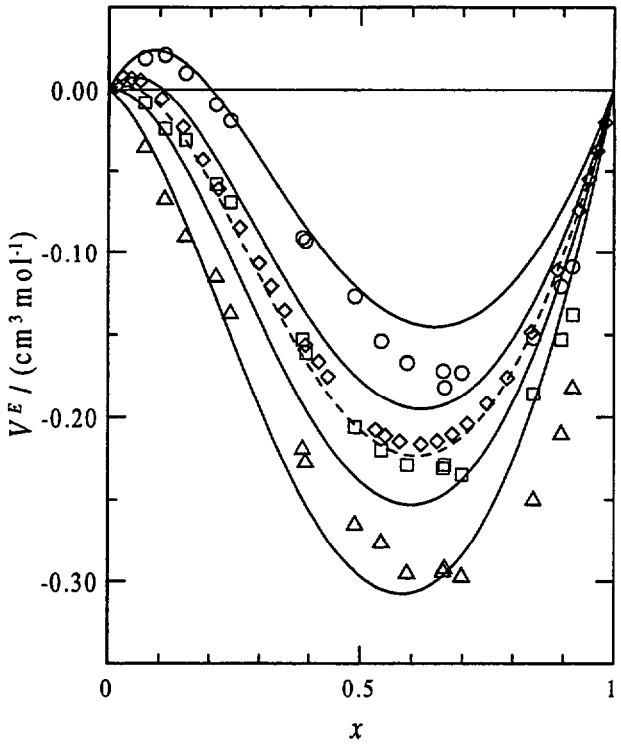


Figura 3.3. Volúmenes molares de exceso del sistema {x *n*-heptano + (1–x) ciclooctano}: O, Letcher y Spiteri (1979) a 288.15 K; □, Letcher y Spiteri (1979) a 298.15 K; Δ, Letcher y Spiteri (1979) a 308.15 K; ◇, Martin y Symons (1981) a 298.15 K; ————, curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14); ····· , curva interpolada a 298.15 K mediante la ecuación (2.63).

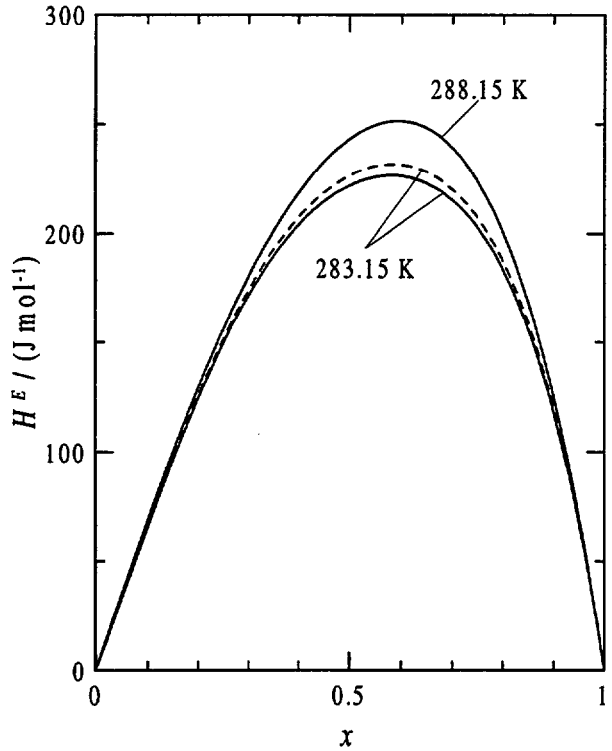


Figura 3.4. Entalpías molares de exceso del sistema {x *n*-heptano + (1–x) ciclooctano} obtenidas por Spiteri y Letcher (1982), ———— , y Wilhelm y col. (1983), ····· , a las temperaturas indicadas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Los volúmenes molares de exceso del sistema *n*-heptano + 1–clorooctano son negativos en todo el rango de composiciones y a todas las temperaturas, verificándose, además, un aumento en la negatividad de V^E al pasar de 283.15 a 313.15 K. En este caso, los mínimos de las curvas se ubicaron cerca de la fracción equimolar. En la figura 2.44(a) puede observarse que, si bien son superiores en magnitud, los valores correspondientes a V^E (x=0.5) presentan una disminución con la temperatura cualitativamente similar a la del sistema *n*-heptano + *n*-octano. También aquí, la ecuación de Redlich y Kister describe, de manera adecuada, la dependencia funcional del volumen de exceso con la composición y presenta desviaciones estándares inferiores, en todos los casos, al error experimental de V^E. Las desviaciones porcentuales, que disminuían con el aumento de la temperatura, dieron un valor promedio del 0.7%.

Los $\overline{V}_i^E$, de ambos componentes, son negativos en todo el intervalo de composiciones y muestran un crecimiento monótono a medida que su presencia en la mezcla aumenta. También se advierte que tanto $\overline{V}_1^E$ como $\overline{V}_2^E$ crecen negativamente con el aumento de la temperatura. A dilución infinita, los volúmenes molares parciales de exceso del *n*-heptano y del 1–clorooctano son negativos y disminuían con la temperatura. La figura 2.50 pone de relieve que, en presencia del 1–clorooctano, el *n*-heptano posee valores de $\overline{V}_i^{E,\infty}$ cuya magnitud es mayor y cuya variación con la temperatura es más acusada que en presencia del *n*-octano.

La desviación porcentual relativa que se obtuvo del ajuste simultáneo de V^E con la composición y la temperatura (tabla 2.27) fue exactamente igual al promedio de las desviaciones para las correlaciones composición–V^E a todas las temperaturas, esto es, un 0.7%. Los valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ son negativos en todo el intervalo de fracciones molares y crecen con el aumento de la temperatura (figura 2.54(a)). Los coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso (figura 2.54(b)), por su parte, resultaron ser positivos a todas las composiciones y, con el aumento de la temperatura, evidenciaron un decrecimiento apreciable. Tanto los mínimos en las curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ como los máximos en las de $(\partial H^E/\partial p)_T$ se hallan a fracciones molares próximas a x=0.6. Además, tal y como muestra la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

figura 2.54(c), los α presentan un crecimiento muy acentuado al aumentar la fracción molar del *n*-heptano.

En general, las distintas ecuaciones que se emplearon, específicamente, en la correlación de los datos (x,ν) o (x,η), dieron un resultado satisfactorio para el sistema *n*-heptano + 1–clorooctano (tabla 2.29). De todas las ecuaciones que se ensayaron, la de Hind y col. (1960) fue la que dio un peor resultado, con una desviación del 0.55%. Por su parte, la función $\Delta\eta$ resulta negativa en todo el intervalo de fracciones molares (figura 2.17) y muestra un aumento de su valor con el incremento de la temperatura. Los mínimos de las curvas de esta propiedad se localizaron entre las fracciones molares 0.4 y 0.5 del *n*-alcano, a todas las temperaturas. La ecuación de Redlich y Kister volvió a presentar, en la correlación de los datos $(x,\Delta\eta)$, desviaciones estándares inferiores al error experimental, siendo el promedio de las desviaciones porcentuales relativas del 0.6%.

Las entalpías molares de exceso medidas por Doan-Nguyen y col. (1978) para el sistema *n*-hexano + 1–clorooctano ($H^E(x=0.5)=289.0$ J mol^{-1}) y para el *n*-octano + 1–clorooctano ($H^E(x=0.5)=333.8$ J mol^{-1}) son positivas para todo el intervalo de composiciones. Teniendo en cuenta estos resultados, las H^E esperadas para el sistema *n*-heptano + 1–clorooctano serán también positivas y con un valor, a la fracción equimolar, próximo al promedio de los valores mostrados anteriormente. Este resultado sugiere que el efecto endotérmico asociado a la ruptura de interacciones dipolo-dipolo entre moléculas del 1–clorooctano predomina sobre otros efectos como pudieran ser los debidos a la rotura y promoción de nuevas interacciones dispersivas, las interacciones por inducción (más débiles que las dipolo-dipolo) y el efecto de empaquetamiento presentando, este último, una contribución a H^E poco apreciable. El signo negativo de los valores de V^E sugiere que las contribuciones negativas, debidas al empaquetamiento molecular y la promoción de interacciones de inducción heteromoleculares dominan, en esta propiedad, sobre las contribuciones positivas debidas a la rotura neta de interacciones homomoleculares. Este argumento se ve favorecido analizando la variación de los volúmenes molares de exceso

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

presentados a la fracción equimolar en la revisión bibliográfica de Fernández y col. (1993) en conjunción con los obtenidos en este trabajo, detectándose que estos son positivos en mezclas del *n*-heptano con 1–cloroalcanos de inferior número de carbonos que dicho *n*-alcano y se vuelven negativos a partir del 1-cloroheptano, siendo más negativos conforme aumenta el número de carbonos del 1-cloroalcano. Asimismo, en las mezclas del 1-clorooctano con diversos *n*-alcanos, los volúmenes molares de exceso a la composición equimolar son negativos con *n*-alcanos de igual e inferior número de carbonos, mientras que con aquellos *n*-alcanos de superior número de carbonos, la propiedad resulta positiva aumentando en magnitud con la diferencia entre los números de carbonos de los componentes de la mezcla.

Los valores negativos de $\Delta\eta$ pueden ser debidos, al igual que en las mezclas anteriormente analizadas, a un predominio de la energía dispersiva en la mezcla frente a las debidas a otros tipos de interacciones. Ello es una consecuencia evidente de las componentes de los parámetros de solubilidad de ambos componentes (Hansen, 1969).

La variación observada en los valores equimolares de V^E y $\Delta\eta$ con la temperatura puede explicarse considerando que, al aumentar esta última, se produce un aumento del volumen libre de ambos componentes con el consiguiente debilitamiento de las interacciones homomoleculares. Ambos efectos se traducen en permitir un mayor empaquetamiento molecular en la mezcla favoreciendo, a su vez, las interacciones heteromoleculares y, como consecuencia, contribuyendo negativamente al volumen molar de exceso y de forma positiva a la desviación en la viscosidad.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistema (x) n-heptano + (1–x) 1–octanol

Los V^E obtenidos para este sistema presentan valores positivos a fracciones molares en *n*-heptano superiores a 0.9, a las cuatro temperaturas; por el contrario, son enteramente negativos a las restantes composiciones (figura 2.22), verificando una inversión o cruce de las curvas $V^E(x)$, aproximadamente, en x=0.82. En la misma figura puede apreciarse que, con el aumento de la temperatura, los V^E crecen negativamente a composiciones inferiores a 0.82, a partir de la cual la secuencia se invierte, siendo mayor la contribución positiva conforme aumenta la temperatura. A diferencia de las mezclas analizadas hasta ahora los puntos experimentales (x,V^E) fueron correlacionados mediante la ecuación (2.20) que utiliza los polinomios de Missen, al no presentar la ecuación de Redlich y Kister una adecuada representación de los mismos. En este caso, los ajustes presentan también desviaciones estándares inferiores al error experimental de los V^E siendo la desviación promedio para el total de temperaturas inferior al 4.2%, resultado razonable teniendo en cuenta el gran conjunto de datos experimentales acumulados en torno V^E=0.

Los volúmenes molares parciales de exceso de este sistema presentan una forma peculiar con respecto a las anteriores mezclas (figura 2.48(d)). Conforme aumenta la composición del *n*-heptano, los $\overline{V}_1^E$ aumentan sistemáticamente pasando de valores negativos a valores positivos, a partir de la fracción molar x=0.6, produciéndose, en dichas curvas, máximos a la fracción molar x=0.9. Por el contrario, los correspondientes al 1–octanol son grandes y positivos a dilución infinita, disminuyendo rápidamente a la región negativa hasta alcanzar un mínimo a la composición en *n*-heptano x=0.9, a partir de donde se hacen progresivamente menos negativos. El efecto de la temperatura se traduce en un crecimiento negativo de los $\overline{V}_i^E$ conforme ésta aumenta, si bien, a partir de x=0.7 y para el caso del *n*-heptano, hay un crecimiento positivo pequeño.

La superficie $V^E=V^E(x,T)$ para este sistema, obtenida mediante la ecuación (2.64), que no es más que la ecuación (2.20) con parámetros dependientes cuadráticamente de la temperatura, presentó una desviación, respecto de los datos

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

experimentales, del 4.19% (valor que concuerda con el error promedio de los ajustes con la ecuación (2.20)). Las curvas correspondientes a las propiedades derivadas de la citada superficie presentan, a 283.15 K, una ligera distorsión respecto a las obtenidas para el resto de temperaturas, lo que puede atribuirse al elevado número de parámetros que se requieren para la correlación de V^E con la composición. Los valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ son negativos y aumentan negativamente con la temperatura hasta la fracción en *n*-heptano x=0.85 aproximadamente, a partir de la cual se invierte la secuencia volviéndose positivos los valores de esta propiedad. Las curvas de $(\partial H^E/\partial p)_T$ presentan una distribución prácticamente especular, respecto del eje de composiciones, de la correspondiente a las del coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso. Los coeficientes de expansión térmica isobáricos de este sistema crecen regularmente con la composición y con la temperatura, detectándose que el aumento relativo con la temperatura es mayor en aquellas regiones ricas en *n*-heptano.

Treszczanowicz y Benson (1978), Amigo (1991) y Sastry y Valand (1996*b*) realizaron medidas de volúmenes molares de exceso a 298.15 K para el sistema *n*-heptano + 1–octanol; la comparación entre nuestros resultados y los obtenidos por dichos autores, es mostrada en la figura 3.5. Los V^E a 298.15 K predichos a partir de nuestros resultados haciendo uso de la función $V^E=V^E(x,T)$ y los parámetros listados en la tabla 2.27, concuerdan razonablemente bien con los obtenidos mediante una técnica dilatométrica por Treszczanowicz y Benson (4.4%; 0.003 cm^3 mol^{-1}), mientras que las desviaciones presentadas por los de Sastry y Valand y Amigo son del 5.8% (0.004 cm^3 mol^{-1}) y 12.9% (0.011 cm^3 mol^{-1}), respectivamente. Sin embargo, los datos obtenidos a 308.15 K por Sastry y Valand discrepan sustancialmente de los nuestros, como puede apreciarse en el gráfico.

Las correlaciones composición–viscosidad cinemática/dinámica muestran que las ecuaciones con un único parámetro presentan las peores desviaciones que son, promediando para el total de temperaturas, del 3.0% y del 3.1% para las ecuaciones de Heric y Grunberg y Nissan, respectivamente; siendo mucho más acentuadas dichas desviaciones (34.6%) con la ecuación de Hind y col. Las

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ecuaciones con dos parámetros proporcionan desviaciones prácticamente idénticas (0.13% y 0.14%). Como cabría esperar, las desviaciones con la ecuación triparamétrica de McAllister presenta la menor de las desviaciones (0.10%), no suponiendo una mejora significativa respecto de los resultados obtenidos con la ecuación de Heric y la biparamétrica de McAllister. Las desviaciones de la viscosidad para este sistema son negativas a cualquier composición y mucho mayores, en magnitud, que para los tres sistemas analizados anteriormente (figura 2.45(a)). A medida que la temperatura aumenta, los valores de $\Delta\eta$ disminuyen en magnitud presentándose los mínimos de las curvas en las fracciones molares del *n*-heptano comprendidas entre 0.3 y 0.4. Sastry y Valand (1996*b*) midieron las viscosidades de este sistema a 298.15 y 30.15 K. Los resultados obtenidos para $\Delta\eta$ se comparan con los de este trabajo en la figura 3.6, donde puede apreciarse una concordancia relativamente buena para la simetría de las curvas $\Delta\eta$ (x); sin embargo, los valores de dichos autores son ligeramente inferiores a los que predicen nuestros resultados a las mismas temperaturas.

En la revisión bibliográfica realizada para este sistema, se hallaron datos de entalpías molares de exceso H^E medidas por Savini y col. (1965) a 303.15 K y 318.15 K, por Geiseler y col. (1968) a 298.15 K, por Nguyen y Ratcliff (1975*a*) a 288.15 K y 328.15 K y por Amigo (1991; Amigo y col., 1990) a 298.15 K y 308.15 K. Los resultados de los diversos autores, interpolados a la composición equimolar, presentan un crecimiento coherente con el aumento de la temperatura. Los valores de H^E para el sistema analizado aquí son ligeramente mayores que los obtenidos para el sistema *n*-heptano + 1–clorooctano, lo cual está estrechamente relacionado con la rotura de enlaces de hidrógeno presentes entre moléculas del 1–alcohol puesto que las interacciones dipolares entre las moléculas del 1–octanol son más débiles que las existentes entre las moléculas del 1–clorooctano.

Los valores positivos de H^E correspondientes al sistema analizado aquí indican que, sobre esta propiedad, las contribuciones endotérmicas asociadas con la rotura de enlaces de hidrógeno y de interacciones dipolo-dipolo presentes en el 1–octanol predominan sobre otros efectos como la ruptura y promoción de interacciones dispersivas, la formación de interacciones dipolo-dipolo inducido

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

entre moléculas de los dos componentes y el acoplamiento geométrico intermolecular. Sin embargo, los valores negativos mostrados por los volúmenes molares de exceso en la mayor parte del intervalo de composiciones, evidencian que la contribución negativa debida al empaquetamiento molecular es decisiva en el valor de esta propiedad. La inversión en el signo de V^E que se produce para x>0.9, aproximadamente, sugiere que las interacciones por enlace de hidrógeno, persistentes a composiciones inferiores a la indicada formando dímeros, tienden a ser rotas en su totalidad, siendo entonces predominante el efecto expansivo debido a la rotura de los enlaces de hidrógeno. Este argumento se ve claramente reflejado en la figura 2.48(d) relativa a los volúmenes molares parciales de exceso.

Los valores negativos de $\Delta\eta$ obtenidos para este sistema revelan, tal como ocurre con los anteriores sistemas que contienen al *n*-heptano, que la energía dispersiva en la mezcla presenta un orden de magnitud superior al de las debidas a cualquier otro tipo de interacciones (haciendo uso de las componentes del parámetro de solubilidad de Hansen (1969) puede comprobarse que en 1–octanol la densidad de energía cohesiva debida a la interacción dispersiva es superior a aquella debida a los enlaces de hidrógeno y que, ésta, a su vez, es superior a la debida a las interacciones entre dipolos permanentes).

Los efectos de la temperatura sobre las propiedades analizadas puede explicarse teniendo en cuenta que el aumento de la agitación térmica se traduce en un aumento del volumen libre de los componentes puros con el consecuente debilitamiento de las interacciones físicas y la rotura de enlaces de hidrógeno. Por tanto, en el proceso de mezclado, el aumento en la temperatura favorece el efecto de empaquetamiento y las interacciones heteromoleculares contribuyendo negativamente al volumen molar de exceso y haciendo que la desviación de la viscosidad sea también menos negativa.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

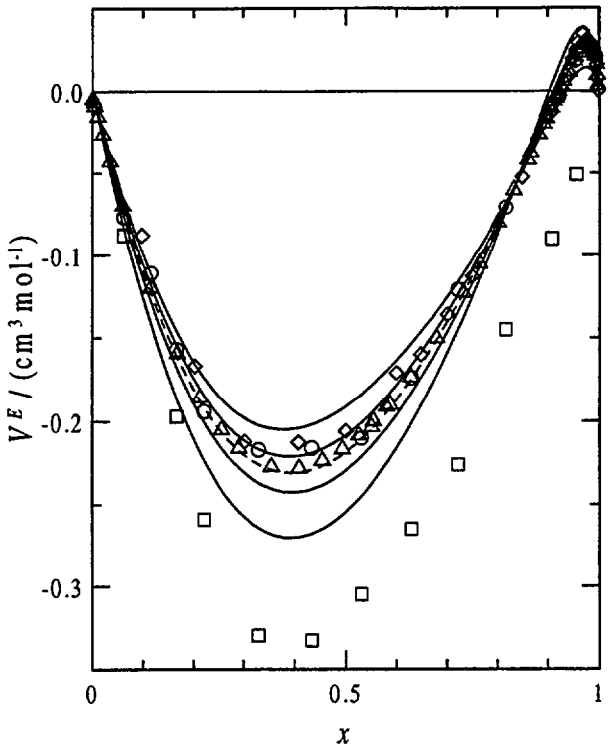


Figura 3.5. Volúmenes molares de exceso del sistema {x *n*-heptano + (1–x) 1–octanol}: O, Sastry y Valand (1996*b*) a 298.15 K; □, Sastry y Valand (1996*b*) a 308.15 K; Δ, Treszczanowicz y Benson (1978) a 298.15 K; ◇, Amigo (1991) a 298.15 K; ———, curvas obtenidas mediante la ecuación (2.20); ·····, curva interpolada a 298.15 K mediante la ecuación (2.64).

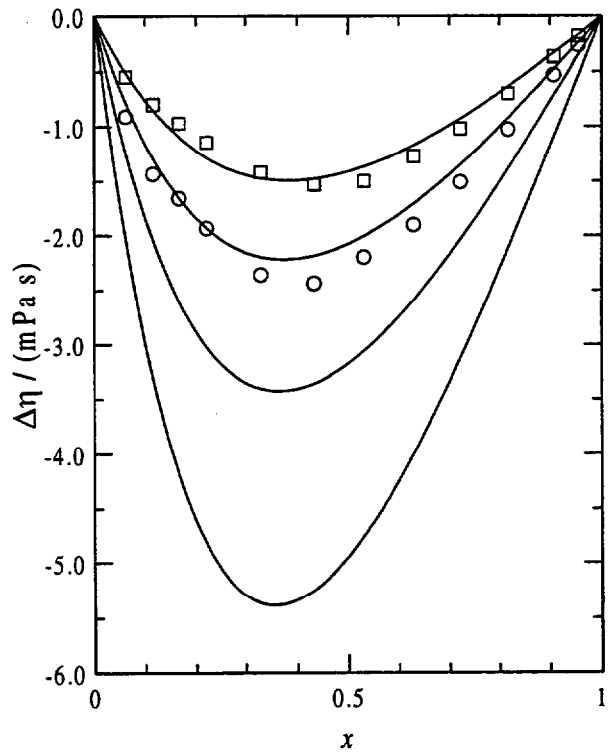


Figura 3.6. Desviaciones de la viscosidad para el sistema {x *n*-heptano + (1–x) 1–octanol}: O, Sastry y Valand (1996*b*) a 298.15 K; □, Sastry y Valand (1996*b*) a 308.15 K; ———— , curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

3.2. SISTEMAS BINARIOS QUE CONTIENEN AL BUTANOATO DE METILO COMO DISOLVENTE

Sistema (x) butanoato de metilo + (1–x) (n-heptano, n-octano)

Los volúmenes molares de exceso del sistema butanoato de metilo + *n*-heptano (figura 2.26) son positivos a cualquier fracción molar x del butanoato de metilo y aumentan cuando lo hace la temperatura. Por otro lado, para el sistema butanoato de metilo + *n*-octano (figura 2.30) se observa exactamente lo mismo, con la diferencia de que, con *n*-octano, los V^E son superiores, a cualquier composición y temperatura, que en el sistema conteniendo *n*-heptano. La distribución de los datos experimentales, para ambos sistemas, es bien descrita con la ecuación de Redlich y Kister (tablas 2.15 y 2.17), observándose desviaciones estándares inferiores o del orden del error experimental en ambos casos; las desviaciones porcentuales entre resultados experimentales y calculados son idénticas a todas las temperaturas, siendo su promedio del 0.3% en la mezcla conteniendo *n*-heptano y del 0.2% en la que contiene al *n*-octano.

Los volúmenes molares parciales de exceso, para ambos sistemas, son positivos a cualquier composición, creciendo monótonamente con la temperatura y conforme la presencia de cada componente en la mezcla disminuye. Puede observarse, además, que los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita del butanoato de metilo son ligeramente superiores cuando el sistema contiene al *n*-heptano (tabla 2.26). Para ambos sistemas $\overline{V}_1^{E,\infty}$ es mayor que $\overline{V}_2^{E,\infty}$, lo cual se traduce en que la composición a la que se obtienen los máximos de las curvas $V^E(x)$ sea inferior a x=0.5 (figura 2.49(a)).

La correlación de los volúmenes molares de exceso con la composición y la temperatura, mediante la ecuación (2.63), se obtuvo con desviaciones medias inferiores al error experimental en ambos sistemas. Las desviaciones porcentuales fueron del 0.31% (butanoato de metilo + *n*-heptano) y del 0.18% (butanoato de metilo + *n*-octano) (tabla 2.27), valores que están en estrecha concordancia con

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

los promedios de las desviaciones obtenidas con las correlaciones independientes. Los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso son positivos en todo el intervalo de composiciones, para ambos sistemas, mostrando sus valores máximos a composiciones inferiores a x=0.5. Los valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ crecen con la temperatura como es mostrado en las figuras 2.56(a) y 2.60(b), para el caso del sistema conteniendo al *n*-octano. De la misma forma, y también para ambos sistemas, los valores de $(\partial H^E/\partial p)_T$ son negativos a todas las composiciones; para el caso del sistema conteniendo *n*-octano, las figuras 2.56(b) y 2.61(b) muestran que conforme aumenta la temperatura el orden de magnitud de la propiedad también lo hace. El comportamiento con la composición y la temperatura es ligeramente distinto para los dos sistemas en lo que se refiere a los coeficientes de expansión térmica isobáricos. En el sistema conteniendo *n*-heptano, los valores de α crecen con la temperatura a todas las composiciones y las curvas $\alpha(x)$ presentan máximos a fracciones molares pobres en éster, detectándose que el incremento relativo del volumen molar es inferior, a todas las temperaturas, en el butanoato de metilo (figura 2.6(b)). En el sistema conteniendo *n*-octano, los valores de α crecen sistemáticamente con la composición y con la temperatura, observándose que el coeficiente de temperatura de α es mayor a concentraciones ricas en butanoato de metilo.

En la figura 3.7 se comparan los volúmenes de exceso, correspondientes al sistema butanoato de metilo + *n*-heptano, obtenidos en este trabajo con los determinados a 298.15 K en otros laboratorios, ya que no se encontraron datos a otras temperaturas. Los V^E predichos a 298.15 K, a partir de la ecuación (2.63) y los parámetros listados en la tabla 2.27, vienen representados en el gráfico mediante una línea de trazos. Nuestros resultados concuerdan bien con los V^E medidos por Pintos y col. (1988), Ilic y col. (1990) y Matos y col. (1994), con desviaciones porcentuales del 1.4%, 0.9% y 0.5%, respectivamente; las desviaciones de los datos de Dusart y col. (1976) y Postigo y col. (1995), respecto a los predichos en este trabajo, son ligeramente superiores (2.4% y 2.7%, respectivamente) pero la concordancia desde un punto de vista cualitativo es relativamente buena. Por otro lado, sólo se encontraron valores de V^E para la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

mezcla conteniendo *n*-octano a 298.15 K, siendo obtenidos éstos por Ortega y col. (1992) (figura 3.8); en este caso, las diferencias observadas respecto de nuestros datos predichos son del orden del 3.6% (0.020 cm^3 mol^{-1}), mostrándose en el gráfico que los datos publicados concuerdan mejor con aquellos obtenidos a 303.15 K en este trabajo. Las diferencias observadas podrían ser debidas a los distintos fluidos estándares utilizados en las determinaciones de la densidad.

Todas las ecuaciones específicas ensayadas en la correlación de los datos viscosidad-composición dan excelentes resultados, a todas las temperaturas y para ambos sistemas, estando las desviaciones porcentuales promedio comprendidas entre el 0.04% (ecuación cuártica de McAllister) y el 0.34% (ecuación de Hind y col.). Las desviaciones de la viscosidad son negativas a cualquier concentración, siendo ligeramente superiores en magnitud, para una temperatura dada, en las mezclas que contienen al *n*-heptano (figura 2.25) que en las que contienen al *n*-octano (figura 2.29). Para los dos sistemas analizados aquí, el aumento de la temperatura contribuye positivamente a $\Delta\eta$, haciendo menos negativos los valores de esta propiedad. La figura 2.45(b) muestra una comparación de la variación con la temperatura de $\Delta\eta$ (x=0.5) para los sistemas butanoato de metilo + (*n*-octano, ciclooctano, 1–cloroctano y 1–octanol). En la figura 3.9 se comparan nuestros resultados con aquellos calculados a partir de las densidades (Dusart y col. (1976)) y las viscosidades cinemáticas (Dusart y col. (1978)) obtenidas para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano; asimismo, se presentan los datos de $\Delta\eta$ obtenidos por Matos y col. (1996). Ambos conjuntos de datos concuerdan bien con los obtenidos en este trabajo a las temperaturas circundantes. Dusart y col. (1978) determinaron también viscosidades cinemáticas a 288.15 K para el sistema butanoato de metilo + *n*-octano cuya evolución con la composición concuerda bien con nuestros resultados experimentales.

Las entalpías molares de exceso para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano fueron determinadas a 298.15 K por Dusart y col. (1979) y por Ortega y col. (1991). Ortega y col. (1992) determinaron además las H^E del sistema butanoato de metilo + *n*-octano a 298.15 K. La comparación mostrada en la figura

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

3.10, pone de manifiesto que para la mezcla butanoato de metilo + *n*-heptano, los datos debidos Ortega y col. ($H^E(x=0.5)$=1167 J mol^{-1}) son superiores en magnitud a los de Dusart y col. ($H^E(x=0.5)$=1088 J mol^{-1}) prácticamente en todo el intervalo de fracciones molares. La desviación estimada entre ambos conjuntos de datos resultó ser del 6.1%.

Las secuencias observadas para los valores equimolares de H^E, V^E (figura 2.44 (b)) indican que las contribuciones positivas (endotérmica y expansiva) debidas a la rotura neta de interacciones dipolo-dipolo entre moléculas de butanoato de metilo, así como la abundancia de huecos generada por el efecto estérico (resultado de la acomodación de las moléculas del butanoato de metilo entre las del *n*-alcano correspondiente) y la rotura del orden molecular existente en los componentes puros, predominan sobre las diversas contribuciones negativas debidas al intercambio de energía asociado con otro tipo de interacciones (especialmente las de carácter dispersivo y las del tipo dipolo-dipolo inducido heteromoleculares). La contribución negativa a ambas propiedades, originada por las diferencias en los tamaños moleculares y/o los volúmenes libres de los componentes de estos dos sistemas, resulta poco significativa en estas mezclas. La mayor magnitud de las propiedades en aquellas mezclas que contienen al *n*-octano (figura 3.10) sugiere que la mayor voluminosidad de las moléculas de este componente dificulta en mayor medida la interacción entre las moléculas del butanoato de metilo, lo que se traduce en una contribución positiva tanto en H^E como en V^E (efecto tamaño).

El mayor valor de la magnitud de los volúmenes molares de exceso que se obtiene cuando aumenta la temperatura (figura 2.44 (b)) puede atribuirse al hecho de que 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 lo cual, en el proceso de mezclado, cabe esperar que la rotura neta de interacciones sea mayor (a una composición dada) que a temperaturas inferiores y que las que las interacciones heteromoleculares que se formen sean también más débiles. Ambos efectos contribuyen a un

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

crecimiento neto positivo del volumen de exceso, con respecto a los valores obtenidos a temperaturas más bajas.

El signo negativo que presenta $\Delta\eta$ para ambos sistemas está vinculado, al igual que en las mezclas que contenían al *n*-heptano como disolvente, al predominio de la energía dispersiva tanto en los componentes puros (Hansen, 1969) como en la mezcla frente a la debida a otras interacciones. La disminución del valor absoluto de $\Delta\eta$ con la temperatura significa que, con el aumento de ésta, el comportamiento de la mezcla se aproxima al de aquella cuyas viscosidades suponen un comportamiento lineal con las de los componentes puros. Este fenómeno está fuertemente asociado, desde el punto de vista energético, a la promoción de un mayor número de interacciones heteromoleculares, las cuales, por otro lado, son más débiles que a temperaturas inferiores en adición a que las contribuciones derivadas del balance de los efectos estructurales son menos significativas que a temperaturas inferiores.

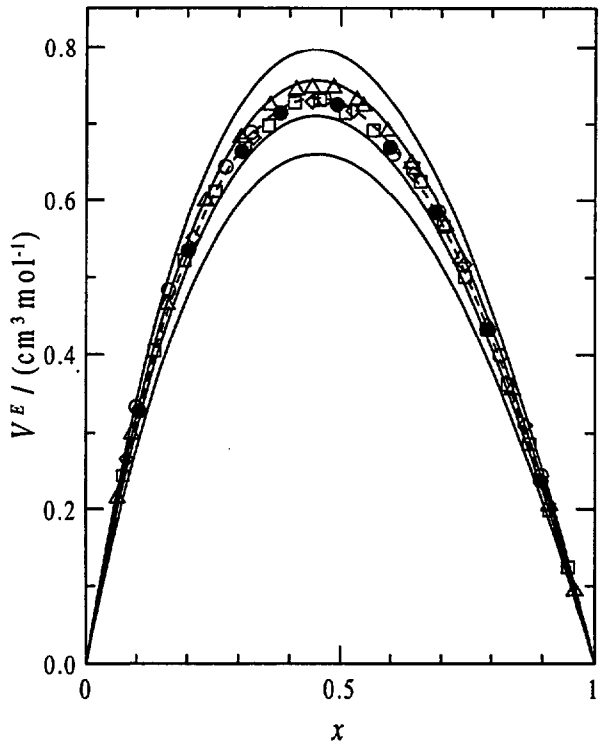


Figura 3.7. Volúmenes molares de exceso del sistema {x butanoato de metilo + (1–x) *n*-heptano}: O, Dusart y col. (1976) a 298.15 K; □, Ilic y col. (1990) a 298.15 K; Δ, Postigo y col. (1995) a 298.15 K; ◇, Pintos y col. (1988) a 298.15 K; ●, Matos y col. (1994) a 298.15 K; ——— , curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14); ····· , curva interpolada a 298.15 K mediante la ecuación (2.63).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

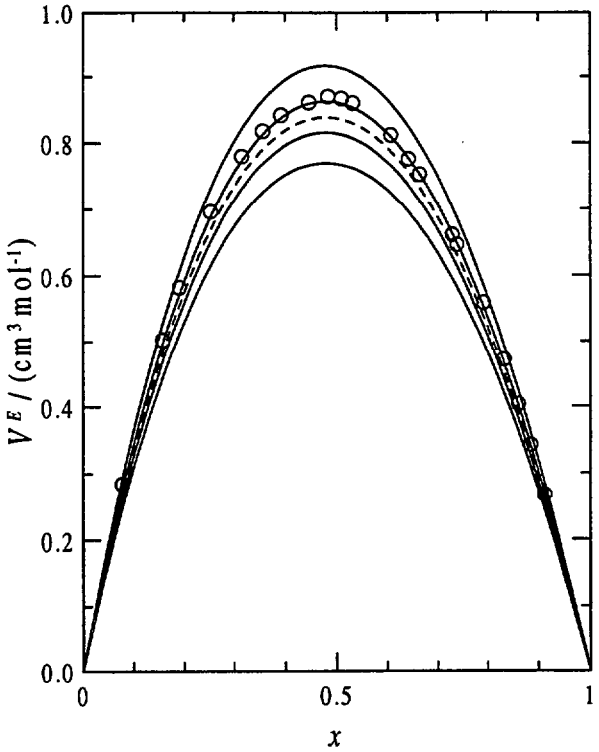


Figura 3.8. Volúmenes molares de exceso del sistema {x butanoato de metilo + (1–x) n-octano}: O, Ortega y col. (1992) a 298.15 K; ——, curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14); ·····, curva interpolada a 298.15 K mediante la ecuación (2.63).

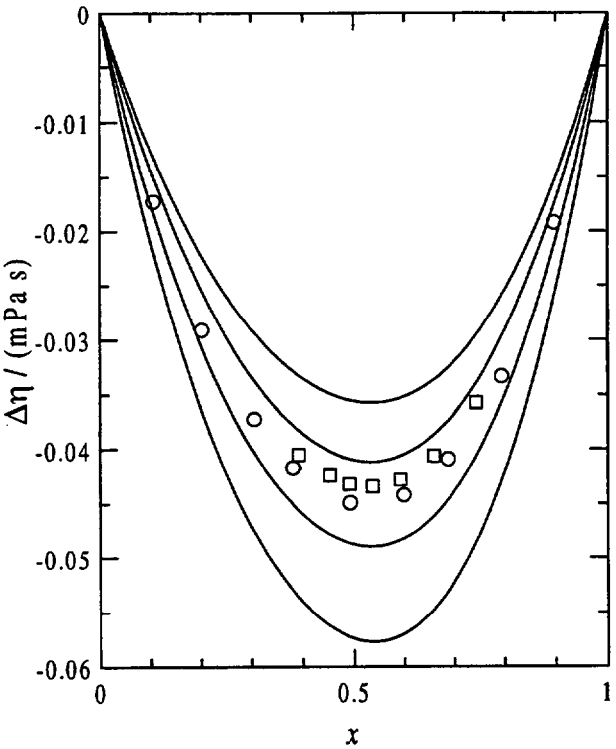


Figura 3.9. Desviaciones de la viscosidad para el sistema {x butanoato de metilo + (1–x) n-heptano}: O, Matos y col. (1996) a 298.15 K; □, Dusart y col. (1978) a 298.15 K; ——, curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

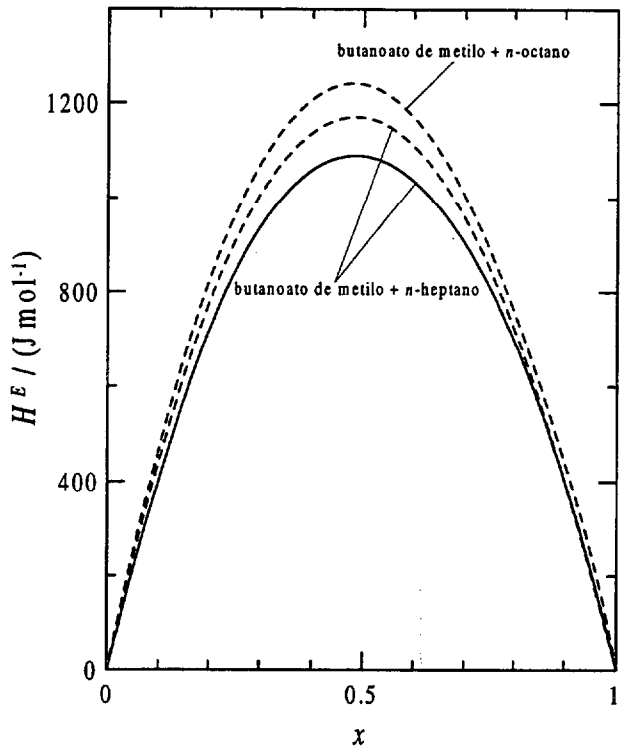


Figura 3.10. Entalpías molares de exceso a 298.15 K correspondientes a los sistemas indicados obtenidas por Dusart y col. (1979), ———— , y por Ortega y col. (1991,1992), ····· .

Sistema (x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano

En la extensa bibliografía consultada, no se hallaron datos relativos a propiedades de mezcla para el sistema binario butanoato de metilo + ciclooctano. Los pocos trabajos encontrados sobre sistemas del tipo éster alifático+ cicloalcano (epígrafe 1.4) no permitían cuantificar, siquiera de forma aproximada, el valor de alguna propiedad que pudiera ser de interés para el análisis de este sistema.

Los volúmenes molares de exceso para este sistema son positivos a cualquier composición, mostrando las curvas $V^E(x)$ máximos a fracciones molares ligeramente inferiores a x=0.5 (figura 2.34). Aparentemente, los V^E no varían con la temperatura salvo para $x > 0.3$, donde se aprecia un ligero crecimiento de la magnitud a medida que aumenta la temperatura. No obstante, los volúmenes molares de exceso reducidos (figura 2.35) revelan una inversión poco acentuada con la temperatura a composiciones inferiores a x=0.22, aproximadamente. Los

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

valores de V^E a la fracción equimolar indican que la influencia de la temperatura sobre esta propiedad es muy pequeña comparada con la observada para el sistema butanoato de metilo+*n*-octano (figura 2.44(b)). 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 y siendo la desviación porcentual promedio del 0.18%.

Los volúmenes molares parciales de exceso son positivos en todo el rango de fracciones molares (figura 2.49(b)) y reflejan cambios con la temperatura prácticamente inapreciables para los dos componentes que conforman el sistema, sin que pueda establecerse ningún tipo de secuencia. Los valores de dicha propiedad crecen sistemática y monótonamente a medida que cualquiera de los componentes tienden a la dilución infinita; en este caso, al igual que sucediera con el sistema conteniendo *n*-octano, los volúmenes a dilución infinita del butanoato de metilo son mayores que los del ciclooctano a todas las temperaturas.

La correlación de los volúmenes molares de exceso con la composición y la temperatura se obtuvo, para este sistema, usando la ecuación (2.63) siendo mostrados los valores de los coeficientes A_{ij} en la tabla 2.27. También en este caso la desviación entre datos experimentales y calculados (0.19%) resulta coherente con el valor promedio de las desviaciones porcentuales de los ajustes realizados a cada temperatura. La figura 2.57 muestra las propiedades calculadas usando la expresión de la función $V^E = V^E(x,T)$. Los valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ son positivos a composiciones mayores que x=0.2, mientras que a fracciones molares inferiores a la indicada los valores de dicha propiedad son pequeños y negativos; excepto para el intervalo desde x=0.2 hasta x=0.4, donde se presenta una ligera inversión, los valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ aumentan al hacerlo la temperatura. Por otro lado, los valores de $(\partial H^E/\partial p)_T$ son positivos en todo el intervalo de fracciones molares, presentando una dependencia con la temperatura invertida respecto a la que fue observada para $(\partial V^E/\partial T)_p$. Los coeficientes de expansión térmica isobáricos aumentan de forma sistemática con la composición y la temperatura, poniéndose de manifiesto (figura

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

2.57(c)) que el coeficiente de temperatura de α crece sistemáticamente cuando lo hace la fracción molar del butanoato de metilo.

Todas las ecuaciones específicas (epígrafe 2.2.2) analizadas en este trabajo muestran ser adecuadas para la representación de las propiedades viscosimétricas de este sistema, oscilando las desviaciones porcentuales promediadas para el total de las temperaturas entre el 0.04% (ecuación de cuatro cuerpos de McAllister) y el 0.15% (ecuación de Hind y col.), apreciándose que las ecuaciones uniparamétricas de Grunberg y Nissan y Heric presentan una desviación porcentual media inferior al 0.1%. Las curvas correspondientes a la función desviación de la viscosidad $\Delta\eta(x)$ presentan valores negativos para todo valor de x, apreciándose un aumento en los valores de $\Delta\eta$ (se hacen menos negativos) al aumentar la temperatura; en la figura 2.45(b) se muestra la dependencia con la temperatura de los valores de $\Delta\eta(x=0.5)$ observándose que los mismos son bastante superiores, en magnitud, a los obtenidos para el sistema butanoato de metilo + *n*-octano. Los mínimos de las citadas curvas se localizan alrededor de la fracción molar x=0.33. La correlación de esta propiedad con la composición es bien representada mediante la ecuación de Redlich y Kister con desviaciones porcentuales inferiores al 1% a todas las temperaturas, siendo la desviación media global del 0.3%.

El signo y magnitud (similares que en el sistema conteniendo *n*-octano) de los volúmenes molares de exceso de este sistema indican que los efectos expansivos promovidos por la rotura de interacciones dipolo-dipolo (existentes entre moléculas del éster), la rotura del orden orientacional existente en los componentes puros, el impedimento estérico que presentan las moléculas del ciclooctano para permitir la interacción entre las moleculas del butanoato de metilo en la mezcla (más acusado que cuando el sistema contiene al *n*-octano) y la generación de huecos, predominan sobre los efectos de contracción de volumen derivados de la promoción de interacciones dipolo-dipolo inducido heteromoleculares (más débiles que las dipolo-dipolo) y los debidos a las diferencias del volumen libre de los componentes. La Tabla 2.26 muestra que los volúmenes molares parciales a dilución infinita del butanoato de metilo presenta para este

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

sistema los valores más altos (disminuyendo éstos a medida que la temperatura aumenta); ello, sugiere que la estructura del ciclooctano sea la causa de que las interacciones entre las moléculas del butanoato de metilo se vean más impedidas en esta mezcla que en el resto de los sistemas que contienen al éster como disolvente.

Los valores negativos obtenidos para la propiedad $\Delta\eta$ (figuras 2.33 y 2.45 (b)) indican, como en los casos anteriores, un predominio de la energía dispersiva frente a la debida a otro tipo de interacciones, lo cual puede justificarse a partir de las componentes del parámetro de solubilidad, como en casos anteriores. Los valores más negativos de esta propiedad, con respecto a los del sistema butanoato de metilo + *n*-octano, puede asociarse a la mayor voluminosidad de los huecos existentes en el sistema que contiene al ciclooctano.

El incremento positivo al volumen molar de exceso (figura 2.44 (b)) y a la desviación de la viscosidad (figura 2.45 (b)) que se aprecia a medida que la temperatura aumenta puede atribuirse a un predominio de la rotura neta de interacciones homomoleculares frente a la formación de las heteromoleculares (más débiles) con el consiguiente efecto expansivo y a la menor importancia que presentan los efectos estructurales conforme la temperatura aumenta.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistema (x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano

Los volúmenes molares de exceso del sistema butanoato de metilo + 1–clorooctano son positivos en todo el intervalo de composiciones y verifican un crecimiento cuadrático con el aumento de la temperatura (figura 2.38). En la citada figura puede observarse también que las curvas $V^E(x)$ presentan máximos a composiciones ligeramente superiores a la fracción equimolar. En comparación con los V^E del sistema conteniendo *n*-octano, los de este sistema son inferiores en magnitud y presentan un crecimiento con la temperatura mucho menos acentuado, como puede comprobarse en la representación de los valores $V^E(x=0.5)$ (figura

2.44(b)). La dependencia composicional de V^E fue, una vez más, bien descrita por la ecuación de Redlich y Kister, mostrando desviaciones estándares inferiores al error experimental a las cuatro temperaturas. En esta ocasión, la desviación porcentual promedio fue del 0.3%.

Los volúmenes molares parciales de exceso son positivos a cualquier composición y decrecen monótonamente a medida que aumenta la proporción de cada componente en la mezcla. Tanto $\overline{V}_1^E$ como $\overline{V}_2^E$ muestran un crecimiento con el aumento de la temperatura poco acusado. Para este sistema, a diferencia de lo que sucedía en el que contenía al *n*-octano, los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita del 1–clorooctano son mayores que los del éster, observándose, además, que éstos últimos varían con la temperatura de forma menos acusada que en el sistema con el *n*-alcano (figura 2.51).

El ajuste simultáneo de los volúmenes de exceso con la composición y la temperatura (tabla 2.27), efectuado mediante la ecuación (2.63), presenta una desviación porcentual (0.27%) que resulta idéntica al promedio de las obtenidas para las correlaciones de dicha propiedad con la composición, a cada una de las temperaturas. Los valores de $(\partial V^E/\partial T)_p$ son enteramente positivos a cualquier fracción molar y crecen al aumentar la temperatura (figura 2.58(a)). Por su parte, los valores de $(\partial H^E/\partial p)_T$ pasan de ser positivos a 283.15 K a ser casi totalmente negativos a 313.15 K (figura 2.58(b)). Los coeficientes de expansión térmica isobáricos aumentan sistemáticamente con la composición y la temperatura, pudiéndose observar que el coeficiente de temperatura de α aumenta ligeramente, al igual que con los otros sistemas que contienen al butanoato de metilo, cuando lo hace la fracción molar del éster.

Los volúmenes molares de exceso de este sistema fueron determinados a 298.15 K por Ortega y col. (1998*a*) y sus resultados son comparados con los de este trabajo en la figura 3.11; los resultados publicados concuerdan bastante bien con los obtenidos aquí a otras temperaturas. La desviación porcentual entre los V^E

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

predichos, a partir de la ecuación (2.63) y los parámetros listados en la tabla 2.27, y los de Ortega y col. es inferior al 1.2%.

Las ecuaciones específicas que se usaron en la correlación de los datos (x,v) o (x,η), dieron un resultado excelente para este sistema (tabla 2.29), siendo las desviaciones porcentuales promedio en todos los casos, a excepción de las ecuaciones de Hind y col. (0.08%) y de Grunberg y Nissan (0.12%), del 0.03%. Las desviaciones de la viscosidad, para este sistema, son negativas en todo el rango de composiciones (figura 2.37) y muestran una disminución en magnitud con el aumento de la temperatura, localizándose los mínimos de las curvas $\Delta\eta(x)$ a la fracción equimola. La figura 2.45(b) muestra la dependencia de los valores de $\Delta\eta(x=0.5)$ con la temperatura, observándose que son ligeramente inferiores a los obtenidos para el sistema conteniendo *n*-octano. La ecuación de Redlich y Kister presentó, en la correlación de esta propiedad con la composición, desviaciones inferiores al error experimental de $\Delta\eta$ de este sistema, siendo la desviación porcentual promedio del 0.7%.

Si bien no se han encontrado datos en la bibliografía de entalpías para el sistema binario analizado, es bien conocido (Avedis y col. (1994), Ortega y col. (1988*b*)) que en los sistemas éster alifático (R_1COOR_2) + 1–cloroalcano las H^E y los V^E son positivos y disminuyen a medida que crece la longitud del radical alifático R_1 o R_2 fijados el 1–cloroalcano y la temperatura; asimismo, para un éster dado, H^E y V^E son positivos y crecen con la longitud de la cadena del 1–cloroalcano. Matos (1988) y Ortega y col. (1988*b*) obtuvieron las entalpías y los volúmenes molares de exceso de diversos alcanoatos de etilo con varios 1–cloroalcanos y pusieron de manifiesto que las H^E para el sistema butanoato de etilo + 1–clorooctano eran positivas, a 298.15 K, con H^E (x=0.5) = 221 J mol^{-1}. En conformidad con lo indicado, puede deducirse que las entalpías molares de exceso a 298.15 K para el sistema butanoato de metilo + 1–clorooctano son positivas y de magnitud moderada pero superiores a las determinadas a la misma temperatura para el sistema butanoato de etilo + 1–clorooctano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Los valores y signos de las propiedades de exceso de este sistema binario, a una temperatura dada, parecen indicar que los efectos endotérmicos y de expansión de volumen asociados con la ruptura del orden orientacional (existente en los líquidos puros) y a la rotura de las interacciones entre los dipolos permanentes (existentes en las moléculas del butanoato de metilo y el 1–clorooctano, siendo ligeramente más energéticas estas últimas como puede deducirse de los momentos dipolares mostrados en la Tabla 2.1) predominan sobre otro tipo de efectos como aquellos que pudieran derivarse del balance neto de interacciones de otro tipo (dispersión e inducción) y la contribución exotérmica y de contracción de volumen debida a la formación de nuevas interacciones dipolo-dipolo heteromoleculares. La menor magnitud de los volúmenes de exceso de este sistema con respecto a los obtenidos para el sistema butanoato de metilo + *n*-octano, puede atribuirse a que lo huecos generados en éste último sistema son minimizados por la formación de las interacciones dipolares heteromoleculares (relativamente fuertes) las cuales, justifican, además, los menores valores de la entalpía molar de exceso que presenta el sistema analizado, con respecto de aquel que contiene al *n*-octano.

El aumento en el volumen molar de exceso, observado a medida que la temperatura crece (figura 2.38), sugiere que los efectos expansivos producidos por el mayor número de interacciones rotas en los componentes puros y por el aumento de volumen de los huecos existentes en el seno de la mezcla, predominan sobre los debidos a la mayor promoción de interacciones heteromoleculares.

El signo de las $\Delta\eta$ indica, como en situaciones anteriores, el predominio de la energía dispersiva respecto de las debidas al resto de las interacciones presentes en la mezcla. Un aspecto a destacar, en este análisis, es el pequeño orden de magnitud de $\Delta\eta$ en este sistema, indicando que la viscosidad de la mezcla real es muy próxima a la obtenida como el promedio lineal en la composición de las viscosidades de los líquidos puros, siendo este efecto más pronunciado conforme aumenta la temperatura. Esta observación puede estar estrechamente relacionada con la proximidad existente entre las energías de cohesión de los líquidos en el

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

estado puro. Además, la dependencia con la temperatura de la desviación de la viscosidad (figuras 2.37 y 2.45 (b)) está asociada, en este sistema, a los mismos efectos estructurales y energéticos argumentados para razonar la dependencia con la temperatura del volumen molar de exceso.

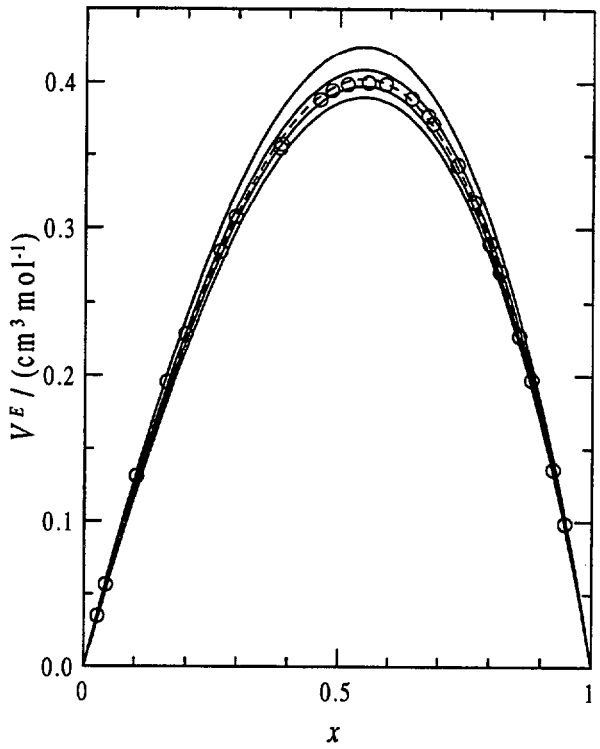


Figura 3.11. Volúmenes molares de exceso del sistema {x butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano}: O, Ortega y col. (1988*a*) a 298.15 K; ——, curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14); ·····, curva interpolada a 298.15 K mediante la ecuación (2.63).

Sistema (x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol

Los V^E obtenidos para el sistema butanoato de metilo + 1–octanol son positivos en todo el intervalo de fracciones molares y para todas las temperaturas (figura 2.42), observándose los máximos de las curvas $V^E(x)$ a la fracción equimolar; no obstante, se puede observar una ligera asimetría de dichas curvas respecto de la recta x=0.5. El pequeño crecimiento de los volúmenes molares de exceso con el aumento de la temperatura queda reflejado en la representación de los valores $V^E(x=0.5)$ (figura 2.44(b)), pudiéndose observar que éstos son menores

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

en magnitud y crecen de forma menos acusada con la temperatura que los correspondientes al sistema butanoato de metilo + *n*-octano. La correlación de los datos (x,V^E) con la ecuación de Redlich y Kister resulta enteramente satisfactoria, encontrándose desviaciones estándares inferiores al error experimental en todos los casos. Las desviaciones porcentuales presentan el mismo valor (0.2%) a las cuatro temperaturas de trabajo.

Los volúmenes molares parciales de exceso son positivos a cualquiera de las composiciones y muestran un decrecimiento monótono a medida que la presencia de cualquiera de los dos componentes aumenta en la mezcla. Un crecimiento casi inapreciable de esta propiedad con el aumento de la temperatura, es verificado por ambos componentes. Los valores de $\overline{V}_2^{E,\infty}$ para el sistema butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2) son mayores, a todas las temperaturas, que los de $\overline{V}_1^{E,\infty}$. Además, en la figura 2.51 puede comprobarse que, en presencia del 1–alcohol, los valores a dilución infinta del éster son menores en magnitud y crecen menos acusadamente con la temperatura que cuando el butanoato de metilo se hallaba mezclado con el *n*-octano.

Como en otros sistemas, la ecuación (2.63) fue usada para correlacionar, de forma simultánea, los volúmenes molares de exceso con la temperatura y la composición, presentando también, en esta ocasión, una desviación porcentual (0.19%) coherente con el promedio de las obtenidas en las correlaciones x-V^E a todas las temperaturas. Las curvas del coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso son positivas a todas las composiciones y presentan un aspecto de parábola ligeramente deformada en su vértice (figura 2.59(a)). La $(\partial V^E/\partial T)_p$ decrece con el aumento de la temperatura y posee una magnitud inferior a la de dicha propiedad para el sistema conteniendo al *n*-octano, tal y como puede observarse en la representación de los valores a la fracción equimolar (figura 2.60(b)). Debido al elevado número de parámetros necesario para el ajuste de la superficie $V^E=V^E(x,T)$, las curvas de $(\partial H^E/\partial p)_T$ presentan una secuencia de formas poco habituales, sobre todo a las menores temperaturas, pasando de ser positivas a las fracciones comprendidas aproximadamente entre x=0.33 y x=0.66 y negativas

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

al resto de composiciones para 283.15 K, a ser enteramente positivas para 313.15 K (figura 2.59(b)). Por último, los coeficientes de expansión térmica isobáricos crecen de forma sistemática y monótona con la composición y la temperatura (figura 2.59(c)), mostrando un coeficiente de temperatura que se incrementa de forma muy ligera al aumentar la fracción del éster.

Los volúmenes molares de exceso del sistema butanoato de metilo + 1–octanol determinados por Ortega y García (1988) a 298.15 K resultaron ser algo inferiores (figura 3.12) a los V^E predichos, a partir de la función $V^E=V^E(x,T)$ y los parámetros listados en la tabla 2.27, para la misma temperatura; no obstante, los aspectos cualitativos relativos a la forma de ambas curvas son coherentes. La desviación porcentual, entre los datos interpolados aquí y los debidos a Ortega y García es inferior al 2.4% (0.005 $cm^3\ mol^{-1}$).

A excepción de la de Hind y col., que presenta una desviación porcentual promedio del 34.5%, el resto de las ecuaciones específicas para la viscosidad de mezcla ensayadas aquí (epígrafe 2.2.2) muestran desviaciones razonables que oscilan entre el 0.09% de la ecuación triparamétrica de McAllister y el 1.39% de la ecuación uniparamétrica de Heric. Las curvas $\Delta\eta\ (x)$ son negativas a todas las composiciones, disminuyen en magnitud con el aumento de la temperatura y presentan mínimos en torno a la fracción molar x=0.33 (figura 2.41). En la figura 2.45(b) se representan los valores de $\Delta\eta(x=0.5)$ frente a la temperatura, pudiéndose observar que éstos son muy superiores en magnitud, y crecen más acusadamente con la temperatura, que los correspondientes al sistema butanoato de metilo + *n*-octano. La ecuación de Redlich y Kister describe bien la dependencia de $\Delta\eta$ con la composición, obteniéndose una desviación porcentual promedio, con el total de las temperaturas, del 0.01%.

También se hallaron datos de H^E a 298.15 K para este sistema medidos por Fernández y col. (1985) y por Ortega y col. (1995), cuya comparación es mostrada en la figura 3.13. Entre las fracciones molares x=0.23 y x=0.65, aproximadamente, los datos debidos a Ortega y col. ($H^E(x=0.5)$=1874 J mol^{-1}) superan en magnitud a

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

los de Fernández y col. ($H^E(x=0.5)$=1806 J mol^{-1}), mientras que a las restantes composiciones, salvo a las muy ricas en éster, son las H^E de estos últimos mayores que las de Ortega y col. La desviación porcentual estimada entre los dos conjuntos de datos es del 3.5%.

Los valores de las propiedades de exceso de este sistema binario, $V^E(x,T)>0$ y $H^E>0$, son fundamentalmente debidas a que los efectos endotérmicos (y expansivos) asociados a las roturas de interacciones entre moléculas de un mismo componente (de las que se destacan las del tipo dipolo-dipolo presentes en ambos y las del tipo de enlace de hidrógeno presentes entre moléculas del 1–octanol) son predominantes frente a las contribuciones exotérmicas (o de contracción de volumen) que se producen por la promoción de nuevas interacciones entre las moléculas de los diferentes componentes (interacciones dipolo-dipolo entre las moléculas de butanoato de metilo con las de 1–octanol y las asociaciones heteromoleculares por enlace de hidrógeno que se presentan entre las moléculas del butanoato de metilo y las del 1–octanol. La proximidad entre los volúmenes molares de exceso de este sistema con el que contiene al 1-cloroctano (figura 2.44 (b)), sugiere que el mayor efecto expansivo esperado por la ruptura de enlaces de hidrógeno se ve compensada por la formación de asociaciones heteromoleculares. Así mismo, las grandes diferencias observadas entre las entalpías molares de exceso de este sistema con respecto a las del sistema que contiene al 1–clorooctano, ponen de manifiesto que el efecto endotérmico asociado a la rotura de los enlaces de hidrógeno, es inferior al efecto exotérmico debido a la formación de las asociaciones por enlace de hidrógeno heteromoleculares, las cuales, son ligeramente menos energéticas que las homomoleculares. Lo anterior está en concordancia con los valores de las entalpías de formación de un enlace de hidrógeno en el alcohol (–25.1 kJ mol^{-1}) (Papaioannou y col., 1991) y en el caso de que se produzca entre un éster y un alcohol (–18.4 kJ mol^{-1}) (Nagata, 1977).

El aumento con la temperatura de $V^E(x=0.5)$, mostrada en la figura 2.44(b), es poco pronunciado en comparación a los del sistema que contiene como soluto al *n*-octano, mostrándose, sin embargo, similar al de los sistemas conteniendo al

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ciclooctano o al 1–clorooctano. En el sistema analizado aquí, el citado aumento puede asociarse al predominio de un mayor volumen de los huecos existentes en la mezcla y a un mayor número de interacciones homomoleculares rotas que, a su vez, favorece un mayor número de interacciones heteromoleculares (más debiles que las homomoleculares). Ambos efectos se traducen en un incremento netamente positivo al volumen molar de exceso y a la desviación en la viscosidad. Un razonamiento similar fue realizado por Aminabhavi y col. (1993*a*) en el análisis de los volúmenes molares de exceso y las desviaciones de la viscosidad de varios sistemas conteniendo alcoholes normales y acetil-acetato de metilo en el intervalo de temperaturas (298.15–308.15)K.

Por otro lado, los valores negativos de $\Delta\eta$ indican, como en todos los sistemas analizados, un predominio en la energía dispersiva de la mezcla frente a la debida al resto de los tipos de interacciones. Ello puede confirmarse a partir de las componentes del parámetro de solubilidad de Hansen, a partir de los cuales puede deducirse que, para el 1–octanol, la densidad de energía cohesiva debida a las fuerzas de dispersión es superior a la debida a las interacciones por enlace de hidrógeno y ésta, a su vez, superior a la debida a las interacciones dipolares.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

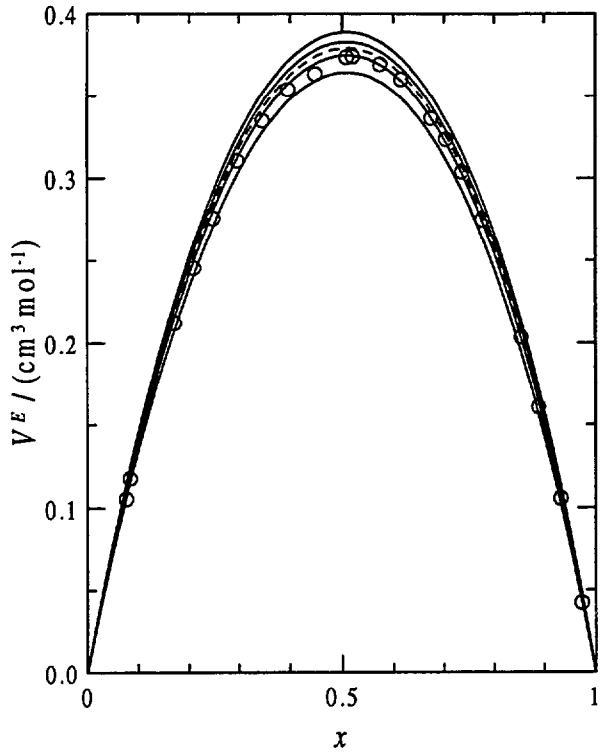


Figura 3.12. Volúmenes molares de exceso del sistema {x butanoato de metilo+(1–x) 1–octanol}: O, Ortega y García (1988) a 298.15 K; ——— , curvas obtenidas mediante la ecuación (2.14); ····· , curva interpolada a 298.15 K mediante la ecuación (2.63).

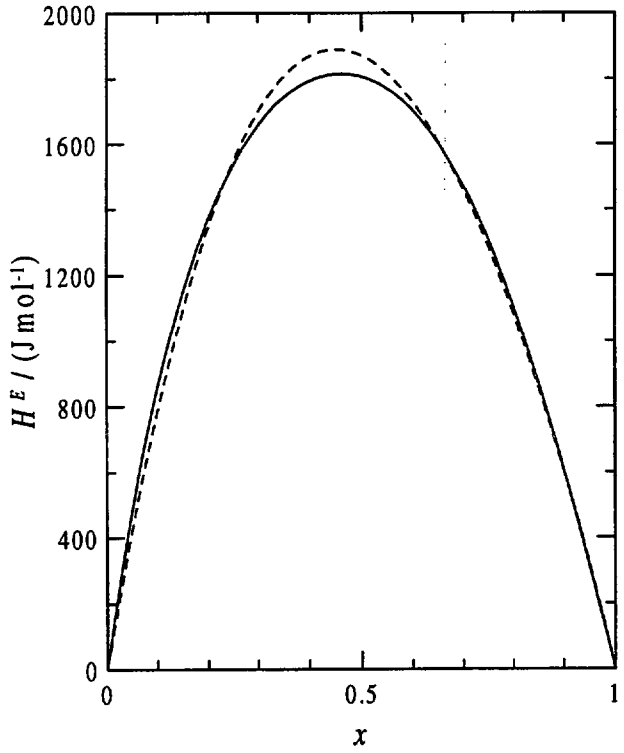


Figura 3.13. Entalpías molares de exceso del sistema {x *n*-heptano + (1–x) 1–octanol} obtenidas por Fernández y col. (1985), ——— , y Ortega y col. (1995), ····· , a la temperatura de 298.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

3.3. SISTEMAS TERNARIOS

Sistema (x_1) butanoato de metilo + (x_2) n-heptano + ($1-x_1-x_2$) n-octano

Para este sistema ternario no se encontró propiedad alguna en la bibliografía consultada, tal como se puso de manifiesto en el epígrafe 1.4.

En las figuras 2.62 y 2.63 se muestra la dependencia con la composición (en forma de isolíneas) de la viscosidad cinemática para el sistema a 283.15 K y 313.15 K, respectivamente. Las isolíneas para esta propiedad fueron calculadas a partir de aquella ecuación que ofrecía una mejor correlación con la composición. Las dos ecuaciones elegidas (ecuación (2.45) debida a Kalidas y Laddha (1964) y ecuación (2.55) debida a Heric (1966)) se utilizaron de dos formas diferentes: empleando los parámetros binarios de la ecuación del mismo autor y ajustando a los datos experimentales sólo el parámetro que da cuenta de las interacciones ternarias, o bien ajustando a los datos experimentales el total de los parámetros involucrados en la correlación específica ternaria. Para este sistema las desviaciones estándares obtenidas a ambas temperaturas, con ambas ecuaciones y con los dos métodos de ajuste mencionados son idénticas, si bien puede apreciarse (tabla 2.34) que la desviación porcentual mejora con ambas ecuaciones cuando el método de ajuste libre del total de los parámetros es utilizado. Las superficies $\nu=\nu(x_1,x_2)$ no presentan ni máximos ni mínimos en todo el intervalo de composiciones.

Los volúmenes molares de exceso del sistema se muestran, a las dos temperaturas de trabajo, en las figuras 2.65 y 2.66, donde las isolíneas fueron determinadas mediante la ecuación (2.19) haciendo uso de los parámetros obtenidos previamente para los sistemas binarios implicados. La ecuación (2.19) fue utilizada también para obtener la correlación de $\Delta\eta_{123}$ (figuras 2.67 y 2.68) con la composición (x_1,x_2). Las desviaciones estándar para ambas propiedades y a las dos temperaturas de trabajo son mostradas en la tabla 2.35, pudiéndose comprobar que los resultados de la correlación son excelentes. Las superficies $V_{123}^{E}(x_1,x_2)$ no

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

muestran máximos o mínimos en todo el intervalo de composición; sin embargo, la superficie $\Delta\eta_{123}(x_1, x_2)$ a 313.15 K muestra un mínimo de magnitud –0.0387 mPa s a composición rica en el éster. Una representación tridimensional de las dos propiedades, reflejando una mejor percepción de la variación de las mismas, está dada en la figura 2.69. En dicha figura se puede ver que V_{123}^E es positivo y crece con el aumento de la temperatura a cualquier composición excepto para el área de composiciones deficientes en butanoato de metilo, donde se produce una inversión, respecto a lo indicado, provocada por los valores negativos y crecientes en magnitud con la temperatura del sistema *n*-heptano + *n*-octano. En la figura 2.69 se muestra también que la propiedad $\Delta\eta_{123}$ es negativa y creciente en magnitud a cualquier composición elegida.

Las diferencias, para este sistema, entre la propiedad ternaria V_{123}^E y la contribución binaria a dicha propiedad V_{bin}^E son, a 283.15 K (figura 2.70), positivas en toda el área de composiciones mostrando un máximo de 0.021 $cm^3\ mol^{-1}$ a la composición (x_1=0.2464, x_2=0.4976) (tabla 2.36), valor que se corresponde con un 2.5% del valor de la propiedad ternaria a esa misma composición. Por otro lado, a 313.15 K las desviaciones ΔV_{123}^E son positivas y pequeñas en un amplio conjunto de fracciones molares y pasan a ser negativas y del orden del error experimental en la región más rica en éster (figura 2.71); las desviaciones positivas presentan un máximo de valor 0.017 $cm^3\ mol^{-1}$ (representando el 1.7% del valor de V_{123}^E) a la concentración (x_1=0.1088, x_2=0.7264), mientras que el mínimo de las desviaciones negativas presenta un valor de –0.004 $cm^3\ mol^{-1}$ (que representa el 0.6% del valor de V_{123}^E) a la composición (x_1=0.7040, x_2=0.1168).

En el caso de la desviación de la viscosidad las diferencias entre el valor de $\Delta\eta_{123}$ y la correspondiente contribución binaria presentan a 283.15 K valores negativos en la región más pobre en butanoato de metilo y valores positivos a concentraciones situadas alrededor de la composición equimolar (figura 2.72). El mínimo de la desviación toma un valor de –0.0011 mPa s, a la composición (x_1=0.5856, x_2=0.1904), correspondiéndose dicha desviación con el 3.4% del valor de $\Delta\eta_{123}$ a dicha composición; el máximo de la desviación se sitúa a la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

composición (x_1=0.1232, x_2=0.5616) y presenta un valor de 0.0023 mPa s, correspondiéndose con el 1.7% del valor de la propiedad ternaria a la misma concentración (tabla 2.37). A 313.15 K las desviaciones $\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$ son negativas y del orden del error experimental en todo el espectro de composiciones (figura 2.73), produciéndose un mínimo –0.005 mPa s a la composición (x_1=0.3472, x_2=0.2704).

Los valores máximos y mínimos obtenidos para las desviaciones ΔV^E_{123} y $\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$, ponen de manifiesto que los efectos que promueven la contribución ternaria, son prácticamente despreciables.

Sistema (x_1) butanoato de metilo + (x_2) n-heptano + (1–x_1-x_2) ciclooctano

Como ya se avanzó en el apartado de revisión bibliográfica, para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + ciclooctano no se hallaron datos de las propiedades estudiadas aquí (ni de ninguna otra magnitud) que nos permitieran establecer un análisis comparativo.

Las curvas de ν constante para este sistema, mostradas en las figuras 2.73 (283.15 K) y 2.74 (313.15 K), fueron calculadas mediante la ecuación de Heric y los parámetros ajustados libremente a los datos (x_1,x_2,ν) que figuran en la tabla 2.34. Para este sistema ternario y a las dos temperaturas, las ecuaciones de Heric y de Kalidas y Laddha mostraron las menores desviaciones (tanto estándares como porcentuales) cuando se utilizó el método de ajuste libre de todos sus parámetros. En este caso, los diagramas de isolíneas de ν tampoco muestran la presencia de máximos o mínimos en el rango de composiciones ternarias

Las figuras 2.75 y 2.76 muestran las isolíneas de V^E_{123} obtenidas con la ecuación de Cibulka (1982) para este sistema a las temperaturas de 283.15 K y 313.15 K, respectivamente. Los diagramas de isolíneas que, para la desviación de la viscosidad de esta mezcla, se generaron haciendo uso de la ecuación (2.19) y

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

los parámetros correspondientes (tabla 2.35), se muestran en las figuras 2.77 y 2.78. Las desviaciones estándares presentadas por la ecuación de Cibulka para el ajuste de los datos (x_1, x_2, V_{123}^E) y (x_1, x_2, $\Delta\eta_{123}$), a las dos temperaturas, figuran en la tabla 2.35. En ninguna de las superficies representativas, de ambas propiedades, se verifican máximos (al menos dentro del rango de composición ternaria) y sólo en las de $\Delta\eta_{123}$ se encuentran mínimos que están localizados en las regiones más ricas en ciclooctano y cuyos valores son de –1.0926 mPa s a 283.15 K y de –0.434 mPa s a 313.15 K. En la figura 2.79 se muestran las representaciones en tres dimensiones de V_{123}^E para este sistema ternario y a las dos temperaturas, observándose que ambas superficies sufren un cruce provocado por los valores que posee esta propiedad en el sistema binario constituyente *n*-heptano + ciclooctano. Por su parte, las superficies de $\Delta\eta_{123}$, también representadas en la figura 2.79, evidencian el valor negativo y creciente en magnitud de esta propiedad a cualquier composición ternaria.

La superficie representativa de la contribución ternaria ΔV_{123}^E presenta, a 283.15 K (figura 2.80), valores pequeños y positivos en la franja que contiene la región más pobre en butanoato de metilo, con un valor máximo de 0.0024 cm^3 mol^{-1} que representa el 0.3% del valor de V_{123}^E a la composición (x_1=0.0848, x_2=0.3008); sin embargo, al resto de composiciones ΔV_{123}^E es negativo y presenta un mínimo de –0.0157 cm^3 mol^{-1} (lo que representa el 2.1% del valor de la propiedad) a la concentración (x_1=0.5472, x_2=0.2384). Por su parte, la superficie obtenida a 313.15 K (figura 2.81) revela que los valores positivos de la desviación ΔV_{123}^E se concentran en la región más rica en *n*-heptano, presentando un máximo de 0.0042 cm^3 mol^{-1} (que constituye el 0.6% del valor de V_{123}^E) localizado a la composición (x_1=0.1088, x_2=0.7264) (tabla 2.36); por otro lado, el mayor valor negativo, para esta temperatura, se halla a la composición (x_1=0.4896, x_2=0.2000) y es de –0.0262, lo cual supone un 2.8% del valor de la propiedad.

Las desviaciones $\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$, son enteramente positivas tanto a 283.15 K (figura 2.82) como a 313.15 K (figura 2.83), para este sistema. Las máximas diferencias entre el valor de la propiedad ternaria y su contribución binaria se

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

alcanzan, en ambos casos, en la región donde el cicloalcano se halla en mayor proporción. Concretamente, a 283.15 K, la desviación máxima de 0.1612 mPa s (que corresponde con el 178.3% del valor de $\Delta\eta_{123}$) se localiza en (x_1=0.2544, x_2=0.2512) mientras que a 313.15 K el máximo de la contribución ternaria a $\Delta\eta_{123}$ es de 0.0538 mPa s (cantidad que representa un 560.1% del valor de la propiedad) y se encuentra a la composición (x_1=0.2592, x_2=0.2560). Todos estos valores están listados en la tabla 2.37.

El análisis de los valores extremos que presenta la desviación ΔV_{123}^E revela que, al igual que ocurriera con la mezcla conteniendo *n*-octano, su efecto en el valor de V_{123}^E es insignificante frente al de la contribución binaria; sin embargo, la contribución ternaria a $\Delta\eta_{123}$ para el sistema conteniendo ciclooctano juega un papel decisivo, corrigiendo los valores excesivamente negativos que se obtendrían para la propiedad caso de evaluarla sólo con información binaria.

Sistema (x_1) butanoato de metilo + (x_2) n-heptano + (1–x_1-x_2) 1–clorooctano

Tampoco se encontraron, para este sistema, trabajos que reportaran datos relativos a las propiedades y temperaturas estudiadas aquí.

Las ecuaciones de Heric y de Kalidas y Laddha dieron el mismo resultado en la correlación de ν con la composición para este sistema, pudiéndose observar también que, a excepción del ajuste libre a 283.15 K (que presenta una desviación porcentual algo inferior), las diferentes formas en las que fueron correlacionados los datos (x_1,x_2,ν) dieron el mismo resultado (tabla 2.34), con independencia de que se ajustara con uno o con siete parámetros. Las curvas de ν constante fueron obtenidas a 283.15 K (figura 2.84) y a 313.15 K(figura 2.85) a partir del ajuste libre de Heric. Las superficies de valor positivo $\nu(x_1,x_2)$ no presentan máximos ni mínimos en todo el intervalo de concentraciones.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Las superficies $V_{123}^{E}(x_1,x_2)$ para las temperaturas extremas del intervalo de estudio (figuras 2.86 y 2.87), fueron obtenidas usando la ecuación (2.19) en conjunción con los correspondientes parámetros de los listados en la tabla 2.35 y los coeficientes de ajuste de los sistemas binarios constituyentes (epígrafe 2.3.2). Las isolíneas de $\Delta\eta_{123}$, figura 2.88 (283.15 K) y figura 2.89 (313.15 K), fueron calculadas también a partir de la ecuación de Cibulka. Los resultados obtenidos en la correlación de V_{123}^{E} y $\Delta\eta_{123}$ con la composición (x_1,x_2), a 283.15 y 313.15 K, son mostrados en la tabla 2.35. Las proyecciones planas de las superficies obtenidas para ambas propiedades (figs. 2.86–2.89) dan cuenta, por un lado, de la ausencia de máximos o mínimos a cualquier concentración en las de V_{123}^{E} y, por otra parte, revelan la existencia de un mínimo permanente en las de $\Delta\eta_{123}$, cuya posición (dentro siempre de la región algo más rica en el 1–cloroalcano) y valor varía de 283.15 K (–0.142 mPa s) a 313.15 K (–0.0692 mPa s). La figura 2.90 muestra las representaciones tridimensionales de las superficies obtenidas para V_{123}^{E} y para $\Delta\eta_{123}$ a 283.15 y 313.15 K. El comportamiento contrario de los volúmenes de exceso en el sistema *n*-heptano + 1–clorooctano (valor negativo y decreciente con el aumento de la temperatura, ver figura 2.18) con respecto a los otros dos sistemas binarios constituyentes (valor positivo y creciente con la temperatura, ver figuras 2.26 y 2.38), es lo que provoca el entrelazamiento de las dos superficies $V_{123}^{E}(x_1,x_2)$ que se observa en la figura 2.90. En esta misma figura aparecen las superficies $\Delta\eta_{123}(x_1,x_2)$, apreciándose que, siendo las dos negativas, la de 313.15 K es netamente inferior en magnitud a la de 283.15 K.

Los valores de la diferencia $V_{123}^{E}-V_{\text{bin}}^{E}$ para este sistema ternario a 283.15 K y 313.15 K son representados, en forma de isolíneas, en las figuras 2.91 y 2.92, respectivamente. La superficie $\Delta V_{123}^{E}(x_1,x_2)$ a 283.15 K presenta, en la región más rica en 1–clorooctano, una pequeña zona de valor positivo con un máximo de 0.0024 $cm^3\ mol^{-1}$ (lo que representa el 0.5% del valor de la propiedad) localizado a la composición (x_1=0.1072, x_2=0.0896), mientras que, al resto de composiciones, ΔV_{123}^{E} presenta valores negativos con un mínimo de –0.0442 $cm^3\ mol^{-1}$ (que se corresponde con el 5.6% del valor de V_{123}^{E}) en (x_1=0.3600, x_2=0.4240). A 313.15 K las desviaciones ΔV_{123}^{E} son totalmente negativas y presentan un mínimo (tabla

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

2.36) de –0.0624 cm^3 mol^{-1} (lo que equivale al 6.4% del valor de la propiedad ternaria) a la concentración (x_1=0.3520, x_2=0.3744).

Como se aprecia en las figuras 2.93 y 2.94, las superficies representativas de la contribución ternaria a $\Delta\eta_{123}$, para este sistema, son negativas a todas las composiciones y para las dos temperaturas, hallándose mínimos a composiciones siempre próximas a la equimolar. El valor de esos mínimos y las composiciones a las que fueron hallados (tabla 2.37) son, para cada temperatura, –0.00281 mPa s (que corresponde con un 3.7% del valor de $\Delta\eta_{123}$) en (x_1=0.2864, x_2=0.2784) a 283.15 K y –0.00642 mPa s (que constituye el 12.1% del valor de la propiedad ternaria) en (x_1=0.2944, x_2=0.3072) a 313.15 K.

El porcentaje de representatividad, en el valor final de la propiedad, de los mínimos de ΔV_{123}^E para este sistema, es mayor que el de los correspondientes a los sistemas con *n*-octano y ciclooctano. Este hecho permite intuir que la presencia de una molécula más compleja (como es la del 1–clorooctano) en el seno de la mezcla potencia, sobre todo a composiciones próximas a la equimolar (donde se ubican los mínimos), el desarrollo interacciones entre los tres componentes de la misma, haciendo que cobre un mayor protagonismo la contribución ternaria al valor de V_{123}^E. Por su parte, a los valores extremos (en este caso, sólo mínimos) de la contribución ternaria a $\Delta\eta_{123}$ les corresponde, para este sistema, un porcentaje de representatividad pequeño aunque algo superior al que poseían los mínimos de $\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$ para el sistema que contenía al *n*-octano.

Sistema (x_1) butanoato de metilo + (x_2) n-heptano + ($1-x_1-x_2$) 1–octanol

Para este sistema ternario, como para los anteriores, no se encontraron en la bibliografía consultada datos de v, V_{123}^E o $\Delta\eta_{123}$ a ninguna de las temperaturas de trabajo.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Las figuras 2.95 y 2.96 muestran la proyección en el plano, en forma de diagramas triangulares de isolíneas, de las superficies $\nu(x_1,x_2)$ a 283.15 y 313.15 K, respectivamente. Las ecuaciones de Heric y de Kalidas y Laddha presentaron desviaciones similares (tabla 2.34) cuando se usaron para correlacionar los datos (x_1,x_2,ν), habiéndose utilizado los resultados del ajuste libre de la ecuación de Heric para calcular las isolíneas de ν a las dos temperaturas. Como pude verse en las citadas figuras, las superficies de ν son positivas y no presentan máximos ni mínimos.

Tanto las isolíneas de V_{123}^E (figuras 2.97 y 2.98) como las de $\Delta\eta_{123}$ (figuras 2.99 y 2.100) fueron calculadas, a las dos temperaturas, usando la ecuación de Cibulka junto con los coeficientes de ajuste de los sistemas binarios implicados (epígrafe 2.3.2) y los parámetros B_i (tabla 2.35) obtenidos de la correlación de los datos $(x_1,x_2,V_{123}^E$ o $\Delta\eta_{123})$ para este sistema. Cabe reseñar que en la evaluación de la contribución binaria a V_{123}^E hubo de contemplarse que los volúmenes molares de exceso del sistema *n*-heptano + 1–octanol fueron ajustados con la ecuación (2.20) y no con la de Redlich y Kister. La forma de las isolíneas de V_{123}^E no evidencia la presencia de máximos o mínimos en la superficie de dicha propiedad a ninguna de las temperaturas; sin embargo, las superficies $\Delta\eta_{123}(x_1,x_2)$ si muestran mínimos en la región más rica en el 1–alcohol, cuyo valor es de –5.63 mPa s para 283.15 K y –1.536 mPa s para 313.15 K. La figura 2.101 muestra una visión tridimensional de las superficies de V_{123}^E y $\Delta\eta_{123}$, cuya proyección planar se presenta, como ya hemos comentado, en las figuras 2.97 a 2.100. Como ocurría en otros sistemas ternarios, las características diferentes de uno de los binarios involucrados (en este caso, el *n*-heptano + 1–octanol) con respecto a las de los otros dos, es lo que provoca que las superficies de V_{123}^E se crucen (figura 2.101). La representación en tres dimensiones de las superficies de $\Delta\eta_{123}$ muestran que esta propiedad es negativa y creciente en magnitud a todas las concentraciones.

Las desviaciones ΔV_{123}^E son, como puede comprobarse en las figuras 2.102 y 2.103, negativas a cualquier composición y temperatura para este sistema ternario. A 283.15 K, la superficie $\Delta V_{123}^E(x_1,x_2)$ presenta un mínimo (tabla 2.36) de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

–0.0790 cm^3 mol^{-1} (que representa el 10.7% del valor de V_{123}^E) en (x_1=0.3360, x_2=0.3984); por otro lado, a 313.15 K también hay un mínimo para ΔV_{123}^E a la composición (x_1=0.3456, x_2=0.3408), cuyo valor es de –0.0873 cm^3 mol^{-1} (que se corresponde con el 9.8% del valor de la propiedad).

Los valores de las diferencias entre $\Delta\eta_{123}$ y su contribución binaria $\Delta\eta_{bin}$ conforman, a las dos temperaturas, superficies positivas (figuras 2.104 y 2.105) que presentan máximos (tabla 2.37) localizados a las composiciones (x_1=0.2672, x_2=0.2752) para 283.15 K (0.8543 mPa s, que representa el 109.3% del valor de la propiedad) y (x_1=0.2736, x_2=0.2816) para 313.15 K (0.1812 mPa s, que representa el 133.6% del valor de la propiedad).

En comparación con los obtenidos para el resto de sistemas, los mínimos de ΔV_{123}^E para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–octanol son los que presentan un mayor porcentaje de representatividad en el valor final de V_{123}^E; sin embargo, aún en este sistema el efecto promovido por la contribución ternaria sigue siendo pequeño. Por el contrario, el porcentaje sobre el valor de $\Delta\eta_{123}$ con el que se corresponden los máximos de las desviaciones $\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$ evidencia la importancia que tiene la contribución estrictamente ternaria sobre el valor final de la propiedad.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CAPÍTULO 4

MODELADO Y PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE MEZCLAS LÍQUIDAS

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.1. FORMALISMOS USADOS EN EL ESTUDIO DE LOS LÍQUIDOS Y MEZCLAS LÍQUIDAS.

El significado de las magnitudes termodinámicas es, generalmente, abstracto y difícil de interpretar. Esto es especialmente cierto cuando hablamos de propiedades en exceso de mezclas líquidas orgánicas. La termodinámica clásica, aunque suministra la estructura conceptual y matemática para optimizar cualquier información experimental en el dominio de la energía térmica, no proporciona datos experimentales. La termodinámica estadística, sin embargo, permite atribuir a las magnitudes macroscópicas un significado físico concreto basado en la naturaleza molecular de la materia constituyendo, por tanto, una valiosa aportación para la elaboración y desarrollo de una teoría generalizada acerca del comportamiento de la materia. Por otra parte, la mecánica cuántica proporciona información sobre los estados energéticos permitidos de las moléculas individuales pero, por sí misma, no permite deducir algo del estado general de un conjunto macroscópico de moléculas. La termodinámica estadística constituye, pues, el nexo que permite obtener las propiedades termodinámicas macroscópicas realizando promedios de las propiedades moleculares suministrando, además, el método para el cálculo de estos promedios.

El estudio teórico de los líquidos y mezclas se presenta, generalmente, bajo dos formalismos mecánico-estadísticos diferentes: el basado en el estudio de las colectividades o de la función de partición y el basado en la función de distribución radial. Ambos formalismos difieren fundamentalmente en que, si bien el primero permite obtener las propiedades macroscópicas de equilibrio, el segundo permite obtener la información tanto en el equilibrio como fuera de él. Describimos a continuación algunos de los aspectos más destacables de ambos tratamientos.

La termodinámica estadística establece relaciones entre las propiedades de equilibrio de un sistema y la energía de sus microestados. Cuando el sistema es una mezcla, la propiedad es una función de exceso y los grados de libertad internos son separables de otros grados de libertad, entonces la propiedad de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

exceso está relacionada con la energía de las interacciones intermoleculares a través de la función de partición. La elección particular de la función de partición configuracional determina el "modelo estadístico" adaptado al sistema sujeto a investigación. Asimismo, la relación existente entre la energía de interacción (o configuracional) y la configuración microscópica ha de postularse, caracterizando al "modelo de interacción intermolecular" del sistema.

Para un sistema líquido monocomponente, isotermo y cerrado que contiene N moléculas ocupando un volumen V a la temperatura T, la función de partición canónica, según Hill (1960), es:

$$Q(N,V,T)=\sum_i \exp\left(-\frac{E_i(N,V)}{kT}\right) \tag{4.1}$$

estando extendido el sumatorio a todos los estados energéticos E_i posibles. k es la constante de Boltzmann. Cuando las moléculas son pequeñas, los efectos cuánticos debido a la traslación pueden considerarse separables de sus movimientos de rotación y vibración y Q puede expresarse como el producto de dos factores:

$$Q(N,V,T)=D(T,N)\cdot Z(T,V,N) \tag{4.2}$$

En la expresión (4.2) el factor D contiene la información relativa a la estructura molecular y las contribuciones debidas al movimiento de las moléculas. El factor Z es la integral de configuración extendida a las N partículas y contiene la información que concierne a las interacciones energéticas intermoleculares.

Sin entrar a describir los argumentos teóricos que pueden conducir a las diferentes expresiones que puede adoptar Q (N, V, T) diremos que, una vez esta función es conocida, pueden determinarse las propiedades macroscópicas de equilibrio. Así, para la energía libre de Helmholtz, la energía interna y la presión de un fluido real:

$$A(N,V,T)=-kT\ln Q(N,V,T) \tag{4.3}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$U(N,V,T)=kT^2\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T}\right)_{N,V} \tag{4.4}$$

$$p(N,V,T)=kT\left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V}\right)_{N,T} \tag{4.5}$$

Así mismo, las propiedades configuracionales relativas a las interacciones y que pueden determinarse como la diferencia entre la propiedad del fluido real y la correspondiente al estado de gas ideal (*GI*), serán:

$$A^{CONF}(N,V,T)=A(N,V,T)-A^{GI}(N,V,T)=-kT\ln\left(\frac{Z}{V^N}\right) \tag{4.6}$$

$$U^{CONF}(N,V,T)=U(N,V,T)-U^{GI}(N,V,T)=kT^2\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T}\right)_{N,V} \tag{4.7}$$

$$p^{CONF}(N,V,T)=p(N,V,T)-p^{GI}(N,V,T)=kT\left[\frac{\partial \ln\left(Z/V^N\right)}{\partial V}\right]_{N,T} \tag{4.8}$$

La ecuación (4.3) corresponde a la ecuación de estado volumétrica y la (4.5) a la ecuación de estado fundamental a partir de la cual puede obtenerse la energía libre de Gibbs.

El problema fundamental de la termodinámica molecular es la evaluación de la función de partición Q o, más específicamente, de la integral de configuración Z como una función de sus variables, para diferentes tipos de moléculas y mezclas. En el presente estado de desarrollo de la mecánica estadística no ha sido posible encontrar esta función, de manera exacta, por la imposibilidad de disponer de un potencial intermolecular generalizado. Por ello, los modelos basados en este formalismo tratan de solucionar el problema introduciendo aproximaciones basadas en promedios que, en algunos casos, resultan satisfactorios.

El tratamiento indicado puede extenderse a mezclas o líquidos multicomponentes mediante reglas de mezcla adecuadas, bien para las variables de la ecuación de estado derivada de la expresión (4.5), o bien para las de la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

función de partición del líquido puro. Ambos procedimientos son ampliamente utilizados en la obtención de modelos para la energía libre de Gibbs molar de exceso G^E y de ahí los coeficientes de actividad de los componentes en disolución. Hildebrand y Scott (1950) encontraron que, a presiones bajas o moderadas, la energía libre de Gibbs molar de exceso puede tomarse igual a la energía libre de Helmholtz molar de exceso obtenida en condiciones de T y V constantes.

$$\left(G^E\right)_{T,p} \cong \left(A^E\right)_{T,V} \tag{4.9}$$

pudiéndose obtener A^E mediante la relación termodinámico-estadística:

$$A^E_{T,V} = A\left(T,V,N_1,N_2,\ldots\right) - \sum_i A_i\left(T,V_i,N_i\right) - k\,T\sum_i N_i \ln x_i \tag{4.10}$$

La función de partición configuracional permite obtener, pues, la energía libre de Gibbs de exceso como una función de la temperatura, presión y composición. Un modelo que prediga correctamente las propiedades dependientes de las derivadas de primer orden de G^E (volumen de exceso, entalpía de exceso, equilibrio líquido-vapor, equilibrio sólido-líquido) puede considerarse muy útil. Sin embargo, para predecir propiedades relacionadas con las derivadas de segundo orden (compresibilidad de exceso, capacidad calorífica de exceso o el equilibrio líquido-líquido) se precisa de modelos estadísticos muy precisos.

No todos los modelos basados en la obtención de la función de partición conducen a una ecuación de estado para el líquido puro. Cuando ello es posible, a partir de las consideraciones teóricas realizadas, el modelo suele describir mejor las propiedades termodinámicas tanto de los líquidos puros como de las mezclas.

Un problema que se suele presentar cuando este formalismo se extiende a mezclas es encontrar reglas de mezcla adecuadas bien para los parámetros de la ecuación de estado, bien para la energía configuracional, o bien para los parámetros del potencial intermolecular.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Un planteamiento alternativo, aunque no independiente, para el estudio de los líquidos en equilibrio es la teoría de la distribución radial. En realidad puede suponerse que todo el problema del estado líquido se reduce a disponer de expresiones exactas para esta función. La ventaja de este formalismo es que se puede seguir la evolución en el tiempo de las funciones de distribución radial (Balescu, 1975). La función de distribución radial (o par) está relacionada, para un líquido puro, con las propiedades termodinámicas macroscópicas de acuerdo con las relaciones mecánico-estadísticas exactas (Hill, 1956; Kirkwood y Buff, 1951):

$$U = U^{GI} + 2\pi\rho_N \int_0^\infty \phi(r)\, g(r)\, r^2\, dr \tag{4.11}$$

$$p = \rho_N RT + \frac{2}{3}\pi\rho_N \int_0^\infty r\,\phi(r)\, g(r)\, r^2\, dr \tag{4.12}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho_N RT} - \frac{4\pi}{RT} \int_0^\infty [g(r)-1]\, r^2\, dr \tag{4.13}$$

donde U es la energía interna, p es la presión, κ_T es la compresibilidad isoterma, $\phi(r)$ es la función energía potencial intermolecular par y $g(r)$ es la función de distribución radial (o par). Estas ecuaciones son denominadas, comúnmente, como la ecuación de la energía, la ecuación del virial (o de la presión) y la ecuación de la compresibilidad, respectivamente. Para una mezcla multicomponente, estas ecuaciones asumen las siguientes formas (Mansoori y Ely, 1985):

$$U = U^{GI} + 2\pi\rho_N \sum_i \sum_j \int_0^\infty \phi_{ij}(r)\; g_{ij}(r)\; r^2\, dr \tag{4.14}$$

$$p = \rho_N RT + \frac{2}{3}\pi\rho_N \sum_i \sum_j x_i\, x_j \int_0^\infty r\,\phi'_{ij}(r)\; g_{ij}(r)\; r^2\, dr \tag{4.15}$$

$$\kappa_T = \frac{1}{\rho_N RT} - \frac{|B|}{\sum_i \sum_j x_i\, x_j\, |B|_{ij}} \tag{4.16}$$

En las ecuaciones anteriores los sumatorios se extienden a todos los c componentes de la mezcla; x_i y x_j son las fracciones molares y $|B|$ es un determinante $c \times c$, siendo sus términos representativos de la siguiente forma:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$B_{ij} = x_i\ \delta_{ij} + x_i\ x_j\ \rho_N\ G_{ij} \tag{4.17}$$

siendo

$$G_{ij} = 4\pi \int_0^\infty \left[g_{ij}(r) - 1\right]\ r^2\ dr \tag{4.18}$$

donde δ_{ij} es la delta de Kroneeker y $|B|_{ij}$ es el cofactor del término B_{ij} en el determinante $|B|$. En las expresiones (4.11) a (4.16), ρ_N representa la densidad en número o densidad molecular (número de moléculas por unidad de volumen).

Utilizando diferentes reglas de mezcla derivadas de aproximaciones teóricas y diferentes potenciales de interacción se puede, conjuntamente con las ecuaciones indicadas, obtener diversos modelos para las mezclas líquidas. Las teorías de reglas de mezcla más empleadas en el modelado de los sistemas líquidos son la teoría del fluido único y la teoría multi-fluido; los modelos de potencial de interacción son, generalmente, el de esferas duras, el de Lennard-Jones y el de pozo cuadrado.

De las teorías más prometedoras, basadas en el concepto de distribución radial, para la descripción del comportamiento de las mezclas, cabe destacar la teoría de perturbaciones y la teoría de la disolución conformal. La primera de ellas relaciona las propiedades termodinámicas de la mezcla con las fluctuaciones en la concentración. Se han propuesto tres formas de esta teoría basadas en extensiones a mezclas de las teorías de perturbación para fluidos puros de Leonard y col. (1970), de la variacional (Mansoori y Leland, 1970) y de la de Weeks y col. (Lee y Levesque, 1973). La más satisfactoria parece ser la propuesta por Lee y Levesque (1973).Otra de las teorías de perturbaciones que mejora sustancialmente las anteriores es la propuesta por Gray y Gubbins (1984).

La teoría de la disolución conformal supone que las moléculas son conformales, es decir, obedecen a la misma ley de fuerza intermolecular diferenciándose, solamente, en los parámetros del potencial. De la variadas formas que se han propuesto para esta teoría, las de van der Waals-1,-2 y –3 parecen ser las mejores, aunque la de van der Waals-1 es la que presenta una base

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

teórica más firme, como ha mostrado Smith (1972). La teoría de van der Waals-1 ha sido ampliada hasta un término de segundo orden (Smith, 1971; Mo y col., 1974) mejorando los resultados para moléculas que difieren en tamaño, pero los cálculos son muy complicados. Es conveniente destacar que los resultados proporcionados por la teoría de perturbaciones superan en mucho, actualmente, a las que consideran la solución conformal. No obstante, en el presente estado de desarrollo, todas estas teorías fallan cuando las moléculas difieren mucho en tamaño y en el momento actual no pueden aplicarse a mezclas de sustancias orgánicas como las concernientes a este trabajo.

Cabe también señalar, en este punto, la enorme utilidad que presentan, en el estudio teórico del estado líquido, las simulaciones por ordenador. Se puede afirmar que los estudios de simulación, además de otras utilidades prácticas, constituyen un arma poderosa para comprobar los modelos teóricos para líquidos puros y multicomponentes (Gubbins, 1983). Tanto para la teoría como para los métodos de simulación es preciso especificar, a priori, una ecuación para la energía potencial intermolecular y después calcular las propiedades macroscópicas haciendo uso de las leyes de la mecánica estadística. La comparación entre los resultados teóricos y los de la simulación suministra un test directo, sin incertidumbre alguna, en cuanto a la forma de la función potencial o las aproximaciones empleadas en la teoría; por tanto, las simulaciones son útiles en la evaluación de nuevas teorías. Actualmente, puede afirmarse que despreciar el test frente a la simulación y proceder a comparar directamente la teoría con el experimento, puede oscurecer los defectos de la teoría. La simulación puede ser también útil para evaluar modelos de potencial intermolecular realizando comparaciones con los datos experimentales; la única fuente de error, en este caso, es la del potencial asumido en la simulación.

Los métodos de simulación más empleados para los líquidos y sus mezclas se basan en las técnicas Monte Carlo y Dinámica Molecular (Allen y Tildesley, 1987). La primera de estas técnicas permite obtener las propiedades termodinámicas de equilibrio, mientras que la segunda las proporciona no sólo para el equilibrio sino fuera de él. El principal problema que ofrecen estas

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

técnicas, en el caso de las mezclas líquidas, es la gran complejidad que presentan las mismas cuando los componentes son moléculas orgánicas. En la actualidad, sólo han podido abordarse con éxito el estudio de mezclas de líquidos simples como los gases inertes condensados.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.2. PREDICCIÓN DE PROPIEDADES DE EQUILIBRIO DE MEZCLAS LÍQUIDAS

El comportamiento de las disoluciones no ideales se debe a factores diferenciadores de las moléculas que conforman la mezcla, y que se manifiestan de distintas formas: diferencias en el tamaño y la forma de los componenetes, diferencias en las interacciones (especialmente las atractivas), diferencias en la forma molecular, diferencias en la polaridad y polarizabilidad, etc. Las teorías actuales son capaces de describir muy bien los efectos debidos a cada uno de estos factores cuando existen separadamente, pero menos bien cuando se presentan simultáneamente (por ejemplo, polaridad junto con forma esférica). Por ello, los modelos teóricos son revisados nuevamente con la finalidad de dar respuesta satisfactoria a todos los factores mencionados.

La necesidad de poder predecir e interpolar o extrapolar datos por parte de la industria ha generado una vasta bibliografía en modelos teóricos y semiteóricos cuya finalidad no ha sido siempre poder describir el comportamiento de las disoluciones sobre la base de propiedades moleculares. Desarrollaremos, a continuación, un breve glosario sobre algunos de los aspectos conceptuales y modelos más utilizados desde el punto de vista práctico que, utilizando elementos de la mecánica estadística, intentan predecir o describir las propiedades macroscópicas de equilibrio para un amplio espectro de tipos de mezclas líquidas de no-electrolitos.

Una de las ideas iniciales en el intento de desarrollar modelos de mezclas líquidas fue considerar que el líquido, o mezcla, estaba dotado de una estructura reticular (Hill, 1956) con las moléculas, o partes de las mismas, emplazadas de manera fija en los nudos de la red e interactuando con sus vecinas más próximas. Entre las muchas modificaciones que han sucedido a los modelos de red originales pueden destacarse la aproximación de las disoluciones atérmicas (Flory, 1941, 1942; Huggins, 1941, 1942; Guggenheim, 1944), la aproximación de orden cero (Flory, 1944, 1946) y la aproximación cuasiquímica o de orden uno (Guggenheim,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

1952; Barker, 1952, 1963). Todas estas aproximaciones han sido utilizadas, en combinación con otros conceptos, en modelos posteriores.

Uno de los defectos más relevantes en los modelos de red rígida es que predicen un cambio en el volumen de mezcla nulo, ya que uno de sus postulados básicos establece que el movimiento de las moléculas son meras oscilaciones en torno a su posición de equilibrio. Asimismo, los modelos reticulares fallan cuando intentan representar a las mezclas en las que se presenta asociación química o existen fenómenos de solvatación. En este sentido, Nagata (1977; Nagata y Kawamura, 1979) y Nath y Bender (1981) desarrollaron modelos basados en ideas de Mecke y Kempter (1939). Aunque la estructura de red rígida ha sido virtualmente abandonada para los líquidos, fundamentalmente porque sobreestiman el grado de orden, algunas de sus modificaciones se han revisado recientemente con éxito en el tratamiento termodinámico de polímeros (Panayiotou y Vera, 1982; Kumar y col., 1987; High y Danner, 1989).

Extensiones del modelo de red, más acertadas para la representación de los líquidos y las mezclas líquidas, son los modelos de celda (Prigogine y col., 1953; Prigogine, 1957; Flory, 1965, 1970). Estos, consideran al líquido dividido en celdas centradas en los nudos de una red regular; en el centro de dichas celdas, se emplazan las moléculas o partes de las mismas. Estos modelos suponen que el movimiento de cada molécula, dentro de su celda y en el campo potencial de sus vecinas, es independiente del movimiento de las restantes moléculas. Difieren, esencialmente, del modelo de celda para un cristal, en la introducción de un factor de entropía "comunal" (Rice, 1946) procedente de la diferencia entre los grados de libertad de las moléculas en un cristal y un líquido. Merecen especial mención los trabajos de Hildebrand y Scott (1950), los de Prigogine (1953, 1957) cuya función de partición presenta una contribución de red y una de celda ($Z = Z_{red} \cdot Z_{celda}$) y la teoría del volumen libre de Flory (1965, 1970) que proporciona una ecuación de estado a partir de la cual pueden ser obtenidos volúmenes molares de exceso; este modelo da buenos resultados cuando los componentes son hidrocarburos, incluso ramificados, no así cuando uno de los componentes de la mezcla es un componente fuertemente polar o asociado. Patterson y col. (Van y

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Patterson, 1982) dan una expresión aproximada para el volumen de exceso en la teoría de Flory separado en tres contribuciones siendo el modelo resultante popularmente conocido como la teoría de Prigogine-Flory-Patterson. Brandani y Prausnitz (1981) obtuvieron una ecuación de estado, en adición de una ecuación para la energía libre de Gibbs de exceso, basándose en el modelo de Flory (1965) y las reglas de mezclas derivadas del modelo dos-fluidos (Scott, 1956; Prigogine, 1957). Heintz (1985) propone el modelo ERAS (Extended Real Associated Solution) combinando la teoría del volumen libre de Flory (1965) con el modelo de asociación de Kretschmer y Wiebe (1954) proporcionando ecuaciones que separan las contribuciones físicas de las químicas. La aplicación del modelo ERAS, inicialmente concebido para la descripción de G^E, H^E y V^E de las mezclas alcohol + alcano, fue extendida a otro tipo de mezclas por Bender y Heintz (1989), Funke y col.(1989), Kaur y col.(1991), Bender y col. (1991) y Kammerer y Lichtenthaler (1996), entre otros. Recientemente, Hofman y Casanova (1996) reforman la contribución química del modelo de Heintz siendo, el nuevo modelo, capaz de predecir propiedades adicionales como la capacidad calorífica de exceso y propiedades espectroscópicas; los autores obtienen mejores resultados para las mezclas alcohol+alcano que los proporcionados por el modelo ERAS original.

Una mayor aplicación de los modelos de red o celda se ha encontrado cuando se combinan con métodos de contribución de grupos. Estos métodos consideran la mezcla líquida como una disolución de "grupos" (o fragmentos moleculares) interaccionando entre ellos. Las interacciones entre grupos son caracterizadas mediante parámetros de interacción obtenidos por ajuste a datos de propiedades de mezcla de sistemas líquidos clave. En el caso de las mezclas de moléculas orgánicas estos métodos son particularmente útiles porque aquellas que pertenecen a una serie homóloga dada contienen diferentes números de los mismos tipos de "grupos" o "segmentos". Es posible, por tanto, a través de estos métodos, extender las teorías de fluidos relativamente simples a mezclas de moléculas polisegmentadas más complejas como son las que contienen los líquidos orgánicos. Puede esperarse que la energía de interacción entre un par de grupos dado dependa menos de la naturaleza de las moléculas que de la naturaleza de los grupos en sí mismos. Se requiere, sin embargo, una clara definición del

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

conjunto de grupos que han de considerarse pues, como la experiencia ha puesto de evidencia, la calidad de las predicciones depende de cómo hayan sido identificados éstos. La hipótesis básica de estos métodos es que la energía configuracional es la suma de las energías de interacción de los grupos. Esta hipótesis sólo concierne al modelo de interacción molecular, no al modelo estadístico empleado para describir al sistema líquido. En consecuencia, pueden formularse tantos métodos de contribución de grupos estadísticos como modelos estadísticos haya.

La aproximación "disolución de grupos" fue sugerida por Langmuir (1925) y desarrollada por diversos autores. Destacamos las contribuciones debidas a Barker (1952), Redlich y col. (1959), Chao y col. (1967), Ratcliff y Chao (1969), Derr y Deal (1969), Tompa (1969). Kehiaian (1977, 1987) combina la aproximación cuasiquímica de red con la de disolución de grupos en el modelo DISQUAC (DISpersive QUAsi-Chemical model) introduciendo el concepto de superficie de contacto descrito por Bondi (1968). El modelo DISQUAC permite una representación adecuada de funciones de exceso como H^E o G^E, pero no conduce a una ecuación de estado a partir de la cual pudieran derivarse las propiedades volumétricas. Otro modelo teórico que utiliza el método de contribución de grupos, pero adoptando el modelo de celda, es el de Nitta y col. (1977). Este modelo hace uso de una función de partición que involucra a la ecuación de estado para esferas duras Carnahan y Starling (1969) y una contribución de red obtenida del modelo cuasiquímico de Guggenheim y tiene la particularidad de ser capaz de predecir un gran número de propiedades de líquidos puros y de mezclas, incluidas las volumétricas, utilizando el mismo conjunto de parámetros.

Además de los citados, existen otros modelos que emplean métodos de contribución de grupos. Estos serán mencionados más tarde dado que también utilizan otro concepto que, si bien ha sido criticado por algunos autores (Flemr, 1976; McDermott y Aston, 1977; Kehiaian, 1983), ha sido también ampliamente aceptado (en especial por la industria): la composición local. Este concepto fue introducido por Wilson (1964) en el desarrollo de una ecuación de correlación

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

para la energía libre de Gibbs de exceso, G^E, con dos parámetros ajustables a datos experimentales. Wilson introduce, empíricamente, la composición local para asumir, de forma cuantitativa, el orden local de las disoluciones y de acuerdo con la ecuación:

$$\frac{X_{ji}}{X_{jj}} = \frac{x_j \exp\left(-g_{ij}/RT\right)}{x_i \exp\left(-g_{ii}/RT\right)} \tag{4.19}$$

conjuntamente con una ecuación de normalización que, para las mezclas binarias, es:

$$X_{ji} + X_{ii} = 1 \tag{4.20}$$

donde los subíndices i y j se refieren a las especies moleculares, las x son las fracciones molares globales, las X son las fracciones molares locales y las g son factores relacionados con los parámetros energéticos.

La aproximación "composición local" ha sido objeto, recientemente, de estudios teóricos y de simulación. Lee y col. (1983) han dado una base mecánico-estadística sólida a los modelos de composición local en términos de la función de distribución radial. Mostraron, además, que la ecuación de Wilson (1964) puede obtenerse a partir de ecuaciones rigurosas realizando las aproximaciones adecuadas.

La ecuación de Wilson constituyó el foco de inspiración para el desarrollo de muchas ecuaciones de correlación, empíricas y semiempíricas, de G^E. Scatchard y Wilson (1964) introdujeron un tercer parámetro para mejorar la correlación cuando se presentaba miscibilidad parcial y Renon y Prausnitz (1968, 1969) mejoraron la ecuación de Wilson para la representación simultánea del equilibrio líquido-vapor, equilibrio líquido-líquido, H^E y γ_i^∞ de mezclas binarias y multicomponentes con el modelo NRTL (Non-Random Two Liquids). Hiranuma (1974, 1981) presentó una forma modificada de la ecuación de Wilson con tres parámetros. Abrams y Prausnitz (1975) presentaron la ecuación

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

UNIQUAC (UNIversal QUAsi-Chemical) con dos parámetros y Anderson y Prausnitz (1978) con tres. Se intentaron también combinar términos de la ecuación de Wilson con otros de NRTL por diversos autores. Ejemplos de ello son los trabajos de Heil y Prausnitz (1966), Wang y Chao (1983) y Rowley y Battler (1984).

Otras extensiones de la aproximación de composición local son las combinaciones con ecuaciones de estado para describir las propiedades de mezcla. Ejemplos de ello son los trabajos de Soave (1984), Mollerup (1981), Witting y Prausnitz (1982) y Mattias y Copeman (1983).

Extensiones de esta aproximación son también las combinaciones con los métodos de contribución de grupos. El principio básico de los mismos es considerar la energía libre de Gibbs de exceso como resultado de la adición de un término "combinatorial", relacionado con el tamaño y la forma molecular, y otro "residual", relacionado con las interacciones entre los grupos. Bajo el citado principio se han desarrollado los modelos conocidos como ASOG (Analytical SOlution of Groups) y UNIFAC (UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients). Ambos son muy populares desde el punto de vista práctico para predecir coeficientes de actividad de mezclas binarias y multicomponentes, pero no para la determinación de H^E. La ecuación ASOG fue introducida por Wilson y Deal (1962) y desarrollada por Derr y Deal (1969), Ronc y Ratcliff (1971) y por Tochigi y Kojima (1976, 1979). Nguyen y Ratcliff (1971, 1974, 1975*a,b*) extendieron el modelo ASOG a la predicción de H^E de mezclas de no electrolitos, introduciendo el concepto de entalpía de exceso de grupo. El modelo, conocido como AGSM (Analytical Group Solution Model) fue mejorado, posteriormente, por Vera (Lai y col., 1978; Siman y Vera, 1979). Ashraf y Vera (1980) combinaron los modelos ASOG y AGSM en el modelo SIGMA (SImplified Group Method Analysis) para la predicción del equilibrio líquido-vapor y H^E simultáneamente. Este modelo fue muy poco aplicado (Vera y Vidal, 1984).

El modelo UNIFAC, propuesto por Fredenslund y col. (1975), combina el concepto de disolución de grupos con la ecuación UNIQUAC. El modelo emplea

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

dos parámetros para caracterizar las interacciones entre cada par de grupos, siendo éstos independientes de la temperatura. El modelo ha sido aplicado extensamente al equilibrio líquido-vapor (Skjold-Jorgensen y col., 1979; Gmehling y col., 1982; Macedo y col., 1983) y al equilibrio líquido-líquido (Magnussen, 1981). Para el modelo UNIFAC se han propuesto diferentes modificaciones, entre las que pueden destacarse las debidas a Skjold-Jorgensen y col. (1980, 1982), Kikic y col. (1980), Jensen y col. (1982), Sander y col. (1983), Ben-Yair y Fredenslund (1983), etc. Nagata y Ohta (1979) intentó mejorar las predicciones de H^E derivadas de UNIFAC combinando éste con las ecuaciones generalizadas para H^E del modelo AGSM y empleando parámetros dependientes de la temperatura. Sin embargo, adquieren mayor popularidad las sugerencias de Skjold-Jorgensen y col. (1980) en las que los parámetros son independientes de la temperatura pero no el índice de coordinación, para el que el modelo original tomaba un valor constante. Rupp y col. (1984) compararon los modelos UNIFAC y AGSM con parámetros de interacción dependientes de la temperatura y el modelo UNIFAC modificado por Skjold-Jorgensen y col. (1980) para predicciones de H^E. Los mejores resultados los daba la última de estas combinaciones. Posteriormente, Stathis y Tassios (1985) mejoran las predicciones relativas a sistemas que contienen moléculas asociadas por enlace de hidrógeno, introduciendo una contribución química en la expresión correspondiente a la entalpía de mezcla.

Al objeto de paliar las dificultades presentadas por el modelo UNIFAC para la representación simultánea del *ELV* y H^E, Larsen (1986) y Larsen y col. (1987) obtienen una versión modificada de dicho modelo (Modified UNIFAC o UNIFAC-II). Los cambios fundamentales que presenta esta versión modificada frente a la versión original están en que el término combinatorial de G^E es modificado de acuerdo con las sugerencias de Kikic y col. (1980) y los parámetros de interacción, involucrados en la parte residual de G^E, se hacen dependientes de la temperatura; los autores, obtienen mejores predicciones para el *ELV*, mejoran sustancialmente las predicciones de H^E y obtienen un modelo de correlación UNIQUAC modificado.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Poco tiempo después, Weidlich y Gmehling (1987) dan a conocer una nueva versión modificada del modelo UNIFAC original. En esta versión, los autores también introducen cambios en la parte combinatorial de G^E proponiendo una expresión diferente a la de Larsen. En la parte residual, introducen también parámetros dependientes de la temperatura siendo esta dependencia distinta a la propuesta por Larsen. Este nuevo modelo supone también, respecto al modelo original, grandes mejoras en la predicción del equilibrio líquido-vapor, las entalpías molares de exceso y en los coeficientes de actividad a dilución infinita. En un trabajo posterior (Gmehling y col., 1993) presentaron los parámetros estructurales y energéticos de su modelo, para un total de 45 grupos principales permitiendo así la estimación de las propiedades antes mencionadas para un gran número de mezclas líquidas de interés tecnológico.

En los modelos de contribución de grupos suele ser práctica común el que la composición y estructura de los grupos sea elegida de forma que el ajuste de datos experimentales al modelo sea óptimo. Ello da lugar a que los grupos asumidos por un modelo dado sean diferentes en muchas ocasiones a los de otro modelo. En el intento de unificar criterios, Wu y Sandler (1991*a*, *b*) desarrollaron un método simple, usando cálculos mecánico-cuánticos del tipo *ab initio*, para redefinir los grupos empleados en modelos tales como UNIFAC y ASOG. Con los nuevos grupos y los parámetros de interacción recalculados haciendo uso de los mismos, mejoraron considerablemente las predicciones de ambos modelos para un gran número de mezclas. Siguiendo una tónica similar, pero usando la teoría de los cuasi-átomos propuesta por Bader (1990), Carballo y col.(1997) redefinieron los grupos usados en la teoría de Nitta y col.(1977) para la predicción de las propiedades de los sistemas *n*-alcano + *n*-alcano y éster alifático + *n*-alcano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.3. PREDICCIÓN DE LA VISCOSIDAD DE MEZCLA

La mayor parte de los modelos teóricos rigurosos, desarrollados para la fase líquida, se amparan en la mecánica estadística y el formalismo basado en la función de distribución radial o teoría de la función de correlación. A las ecuaciones (4.11) a la (4.13) puede añadirse aquella obtenida por Kirkwood y col.(1949) relacionando la viscosidad dinámica con la función de distribución radial. La función de distribución radial puede obtenerse solucionando las ecuaciones integrales, requiriéndose, en la mayor parte de los casos, realizar ciertas aproximaciones. Las complejidades e incertidumbres a que están sujetas las predicciones en estos casos, incluso para moléculas muy pequeñas, hace que este método sea poco atractivo desde el punto de vista práctico.

Otra alternativa a las funciones de distribución de no-equilibrio es aquella que utiliza las funciones de correlación dependientes del tiempo que suele determinarse mediante simulaciones tipo dinámica molecular de equilibrio. Esta vía, sin embargo, produce desviaciones en la predicción de la viscosidad de líquidos monoatómicos muy alejadas de los datos experimentales (Stephan y Lucas, 1979). Así mismo, como otra aproximación para la predicción de la viscosidad de los líquidos, se han llevado a cabo simulaciones del tipo dinámica molecular de no-equilibrio. Sin embargo, Cumming y Evans (1992) revisaron ambos tipos de simulación poniendo de relieve que la calidad de las predicciones es extremadamente sensible a la exactitud con que pueda obtenerse la función energía potencial intermolecular. Ello supone que todas las aproximaciones mencionadas hasta ahora son impracticables, por el momento, en líquidos compuestos de moléculas grandes y flexibles como aquellas que involucra este trabajo y, en mayor dimensión, a sus mezclas.

No obstante, desde un punto de vista práctico, la predicción de propiedades de transporte de líquidos y mezclas líquidas, y en particular de la viscosidad, ha atraído la atención de muchos investigadores generando también una amplia variedad de modelos que, basados en argumentos teóricos y semiempíricos diversos, intentan predecir con mayor o menor precisión la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

viscosidad de las mezclas de no-electrolitos. Anteriormente, bajo el epígrafe 2.2.2, hemos descrito las características de algunos de los modelos que sólo se presentan carácter de correlaciones. Otras correlaciones pueden verse en las revisiones hechas por Irving (1977), Reid y col.(1987), Stephan y Hechenberger (1988), Viswanath y Natarajan (1989) y Monnery y col.(1995). En la breve revisión que se hace a continuación, destacaremos sólo aquellos modelos que presentan carácter predictivo por no requerir de ningún tipo de parámetros o bien aquellos que son predictivos a partir de parámetros ajustados a datos experimentales. Además, concretaremos, a modelos aplicables a moléculas como las implicadas en este trabajo.

En la actualidad, los modelos mas usados, para la predicción de la viscosidad de las mezclas líquidas, son aquellos que utilizan aproximaciones como la teoría de red (o del volumen libre), el principio de los estados correspondientes, la teoría de las velocidades absolutas de reacción de Eyring, teorías basadas en el concepto de composición local, o bien modificaciones de los/as anteriores. Una buena parte de los modelos, incluso, constituyen el resultado de combinar algunas de estas aproximaciones.

Aasberg-Pettersen y col.(1991) y Wu y Asfour (1992) desarrollaron métodos predictivos para la viscosidad de mezclas de hidrocarburos utilizando como fluidos de referencia el metano y el n-decano, respectivamente. Estos métodos, basados en el principio de los estados correspondientes, no presentan parámetros a ser determinados por ajuste a datos experimentales. Otra aplicación del principio de los estados correspondientes para la viscosidad de las mezclas líquidas es el modelo propuesto por Teja y Rice (1981) que puede ser usado no sólo en mezclas de hidrocarburos, aunque, su aplicación a mezclas acuosas no suele proporcionar buenos resultados.

Chhabra (1992) ensayó varias reglas empíricas de mezcla para el parámetro b, característico de cada líquido, de la expresión $log\ (\mu + 0.8) = 100\ (0.01\ T)^b$, propuesta por Mehrotra (1991) para describir la dependencia con la temperatura de la viscosidad de los hidrocarburos ligeros y semipesados. Las

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

reglas de mezcla seleccionadas por Chhabra proporcionaron la viscosidad de mezcla de 135 mezclas binarias, incluyendo a 57 hidrocarburos diferentes, con un error promedio del orden del 7%.

Wei y Rowley (1985) propusieron un método para predecir viscosidades de mezclas líquidas en el cual la viscosidad de los líquidos puros debe ser conocida. El modelo hace uso de las entalpías de exceso y los parámetros del modelo NRTL, obtenidos por ajuste de éste a datos del equilibrio líquido-vapor, de los sistemas binarios. La viscosidad de las mezclas binarias y ternarias puede ser predicha a partir de los datos indicados.

Liu y col. (1991) proponen una correlación basada en una teoría del volumen libre revisada para correlacionar datos viscosidad-composición y cuyos parámetros son independientes de la temperatura para un intervalo amplio de la misma, lo que hace que con los parámetros obtenidos a una temperatura dada pueda predecirse resultados para otras temperaturas. Los autores definen, además, reglas de mezcla para predecir con los parámetros binarios, datos de viscosidad para sistemas ternarios.

Isdale y col. (1985) propusieron un método de contribución de grupos para evaluar el parámetro G_{ij} de la ecuación (2.46), propuesta como correlación por Grunberg y Nissan. El método de Isdale es predictivo para la viscosidad de mezcla, pero requiere conocer las viscosidades de los componentes puros y, previo a su aplicación, es preciso seguir un procedimiento que arbitra el orden en que deben ser considerados los componentes de la mezcla. Diab y Maddok (1985) proponen un método similar donde definen como β el segundo término del segundo miembro en la ecuación (2.46) y proponen considerarlo como suma de dos contribuciones, una estructural y otra que puede obtenerse mediante contribución de grupos. Diab y Maddok utilizaron el método para predecir viscosidades de mezclas de componentes de diversos tipos obteniendo desviaciones porcentuales que oscilaban entre un valor razonable como puede ser el 2.7% y valores superiores al 27%.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Wu (1986) desarrolló un método de contribución de grupos, conocido como UNIVISC, para la predicción de la viscosidad dinámica de mezclas multicomponentes. El modelo combina el método UNIFAC (Fredenslund y col., 1975), para describir la energía libre de activación del flujo a través de una proporcionalidad directa entre ésta y la energía libre de Gibbs, y la expresión para la viscosidad dinámica obtenida mediante la teoría de Eyring.

Chevalier y col. (1986, 1988) combinan la teoría de Eyring y el método UNIFAC, propuesto por Fredenslund y col., para elaborar un método predictivo para la viscosidad de mezcla donde la viscosidad de los líquidos puros ha de ser también conocida. En este método, conocido como UNIFAC-VISCO, la energía de activación de exceso del flujo es obtenida en los mismos términos que la energía libre de Gibbs molar de exceso en UNIFAC, es decir, como suma de dos contribuciones: una combinatorial y otra residual. En UNIFAC-VISCO, los autores proponen una redefinición de los grupos interactuantes y los parámetros energéticos que caracterizan las interacciones son obtenidos por ajuste del modelo a datos de viscosidad de mezcla.

Cao y col. (1992) combinan, sobre una base mecánico-estadística, el modelo de red (Guggenhein, 1952), el concepto de composición local y la teoría de las velocidades absolutas para obtener un modelo molecular correlativo para la viscosidad de las mezclas binarias. Los parámetros obtenidos por ajuste a datos binarios pueden ser utilizados para predecir la viscosidad de sistemas ternarios y otros pluricomponentes. Posteriormente, Cao y col. (1993*a*) retomaron su modelo anterior para obtener un nuevo modelo estadístico, al que denominaron UNIMOD, que presenta una ecuación para la viscosidad de las mezclas líquidas y una expresión para los coeficientes de actividad expresadas ambas en términos de los mismos parámetros. Este nuevo modelo, que difiere formalmente del anterior en la consideración de que las moléculas pueden considerarse como un conjunto de segmentos, como en UNIQUAC, permite su uso en diversas modalidades, es decir, correlacionar viscosidades de mezclas binarias y predecir viscosidades de sistemas multicomponentes, correlacionar viscosidades y predecir coeficientes de actividad de mezclas líquidas, correlacionar conjuntamente viscosidades y

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

coeficientes de actividad, y, finalmente, correlacionar coeficientes de actividad y predecir viscosidades de mezcla líquidas. En un trabajo paralelo, Cao y col. (1993*b*) presentan otro modelo que constituye una variante de UNIMOD en la que las ecuaciones para el coeficiente de actividad y para la viscosidad son obtenidas en términos de contribución de grupos y a partir de los mismos parámetros. Los parámetros de interacción entre grupos pueden ser determinados a partir de viscosidades, de coeficientes de actividad, o de ambas magnitudes conjuntamente. Con el nuevo modelo, conocido con el nombre de GC-UNIMOD, y los parámetros obtenidos de datos del equilibrio líquido-vapor (Hansen y col., 1991) mediante el modelo UNIFAC, los autores predicen la viscosidad de sistemas binarios, ternarios, cuaternarios, etc., con un error medio global del 4.1%.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.4. MODELOS PREDICTIVOS ENSAYADOS EN ESTE ESTUDIO

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.

4.4.1. MODELO MOLECULAR DE NITTA Y COL. APLICACIÓN

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. Aunque una de las hipótesis del modelo de celda implica que, en cada una de ellas, haya una sóla molécula; ésta no es fundamental del modelo. En consecuencia, la función de partición configuracional para un líquido monocomponente, según Prigogine y col. (1953), viene dada por:

$$Z = \sum_{E^c} g^c \psi^N \exp\left(-E^c / kT\right) \tag{4.21}$$

donde ψ es la función de partición de celda de una molécula, E^c es la energía potencial total de la red, 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), k es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta y N es el número de moléculas que hay en un líquido.

Otras hipótesis del modelo de celda hacen mención al confinamiento de cada molécula en una celda, de modo que, en celdas diferentes, las moléculas se

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

mueven unas respecto de las otras de forma independiente. Basándose en ello, para un líquido multicomponente, se puede generalizar (4.21) de la forma:

$$Z = \sum_{E^c} g^c \left[\prod_A \psi_A^{N_A} \right] \exp\left(-E^c / kT\right) \tag{4.22}$$

siendo N_A el número de moléculas del tipo A y ψ_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:

$$\psi_A = \prod_i \psi_i^{n_i^A c_i} \tag{4.23}$$

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, y ψ_i es la función de partición de celda de un grupo. Se admite en esta teoría que, para un líquido dado, todas las ψ_i son iguales, luego en (4.23) la única variable característica del grupo i es c_i. La función de partición configuracional para el líquido multicomponente quedaría, por tanto, como:

$$Z = \sum_{E^c} g^c \prod_A \left[\prod_i \psi_i^{n_i^A c_i} \right]^{N_A} \exp\left(-E^c / kT\right) \tag{4.24}$$

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:

$$Z = g^c \prod_A \left[\prod_i \psi_i^{n_i^A c_i} \right]^{N_A} \exp\left(-E / kT\right) \tag{4.25}$$

La dificultad estriba en hallar una expresión de ψ_i para un grupo. Para ello recurrimos a la ecuación de estado de Carnahan y Starling (1969) para esferas

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

rígidas (obtenida modificando empíricamente la ecuación de estado de Reiss y col., 1965):

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{1+\eta+\eta^2-\eta^3}{(1-\eta)^3} \tag{4.26}$$

donde η es una densidad adimensional definida por $\eta = \pi N\sigma^3/6V$, que representa el cociente entre el volumen neto de una esfera rígida, $\pi\sigma^3/6$ (siendo σ el diámetro de la esfera), y el volumen real de cada molécula simple, V/N. Por otra parte, el volumen reducido se define como: $\tilde{v} = V/V^*$, donde V es 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. En concordancia con la definición de $\tilde{v}$, se puede expresar η como:

$$\eta = \frac{1}{\tilde{v}} \tag{4.27}$$

pudiéndose reescribir la expresión (4.26) de la forma:

$$\frac{pV}{NkT} = \frac{\tilde{v}^3+\tilde{v}^2+\tilde{v}-1}{(\tilde{v}-1)^3} \tag{4.28}$$

Conocida la ecuación de estado, podemos llegar a deducir la función de partición configuracional Z'. Para ello, recurrimos a la expresión:

$$p = kT\left(\frac{\partial \ln Z'}{\partial V}\right)_{T,N} \tag{4.29}$$

que, combinada con (4.28), nos permite obtener la ecuación diferencial:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\left(\frac{\partial \ln Z'}{\partial \ln V}\right)_{T,N} = N\,\frac{\tilde{v}^3+\tilde{v}^2+\tilde{v}-1}{(\tilde{v}-1)^3} \tag{4.30}$$

a partir de la cual, integrando, se obtiene:

$$Z'^{1/N} = \tilde{v}\,\exp\left[-\frac{(4\tilde{v}-3)}{(\tilde{v}-1)^2}\right] \tag{4.31}$$

expresión que, en esta teoría, corresponde a la función de partición de celda para una molécula. Si asumimos que un grupo puede tratarse como una molécula de un líquido simple, podemos aplicar la expresión anterior al caso de los grupos:

$$\psi_i = \tilde{v}\,\exp\left[-\frac{(4\tilde{v}-3)}{(\tilde{v}-1)^2}\right] \tag{4.32}$$

En este modelo, el volumen reducido , $\tilde{v}$, se considera el mismo para todas las celdas de un líquido o mezcla dados.

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:

$$V_i^* = V_{io}^*\,\exp\left[a_i\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_o}\right)\right] \tag{4.33}$$

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 la interacciones entre grupos:

$$E = \sum_i \geq \sum_j N_{ij}\ \phi_{ij} \tag{4.34}$$

donde N_{ij} representa el número de pares de interacciones entre los grupos i y j y ϕ_{ij} simboliza la energía de interacción de cada par. La energía ϕ_{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:

$$\phi_{ij} = -\frac{\varepsilon_{ij}}{\tilde{v}}\ \exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) - \sigma_{ij} \tag{4.35}$$

El primer término de ϕ_{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 κ. ε_{ij} es un parámetro energético característico de la interacción *i-j*. La energía media de interacción de un par *ij* posee, como muestra (4.35), un segundo término, σ_{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 σ_{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:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\frac{\sigma_{ij}}{T} = \frac{\sigma_{ij}^{o}}{T_o} + \sigma_{ij}' \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_o} \right) \tag{4.36}$$

donde σ_{ij}^{o} y σ_{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:

$$\frac{N_{ij}^2}{N_{ii}\, N_{jj}} = 4 \exp\left(-\frac{2\omega_{ij}}{kT} \right); \quad (i \neq j) \tag{4.37}$$

donde la energía de contacto (energía de intercambio en la formación del contacto *i-j*) ω_{ij} está definida por:

$$\omega_{ij} = \phi_{ij} - \frac{\phi_{ii} + \phi_{jj}}{2} \tag{4.38}$$

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:

$$n_i = \sum_A n_i^A \cdot x_A \tag{4.39}$$

La estequiometría de contactos, para las *m* relaciones es:

$$2N_{ii} + \sum_{j(\neq i)} N_{ij} = Q_i\, n_i\, N; \quad (i = 1,2,\ldots..,m) \tag{4.40}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$N_t = \sum_i Q_i\, n_i\, N \tag{4.41}$$

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:

$$\frac{N_t}{2} = \sum_i N_{ii} + \frac{1}{2} \sum_{j(\neq i)} \sum_i N_{ij} \tag{4.42}$$

Para el caso de un líquido que contenga m tipos de grupos, la ecuación (4.40) 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 (4.37), 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 (4.21) puede ser expresado como:

$$g^c = g^*\, g_1 \tag{4.43}$$

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:

$$\ln g_1 = \sum_i \ln \frac{N_{ii}^*!}{N_{ii}!} + \sum_{j>i} \ln \frac{N_{ij}^*!\, 2^{N_{ij}}}{N_{ij}!\, 2^{N_{ij}^*}} \tag{4.44}$$

donde N_{ii}^* y N_{ij}^* son los números de pares de contactos de la mezcla aleatoria.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Para alcanzar la forma final que adopta, en el modelo de Nitta y col., la función de partición configuracional, basta con sustituir las ecuaciones (4.32), (4.34) y (4.43) en la expresión de Z a la que habíamos llegado en (4.25), de modo que:

$$Z = g^{*}\, g_1 \prod_A \left\{ \prod_i \left[\tilde{v} \exp\left(-\frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2} \right)^{n_i^A c_i} \right] \right\}^{N_A} \exp\left(-\frac{\sum_i \geq \sum_j N_{ij}\, \phi_{ij}}{kT} \right) \quad (4.45)$$

de donde, tomando logaritmos, queda finalmente:

$$\ln Z = \ln g^{*} + \ln g_1 + N c \left[\ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2} \right] - \sum_i \geq \sum_j \frac{N_{ij}\, \phi_{ij}}{kT} \quad (4.46)$$

donde c, que simboliza el número de grados de libertad externos por molécula, viene expresado por:

$$c = \sum_i c_i\, n_i = \sum_A c_A\, x_A \quad (4.47)$$

siendo c_A el número de grados de libertad externos de la molécula A, definido por:

$$c_A = \sum_i c_i\, n_i^A \quad (4.48)$$

Ecuación de estado

Considerando la función de partición configuracional definida por la ecuación (4.46), 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:

$$p = kT \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial V} \right)_{T,N_A} = \frac{kT}{V^{*}} \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}} \right)_{T,N_A} \quad (4.49)$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Para lograr la expresión de la ecuación de estado bastaría, por tanto, con derivar con respecto a $\tilde{v}$ (a T y N_A constantes) la expresión (4.46), según:

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = \left(\frac{\partial \ln g^*}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} + \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} + N\,c\left(\frac{\partial\left(\ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2}\right)}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} - \left(\frac{\partial\left(\sum_i \geq \sum_j \frac{N_{ij}\,\phi_{ij}}{kT}\right)}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \tag{4.50}$$

y sustituir el resultado final obtenido en la ecuación (4.49). La forma más sistemática de proceder, en este caso, sería efectuar por separado las derivadas que aparecen en el segundo miembro de (4.50), para luego sustituirlas en dicha ecuación. Cabe recordar que g^* es el factor combinatorial en ausencia de interacciones preferenciales y sólo depende de la estequiometría de los contactos, por consiguiente:

$$\left(\frac{\partial \ln g^*}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = 0 \tag{4.51}$$

Antes de calcular la derivada respecto a $\tilde{v}$ (a T y N_A constantes) del logaritmo natural del factor de Guggenheim, g_1, aproximaremos factoriales mediante la ecuación de Stirling ($\ln N! \cong N \ln N - N$) en (4.44), con lo que se obtiene:

$$\ln g_1 = \sum_i N_{ii}^* \ln N_{ii}^* - \sum_i N_{ii}^* - \sum_i N_{ii} \ln N_{ii} + \sum_i N_{ii} + \sum_i \geq \sum_j N_{ij}^* \ln N_{ij}^* - \sum_i \geq \sum_j N_{ij}^* - \sum_i \geq \sum_j N_{ij} \ln N_{ij} + \sum_i \geq \sum_j N_{ij} + \ln 2\left[\sum_i \geq \sum_j \left(N_{ij} - N_{ij}^*\right)\right] \tag{4.52}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Considerando que N_{ij}^{*} no es función del volumen reducido, la derivada de (4.52) será:

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = -\sum_i \left(\frac{\partial N_{ii}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \ln N_{ii} - \sum_i \sum_{j \geq} \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \ln N_{ij} + \ln 2 \sum_i \sum_{j \geq} \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \tag{4.53}$$

Otra de las derivadas a efectuar ,se resuelve de manera inmediata:

$$\left(\frac{\partial\left(\ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2}\right)}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = \frac{1}{\tilde{v}} + \frac{4\tilde{v}-2}{(\tilde{v}-1)^3} \tag{4.54}$$

Finalmente, la cuarta derivada puede expresarse como:

$$\left(\frac{\partial\left(\sum_i \sum_{j \geq} \frac{N_{ij}\,\phi_{ij}}{kT}\right)}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = \sum_i \sum_{j \geq} \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \frac{\phi_{ij}}{kT} + \sum_i \sum_{j \geq} \frac{N_{ij}}{kT} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \tag{4.55}$$

Atendiendo a la expresión de ϕ_{ij}, ecuación (4.35), el segundo término que figura en el lado derecho de la igualdad mostrada en (4.55) quedaría como:

$$\sum_i \sum_{j \geq} \frac{N_{ij}}{kT} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = \frac{1}{kT\tilde{v}^2} \left(1 + \frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \sum_i \sum_{j \geq} N_{ij}\,\varepsilon_{ij} \tag{4.56}$$

y sabiendo que el coeficiente de interacción medio, $\overline{Q}_\varepsilon$, viene dado por:

$$\overline{Q}_\varepsilon = \frac{2}{nN} \sum_i \sum_{j \geq} N_{ij}\,\varepsilon_{ij} \tag{4.57}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

siendo n el número medio de grupos por molécula: $n = \Sigma_i n_i$, la expresión (4.56) queda transformada como:

$$\sum_i \geq \sum_j \frac{N_{ij}}{kT}\left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = \frac{N n \bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}^2}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \tag{4.58}$$

Teniendo en cuenta los resultados obtenidos en (4.51), (4.54), (4.55) y (4.58), la ecuación (4.50) queda, tras las correspondientes sustituciones, de la forma:

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} + Nc\left(\frac{1}{\tilde{v}}+\frac{4\tilde{v}-2}{(\tilde{v}-1)^3}\right) - \sum_i \geq \sum_j \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A}\frac{\phi_{ij}}{kT}$$
$$-\frac{N n \bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}^2}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \tag{4.59}$$

El primero y el tercero de los términos del segundo miembro de (4.59) se anulan entre sí. En efecto, para demostrarlo tengamos en cuenta que:

$$\sum_i \geq \sum_j \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A}\frac{\phi_{ij}}{kT} = \sum_i \left(\frac{\partial N_{ii}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A}\frac{\phi_{ii}}{kT} + \frac{1}{2}\sum_i \sum_{j(\neq i)} \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A}\frac{\phi_{ij}}{kT} \tag{4.60}$$

con lo que, haciendo uso de la ecuación (4.53), podemos escribir la diferencia entre los dos términos referidos como:

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} - \sum_i \geq \sum_j \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A}\frac{\phi_{ij}}{kT} = -\frac{1}{2}\sum_i \left[2\left(\frac{\partial N_{ii}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A}\left(\ln N_{ii}+\frac{\phi_{ii}}{kT}\right) + \sum_{j(\neq i)}\left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A}\left(-\ln 2+\ln N_{ij}+\frac{\phi_{ij}}{kT}\right)\right] \tag{4.61}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Por otro lado, a partir de la aproximación cuasiquímica de Guggenheim, expresada en al ecuación (4.37), y de la definición de la energía de contacto, ω_{ij}, que figura en (4.38), podemos obtener:

$$2\ln N_{ij} - \ln N_{ii} - \ln N_{jj} = \ln 4 - \frac{2\phi_{ij}}{kT} + \frac{\phi_{ii}}{kT} + \frac{\phi_{jj}}{kT} \tag{4.62}$$

expresión que, sustituida en (4.61), da lugar a:

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} - \sum_i \geq \sum_j \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \frac{\phi_{ij}}{kT}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_i \left(\ln N_{ii} + \frac{\phi_{ii}}{kT}\right)\left[\frac{\partial\left(2N_{ii} + \sum_{j(\neq i)} N_{ij}\right)}{\partial \tilde{v}}\right]_{T,N_A} \tag{4.63}$$

la cual puede ser escrita, según la estequiometría de contactos referida en (4.40), de la forma:

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} - \sum_i \geq \sum_j \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} \frac{\phi_{ij}}{kT}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_i \left(\ln N_{ii} + \frac{\phi_{ii}}{kT}\right)\left[\frac{\partial\left(Q_i\, n_i\, N\right)}{\partial \tilde{v}}\right]_{T,N_A} = 0 \tag{4.64}$$

Sobre la base de este resultado, la ecuación (4.59) puede ser reducida a:

$$\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial \tilde{v}}\right)_{T,N_A} = N\,c\left(\frac{1}{\tilde{v}} + \frac{4\tilde{v}-2}{(\tilde{v}-1)^3}\right) - \frac{N\,n\,\bar{Q}_\varepsilon}{2\,k\,T\,\tilde{v}^2}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \tag{4.65}$$

resultado que, llevado a la ecuación (4.49), da lugar a:

$$p = \frac{N\,k\,T}{V^*\,\tilde{v}}\left[c + \frac{c\,\tilde{v}\,(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3} - \frac{n\,\bar{Q}_\varepsilon}{2\,k\,T\,\tilde{v}}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\right] \tag{4.66}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

pudiéndose expresar, finalmente, la ecuación de estado como:

$$\frac{pV}{NkT} = c + \frac{c\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3} - \frac{n\bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \qquad (4.67)$$

Esta ecuación puede ser expresada completamente en variables reducidas de la forma:

$$\frac{\tilde{p}\,\tilde{v}}{\tilde{T}} = 1 + \frac{\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3} - \frac{(1+\kappa/\tilde{v})}{\tilde{T}\,\tilde{v}}\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \qquad (4.68)$$

siendo las variables reducidas $\tilde{p}$ y $\tilde{T}$, por definición:

$$\tilde{p} = \frac{p}{p^*} \qquad \tilde{T} = \frac{T}{T^*} \qquad (4.69)$$

donde:

$$p^* = \frac{c\,N\,k\,T}{V^*} \qquad \text{(presión neta)} \qquad (4.70)$$

$$T^* = \frac{n\bar{Q}_\varepsilon}{2\,c\,k} \qquad \text{(temperatura neta)} \qquad (4.71)$$

La ecuación de estado obtenida es aplicable a disoluciones multicomponentes pero no a gases, ya que en el límite, cuando $\tilde{v} \to \infty$, 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:

$$\bar{Q}_\varepsilon = \sum_i \frac{n_i Q_i}{n} \sum_j \frac{n_j Q_j \varepsilon_{ij}}{\sum_k n_k Q_k} \qquad (4.72)$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$U_C = kT^2 \left(\frac{\partial \ln Z}{\partial T} \right)_{V,N_A} \tag{4.73}$$

de donde, sustituyendo la expresión (4.46), obtenemos:

$$U_C = kT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln g^*}{\partial T} \right)_{V,N_A} + \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial T} \right)_{V,N_A} + Nc \left(\frac{\partial \left(\ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2} \right)}{\partial T} \right)_{V,N_A} - \left(\frac{\partial \left(\sum_i \sum_j \frac{N_{ij}\phi_{ij}}{kT} \right)}{\partial T} \right)_{V,N_A} \right] \tag{4.74}$$

En este caso se ha de proceder de la misma forma que con la ecuación de estado, es decir, calcular por separado cada una de las derivadas que aparecen dentro del corchete y luego sustituir.

El término que contiene la derivada respecto a T de g^* se anula (al igual que ocurría en (4.51) con la derivada respecto a $\tilde{v}$), ya que dicho factor combinatorial no muestra dependencia funcional con la temperatura.

La derivada del cuarto término de (4.74), se puede expresar, de forma análoga a la que figura en (4.55), como la suma de dos partes. Uno de esos dos nuevos términos, al igual que en el cálculo de la ecuación de estado, se anula con el de la derivada del factor de Guggeheim, según:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial T}\right)_{V,N_A} - \sum_i \geq \sum_j \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial T}\right)_{V,N_A} \frac{\phi_{ij}}{kT}$$

$$= -\frac{1}{2}\sum_i \left(\ln N_{ii} + \frac{\phi_{ii}}{kT}\right)\left[\frac{\partial (Q_i\, n_i\, N)}{\partial T}\right]_{V,N_A} = 0 \qquad (4.75)$$

puesto que el número de contactos de grupo, Q_i, es independiente de la temperatura T (del mismo modo que la igualdad a cero expresada en (4.64) se explica por la no dependencia de Q_i con respecto a $\tilde{v}$).

El tercero de los términos, referido en el segundo miembro de (4.74), presenta una derivada que se resuelve de la forma:

$$\left(\frac{\partial\left(\ln\tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2}\right)}{\partial T}\right)_{V,N_A} = \left(\frac{\partial\left(\ln\tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2}\right)}{\partial\tilde{v}}\right)_{T,N_A} + \left(\frac{\partial\tilde{v}}{\partial T}\right)_{V,N_A} \qquad (4.76)$$

haciendo uso del resultado obtenido en (4.54) y escribiendo el término $(\partial\tilde{v}/\partial T)_{V,N_A}$ de la forma:

$$\left(\frac{\partial\tilde{v}}{\partial T}\right)_{V,N_A} = \frac{\partial\tilde{v}}{\partial V^*}\frac{dV^*}{dT} = \frac{\partial\tilde{v}}{\partial \ln V^*}\frac{d\ln V^*}{dT} \qquad (4.77)$$

la expresión (4.76) se transforma en:

$$\left(\frac{\partial\left(\ln\tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2}\right)}{\partial T}\right)_{V,N_A} = \left(\frac{1}{\tilde{v}} + \frac{4\tilde{v}-2}{(\tilde{v}-1)^3}\right)\frac{\partial\tilde{v}}{\partial\ln V^*}\frac{d\ln V^*}{dT} \qquad (4.78)$$

Finalmente, la derivada correspondiente a la parte que restaba del cuarto término que figura entre corchetes en (4.74), es:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\sum_{i\geq}\sum_{j}N_{ij}\left(\frac{\partial\left(\phi_{ij}/kT\right)}{\partial T}\right)_{V,N_A}=\sum_{i\geq}\sum_{j}N_{ij}\left(\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial T}T-\phi_{ij}\right)\frac{1}{kT^2} \quad (4.79)$$

De acuerdo con lo obtenido para las distintas derivadas que figuran en (4.74), la ecuación que expresa U_C queda de la forma:

$$U_C=kT^2Nc\left(\frac{1}{\tilde{v}}+\frac{4\tilde{v}-2}{(\tilde{v}-1)^3}\right)\frac{\partial\tilde{v}}{\partial\ln V^*}\frac{d\ln V^*}{dT}-\sum_{i\geq}\sum_{j}T\,N_{ij}\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial T}+\sum_{i\geq}\sum_{j}N_{ij}\,\phi_{ij} \quad (4.80)$$

A partir de lo expresado en la ecuación (4.35), la derivada de la energía de interacción de cada par con respecto a la temperatura, puede escribirse como:

$$\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial T}=-\frac{\partial\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{\tilde{v}}\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\right)}{\partial\tilde{v}}\frac{\partial\tilde{v}}{\partial T}-\frac{d\sigma_{ij}}{dT}=\frac{\varepsilon_{ij}}{\tilde{v}^2}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\frac{\partial\tilde{v}}{\partial\ln V^*}\frac{d\ln V^*}{dT}-\frac{d\sigma_{ij}}{dT} \quad (4.81)$$

expresión que sustituida en (4.80), teniendo además en cuenta la definición de $\overline{Q}_\varepsilon$ que figura en (4.57), permite obtener:

$$U_C=kT^2Nc\left(\frac{1}{\tilde{v}}+\frac{4\tilde{v}-2}{(\tilde{v}-1)^3}\right)\frac{\partial\tilde{v}}{\partial\ln V^*}\frac{d\ln V^*}{dT}-\frac{\overline{Q}_\varepsilon nNT}{2\tilde{v}^2}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\frac{\partial\tilde{v}}{\partial\ln V^*}\frac{d\ln V^*}{dT}+\sum_{i\geq}\sum_{j}T\,N_{ij}\frac{d\sigma_{ij}}{dT}+\sum_{i\geq}\sum_{j}N_{ij}\,\phi_{ij} \quad (4.82)$$

que considerando: $\frac{1}{\tilde{v}}\frac{\partial\tilde{v}}{\partial\ln V^*}=\frac{V^{*2}}{V}\frac{\partial\left(V/V^*\right)}{\partial V^*}=\frac{V^{*2}}{V}\left(-\frac{V}{V^{*2}}\right)=-1$, posibilita que la energía configuracional pueda expresar como:

$$U_C=-kTN\frac{d\ln V^*}{d\ln T}\left[c+\frac{c\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}-\frac{n\overline{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\right]$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$+\sum_{i\geq}\sum_{j}\left(T\,N_{ij}\frac{d\,\sigma_{ij}}{dT}+N_{ij}\;\phi_{ij}\right) \tag{4.83}$$

Los términos entre corchetes de la expresión anterior se identifican totalmente con los que aparecen en la ecuación de estado (4.67). Por consiguiente, podemos expresar U_C de la forma:

$$\frac{U_C}{NkT}=\sum_{i\geq}\sum_{j}\left(\frac{N_{ij}\;\phi_{ij}}{NkT}+\frac{N_{ij}}{Nk}\frac{d\,\sigma_{ij}}{dT}\right)-\frac{d\ln V^*}{d\ln T}\frac{pV}{NkT} \tag{4.84}$$

Prosiguiendo con el desarrollo, puede efectuarse la derivada de σ_{ij} con respecto a la temperatura que aparece en (4.84). Así, considerando la relación empírica (4.36), la derivada que deseamos calcular sería:

$$\frac{d\,\sigma_{ij}}{dT}=\frac{\sigma^{o}_{ij}-\sigma'_{ij}}{T_o}=\frac{\sigma_{ij}-\sigma'_{ij}}{T} \tag{4.85}$$

utilizando este resultado y la definición de ϕ_{ij} que se presenta en (4.35), podemos expresar, de forma definitiva, la energía configuracional como:

$$\begin{aligned}\frac{U_C}{NkT}&=\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{N_{ij}}{NkT}\left(\phi_{ij}+\sigma_{ij}-\sigma'_{ij}\right)-\frac{d\ln V^*}{d\ln T}\frac{pV}{NkT}\\&=-\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{N_{ij}}{NkT}\left(\frac{\varepsilon_{ij}}{\tilde{v}}\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)+\sigma'_{ij}\right)-\frac{d\ln V^*}{d\ln T}\frac{pV}{NkT}\end{aligned} \tag{4.86}$$

Para bajas presiones ($p = 0$) y en la aproximación cero (con interacciones no específicas, $\omega_{ij}=0$), la ecuación (4.86) se simplifica a:

$$\begin{aligned}\frac{U_C}{NkT}&=-\frac{1}{NkT\tilde{v}}\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\sum_{i\geq}\sum_{j}N_{ij}\;\varepsilon_{ij}=-\frac{n\bar{Q}_{\varepsilon}}{2kT\tilde{v}}\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\\&=-\frac{T^*c}{T\tilde{v}}\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)=-\frac{c}{\tilde{T}\tilde{v}}\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\end{aligned} \tag{4.87}$$

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$\mu_A = -kT\left(\frac{\partial \ln Z}{\partial N_A}\right)_{T,V,N_{B\neq A}} \tag{4.88}$$

de donde, haciendo uso de la expresión (4.46), nos quedaría:

$$\frac{\mu_A}{kT} = -\left(\frac{\partial \ln g^*}{\partial N_A}\right)_{T,V,N_{B\neq A}} - \left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial N_A}\right)_{T,V,N_{B\neq A}} - \left(\frac{\partial\left(N c\left(\ln\tilde{v} - \frac{4\tilde{v}-3}{(\tilde{v}-1)^2}\right)\right)}{\partial N_A}\right)_{T,V,N_{B\neq A}}$$
$$+\left(\frac{\partial\left(\sum_i \geq \sum_j \frac{N_{ij}\,\phi_{ij}}{kT}\right)}{\partial N_A}\right)_{T,V,N_{B\neq A}} \tag{4.89}$$

En este caso, resulta oportuno proceder de la misma forma que en los desarrollos anteriores. También como antes, se puede combinar el término de la derivada de g_1 con uno de los dos sumandos que se obtienen del cuarto término, para obtener:

$$-\left(\frac{\partial \ln g_1}{\partial T}\right)_{T,V,N_{B\neq A}} + \sum_i \geq \sum_j \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial T}\right)_{T,V,N_{B\neq A}} \frac{\phi_{ij}}{kT}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$= \frac{1}{2} \sum_i Q_i \, n_i^A \left[\ln\left(\frac{N_{ii}}{N_{ii}^*} \right) + \frac{\phi_{ii}}{kT} \right] \tag{4.90}$$

La derivada que aparece en el tercer término de (4.89) se resuelve como:

$$\left(\frac{\partial \left(N c \left(\ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v} - 3}{(\tilde{v} - 1)^2} \right) \right)}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_{B \neq A}} = c_A \left(\ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v} - 3}{(\tilde{v} - 1)^2} \right) \tag{4.91}$$

Por último, el sumando restante del cuarto término se anula:

$$\sum_i \geq \sum_j N_{ij} \left(\frac{\partial \left(\phi_{ij} / kT \right)}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_{B \neq A}} = 0 \tag{4.92}$$

ya que las variables a derivar no dependen de N_A. Por consiguiente, sustituyendo los resultados obtenidos en (4.90) y (4.91), la ecuación (4.89) se transforma en:

$$\frac{\mu_A}{kT} = -\left(\frac{\partial \ln g^*}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_{B \neq A}} - c_A \left(\ln \tilde{v} - \frac{4\tilde{v} - 3}{(\tilde{v} - 1)^2} \right) + \frac{1}{2} \sum_i Q_i \, n_i^A \left[\ln\left(\frac{N_{ii}}{N_{ii}^*} \right) + \frac{\phi_{ii}}{kT} \right] \tag{4.93}$$

De forma análoga, el potencial químico del líquido puro A, μ_{Ao}, vendrá dado por:

$$\frac{\mu_{Ao}}{kT} = -\left(\frac{\partial \ln g_o^*}{\partial N_A} \right)_{T,V,N_{B \neq A}} - c_{Ao} \left(\ln \tilde{v}_{Ao} - \frac{4\tilde{v}_{Ao} - 3}{(\tilde{v}_{Ao} - 1)^2} \right) + \frac{1}{2} \sum_i Q_i \, n_i^A \left[\ln\left(\frac{N_{ii}^{Ao}}{N_{ii}^{*Ao}} \right) + \frac{\phi_{ii}^{Ao}}{kT} \right] \tag{4.94}$$

El coeficiente de actividad de A se obtiene a partir de la ecuación:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\ln \gamma_A = \frac{\mu_A - \mu_{Ao}}{kT} - \ln x_A \tag{4.95}$$

con sólo sustituir en ella las expresiones de μ_A y μ_{Ao}, obteniéndose la ecuación:

$$\ln \gamma_A = \ln \frac{V_A^*}{V^*} + 1 - \frac{V_A^*}{V^*} + c_A \left[\ln \frac{\tilde{v}_{Ao}}{\tilde{v}} + \frac{4\tilde{v} - 3}{(\tilde{v} - 1)^2} - \frac{4\tilde{v}_{Ao} - 3}{(\tilde{v}_{Ao} - 1)^2} \right]$$

$$+ \frac{1}{2} \sum_i Q_i \, n_i^A \left(\frac{\phi_{ii} - \phi_{ii}^{Ao}}{kT} \right) + \sum_i Q_i \, n_i^A \ln \left(\frac{N_{ii} \, N_{ii}^{*Ao}}{N_{ii}^* \, N_{ii}^{Ao}} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{4.96}$$

Los diferentes términos que aparecen en el segundo miembro de (4.96) 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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Magnitudes 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:

$$H^E = H - \sum_A x_A \, H_{Ao} \tag{4.97}$$

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:

$$H^E = U_C - \sum_A x_A U_{AoC} \tag{4.98}$$

donde U_C y U_{AoC} son magnitudes, referidas, respectivamente, a la mezcla y a los líquidos puros, que vienen dadas por la ecuación (4.86).

Análogamente, el volumen molar de exceso, V^E, viene dado por la expresión:

$$V^E = V_M - \sum_A x_A V_{Ao} \tag{4.99}$$

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:

$$V_M = \tilde{v} V_M^* \tag{4.100}$$

siendo necesario para su cálculo, la obtención de $\tilde{v}$ mediante la resolución de la ecuación de estado (4.67).

La energía de Gibbs molar de exceso viene dada por:

$$G^E = R T \sum_A x_A \ln \gamma_A \tag{4.101}$$

y la energía de Gibbs molar de mezcla está dada por:

$$G = R T \sum_A x_A \ln(x_A \gamma_A) \tag{4.102}$$

resultando inmediato el cálculo teórico de ambas magnitudes a partir de la expresión (4.96) para los coeficientes de actividad.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Coeficiente de compresibilidad isotérmico y coeficiente de presión térmica

El coeficiente de compresibilidad isotérmico, κ_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:

$$\kappa_T = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T \tag{4.103}$$

Se puede obtener una expresión adimensional para κ_T sin más que derivar con respecto a la presión, manteniendo constante la temperatura, la ecuación de estado:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{pV}{NkT}\right)}{\partial p}\right)_T = \left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T + \left(\frac{\partial\left(\frac{c\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right)}{\partial p}\right)_T - \left(\frac{\partial\left(\frac{n\bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\right)}{\partial p}\right)_T \tag{4.104}$$

La derivada del primer miembro se resuelve como:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{pV}{NkT}\right)}{\partial p}\right)_T = \frac{1}{NkT}\left(\frac{\partial(pV)}{\partial p}\right)_T = \frac{V}{NkT} + \frac{p}{NkT}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$= \frac{V}{NkT} - \frac{pV}{NkT}\kappa_T \tag{4.105}$$

Con relación al segundo miembro de (4.104), conviene hacer por separado las derivadas que en él figuran. En el primer término aparece el número de grados de libertad externos por molécula, c, cuya derivada, no siendo funcionalmente dependiente de p, vale:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial p}\right)_T = 0 \tag{4.106}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

La derivada que se muestra en el segundo término de (4.104) se resolvería como:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{c\,\tilde{v}\,(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right)}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial\left(\frac{c\,\tilde{v}\,(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right)}{\partial V}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\frac{1}{V^*}\left(\frac{\partial\left(\frac{c\,\tilde{v}\,(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right)}{\partial \tilde{v}}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T$$

$$=-\frac{1}{V^*}\frac{c\left(4\tilde{v}^2+4\tilde{v}-2\right)}{(\tilde{v}-1)^4}\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=\frac{c\,\tilde{v}\left(4\tilde{v}^2+4\tilde{v}-2\right)}{(\tilde{v}-1)^4}\kappa_T \qquad (4.107)$$

Por último, la derivada del tercer término puede solucionarse, tomando en consideración la igualdad expresada en (4.58), de la forma:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{n\bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\right)}{\partial p}\right)_T=\left(\frac{\partial\left(\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{\tilde{v}\,N_{ij}}{NkT}\left(\frac{\partial\,\phi_{ij}}{\partial\tilde{v}}\right)_T\right)}{\partial p}\right)_T$$

$$=\sum_{i\geq}\sum_{j}\left(\frac{\partial\left(N_{ij}/NkT\right)}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial\,\phi_{ij}}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T+\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{N_{ij}}{NkT}\left(\frac{\partial\left(\partial\,\phi_{ij}/\partial\ln\tilde{v}\right)_T}{\partial p}\right)_T$$

$$=\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{1}{NkTV^*}\left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial\tilde{v}}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T\left(\frac{\partial\,\phi_{ij}}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T+\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{N_{ij}}{NkTV^*}$$

$$\left(\frac{\partial\left(\partial\,\phi_{ij}/\partial\ln\tilde{v}\right)_T}{\partial\tilde{v}}\right)_T\left(\frac{\partial V}{\partial p}\right)_T=-\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{N_{ij}}{NkT}\kappa_T\left(\frac{\partial\ln N_{ij}}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T\left(\frac{\partial\,\phi_{ij}}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T$$

$$-\sum_{i\geq}\sum_{j}\frac{N_{ij}}{NkT}\kappa_T\left(\frac{\partial\left(\partial\,\phi_{ij}/\partial\ln\tilde{v}\right)_T}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T \qquad (4.108)$$

Así pues, tomando los resultados obtenidos en (4.105), (4.106), (4.107) y (4.108) y sustituyéndolos en (4.104), se obtiene la expresión adimensional de κ_T:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\frac{V}{\kappa_T N k T}=\frac{pV}{N k T}+\frac{c\tilde{v}\left(4\tilde{v}^2+4\tilde{v}-2\right)}{\left(\tilde{v}-1\right)^4}+\sum_i \geq \sum_j \frac{N_{ij}}{N k T}\left[\left(\frac{\partial \ln N_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}}\right)_T\left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}}\right)_T + \left(\frac{\partial\left(\partial \phi_{ij}/\partial \ln \tilde{v}\right)_T}{\partial \ln \tilde{v}}\right)_T\right] \quad (4.109)$$

Para el caso de líquidos que no posean interacciones específicas, la ecuación (4.109) se simplifica en la forma:

$$\frac{\tilde{v}}{\kappa_T N k T}=\frac{c\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}}+\frac{c\tilde{v}\left(4\tilde{v}^2+4\tilde{v}-2\right)}{\left(\tilde{v}-1\right)^4}-\frac{c}{\tilde{T}\tilde{v}}\left(1+\frac{3\kappa}{\tilde{v}}+\frac{\kappa^2}{\tilde{v}^2}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right) \quad (4.110)$$

Con las expresiones (4.109) y (4.110) se puede determinar el coeficiente de compresibilidad isoterma, κ_T, que resulta necesario para realizar el cálculo del coeficiente de presión térmica, γ_V, cuya definición viene dada por:

$$\gamma_V=\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V \quad (4.111)$$

siendo posible obtener, de forma análoga al caso de κ_T, una expresión adimensional para γ_V con sólo derivar la ecuación de estado con respecto a la temperatura, manteniendo constante el volumen, es decir:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{pV}{N k T}\right)}{\partial T}\right)_V=\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_V+\left(\frac{\partial\left(\frac{c\tilde{v}\left(4\tilde{v}-2\right)}{\left(\tilde{v}-1\right)^3}\right)}{\partial T}\right)_V-\left(\frac{\partial\left(\frac{n\bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\right)}{\partial T}\right)_V \quad (4.112)$$

Siguiendo el mismo procedimiento que para el coeficiente de compresibilidad isoterma, haremos por separado las derivadas que aparecen en ambos miembros de (4.112). La correspondiente al primer miembro será:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{pV}{NkT}\right)}{\partial T}\right)_V = \frac{V}{Nk}\left(\frac{\partial(p/T)}{\partial T}\right)_V = \frac{V(\partial p/\partial T)_V}{NkT} - \frac{pV}{NkT^2}$$

$$= \frac{V\gamma_V}{NkT} - \frac{pV}{NkT^2} \tag{4.113}$$

Las derivadas del segundo miembro de (4.112) las obtendremos, como en la anterior ocasión, por separado. Así, la que constituye el primer término es:

$$\left(\frac{\partial c}{\partial T}\right)_V = 0 \tag{4.114}$$

la que se muestra en el segundo término se desarrolla como:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{c\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\left(\frac{c\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right)}{\partial V}\right)_T \tilde{v}\frac{dV^*}{dT} = \frac{1}{V^*}\left(\frac{\partial\left(\frac{c\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right)}{\partial \tilde{v}}\right)_T$$

$$\tilde{v}\frac{dV^*}{dT} = -\frac{1}{V^*}\frac{c\tilde{v}\left(4\tilde{v}^2+4\tilde{v}-2\right)}{(\tilde{v}-1)^4}\frac{dV^*}{dT}$$

$$= -\frac{c\tilde{v}\left(4\tilde{v}^2+4\tilde{v}-2\right)}{(\tilde{v}-1)^4}\frac{d\ln V^*}{dT} \tag{4.115}$$

y, finalmente, la del tercer término se resuelve de la forma:

$$\left(\frac{\partial\left(\frac{n\bar{Q}_\varepsilon}{2kT\tilde{v}}\left(1+\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\exp\left(\frac{\kappa}{\tilde{v}}\right)\right)}{\partial T}\right)_V = \left(\frac{\partial\left(\sum_i\geq\sum_j \frac{\tilde{v}N_{ij}}{NkT}\left(\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial\tilde{v}}\right)_T\right)}{\partial T}\right)_V$$

$$= \sum_i\geq\sum_j\left(\frac{\partial\left(N_{ij}/NkT\right)}{\partial T}\right)_V\left(\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T + \sum_i\geq\sum_j\frac{N_{ij}}{NkT}\left(\frac{\partial\left(\partial\phi_{ij}/\partial\ln\tilde{v}\right)_T}{\partial T}\right)_V$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$= \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{1}{N k T} \left(\frac{\partial N_{ij}}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T - \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T^2} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T$$

$$+ \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \left(\partial \phi_{ij} / \partial \ln \tilde{v} \right)_T}{\partial V} \right)_T \tilde{v} \frac{dV^*}{dT}$$

$$= \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \ln N_{ij}}{\partial T} \right)_V \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T - \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T^2} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T$$

$$+ \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \left(\partial \phi_{ij} / \partial \ln \tilde{v} \right)_T}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T \frac{d \ln V^*}{dT} \qquad (4.116)$$

Llevados a (4.112) los resultados obtenidos en (4.113), (4.114), (4.115) y (4.116), dan lugar a la siguiente expresión:

$$\frac{V \gamma_V}{N k} = \frac{pV}{N k T} - \frac{c \tilde{v} \left(4 \tilde{v}^2 + 4 \tilde{v} - 2 \right)}{\left(\tilde{v} - 1 \right)^4} \frac{d \ln V^*}{d \ln T} - \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \ln N_{ij}}{\partial \ln T} \right)_V \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T$$

$$+ \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T - \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \left(\partial \phi_{ij} / \partial \ln \tilde{v} \right)_T}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T \frac{d \ln V^*}{d \ln T} \qquad (4.117)$$

donde, sustituyendo la expresión de la ecuación de estado (teniendo en cuenta, además, la conversión mostrada en la expresión (4.58)) y agrupando términos de forma conveniente, se llega a:

$$\frac{V \gamma_V}{N k} = c \left[1 + \frac{\tilde{v} \left(4 \tilde{v} - 2 \right)}{\left(\tilde{v} - 1 \right)^3} \right] - \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T - \left[\frac{c \tilde{v} \left(4 \tilde{v}^2 + 4 \tilde{v} - 2 \right)}{\left(\tilde{v} - 1 \right)^4} \right.$$

$$\left. + \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \left(\partial \phi_{ij} / \partial \ln \tilde{v} \right)_T}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T \right] \frac{d \ln V^*}{d \ln T} + \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T$$

$$- \sum_{i \geq} \sum_{j} \frac{N_{ij}}{N k T} \left(\frac{\partial \ln N_{ij}}{\partial \ln T} \right)_V \left(\frac{\partial \phi_{ij}}{\partial \ln \tilde{v}} \right)_T \qquad (4.118)$$

Reemplazando, en virtud de la ecuación (4.109), algunos términos de la expresión (4.118), simplificando y agrupando,se obtiene la ecuación adimensional de γ_V (en función de κ_T) buscada:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\frac{V\gamma_V}{Nk}=c\left[1+\frac{\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right]+\left(\frac{V}{\kappa_T NkT}-\frac{pV}{NkT}\right)\frac{d\ln V^*}{d\ln T}-\sum_i\geq\sum_j\frac{N_{ij}}{NkT}\left(\frac{\partial\phi_{ij}}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T$$
$$\left[\left(\frac{\partial\ln N_{ij}}{\partial\ln T}\right)_V+\left(\frac{\partial\ln N_{ij}}{\partial\ln\tilde{v}}\right)_T\frac{d\ln V^*}{d\ln T}\right] \qquad (4.119)$$

ecuación que, para el caso de líquidos sin interacciones específicas, adopta la forma simplificada:

$$\frac{V\gamma_V}{Nk}=c\left[1+\frac{\tilde{v}(4\tilde{v}-2)}{(\tilde{v}-1)^3}\right]+\left(\frac{V}{\kappa_T NkT}-\frac{pV}{NkT}\right)\frac{d\ln V^*}{d\ln T} \qquad (4.120)$$

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:

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=p-T\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_V=p-T\gamma_V \qquad (4.121)$$

la cual, para líquidos a bajas presiones (en los que se admite la aproximación $p=0$), queda reducida a:

$$-\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T=-T\gamma_V \qquad (4.122)$$

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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

(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 (4.33) 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 (4.35), (4.36) y (4.38), los valores de ϕ_{ij}, σ_{ij} y ω_{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 (ε_{ij}), la energía debida a interacciones por asociación química a 298.15 K (σ_{ij}^o) y los parámetros energéticos que caracterizan la dependencia con la temperatura de las interacciones por asociación química (σ_{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:

$$Y_i = \frac{\sqrt{N_{ii}/N}}{Q_i\, n_i} \tag{4.123}$$

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 (4.39).

La relación cuasiquímica, en conjunción con la estequiometría de los contactos, puede ser escrita en términos de Y_i de la forma:

$$Y_i \sum_j Q_j\, n_j\, \eta_{ij}\, Y_j = \frac{1}{2} \tag{4.124}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

donde η_{ij} se define como:

$$\eta_{ij} = \exp\left(-\frac{\omega_{ij}}{kT}\right) \tag{4.125}$$

Para cada grupo hay una ecuación como la (4.124). 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,

$$Y_i^* = \frac{1}{\sqrt{2\sum_j Q_j n_j}} \tag{4.126}$$

Las ecuaciones (4.123) y (4.124) determinan N_{ii} y N_{jj} los cuales, en conjunción con la relación

$$N_{ij} = 2\eta_{ij}\sqrt{N_{ii} N_{jj}} \tag{4.127}$$

permiten determinar el número de pares de grupos.

(5) Calcular el coeficiente de interacción medio, $\overline{Q}_\varepsilon$, definido en (4.57).

(6) Determinar las variables reducidas $\tilde{p}$ y $\tilde{T}$, mediante la ecuación (4.69) en combinación con las ecuaciones (4.70) y (4.71) 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 (4.47)) y el volumen efectivo de núcleo V^*, según la relación:

$$V^* = \sum_A \sum_i n_i^A V_i^* (1 - b_i) \tag{4.128}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 (4.68) 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 (4.86).

(9) Partiendo de los cálculos realizados, puede ya computarse, por medio de la ecuación (4.98), la entalpía molar de exceso, H^E, y también el volumen molar de exceso, V^E, según la expresión (4.99).

(10) También pueden ser calculados, a cierta temperatura (T), el coeficiente de expansión térmica isobárico, α, 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 α) 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–2ΔT, T–ΔT, T, T+ΔT, T+2ΔT], siendo ΔT un incremento arbitrario de temperatura. El valor de ΔT 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

la temperatura central del intervalo. Implicando el valor de $(\partial V/\partial T)_p$ en la ecuación (1.18), se obtendrá el α 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 (1.37). 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 (1.18), el α de los productos puros.

Dada la variedad de sistemas que han sido investigados en este trabajo, se hizo necesario utilizar, en la aplicación del modelo de Nitta y col., juegos de parámetros diferentes para cada tipo de mezcla. A su vez, para alguno de los tipos de sistemas estudiados, existían varios conjuntos de parámetros disponibles en la bibliografía. Resulta esencial, por tanto, proceder ordenada y sistemáticamente a la hora de mostrar los valores correspondientes a las series de parámetros que han sido empleadas.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistemas n-alcano + n-alcano:

Las propiedades de los grupos metilo y metileno (constituyentes de los *n*-alcanos y sus mezclas) así como sus interacciones, fueron originalmente determinadas por Nitta y col. Estos parámetros, que en lo sucesivo notaremos como PAA1, han sido tradicionalmente asumidos por otros investigadores y figuran en la mayor parte de los juegos correspondientes a mezclas que contienen a CH_3 y a CH_2 como grupos funcionales. La Tabla 4.1 los muestran.

Carballo y col. (1997) propusieron un método de caracterización de los grupos funcionales en moléculas orgánicas, de cara a su uso en los métodos de contribución de grupos para mezclas líquidas. En el procedimiento sugerido por los autores, se emplea un criterio cuántico para la distribución de carga basado en la teoría de átomos en moléculas de Bader (1990). Dicha teoría cuántica postula la

posibilidad de una partición única de una molécula en subsistemas (cuasi-átomos), siempre que dichos fragmentos se encuentren limitados por una superficie que satisfaga unas condiciones físicas específicas ($\nabla\rho(\boldsymbol{r})\cdot\boldsymbol{n} = 0$, donde $\boldsymbol{n}$ es un vector normal a la superficie y $\rho(\boldsymbol{r})$ es la densidad de carga electrónica).

El proceso de identificación y caracterización de los grupos funcionales, comienza con el cálculo, mediante métodos mecánico cuánticos *ab initio*, de la estructura de la molécula, es decir, de $\rho(\boldsymbol{r})$. Una vez que se ha hecho el cálculo autoconsistente, se procede a definir la superficie envolvente de cada cuasi-átomo (como aquella que cumple la condición matemática anteriormente citada), hasta encontrar una asociación de superficies que tengan lugar en otras moléculas. Los fragmentos cuasi-atómicos (o grupos) ya definidos, en la forma indicada, son posteriormente caracterizados sobre la base de los átomos que lo conforman y los valores de la superficie y el volumen (limitado por la misma) de dicho grupo, que habrán de ser calculados a tal efecto.

Para el desarrollo de su método, Carballo y col. estudiaron los principales confórmeros de varios alcanos normales (del etano al hexano), así como también numerosos ésteres lineares. En los primeros (es decir, en los *n*-alcanos) los autores identificaron dos grupos funcionales diferentes: CH_3 y CH_2, ambos normales. En cuanto a los últimos, los autores diferencian el grupo carboxilato (–COO–) entre ésteres, así como las unidades próximas al carbono carbonilo. En consecuencia, consideran tres grupos diferentes: para los formiatos (HCOO–), para los acetatos (CH_3COO–) y un grupo *éster* (–CH_2COO–) para los restantes. Por lo que se refiere a los grupos adyacentes, Carballo y col. hacen la siguiente clasificación:

CH_2^{α} → grupo metileno unido al O.

CH_2^{β} → grupo metileno unido a un CH_2^{α} o a un grupo éster (–CH_2COO–).

CH_3^{α} → grupo metilo unido al O.

CH_3^{β} → grupo metilo unido a un CH_2^{α} o a un grupo éster (–CH_2COO–).

Así, la descomposición en grupos de las moléculas estudiadas en esta tesis, sería:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 (*n*-octano)

CH_3–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_2–CH_3 (*n*-heptano)

CH_3–CH_2–CH_2-COO–CH_3 (butanoato de metilo)
β éster α

Esta nueva caracterización de los grupos presenta, frente a otras que lo hacen de forma necesariamente aproximada, numerosas ventajas. En primer lugar, se evita el problema, asociado a una ambigua identificación, de considerar grupos diferentes para una misma molécula, según la teoría utilizada (como ocurre, por ejemplo, con el grupo cetona en las distintas versiones del modelo UNIFAC). Con el método de Carballo y col. también se elude, dada la caracterización específica de determinados grupos, la obtención de predicciones análogas para compuestos que, aún siendo diferentes, son contemplados como iguales por los modelos de contribución de grupos. Nos referimos al caso de las moléculas que presentan una isomería estructural como, por ejemplo, CH_3–CH_2–CH_2–COO–CH_3 (butanoato de metilo) y CH_3–COO–CH_2–CH_2–CH_3 (acetato de propilo). Dado que, ambas moléculas constan de los mismos grupos funcionales (dos CH_3, dos CH_2 y un COO), son indistinguibles para los modelos y, por tanto, éstos suministran, al ser evaluadas en combinación con un mismo compuesto, predicciones idénticas para las dos. La clasificación de grupos debida a Carballo y col. (en términos de CH_2^{α}, CH_2^{β}, CH_3COO, CH_2COO, ...) permitiría diferenciar, claramente, las moléculas anteriores y otras que presentaran el mismo problema.

Los parámetros del modelo de Nitta y col., para los nuevos grupos, fueron determinados por los autores a partir de propiedades físicas de los productos puros estudiados (entalpías de vaporización y volumen molar) y sus mezclas (volúmenes de exceso, entalpías de exceso, energías libres de Gibbs de exceso, coeficientes de actividad). En la Tabla 4.2 se muestran aquellos concernientes a los grupos involucrados en las mezclas de *n*-alcanos. En adelante, identificaremos este nuevo juego de parámetros como PAA2.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistemas n-alcano + cicloalcano:

Koukios y col. (1984) vieron la necesidad de introducir, en el caso de las moléculas con estructura cíclica, una corrección al volumen del núcleo (*core*), para su uso en la fórmula entrópica de Flory-Huggins (que es parte de la ecuación (4.96)). Así, con objeto de evitar los valores sobreestimados de entropía que se verificaban, en la aplicación del modelo de Nitta y col., para las moléculas que contenían anillos (hidrocarburos aromáticos, cicloalcanos, etc.), estos autores introdujeron un factor de reducción del volumen del núcleo de la forma $(1-b_i)$, donde b_i $(1> b_i >0)$ es la reducción fraccional del volumen de nucleo efectivo del grupo *i*. Adicionalmente, Koukios y col. propusieron varios grupos ($CH_{(aromático)}$, $CH_{2(anillo)}$, ...) que resultaban más adecuados a la hora de describir, en términos del modelo, aquellos sistemas que contuvieran moléculas de estructura cíclica. De todos ellos, es el CH_2 en anillo, o $CH_{2(anillo)}$, el grupo requerido para los sistemas que contienen cicloalcanos. Los parámetros de Koukios y col. (característicos del grupo $CH_{2(anillo)}$ y de su interacción con los grupos metilo y metileno), así como los originales de Nitta y col. (para CH_3 y CH_2) se muestran en la Tabla 4.3 y notaremos, al juego completo de parámetros, como PACCA.

Sistemas n-alcano + 1-cloroalcano:

En la aplicación del modelo a las mezclas de hidrocarburos alifáticos y halogenados, estudiadas en esta tesis, se emplearon dos juegos de parámetros diferentes. El primero de ellos, debido a Ortega y col. (1988*b*) y que vamos a identificar como PACLA1, asume la estimación original de Nitta y col. de las propiedades de los grupos metilo y metileno y sus interacciones; aportando, como novedad, los parámetros estructurales del grupo Cl, así como los de la interacción de éste con CH_2 y CH_3. El total de parámetros característicos para el modelo, calculados por Nitta y col. y Ortega y col., se muestran en la Tabla 4.4.

Fernández y col. (1993) recalcularon los parámetros característicos del grupo Cl (excepto Q_i para el que tomaron el valor de Ortega y col. (1988*b*)), así como los valores de $\varepsilon_{CH_2/Cl}$ $(=\varepsilon_{Cl/CH_2}=\varepsilon_{CH_3/Cl}=\varepsilon_{Cl/CH_3})$, $\varepsilon_{Cl/Cl}$, $\sigma^{o}_{Cl/Cl}$ y $\sigma'_{Cl/Cl}$. Al

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

igual que en el caso de anterior, Fernández y col. mantienen los parámetros que Nitta y col. habían obtenido para los grupos involucrados en las mezclas de hidrocarburos lineales. Los valores correspondientes a este segundo juego de parámetros (PACLA2) figuran en la Tabla 4.5.

Sistemas n-alcano + 1-alcohol:

Nitta y col. ya estimaron, en el trabajo de presentación de su modelo, los parámetros estructurales y energéticos correspondientes a los grupos implicados en la predicciones del modelo para este tipo de mezclas. En la Tabla 4.6 se muestran dichos valores. A este juego de parámetros lo llamaremos PAAOL1.

Con objeto de mejorar los valores predichos, para ciertas propiedades de exceso de sistemas alcohol + alcano, por el modelo de Nitta y col.; Fernández y col. (1990) recalcularon algunos de los parámetros más relevantes. En concreto, estos autores se centraron en la estimación de los parámetros característicos del grupo hidroxilo y de los correspondientes a la interacción mutua entre los grupos OH, CH_3 y CH_2. Para los restantes parámetros, necesarios en la aplicación del modelo para estas mezclas, Fernández y col. adoptaron los valores sugeridos por Nitta y col. en su trabajo. La relación completa de parámetros, tal como queda tras la revisión de Fernández y col., se muestra en la Tabla 4.7 (PAAOL2).

Sistemas éster + n-alcano:

Navarro (1983) estudió, por primera vez, las interacciones entre los grupos carboxilato (COO), metilo (CH_3) y metileno (CH_2), pudiéndose, gracias a sus resultados, incluir a las mezclas del tipo ester + *n*-alcano dentro del ámbito de predicciones del modelo. Las contribuciones de los grupos metilo y metileno (que fueron examinadas en el trabajo original de Nitta y col.), en conjunción con los nuevos parámetros obtenidos por Navarro, se muestran en la Tabla 4.8. Todo este conjunto de valores lo referiremos por las siglas PEA1.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Ortega y Legido (1994), posteriormente, modificaron el valor de alguno de los parámetros involucrados en las predicciones del modelo para estas mezclas. Concretamente los referidos a la interacción éster – alcano y los característicos del grupo COO (es decir, todos los aportados por Navarro), fueron los parámetros recalculados por Ortega y Legido. Estos autores mantuvieron el valor que, para los parámetros estructurales y energéticos de los grupos metilo y metileno, figura en el artículo original del modelo, tal y como muestra la Tabla 4.9. De forma abreviada, identificaremos este nuevo juego de parámetros estructurales y energéticos como PEA2.

También, utilizando los parámetros obtenidos por Carballo y col. (1997), resulta aplicable el modelo de Nitta y col. a las mezclas del tipo éster + *n*-alcano. La Tabla 4.10 muestra, para los nuevos grupos funcionales implicados (obtenidos con el método de caracterización descrito anteriormente), el valor de dichos parámetros (PEA3).

Sistemas éster + 1-cloroalcano:

Ortega y col. (1988*b*) estimaron los parámetros estructurales del grupo Cl y los correspondientes a las interacciones Cl/CH_2 y Cl/COO, gracias a lo cual se pudieron incluir las mezclas éster + 1-cloroalcano dentro del ámbito de aplicación del modelo de Nitta y col. El juego completo de parámetros (PECLA) consta, además, de los originales del modelo para los grupos CH_3 y CH_2, junto con los valores, obtenidos por Navarro (1983), de $V^*_{COO,o}$ a_{COO}, c_{COO}, Q_{COO} y de los parámetros de la interacción COO/CH_2. Todos ellos se muestran en la Tabla 4.11.

Sistemas éster + 1-alcohol:

También Navarro (1983) estimó la interacción entre el grupo COO y los grupos O y H en el hidroxilo. De esa forma, usando esos nuevos parámetros junto con los de Nitta y col. (relativos a los grupos CH_3, CH_2, O (OH) y H (OH) y sus interacciones mutuas) y del propio Navarro (en relación con el grupo COO y la interacción $COO/CH_3,CH_2$), resulta aplicable el modelo a las mezclas éster +

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

alcohol. La Tabla 4.12 muestran todos los parámetros a los que hemos hecho referencia (PEAOL1).

Recientemente, Legido y col. (1998) estimaron, de nuevo, los parámetros del modelo de Nitta y col. para las mezclas ester + 1-alcanol. Usando una base de datos actualizada sobre propiedades termodinámicas a varias temperaturas para este tipo de sistemas, Legido y col. recalcularon los parámetros característicos de las interacciones COO/OH. El resto de parámetros (necesarios en la obtención de predicciones del modelo para las mezclas ester + alcohol) no fue evaluado por ellos, sino que asumieron los resultados obtenidos por otros autores. En concreto, adoptaron el valor de los parámetros característicos del modelo para los grupos hidroxilo y metileno derivado por Fernández y col. (1990) en su revisión. En cuanto a los parámetros de la interacción COO/CH_2 (otra de las involucradas en este tipo de mezclas), tomaron los redeterminados por Ortega y Legido (1994). Finalmente, para los grupos metilo (CH_3) y metileno (CH_2), tomaron los parámetros del trabajo original de Nitta y col. La Tabla 4.13 muestra el total de parámetros a los que hemos hecho referencia (PEAOL2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.1. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Nitta y col. (1977) para la aplicación de su modelo a los sistemas *n*-alcano + *n*-alcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *i j*.

	CH_3	CH_2
CH_3	2515	2515
CH_2	2515	2515

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ'_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *ij*.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma'_{ij})$	CH_3	CH_2
CH_3	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0

Tabla 4.2. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Carballo y col. (1997) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas *n*-alcano + *n*-alcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.15	665	0.393	2.39
CH_2	10.50	665	0.097	1.38

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *i j*.

	CH_3	CH_2
CH_3	7427	7427
CH_2	7427	7427

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ'_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *ij*.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma'_{ij})$	CH_3	CH_2
CH_3	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.3. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Koukios y col. (1984) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas *n*-alcano + cicloalcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	c_i	Q_i	b_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71	0.0
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27	0.0
$CH_{2(anillo)}$	9.76	21.2	0.165	4.84	0.167

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *i j*.

	CH_3	CH_2	$CH_{2(anillo)}$
CH_3	2515	2515	2572
CH_2	2515	2515	2572
$CH_{2(anillo)}$	2572	2572	2674

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *ij*.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_2	$CH_{2(anillo)}$
CH_3	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0
$CH_{2(anillo)}$	0/0	0/0	0/0

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.4. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Ortega y col. (1988*b*) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas *n*-alcano + 1–cloroalcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
Cl	14.17	13.96	0.234	5.69

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *i j*.

	CH_3	CH_2	Cl
CH_3	2515	2515	3267
CH_2	2515	2515	3267
Cl	3267	3267	5127

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ'_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos *ij*.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma'_{ij})$	CH_3	CH_2	Cl
CH_3	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0
Cl	0/0	0/0	79/1031

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.5. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Fernández y col. (1993) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas *n*-alcano + 1–cloroalcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
Cl	14.64	10.02	0.240	5.69

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos $i\,j$.

	CH_3	CH_2	Cl
CH_3	2515	2515	3009
CH_2	2515	2515	3009
Cl	3009	3009	4581

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ'_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos ij.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma'_{ij})$	CH_3	CH_2	Cl
CH_3	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0
Cl	0/0	0/0	303/1086

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.6. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Nitta y col. (1977) para la aplicación de su modelo a los sistemas *n*-alcano + 1–alcanol.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} (cm^3 mol^{-1})	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
O (OH)	8.01	39.6	0.245	3.62
H (OH)	0.0	0.0	0.0	1.0

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} (J mol^{-1}), de la pareja de grupos *i j*.

	CH_3	CH_2	O (OH)	H (OH)
CH_3	2515	2515	3738	3738
CH_2	2515	2515	3738	3738
O (OH)	3738	3738	6887	6887
H (OH)	3738	3738	6887	6887

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} (J mol^{-1}), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' (J mol^{-1}), de la pareja de grupos *ij*.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_2	O (OH)	H (OH)
CH_3	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0	0/0
O (OH)	0/0	0/0	0/0	12552/17154
H (OH)	0/0	0/0	12552/17154	0/0

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.7. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Fernández y col. (1990) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas *n*-alcano + 1–alcanol.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
O (OH)	8.10	10.0	0.250	3.62
H (OH)	0.0	0.0	0.0	1.0

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos $i\,j$.

	CH_3	CH_2	O (OH)	H (OH)
CH_3	2515	2515	3138	3138
CH_2	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, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos ij.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_2	O (OH)	H (OH)
CH_3	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0	0/0
O (OH)	0/0	0/0	0/0	13263/20000
H (OH)	0/0	0/0	13263/20000	0/0

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.8. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Navarro (1983) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas éster + *n*-alcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} (cm^3 mol^{-1})	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
COO	14.63	185.0	0.588	6.96

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} (J mol^{-1}), de la pareja de grupos $i\,j$.

	CH_3	CH_2	COO
CH_3	2515	2515	4218
CH_2	2515	2515	4218
COO	4218	4218	6243

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} (J mol^{-1}), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' (J mol^{-1}), de la pareja de grupos ij.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_2	COO
CH_3	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0
COO	0/0	0/0	367/4050

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.9. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Ortega y Legido (1994) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas éster + *n*-alcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	C_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
COO	15.00	112.0	0.337	6.96

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos $i\,j$.

	CH_3	CH_2	COO
CH_3	2515	2515	3431
CH_2	2515	2515	3431
COO	3431	3431	5294

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ'_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos ij.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma'_{ij})$	CH_3	CH_2	COO
CH_3	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0
COO	0/0	0/0	1587/2661

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.10. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Carballo y col. (1997) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas éster + *n*-alcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} (cm^3 mol^{-1})	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.15	665	0.393	2.39
CH_3^{α}	12.81	665	0.338	2.32
CH_2	10.50	665	0.097	1.38
CH_2^{β}	10.43	665	0.097	1.35
CH_2COO	27.53	194	0.176	3.63

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} (J mol^{-1}), de la pareja de grupos *i j*.

	CH_3	CH_3^{α}	CH_2	CH_2^{β}	CH_2COO
CH_3	7427	7427	7427	7427	6966
CH_3^{α}	7427	7427	7427	7427	6966
CH_2	7427	7427	7427	7427	6966
CH_2^{β}	7427	7427	7427	7427	6966
CH_2COO	6966	6966	6966	6966	9155

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} (J mol^{-1}), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' (J mol^{-1}), de la pareja de grupos *ij*.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_3^{α}	CH_2	CH_2^{β}	CH_2COO
CH_3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_3^{α}	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2^{β}	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2COO	0/0	0/0	0/0	0/0	845/2665

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.11. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Ortega y col. (1988*b*) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas éster + 1–cloroalcano.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} (cm^3 mol^{-1})	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
COO	14.63	185.0	0.588	6.96
Cl	14.17	13.96	0.234	5.69

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} (J mol^{-1}), de la pareja de grupos $i\,j$.

	CH_3	CH_2	COO	Cl
CH_3	2515	2515	4218	3267
CH_2	2515	2515	4218	3267
COO	4218	4218	6243	6053
Cl	3267	3267	6053	5127

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} (J mol^{-1}), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' (J mol^{-1}), de la pareja de grupos *ij*.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_2	COO	Cl
CH_3	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0	0/0
COO	0/0	0/0	367/4050	291/1941
Cl	0/0	0/0	291/1941	79/1031

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.12. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Navarro (1983) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas éster + 1–alcanol.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} ($cm^3\ mol^{-1}$)	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
COO	14.63	185.0	0.588	6.96
O (OH)	8.01	39.6	0.245	3.62
H (OH)	0.0	0.0	0.0	1.0

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos $i\,j$.

	CH_3	CH_2	COO	O (OH)	H (OH)
CH_3	2515	2515	4218	3738	3738
CH_2	2515	2515	4218	3738	3738
COO	4218	4218	6243	7441	7441
O (OH)	3738	3738	7441	6887	6887
H (OH)	3738	3738	7441	6887	6887

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} ($J\ mol^{-1}$), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' ($J\ mol^{-1}$), de la pareja de grupos ij.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_2	COO	O (OH)	H (OH)
CH_3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
COO	0/0	0/0	367/4050	0/0	7467/9846
O (OH)	0/0	0/0	0/0	0/0	12552/17154
H (OH)	0/0	0/0	7467/9846	12552/17154	0/0

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.13. Juego de parámetros estructurales y energéticos propuesto por Legido y col. (1998) para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas éster + 1–alcanol.

Parámetros característicos de los grupos

Grupo	V_{io}^{*} (cm^3 mol^{-1})	a_i (K)	c_i	Q_i
CH_3	13.46	23.7	0.338	6.71
CH_2	10.25	23.7	0.093	4.27
COO	15.00	112.0	0.337	6.96
O (OH)	8.10	10.0	0.250	3.62
H (OH)	0.0	0.0	0.0	1.0

Parámetros energéticos de interacción dispersiva, ε_{ij} (J mol^{-1}), de la pareja de grupos $i\,j$.

	CH_3	CH_2	COO	O (OH)	H (OH)
CH_3	2515	2515	3431	3138	3138
CH_2	2515	2515	3431	3138	3138
COO	3431	3431	5294	5577	5577
O (OH)	3138	3138	5577	5983	5983
H (OH)	3138	3138	5577	5983	5983

Energía de asociación química a T_o=298.15 K, σ_{ij}^{o} (J mol^{-1}), y parámetro dependiente de la temperatura de la energía de asociación química, σ_{ij}' (J mol^{-1}), de la pareja de grupos ij.

$(\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}')$	CH_3	CH_2	COO	O (OH)	H (OH)
CH_3	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
CH_2	0/0	0/0	0/0	0/0	0/0
COO	0/0	0/0	1590*/2665*	113/2740	11209/14309
O (OH)	0/0	0/0	113/2740	0/0	13263/20000
H (OH)	0/0	0/0	11209/14309	13263/20000	0/0

* Estos valores no coinciden, exactamente, con los suministrados por Ortega y Legido (1994) [$\sigma_{ij}^{o}/\sigma_{ij}'$(COO) = 1587/2661 J mol^{-1}]. No obstante, en la aplicación del modelo fueron tomados tal como aparecen aquí.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.4.2. MODELO UNIFAC-VISCO. APLICACIÓN

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:

$$\nu_i = \frac{h\,N_A}{M_i}\,\exp\left(\frac{\Delta G_i^*}{R\,T}\right) \tag{4.129}$$

donde h es la constante de Planck, M_i el peso molecular del componente i, N_A el número de Avogadro y ΔG_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:

$$\nu = \frac{h\,N_A}{M}\,\exp\left(\frac{\Delta G^*}{R\,T}\right) \tag{4.130}$$

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:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$\Delta G^{*id} = \sum_i x_i \, \Delta G_i^* \tag{4.131}$$

mientras que, para el caso de una mezcla no ideal, tendremos:

$$\Delta G^* = \Delta G^{*id} + \Delta G^{*E} \tag{4.132}$$

donde ΔG^{*E} es la energía libre molar de exceso de activación del flujo.

Entonces, si tomamos logaritmos en (4.129) y (4.130), obtendremos:

$$\ln(v_i \, M_i) = \ln(h \, N_A) + \frac{\Delta G_i^*}{R \, T} \tag{4.133}$$

$$\ln(v \, M) = \ln(h \, N_A) + \frac{\Delta G^*}{R \, T} \tag{4.134}$$

y, atendiendo a lo definido en las ecuaciones (4.131) y (4.132), tendremos que:

$$\Delta G^* = \sum_i x_i \, \Delta G_i^* + \Delta G^{*E} \tag{4.135}$$

expresión que, sustituida en (4.134), da lugar a:

$$\ln(v \, M) = \ln(h \, N_A) + \sum_i x_i \, \frac{\Delta G_i^*}{R \, T} + \frac{\Delta G^{*E}}{R \, T} \tag{4.136}$$

de donde, sustituyendo la expresión de $\Delta G_i^* / R \, T$ que se obtiene de (4.133) y operando, obtenemos la expresión que relaciona la energía de activación del flujo viscoso con la viscosidad de mezcla:

$$\ln(v \, M) = \sum_i x_i \, \ln(v_i \, M_i) + \frac{\Delta G^{*E}}{R \, T} \tag{4.137}$$

siendo, a su vez, identificable el primer término del segundo miembro como:

$$\ln(v^{id} M) = \sum_i x_i \, \ln(v_i \, M_i) \tag{4.138}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Por lo tanto, de la misma forma que para la energía libre de activación del flujo, podemos expresar para la viscosidad:

$$\nu = \nu^{id} + \nu^{E} \tag{4.139}$$

En el modelo de Chevalier y col., la energía libre molar de exceso de activación del flujo viscoso, ΔG^{*E}, es representada mediante el método de contribución de grupos UNIFAC, propuesto por Fredenslund y col. (1977), adaptado a las viscosidades. Se asume que ΔG^{*E} está compuesta por la suma de dos términos: uno combinatorial (ΔG^{*EC}) y otro residual (ΔG^{*ER}).

$$\Delta G^{*E} = \Delta G^{*EC} + \Delta G^{*ER} \tag{4.140}$$

Además, ΔG^{*E} también se puede expresar como:

$$\Delta G^{*E} = RT \sum_i x_i \ln \gamma_i^* \tag{4.141}$$

donde el coeficiente γ_i^* es también función de una parte combinatorial (γ_i^{*C}) y una parte residual (γ_i^{*R}).

El término combinatorial ΔG^{*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, γ_i^{*C} igual que γ_i^{C} (que es el término combinatorial del coeficiente de actividad del componente *i*); por tanto:

$$\frac{\Delta G^{*EC}}{RT} = \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} + \frac{z}{2} \sum_i q_i \, x_i \ln \frac{\theta_i}{\phi_i} \tag{4.142}$$

donde z es el número de coordinación ($z = 10$), θ_i es la fracción de área molecular y ϕ_i es la fracción de volumen molecular. La fracción de área para el componente i, θ_i, viene dada por:

$$\theta_i = \frac{q_i \, x_i}{\sum_j q_j \, x_j} \tag{4.143}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

siendo q_i un parámetro que se obtiene por adición de las correspondientes contribuciones de grupo, según:

$$q_i = \sum_k n_k^i \, Q_k \tag{4.144}$$

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, ϕ_i, se define como:

$$\phi_i = \frac{r_i \, x_i}{\sum_j r_j \, x_j} \tag{4.145}$$

donde el parámetro r_i se calcula como suma de los parámetros de volumen de grupo, R_k, según:

$$r_i = \sum_k n_k^i \, R_k \tag{4.146}$$

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 m^2/mol) y V_{wk}, (en m^3/mol) de la forma:

$$Q_k = \frac{A_{wk}}{15.17} \qquad R_k = \frac{V_{wk}}{2.5 \cdot 10^9} \tag{4.147}$$

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 (ΔG^{*ER}) se asocia, fundamentalmente, con la energía de la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$\frac{\Delta G^{*ER}}{RT} = -\sum_i x_i \ln \gamma_i^{*R} \tag{4.148}$$

El término γ_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:

$$\ln \gamma_i^{*R} = \sum_k n_k^i \left(\ln \gamma_k^* - \ln \gamma_k^{*i} \right) \tag{4.149}$$

donde γ_k^* es el coeficiente del grupo k en la disolución y γ_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 γ_k^* se expresa de la forma:

$$\ln \gamma_k^* = Q_k \left[1 - \ln\left(\sum_m \theta_m \psi_{mk}^* \right) - \sum_m \frac{\theta_m \psi_{mk}^*}{\sum_n \theta_n \psi_{nm}^*} \right] \tag{4.150}$$

siendo, esta misma expresión, válida para evaluar γ_k^{*i}. Los subíndices m y n, que aparecen en (4.150), simbolizan los diferentes grupos funcionales que conforman las moléculas. El término θ_m representa, por tanto, la fracción de área del grupo m, y viene dado por:

$$\theta_m = \frac{Q_m X_m}{\sum_n Q_n X_n} \tag{4.151}$$

donde X_m es la fracción de grupo, que se expresa como:

$$X_m = \frac{\sum_j n_m^j x_j}{\sum_j \sum_n n_n^j x_j} \tag{4.152}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

En la ecuación (4.150) aparece también el parámetro de interacción entre los grupos m y n, ψ^*_{nm} ($\psi^*_{nn} = \psi^*_{mm} = 1$). Los parámetros ψ^*_{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:

$$\psi^*_{nm} = \exp\left(-\frac{\alpha_{nm}}{T}\right) \tag{4.153}$$

donde α_{nm} es un parámetro de interacción característico del modelo UNIFAC-VISCO. Por consiguiente, la principal diferencia entre los modelos UNIFAC y UNIFAC-VISCO reside en la determinación de los parámetros de interacción entre grupos α_{nm}. 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 (4.153), 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 (4.153) 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 (4.153), 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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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 (lineales, 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. En la Tabla 4.14 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 4.14. Parámetros de área y volumen de grupo, y de interacción para el modelo UNIFAC-VISCO.

Parámetros de grupo Q_k y R_k para el modelo UNIFAC-VISCO.

Grupo k	Q_k	R_k
CH_3	0.848	0.9011
CH_2	0.540	0.6744
$CH_{2(cíclico)}$	0.540	0.6744
COO	0.880	1.0020
OH	1.200	1.0000
Cl	0.724	0.7910

Parámetros α_{nm} para el modelo UNIFAC-VISCO.

α_{nm}	CH_3	CH_2	$CH_{2(cíclico)}$	COO	OH	Cl
CH_3	0	–709.5	–130.7	–172.4	594.4	82.41
CH_2	66.53	0	224.9	1172.0	498.6	60.30
$CH_{2(cíclico)}$	187.3	–538.1	0	–165.7	694.4	251.4
COO	–44.25	541.6	416.2	0	186.8	240.5
OH	1209.0	–634.5	–138.0	68.35	0	195.7
Cl	375.3	–710.3	–163.3	–525.4	960.2	0

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.4.3. MODELO UNIVISC. APLICACIÓN

Wu (1986) propuso un nuevo método de contribución de grupos (denominado UNIVISC, según Cao y col. (1993*a*)) para predecir viscosidades de mezcla, a partir de la de los componentes puros. En el desarrollo del modelo, se utilizó una proporcionalidad directa entre la energía de activación, que figura en la ecuación de viscosidad de Eyring, y la energía de Gibbs de exceso. Para calcular esta última, Wu propone usar el método UNIFAC con parámetros de interacción obtenidos del ajuste de datos experimentales de viscosidad.

La ecuación, obtenida por Eyring, para la viscosidad de un líquido se expresa como:

$$\eta = \frac{h N_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G^*}{RT}\right) \tag{4.154}$$

donde η es la viscosidad dinámica, V el volumen molar, h la constante de Planck, N_A el número de Avogadro y ΔG^* es la energía libre de activación que se requiere para llevar las moléculas del fluido desde su estado más energéticamente favorable hasta el estado activado (la misma ecuación, expresada en términos de la viscosidad cinemática, figura en (4.130)). Powell y col. (1941), propusieron, para mezclas líquidas, una modificación a la ecuación de la viscosidad de Eyring, de la forma:

$$\eta = \frac{h N_A}{V} \exp\left(\frac{\Delta G^{*id}}{RT} - \frac{\Delta G^E / A}{RT}\right) \tag{4.155}$$

donde ΔG^{*id}, definido por la ecuación (4.131), representa la energía de activación para una mezcla ideal hipotética, ΔG^E es la energía libre de Gibbs de exceso de mezcla y A es un coeficiente empírico (cuyo valor estimado es de 2.45). Por lo tanto, si se obtuviera ΔG^E a partir de datos de equilibrio de fases y ΔG^{*id} a partir de la viscosidad de los componentes puros, podrían calcularse viscosidades de mezcla usando la ecuación (4.155).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

En su trabajo, Wu utilizó, en conjunción con (4.155), varios modelos para la energía libre de Gibbs de exceso de mezcla con parámetros obtenidos a partir de datos experimentales de equilibrio líquido-vapor (ELV). Los resultados mostraron la pobre capacidad predictiva que posee la expresión de Powell y col. cuando es usada en la forma descrita. Además, Wu empleó dos valores diferentes del factor empírico *A* (1.0 y 2.45) en su análisis, no pudiendo justificar, en base a los resultados que obtuvo, el uso de 2.45 como valor del coeficiente *A*.

Para calcular las viscosidades de mezcla, Wu utiliza un procedimiento que combina el método de contribución de grupos UNIFAC con la ecuación (4.155) (tomando A=1). En una primera instancia, efectúa el cálculo, para un conjunto de sistemas, utilizando parámetros obtenidos con datos de ELV y comprueba que la precisión de las predicciones no mejoraba con respecto a las obtenidas usando la ecuación de viscosidad ideal:

$$\eta = \frac{h N_A}{V} \exp\left(\frac{\sum_i x_i \Delta G_i^*}{RT} \right) \tag{4.156}$$

Posteriormente, Wu utiliza UNIFAC para predecir viscosidades de mezclas *n*-alcano + *n*-alcano, debido a que, para este tipo de sistemas básicos, el término de energía libre de exceso de mezcla asociado a las interacciones moleculares (término residual) es despreciable. Basándose en este hecho, el autor plantea la posibilidad de predecir viscosidades sin conocer los parámetros de interacción entre grupos, con lo cual podría analizar, por separado, los efectos de forma y tamaño y los efectos de interacción. Así, Wu pudo encontrar que el término combinatorial (relativo a la geometría de las moléculas) estimado por UNIFAC era demasiado pequeño para la predicción de las viscosidades, por lo cual multiplicó esa contribución por un factor de corrección empírico cuyo valor era 3.71, con lo que ΔG^E queda de la forma:

$$\Delta G^E = 3.71\ \Delta G^{EC} + \Delta G^{ER} \tag{4.157}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Finalmente, tomando los grupos similares a los utilizados en los cálculos de UNIFAC para ELV, Wu estima unos nuevos parámetros de interacción a partir de datos experimentales de viscosidad. Para dicha estimación, emplea coeficientes de área y volumen de grupo análogos a los usados por Fredenslund y col. (1975) y sigue una estrategia de regresión muy similar a la utilizada en los cálculos de ELV. Con los nuevos parámetros de interacción obtenidos, el método suministra predicciones satisfactorias, incluso para algunas mezclas binarias y ternarias (que contenían componentes polares y no polares) no usadas en la regresión.

En la aplicación de este modelo hay que tomar en consideración que, a efectos de la asignación de los parámetros estructurales de área (Q_k) y volumen (R_k), cada grupo considerado se divide, a su vez, en diversos subgrupos que poseen valores propios de los mismos. No obstante lo anterior, los parámetros relativos a la interacción de un grupo principal con otros grupos funcionales, son los mismos para todos los subgrupos que, dentro de un mismo grupo, hayan podido diferenciarse. El esquema de clasificación de grupos usado en este método es, como dijimos anteriormente, análogo al utilizado por Fredenslund y col. para el modelo UNIFAC. Los parámetros estructurales y energéticos se muestran en la Tabla 4.15.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla 4.15. Parámetros de área y volumen de los grupos (y subgrupos), y de su interacción considerados en la aplicación de UNIVISC.

Parámetros de grupo (y subgrupo) Q_k y R_k considerados en la aplicación de UNIVISC.

Grupo principal	Subgrupo	Q_k	R_k
CH_2	CH_3	0.848	0.9011
	CH_2	0.540	0.6744
COOC	CH_2COO	1.420	1.6764
CCOH	CH_2CH_2OH	1.664	1.8788
CCl	CH_2Cl	1.264	1.4654

Parámetros de interacción para el modelo UNIVISC.

	CH_3	CH_2	CH_2COO	CH_2CH_2OH	CH_2Cl
CH_3	0	0	16.13	996.8	68.82
CH_2	0	0	16.13	996.8	68.82
CH_2COO	144.8	144.8	0	677.4	—
CH_2CH_2OH	–325.7	–325.7	109.9	0	11.74
CH_2Cl	127.4	127.4	—	21.03	0

Como puede observarse, a diferencia del modelo UNIFAC-VISCO, el método UNIVISC no contempla la existencia de un grupo CH_2 específico para moléculas cíclicas. Por consiguiente, la aplicación del modelo de Wu resulta imposible para el caso de mezclas que contengan hidrocarburos cíclicos.

4.4.4. 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 numero 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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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.

4.4.4.1. 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:

$$\begin{aligned} Y_{123}^{E} &= \sum_{i<j} Y_{ij}^{E}\left(x_i, x_j\right) = Y_{12}^{E}\left(x_1, x_2\right) + Y_{13}^{E}\left(x_1, x_3\right) + Y_{23}^{E}\left(x_2, x_3\right) \\ &= x_1 x_2 \sum_{v=0}^{r} (A_v)_{12} \left(x_1 - x_2\right)^v + x_1 x_3 \sum_{v=0}^{r} (A_v)_{13} \left(x_1 - x_3\right)^v \\ &+ x_2 x_3 \sum_{v=0}^{r} (A_v)_{23} \left(x_2 - x_3\right)^v \end{aligned} \qquad (4.158)$$

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.

4.4.4.2. 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:

$$Y_{123}^{E} = \left(x_1 + x_2\right)^2 Y_{12}^{E} + \left(x_1 + x_3\right)^2 Y_{13}^{E} + \left(x_2 + x_3\right)^2 Y_{23}^{E} \qquad (4.159)$$

donde Y_{ij}^{E} se refiere a la propiedad de exceso de las mezclas binarias a una composición (x_i^o, x_j^o),

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$Y_{ij}^{E} = x_i^o \, x_j^o \sum_{s=0}^{n} A_s^{ij} \left(x_i^o - x_j^o\right)^s \qquad (4.160)$$

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 4.1), por lo cual tenemos que:

$$x_i^o = \frac{x_i}{(x_i + x_j)} \quad , \quad x_j^o = 1 - x_i^o = \frac{x_j}{(x_i + x_j)} \qquad (4.161)$$

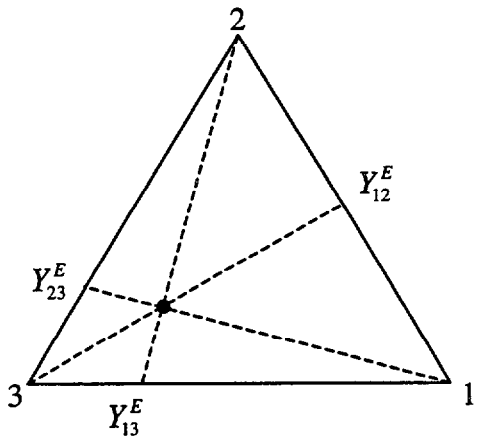


Fig. 4.1. Representación gráfica de Y_{ij}^{E} para el método de Kohler.

donde x_i y x_j son las fracciones molares ternarias.

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.

4.4.4.3. MODELO DE COLINET

Colinet (1967) propuso una relación algo más compleja para expresar las propiedades termodinámicas de exceso de los sistemas multicomponentes:

$$Y_{1,2,\ldots,n}^{E} = 0.5 \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j>i}^{n} x_i \left(1 - x_j\right)^{-1} \left[Y_{ij}^{E}\right]_{x_j} \qquad (4.162)$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

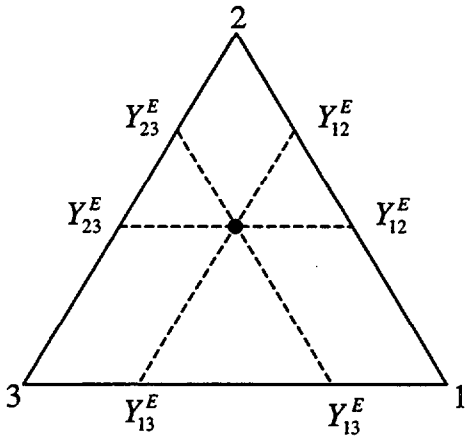


Fig. 4.2. Representación gráfica de Y_{ij}^E para el método de Colinet.

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 4.2). Es decir, en este caso hay que incluir en el cálculo dos datos de cada sistema binario (i, j):

$$\begin{aligned} x_i^{o,1} &= x_i \,, \quad x_j^{o,1} = 1 - x_i \\ x_i^{o,2} &= 1 - x_j \,, \quad x_j^{o,2} = x_j \end{aligned} \tag{4.163}$$

Por lo tanto, para mezclas ternarias, la ecuación que se obtiene es:

$$\begin{aligned} Y_{123}^E = 0.5\Bigg[& \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_1}{1-x_2} Y_{12}^E(1-x_2, x_2) \\ & + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^E(x_1, 1-x_1) + \frac{x_1}{1-x_3} Y_{13}^E(1-x_3, x_3) \\ & + \frac{x_3}{1-x_2} Y_{23}^E(x_2, 1-x_2) + \frac{x_2}{1-x_3} Y_{23}^E(1-x_3, x_3) \Bigg] \end{aligned} \tag{4.164}$$

4.4.4.4. 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:

$$Y_{123}^E = \frac{1}{2}\left[(x_1 + x_2)Y_{12}^E + (x_1 + x_3)Y_{13}^E + (x_2 + x_3)Y_{23}^E\right] \tag{4.165}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

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:

$$x_i^o = 1 - x_j^o = \frac{x_i}{(x_i + x_j)} \tag{4.166}$$

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 (4.165) da sólo la mitad del valor binario 2-3.

4.4.4.5. MODELO DE MUGGIANU Y COL.

Muggianu y col. (1975) propusieron, para estimar propiedades de disoluciones ternarias, una ecuación de la forma:

$$Y_{123}^E = \frac{x_1 x_2}{x_1^o x_2^o} Y_{12}^E\left(x_1^o, x_2^o\right) + \frac{x_1 x_3}{x_1^o x_3^o} Y_{13}^E\left(x_1^o, x_3^o\right) + \frac{x_2 x_3}{x_2^o x_3^o} Y_{23}^E\left(x_2^o, x_3^o\right) \tag{4.167}$$

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 4.3). 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:

$$x_i^o = \frac{1 + x_i - x_j}{2} \quad , \quad x_j^o = 1 - x_i^o = \frac{1 + x_j - x_i}{2} \tag{4.168}$$

Sobre la base de este resultado, podemos expresar la ecuación (4.167) de la forma:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$Y_{123}^{E}=\frac{4x_1x_2}{(1+x_1-x_2)(1+x_2-x_1)}\,Y_{12}^{E}(x_1^o,x_2^o)+\frac{4x_1x_3}{(1+x_1-x_3)(1+x_3-x_1)}\,Y_{13}^{E}(x_1^o,x_3^o)$$
$$+\frac{4x_2x_3}{(1+x_2-x_3)(1+x_3-x_2)}\,Y_{23}^{E}(x_2^o,x_3^o)=\frac{4x_1x_2}{1-(x_1-x_2)^2}\,Y_{12}^{E}(x_1^o,x_2^o)$$
$$+\frac{4x_1x_3}{1-(x_1-x_3)^2}\,Y_{13}^{E}(x_1^o,x_3^o)+\frac{4x_2x_3}{1-(x_2-x_3)^2}\,Y_{23}^{E}(x_2^o,x_3^o) \qquad (4.169)$$

De la ecuación (4.168) se deduce, inmediatamente, que: $x_i^o - x_j^o = x_i - x_j$.

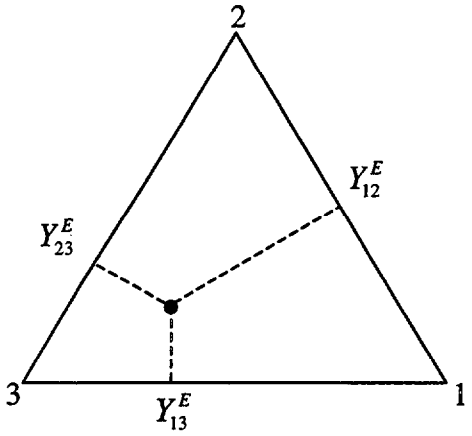


Fig. 4.3. Representación gráfica de Y_{ij}^E para el método de Muggianu y col.

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

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.4.4.6. 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:

$$A^{E(ij)} = G^{E(ij)} = x_i\, x_j \left(a_0^{(ij)} + a_i^{(ij)}\, x_i^3 + a_j^{(ij)}\, x_j^3\right) \qquad (4.170)$$

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 (4.170) 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:

$$\begin{aligned} Y_{123}^E = \sum_{i=1}^{2} \sum_{j=i+1}^{3} x_i\, x_j \left(Y_0^{(ij)} + Y_i^{(ij)}\, x_i^3 + Y_j^{(ij)}\, x_j^3\right) = \\ x_1\, x_2 \left(Y_0^{(12)} + Y_1^{(12)}\, x_1^3 + Y_2^{(12)}\, x_2^3\right) \\ + x_1\, x_3 \left(Y_0^{(13)} + Y_1^{(13)}\, x_1^3 + Y_3^{(13)}\, x_3^3\right) \\ + x_2\, x_3 \left(Y_0^{(23)} + Y_2^{(23)}\, x_2^3 + Y_3^{(23)}\, x_3^3\right) \end{aligned} \qquad (4.171)$$

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 (4.171) con fines predictivos y no como ecuación de ajuste.

4.4.4.7. 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:

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

$$Y_{123}^{E} = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^{E}\left(x_1^o, x_2^o\right) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^{E}\left(x_1^o, x_3^o\right) + \left(1-x_1\right) Y_{23}^{E}\left(x_2^o, x_3^o\right) \quad (4.172)$$

en la cual $Y_{ij}^{E}\left(x_i^o, x_j^o\right)$ se refiere a la propiedad de exceso de las mezclas binarias a las composiciones $\left(x_i^o, x_j^o\right)$, 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 4.4 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.

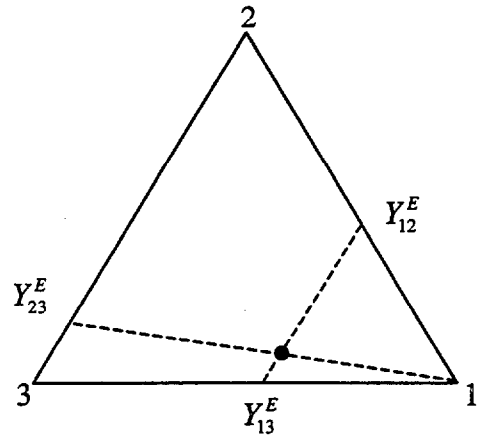


Fig. 4.4. Representación gráfica de Y_{ij}^{E} para el método de Tsao y Smith.

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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.4.4.8. 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 (4.172), tomando, finalmente, la forma matemática:

$$Y_{123}^{E} = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^{E}\left(x_1^o, x_2^o\right) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^{E}\left(x_1^o, x_3^o\right) + \left(1-x_1\right)^2 Y_{23}^{E}\left(x_2^o, x_3^o\right) \quad (4.173)$$

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 (4.173) como:

$$Y_{123}^{E} = \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^{E}(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^{E}(x_1, 1-x_1) + (1-x_1)^2 \, Y_{23}^{E}(x_2^o, x_3^o) \quad (4.174)$$

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.

4.4.4.9. 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:

$$\begin{aligned} Y_{123}^{E} = {} & \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^{E}(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^{E}(x_1, 1-x_1) + \\ & + \frac{x_3}{1-x_2} Y_{23}^{E}(x_2, 1-x_2) + \frac{x_2}{1-x_3} Y_{23}^{E}(1-x_3, x_3) \end{aligned} \quad (4.175)$$

Finalmente, Hillert (1980) también sugirió una variante de su método asimétrico, en la que mantiene los dos primeros sumandos de la ecuación (4.175) y les añade un tercer término similar al último de la expresión de Muggianu y col.:

$$\begin{aligned} Y_{123}^{E} = {} & \frac{x_2}{1-x_1} Y_{12}^{E}(x_1, 1-x_1) + \frac{x_3}{1-x_1} Y_{13}^{E}(x_1, 1-x_1) + \\ & + \frac{4 x_2 x_3}{1-(x_2 - x_3)^2} \, Y_{23}^{E}(x_2^o, x_3^o) \end{aligned} \quad (4.176)$$

donde, al igual que en la ecuación (4.167), $x_2^o = (1 + x_2 - x_3)/2 = 1 - x_3^o$ para el sistema binario 2+3.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

4.4.4.10. MODELO DE KATO

Kato y Suzuki (1978) obtuvieron una nueva expresión para los volúmenes de exceso de mezclas binarias, basada en la idea de mezcla no-aleatoria. En ese sentido, los citados autores asumieron que, en una mezcla de dos componentes (*i+j*), el concepto de fracción molar local (X_{ji}) representaba, de manera adecuada, la probabilidad de hallar moléculas del tipo *j* en la región más inmediata alrededor de una molécula central de la clase *i* (o celda de la molécula *i*). Nótese que, como se indicó en un epígrafe anterior de este trabajo, las fracciones molares locales cumplen la ecuación de conservación: $X_{ji} + X_{ii} = 1$.

Basándose en la misma teoría, Kato y Suzuki pudieron representar el volumen molar de la mezcla líquida como:

$$V = x_1 \left(V_1 X_{11} + V_{21} X_{21}\right) + x_2 \left(V_2 X_{22} + V_{12} X_{12}\right) \qquad (4.177)$$

donde x_i es la fracción molar del componente *i*, V_i es el volumen molar de *i* en el estado puro (que coincide con el volumen ocupado por un mol del componente *i* cuando $X_{ii} = 1$) y, finalmente, V_{ji} representa el volumen que ocupa un mol del componente *i* en el estado para el cual $X_{ji} = 1$. De la ecuación (4.177) se deduce, inmediatamente, que ($V_i X_{ii} + V_{ji} X_{ji}$) representa el volumen ocupado por un mol del componente *i* en la mezcla. Por consiguiente, el volumen de exceso de la mezcla binaria se expresaría como:

$$V^E = V - V^{id} = x_1 X_{21} \left(V_{21} - V_1\right) + x_2 X_{12} \left(V_{12} - V_2\right) \qquad (4.178)$$

A su vez, las fracciones molares locales pueden ser relacionadas con las fracciones molares globales en la forma:

$$\frac{X_{ij}}{X_{jj}} = \Lambda_{ij} \frac{x_i}{x_j} \qquad (4.179)$$

donde el Λ_{ij} es un factor no-aleatorio que ha sido definido por varios autores (Wilson (1964), Renon y Prausnitz (1968)) de manera diferente, aunque con

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

similar significado físico. Kato y Suzuki usaron una definición del factor Λ_{ij} de la forma:

$$\Lambda_{ij} = \exp \frac{-(\lambda_{ij} - \lambda_{jj})}{RT} \tag{4.180}$$

donde λ_{ij} son los parámetros correspondientes a la energía de interacción entre las moléculas i y j. En esta definición de Λ_{ij} no figura, a diferencia de la propuesta por Wilson, el término de volumen fijo V_i/V_j, cuya inclusión haría que no fuera aplicable al cálculo de V^E.

El término X_{ij} puede ser representado, a partir de la ecuación (4.179) de la forma:

$$X_{ij} = \frac{x_i \Lambda_{ij}}{x_j + x_i \Lambda_{ij}} \tag{4.181}$$

donde $\Lambda_{ii} = \Lambda_{jj} = 1$. Incorporando esta última a la ecuación (4.178) obtendríamos, para una mezcla binaria, una expresión del tipo:

$$V^E = x_1 x_2 \left[\frac{\Lambda_{21}}{x_1 + x_2 \Lambda_{21}} (V_{21} - V_1) + \frac{\Lambda_{12}}{x_1 \Lambda_{12} + x_2} (V_{12} - V_2) \right] \tag{4.182}$$

Derivando parcialmente con respecto a x_1 la ecuación (4.182), de acuerdo con las relaciones: $(\partial V^E / \partial x_1)_{p,T,x_1=0} = (\overline{V}_1^{\infty} - V_1) = \overline{V}_1^{E,\infty}$, $-(\partial V^E / \partial x_1)_{p,T,x_1=1} = (\overline{V}_2^{\infty} - V_2) = \overline{V}_2^{E,\infty}$, alcanzaríamos la expresión final:

$$V^E = x_1 x_2 \left[\frac{x_2 \Lambda_{21} \overline{V}_1^{E,\infty} + x_1 \Lambda_{12} \overline{V}_2^{E,\infty}}{(x_1 + x_2 \Lambda_{21})(x_2 + x_1 \Lambda_{12})} \right] \tag{4.183}$$

donde aparecen cuatro parámetros que, aunque ajustables, son poseedores de significado físico: dos volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita ($\overline{V}_1^{E,\infty}$, $\overline{V}_2^{E,\infty}$) y dos factores no aleatorios (Λ_{21}, Λ_{12}). Estos últimos pueden ser

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

usados, a su vez, para estimar la energía de Gibbs de exceso, mediante la ecuación de Wilson en la forma:

$$\frac{G^E}{RT} = -x_1 \ln\left(x_1 + \frac{V_2}{V_1}\Lambda_{21}\, x_2\right) - x_2 \ln\left(\frac{V_1}{V_2}\Lambda_{12}\, x_1 + x_2\right) \qquad (4.184)$$

Posteriormente, Kato (1980) derivó, a partir de su anterior modelo, una ecuación para los volúmenes de exceso de sistemas multicomponentes. Para ello, el autor asumió que, por extensión del ejemplo binario, en una mezcla formada por *n* especies, debían considerarse *n* tipos de celdas diferentes (incluyendo, cada una de ellas, a un *i*-ésimo componente en el centro). Por consiguiente, el volumen ocupado por un mol del componente *i*, despreciando los efectos de asociación molecular, se expresaría, en el contexto multicomponente, como:

$$V_{i,m} = V_{1i}\, X_{1i} + V_{2i}\, X_{2i} + \cdots + V_{ii}\, X_{ii} + \cdots + V_{ni}\, X_{ni} \qquad (4.185)$$

pudiéndose, en tal caso, expresar el volumen molar de la mezcla, según:

$$V = \sum_{i=1}^{n} x_i \left(\sum_{j=1}^{n} V_{ji}\, X_{ji}\right) \qquad (4.186)$$

El volumen de exceso se obtendría sin más que detraer al anterior el volumen de una mezcla ideal: $V^{id} = \sum_{i=1}^{n} x_i\, V_i = \sum_{i=1}^{n} x_i\, V_{ii}$. Así pues, V^E, puede ser expresado, considerando la identidad: $\sum_{j=i}^{n} X_{ji} = 1$, en la forma generalizada:

$$V^E = \sum_{i=1}^{n} x_i \left(\sum_{j=1}^{n} \left(V_{ji} - V_{ii}\right) X_{ji}\right) \qquad (4.187)$$

Sobre la base de la relación (4.179), la fracción molar local, X_{ji}, puede expresarse, para el caso de sistemas multicomponentes, de la forma:

$$X_{ji} = \frac{\Lambda_{ji}\, x_j}{\sum_{k=1}^{n} \Lambda_{ki}\, x_k} \qquad (4.188)$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ecuación que, combinada con la (4.187), da lugar a la expresión final del volumen de exceso:

$$V^E = \sum_{i=1}^{n} x_i \left(\frac{\sum_{j=1}^{n} \left(V_{ji} - V_{ii} \right) \Lambda_{ji} \, x_j}{\sum_{k=1}^{n} \Lambda_{ki} \, x_k} \right) \tag{4.189}$$

donde Λ_{ij} y $(V_{ji} - V_{ii})$ son los parámetros a obtener de los datos de las mezclas binarias. Los parámetros de volumen $(V_{ji} - V_{ii})$ están relacionados, a su vez, con los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, según:

$$V_{ji} - V_{ii} = \frac{\overline{V}_i^{E,\infty} - \Lambda_{ij} \overline{V}_j^{E,\infty}}{1 - \Lambda_{ij} \Lambda_{ji}} \tag{4.190}$$

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CAPÍTULO 5

RESULTADOS TEÓRICOS. SU COMPARACIÓN CON LOS RESULTADOS EXPERIMENTALES

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

5.1. ANÁLISIS DE LAS PREDICCIONES EN LOS SISTEMAS BINARIOS

A continuación procedemos a describir, en términos de su comparación con los datos experimentales binarios, los resultados obtenidos para los distintos modelos teóricos que han sido ensayados. Los métodos de contribución de grupos de Nitta y col., UNIFAC-VISCO y UNIVISC, introducidos en el capítulo anterior, se emplearon para la predicción de una o varias, según el caso, magnitudes de los sistemas binarios investigados en este trabajo. En concreto, propiedades como V^E, $\overline{V}_i$, $\overline{V}_i^E$, α, $(\partial V^E/\partial T)_p$ y $(\partial H^E/\partial p)_T$ constituyeron el ámbito de evaluación del modelo de Nitta y col., mientras que los modelos UNIFAC-VISCO y UNIVISC sólo se utilizaron para la predicción de la viscosidad cinemática (ν).

El modelo de Nitta y col., a su vez, fue aplicado usando diversos juegos de parámetros que, para cada tipo de sistema (excepción hecha del éster alifático + cicloalcano), se hallaban disponibles en la literatura. Por ese motivo, dentro de la explicación correspondiente a cada sistema binario, se estimó oportuno, en el caso del modelo de Nitta y col., comentar los resultados obtenidos con cada juego para las distintas propiedades estudiadas. Para evitar una continua referencia a los autores que reportaron los distintos juegos de parámetros nos referiremos a estos últimos mediante las siglas con las que fueron identificados en el epígrafe 4.2.1. En cuanto a UNIFAC-VISCO y UNIVISC, usaremos, como se indicó en el capítulo anterior, un único juego de parámetros para cada modelo, dándose, además, la circunstancia de no poder aplicarse el de Wu (1986) a mezclas que contengan hidrocarburos cíclicos ni a las del tipo éster alifático + 1–cloroalcano. Por ello, consideramos que un análisis conjunto, por sistema binario, de los resultados obtenidos para UNIFAC-VISCO y UNIVISC, podría resultar más revelador e interesante, puesto que nos permitiría conocer las calidades predictivas intrínsecas de cada uno y, a un tiempo, establecer una confrontación relativa entre ambos.

La comparación gráfica entre los resultados experimentales y los predichos por los modelos, para las distintas propiedades y sistemas a los que pudieron ser

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

aplicados, figuran en los Anexos I y II al final de esta memoria. Junto a estos gráficos se encuentra una relación detallada, por propiedad y temperatura, de los errores presentados por los modelos en sus predicciones para los distintos sistemas (tabla A1.2). Para establecer un cierto orden de exposición, se consideró oportuno fraccionar esta información en varios apéndices o anexos. En el Anexo I se muestran los resultados obtenidos con el modelo de Nitta y col. y en el Anexo II se encuentran los referidos a la aplicación de UNIFAC-VISCO y UNIVISC. Usando el modelo de Nitta y col. con los juegos de parámetros disponibles, se obtuvieron también valores de $\overline{V}_i^{\infty}$ y $\overline{V}_i^{E,\infty}$, en los sistemas tratados, y de α para los componentes puros, que igualmente figuran, en forma de gráfica y/o tabla, en el Anexo I. Gráficos de V^E a la fracción equimolar (experimentales y predichos por el modelo de Nitta) frente a la temperatura, fueron incluidos en el Anexo I.

Modelo de Nitta y col.

Sistema n-heptano + n-octano

En la aplicación del modelo de Nitta y col. al sistema *n*-heptano + *n*-octano se emplearon, como ya se indicó en el capítulo anterior, dos juegos de parámetros diferentes: el PAA1, tabla 4.1 y el PAA2, tabla 4.2. Al igual que sucede con los datos experimentales, los volúmenes molares de exceso predichos por el modelo, con los dos juegos de parámetros, son negativos a todas las temperaturas (figuras A1.1 y A1.2). También, entre los resultados obtenidos con PAA1 y PAA2, se verifica una cierta similitud, por cuanto que, en ambos casos, las curvas de V^E predichas discrepan, ligeramente y en igual manera, de la perfecta simetría respecto a x=0.5 de las experimentales. Asimismo, usando ambos juegos de parámetros, se alcanzan predicciones que reproducen adecuadamente la variación con la temperatura mostrada por los datos experimentales de V^E, sólo que de una forma menos acusada que la de estos últimos, tal y como se observa en la figura A1.14(a). Indicar también que, aunque ambas predicciones dan siempre valores del volumen de exceso mayores (menos negativos) que los experimentales, la que se obtuvo con los parámetros PAA2 muestra un menor error global, promediado

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

sobre todas las temperaturas, con un 50.6% frente al otro juego que alcanza un 64.7% de error.

Usado con el juego PAA1, el modelo suministra valores de $\overline{V}_1$ y $\overline{V}_2$ muy semejantes, aunque subestimados, a los experimentales (figura A1.16(a)), sin embargo, con PAA2 los resultados son más erráticos. En la figura A1.17(a), puede verse que las curvas de los volúmenes molares parciales (de ambos *n*-alcanos), obtenidas con PAA2 a las distintas temperaturas, están excesivamente separadas entre sí y evidencian, al contrario que las experimentales, un decrecimiento de la propiedad con el aumento de la temperatura. Lo dicho explica que, en la predicción de $\overline{V}_i$, con PAA1 el error promedio no supere, para el uno y el otro compuesto, el 1% (0.75% para $\overline{V}_1$ y 0.45% para $\overline{V}_2$), mientras que con PAA2 está siempre por encima del 8% (8.61% para $\overline{V}_1$ y 8.71% para $\overline{V}_2$). Obviamente, el modelo predice mejores valores de $\overline{V}_i^{\infty}$ (i=1,2) (tabla A1.1) con PAA1 que con PAA2, lo cual puede comprobarse en la figura A1.29(a) para el *n*-heptano. Las curvas de $\overline{V}_i^E$ predichas por ambos juegos de parámetros (figuras A1.16(b) y A1.17(b)), evidencian un comportamiento similar al de las estimadas de forma experimental, esto es, son negativas y crecen en todo el rango de concentración, para todas las temperaturas; sin embargo, la obtenida con PAA2 sobrestima el valor de la propiedad en menor medida que la predicción alcanzada con PAA1. Los errores promedio para $\overline{V}_1^E$ y $\overline{V}_2^E$ son, respectivamente, 61.1% y 65.9% con PAA1, y 47.4% y 53.4% con PAA2. Los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita fueron mejor predichos, en todos los casos, con PAA2, como puede comprobarse en la figura A1.29(b) para el caso del *n*-heptano.

También las predicciones obtenidas para el coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, usando los juegos PAA1 y PAA2, presentan ciertas analogías entre sí de orden cualitativo (figuras A1.37(a) y A1.38(a)). El valor negativo, a todas las temperaturas, de dicha magnitud, el ligero desplazamiento de las curvas hacia la región más rica en *n*-heptano y la variación invertida y mucho más acusada, en comparación con la mostrada por los datos experimentales, de la propiedad con la temperatura; son características que se presentan en los

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

resultados obtenidos con ambos juegos de parámetros. Al igual que con V^E, las predicciones de $(\partial V^E/\partial T)_p$ obtenidas con PAA2 son las más acertadas, mostrando un error medio del 45.0% frente al del 62.8% obtenido con PAA1.

Asimismo son reconocibles algunas similitudes entre las dos predicciones que se hicieron de $(\partial H^E/\partial p)_T$ para el sistema *n*-heptano + *n*-octano (figuras A1.37(b) y A1.38(b)). Así, con PAA1 y PAA2 se obtienen valores positivos del coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso que, además, resultan ser siempre inferiores, en magnitud, a los resultados experimentales. Contrariamente al suave decrecimiento lineal que, con el incremento de la temperatura, muestran las curvas experimentales de $(\partial H^E/\partial p)_T$, las predichas verifican, en ambos casos, un crecimiento cuasiexponencial al aumentar el valor de la temperatura. Como se puede ver en las figuras A1.37(b) y A1.38(b), las curvas de $(\partial H^E/\partial p)_T$ predichas con PAA1 y PAA2, también concuerdan en mostrar una débil inclinación hacia composiciones más ricas en *n*-heptano. Como con las anteriores propiedades, las predicciones de $(\partial H^E/\partial p)_T$ obtenidas con el juego PAA2 (con un 44.0% de error) son mejores que las derivadas con PAA1 (63.1% de error).

A diferencia de lo reseñado hasta ahora, las predicciones obtenidas con el juego de parámetros PAA1 para el coeficiente de expansión térmica isobárico, resultan ser notablemente diferentes a las alcanzadas con PAA2. De tal forma es lo anterior que, frente a los valores algo sobrestimados de α que se obtienen usando PAA1 (figura A1.37(c)), los predichos con el juego PAA2 subestiman en exceso a los experimentales. Esto último se puede comprobar en la figura A1.38(c) donde se representan los valores negativos de α predichos por el modelo de Nitta y col. usando el juego de parámetros PAA2, junto con los obtenidos, para la misma propiedad, a partir de la información experimental (positivos). Sí coinciden las dos predicciones en reproducir, al menos de forma cualitativa, el crecimiento que presentan las α experimentales con el aumento de la temperatura. Un análisis cuantitativo, en términos de las diferencias porcentuales (tomadas como promedio de las cuatro temperaturas) entre los valores de α experimentales

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

y predichos, no hace más que confirmar lo desfavorable de la predicción obtenida con PAA2, cuyo error es muy superior al 2.6% obtenido usando el juego PAA1.

Sistema n-heptano + ciclooctano

El único juego de parámetros disponible en la literatura, para la aplicación del modelo de Nitta y col. a los sistemas *n*-alcano + cicloalcano, es el de Koukios y col. (PACCA). Las predicciones de V^E obtenidas usando el juego PACCA difieren, con relación a los valores experimentales, de manera notable (figura A1.3). El modelo es incapaz de predecir, con estos parámetros, la forma sigmoidal (más acusada a menores temperaturas) y el valor mayoritariamente negativo que presentan las curvas experimentales de V^E. De hecho, las curvas de volumen de exceso predichas son parabólicas y netamente positivas en todo el rango de composiciones. Como puede observarse en la representación de los valores de V^E a x=0.5 (figura A1.14(b)), el modelo resulta igualmente ineficaz a la hora reproducir la disminución de V^E con el aumento de la temperatura, mostrando los valores predichos un suave crecimiento al pasar de 283.15 a 313.15 K. El error global, establecido como el promedio de los obtenidos a las cuatro temperaturas (tabla A1.2), para el volumen de exceso es del 362.5%.

Puede advertirse una clara diferencia de acierto entre las predicciones para el volumen molar parcial del componente 1 y las del componente 2 (figura A1.18(a)). Mientras que las estimaciones del modelo para $\overline{V}_1$ resultan ser bastante adecuadas, los valores de $\overline{V}_2$ predichos subestiman con mucho los experimentales. No obstante, cabe también decir que las representaciones de $\overline{V}_1$ muestran una ligera curvatura en la región más rica en ciclooctano, que no es evidenciada por las curvas predichas. Los errores promedio son del 0.47% para $\overline{V}_1$ y del 10.35% para $\overline{V}_2$. Los valores de $\overline{V}_1^{\infty}$ predichos son muy similares a los experimentales (figura A1.30 (a)), mientras que los de $\overline{V}_2^{\infty}$ son menores de lo esperado. Las predicciones del modelo para los volúmenes molares parciales de exceso de este sistema dan lugar a curvas substantivamente diferentes a las experimentales (figura A1.18 (b)). Así, frente al aspecto cambiante y el valor casi enteramente negativo de las curvas de $\overline{V}_1^{E}$, las predichas son positivas y muestran un

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

decrecimiento continuo en todo el rango de concentración del *n*-heptano. Por su parte, las curvas de $\overline{V}_2^E$ predichas con el juego PACCA (positivas y decrecen al aumentar la proporción del cicloalcano en la mezcla) resultan ser casi la imagen especular, respecto a la línea del cero, de las experimentales que crecen al disminuir la concentración del *n*-heptano, con un ligero máximo en torno a la fracción x=0.3, y son negativas excepto a fracciones molares bajas del *n*-alcano. Además las curvas de $\overline{V}_i^E$ (i=1,2) predichas, a las cuatro temperaturas, muestran un excesivo agrupamiento entre ellas y una disposición contraria a la esperada. Los errores promedio fueron del 444.6% para $\overline{V}_1^E$ y del 734.3% para $\overline{V}_2^E$. Las correspondientes propiedades a dilución infinita predichas por el modelo, para ambos compuestos, son poco acertadas, siendo particularmente deficientes los valores obtenidos con PACCA para $\overline{V}_2^{E,\infty}$ (ver tablas 2.25 y A1.1). La figura A1.30(b) muestra la comparación entre los valores de $\overline{V}_1^{E,\infty}$ estimados y los predichos.

Las predicciones obtenidas para el coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso de la mezcla *n*-heptano + ciclooctano, resultaron ser igualmente desafortunadas (figura A1.39(a)). Frente a los valores experimentales negativos de $(\partial V^E/\partial T)_p$, el modelo predice, para esta propiedad, cantidades positivas y menores en valor absoluto. Además, las curvas predichas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ evidencian un desplazamiento de los máximos hacia las regiones más ricas en *n*-heptano, que se contrapone con el que presentan los mínimos de las curvas experimentales. Tampoco acierta el modelo a predecir la disminución que muestra $(\partial V^E/\partial T)_p$ con el aumento de la temperatura. Todo lo anterior explica que el error promedio para $(\partial V^E/\partial T)_p$ sea del 113.6%.

El modelo de Nitta y col., junto con los parámetros PACCA, suministra predicciones de $(\partial H^E/\partial p)_T$ (figura A1.39(b)) que presentan defectos similares a los ya descritos en las de V^E y $(\partial V^E/\partial T)_p$. El cambio de signo, la inversión de la asimetría (respecto a x=0.5) y el cambio en la evolución de la magnitud con el aumento de la temperatura, son las características que diferencian a los valores de $(\partial H^E/\partial p)_T$ experimental de los predichos. El error de esta magnitud es el mismo,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

prácticamente, a cualquier temperatura (tabla A1.2), siendo el promedio, para todas ellas, de un 106.7%.

Aunque en términos cuantitativos resultan ser algo más satisfactorias, las predicciones de α, derivadas del modelo de Nitta y col., aún son cualitativamente poco atinadas para este sistema (figura A1.39(c)). Además de poseer un valor sobrestimado, con respecto a las experimentales, las α predichas muestran una dependencia con la composición poco similar al crecimiento con x que tienen las experimentales. Por otro lado, si bien las predicciones reproducen el crecimiento de α con el aumento de la temperatura, éste es algo más acentuado que el de las experimentales. Para esta propiedad, el error promedio es del 18%.

Sistema n-heptano + 1-clorooctano

Para el caso del sistema *n*-heptano + 1-clorooctano se dispuso, de cara a la aplicación del modelo de Nitta y col., de los juegos de parámetros PACLA1 y PACLA2 (tablas 4.4 y 4.5). Aún manteniéndose, en ambas predicciones, el carácter negativo de los volúmenes de exceso (figuras A1.4 y A1.5), en la obtenida con PACLA1 se alcanzan valores más próximos a los experimentales. Usando el juego PACLA2, el modelo suministra valores sobrestimados, por cuanto son menos negativos, de V^E. Por otra parte, el pequeño desplazamiento hacia la derecha que, con el aumento de la temperatura, presentan los mínimos de las curvas experimentales, es mejor reproducido por la predicción obtenida con PACLA2. De hecho, las curvas predichas con PACLA1 resultan ser totalmente simétricas entre sí, pudiéndose localizar todos los mínimos a una composición algo superior a la fracción equimolar. La disminución de los V^E experimentales con el aumento de la temperatura, es una característica cualitativamente bien reproducida por ambas predicciones, como demuestra la representación $V^E(x=0.5)$ vs. temperatura de la figura A1.14(c). Frente a la variación aleatoria con la temperatura mostrada por los errores de PACLA1, el juego PACLA2 evidencia una disminución regular de los mismos con el aumento de la temperatura (tabla A1.2). Indicar, finalmente, que la comparación entre los errores promedio de V^E,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

asociados a ambas predicciones, resulta netamente favorable a PACLA1 con un 18.37%, frente al 68.4% de PACLA2.

Las predicciones obtenidas, con los dos juegos de parámetros, para $\overline{V}_i$ (i=1,2) resultan muy apropiadas (figuras A1.19(a) y A1.20(a)). A excepción del $\overline{V}_2$ predicho con PACLA2, el modelo suministra valores de los volúmenes molares parciales inferiores a los experimentales. Salvo el 1.5% presentado por el modelo para el caso antes exceptuado, los errores promedio siempre son inferiores al 1%: 0.79% con PACLA1 y 0.64% con PACLA2 para $\overline{V}_1$, y 0.20% con PACLA1 para $\overline{V}_2$. La defectuosa estimación de $\overline{V}_2$ hecha por el modelo con PACLA2, se hizo extensiva a la correspondiente propiedad a dilución infinita. Los valores de $\overline{V}_1^{\infty}$ obtenidos con PACLA2 son los más acertados (figura A1.31(a)). El crecimiento que muestran los volúmenes molares parciales de exceso de los dos componentes en todo el rango de concentraciones es bien predicho por el modelo de Nitta y col. con PACLA1 y PACLA2 (figuras A1.19(b) y A1.20(b)). Al igual que las propiedades cuasiexperimentales, las dos predicciones de $\overline{V}_1^E$ y $\overline{V}_2^E$ poseen un valor negativo, aunque las correspondientes a PACLA2 son algo menores en valor absoluto. Las aparentes diferencias entre las predicciones de $\overline{V}_1^E$ obtenidas con PACLA1 y con PACLA2 no son evidenciadas por los errores promedio alcanzados, ya que éstos son del 70.5% para el juego de Ortega y col. (1998b) y del 71.5% para el de Fernández y col. (1993). En cambio, para $\overline{V}_2^E$ los errores presentados por el modelo sí difieren notablemente en razón del juego usado: 20.8% con PACLA1 y 69.0% con PACLA2. A dilución infinita, el modelo da mejores valores del volumen molar parcial de exceso de ambos componentes con PACLA1; siendo los obtenidos con PACLA2 mayores (menos negativos) que los experimentales (ver tablas 2.25 y A1.1). En la figura A1.31(b) se muestra la comparación de los resultados del modelo para $\overline{V}_1^{E,\infty}$.

Las predicciones de $(\partial V^E/\partial T)_p$ también fueron hechas con los dos juegos de parámetros citados. En ambos casos, los resultados del modelo reproducen bien el carácter negativo de la propiedad y se aproximan cuantitativamente casi por igual al valor experimental de la misma (figuras A1.40(a) y A1.41(a)). Cabe apostillar a esto último que, si bien ambas predicciones muestran diferencias

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

similares con los resultados experimentales, las obtenidas con el juego PACLA1 subestiman los valores experimentales de $(\partial V^E/\partial T)_p$, mientras que las obtenidas con PACLA2 los sobrestiman. También, las predicciones obtenidas con PACLA1 y PACLA2, coinciden en mostrar una variación de $(\partial V^E/\partial T)_p$ con la temperatura, que resulta ser opuesta a la evidenciada por la magnitud experimental. Aunque ninguna de las dos predicciones acierta a reproducir plenamente la simetría de las curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$, las obtenidas con PACLA1 son las que muestran una mayor similitud. Los errores promedio en el coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso son, para PACLA1 y PACLA2, del 32.1% y del 29.1%, respectivamente.

Por lo que se refiere a las predicciones del modelo de Nitta y col. para $(\partial H^E/\partial p)_T$, podemos también encontrar coincidencias entre las obtenidas con el juego PACLA1 y las alcanzadas usando PACLA2. El carácter positivo de los valores predichos de $(\partial H^E/\partial p)_T$ (coherente con los resultados experimentales), la incapacidad de reproducir adecuadamente la inclinación hacia la región más rica en *n*-heptano que presentan los máximos de las curvas experimentales y el crecimiento que, con el incremento de la temperatura, muestran las $(\partial H^E/\partial p)_T$ predichas (contrario al comportamiento experimental), son propiedades que se cumplen en ambas predicciones (figuras A1.40(b) y A1.41(b)). Usando el juego de parámetros PACLA1 se obtienen, con relación a los experimentales, valores sobrestimados de $(\partial H^E/\partial p)_T$, mientras que con PACLA2 se logran predicciones que subestimaban, en todos las casos, el valor de la propiedad. El error promedio para $(\partial H^E/\partial p)_T$ es del 41.0% con PACLA1 y del 30.0% con PACLA2.

Usando ambos juegos de parámetros, el modelo de Nitta y col. suministra resultados satisfactorios para el coeficiente de expansión térmica isobárico del sistema *n*-heptano + 1–clorooctano. Las figuras A1.40(c) y A1.41(c) revelan, al compararlas, que las predicciones obtenidas con el juego PACLA2 reproducen más acertadamente la forma de las curvas de α. Como confirmación a lo dicho, indicar que, frente al 3.0% obtenido con PACLA1, el modelo presenta un error

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

promedio del 1.3% cuando es usado, para la estimación de α, con el juego PACLA2.

Sistema n-heptano + 1–octanol

Tanto los originales de Nitta y col. (PAAOL1), como los que reportaron, posteriormente, Fernández y col. (1990) (PAAOL2), fueron los juegos de parámetros utilizados en la aplicación del modelo al sistema *n*-heptano + 1–octanol. La forma de las curvas experimentales de V^E (una sigmoide negativo-positiva) resulta inalcanzable para el modelo, cuando éste es usado con los dos juegos de parámetros disponibles (figuras A1.6 y A1.7). Si bien los valores de V^E predichos con PAAOL1 son enteramente negativos a todas las temperaturas, las curvas logradas con PAAOL2 tienden a reproducir tímidamente el paso a positivo de los volúmenes de exceso en la región más rica en *n*-heptano. También se observa que, con el juego PAAOL2, el modelo es capaz de reproducir, aunque no a la misma fracción molar, la inversión o cruce que presentan las curvas experimentales. Adicionalmente y dentro del desacierto de ambas predicciones, se comprueba que los valores de V^E obtenidos con PAAOL2 son más coherentes con los experimentales que los predichos con PAAOL1. La disminución que el volumen de exceso a la fracción equimolar verifica con el aumento de la temperatura (figura A1.14(d)) es reproducida por el modelo, al menos de forma cualitativa, en ambos casos. El error, promediado para todas las temperaturas, es del 811.7% cuando se usó el juego PAAOL1 y del 280.4% con el PAAOL2.

Las predicciones de $\overline{V}_i$ obtenidas con PAAOL1 y PAAOL2 resultan opuestas, en el grado de bondad que muestran, según se trate de componente 1 o del 2 (figuras A1.21(a) y A1.22(a)). Aunque las predicciones obtenidas con los dos juegos para $\overline{V}_1$ son muy similares, las alcanzadas con PAAOL2 manifiestan una correspondencia superior con los resultados experimentales. El modelo arroja un error promedio, para $\overline{V}_1$, del 0.95% con PAAOL1 y del 0.83% con PAAOL2. Por el contrario, las predicciones de $\overline{V}_2$ obtenidas con PAAOL1 son las mejores con un 0.22% de error promedio, frente al 2.26% de las derivadas con PAAOL2. Los valores de $\overline{V}_i^{\infty}$ (i=1,2) fueron predichos con más acierto cuando se usó el

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

juego de parámetros PAAOL2, como se puede comprobar cotejando los valores correspondientes de las tablas 2.25 y A1.1 u observando la comparación hecha para $\overline{V}_1^{\infty}$ en la figura A1.32(a). Los volúmenes molares parciales de exceso para el *n*-heptano no son adecuadamente estimados por el modelo con ninguno de los juegos disponibles. De hecho, comparando las experimentales con los dos conjuntos de curvas de $\overline{V}_1^{E}$ predichas (figuras A1.21(b) y A1.22 (b)), no se aprecian excesivas similitudes cuantitativas ni cualitativas. Lo dicho queda refrendado por los errores promedio presentados por el modelo para $\overline{V}_1^{E}$: 504.7% con PAAOL1 y 404.2% con PAAOL2. Para el componente 2, sin embargo, se aprecia una notable mejoría en las predicciones del volumen molar parcial de exceso obtenidas con PAAOL2, respecto a las alcanzadas con PAAOL1. Estas últimas dan curvas que, aún guardando un aspecto similar, subestiman en exceso las experimentales (figura A1.21(b)). En cambio, las curvas obtenidas con el juego de Fernández y col. (1990) replican con mayor fidelidad las experimentales (figura A1.22(b)). Los errores promedio para $\overline{V}_2^{E}$ son del 194.5% con PAAOL1 y del 45.7% con PAAOL2. Tanto los valores de $\overline{V}_1^{E,\infty}$ como los de $\overline{V}_2^{E,\infty}$ son siempre mejor predichos con PAAOL2. La figura A1.32(b) muestra, para el caso de $\overline{V}_1^{E,\infty}$, la comparación entre ambas predicciones.

La forma poco ortodoxa que poseen las curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ para el sistema *n*-heptano + 1–octanol, no es adecuadamente replicada por las predicciones del modelo de Nitta y col (figuras A1.42(a) y A1.43(a)). No obstante, se atisba en las estimaciones obtenidas con el juego PAAOL2 una cierta tendencia a reproducir algunas características observables en las representaciones gráficas de $(\partial V^E/\partial T)_p$. La particular forma de "S" que presentan o la doble inversión que verifican las líneas representativas de las diferentes temperaturas, son rasgos que se contemplan en las curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ predichas con PAAOL2. Por el contrario, las curvas obtenidas con PAAOL1 adolecen de todos estos caracteres siendo casi parabólicas y totalmente negativas. También desde un punto de vista cuantitativo las predicciones con PAAOL2 son más adecuadas, mostrando un 54.8% de error promedio frente al 219.5% alcanzado por las deducidas con PAAOL1.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Las pautas generales advertidas en el análisis de $(\partial V^E/\partial T)_p$, se reeditan en la $(\partial H^E/\partial p)_T$ del sistema *n*-alcano + 1–alcohol estudiado aquí, no en vano ambas propiedades guardan una estrecha relación. La figura A1.42(b) y la A1.43(b) revelan, de forma inmediata, la mejora (cualitativa y cuantitativa) que supone el uso del juego de parámetros PAAOL2 en la predicción de $(\partial H^E/\partial p)_T$ con el modelo de Nitta y col. Los errores promedio obtenidos dan buena cuenta de lo dicho, por cuanto se pasa de un 320.9% con PAAOL1 a un 98.9% con el juego PAAOL2.

El análisis de las predicciones obtenidas, en este caso, para el coeficiente de expansión térmica isobárico introduce una excepción al patrón establecido para otras propiedades. Así, usado en conjunción con el juego PAAOL2, el modelo muestra una peor capacidad predictiva para el α que cuando es utilizado con PAAOL1 (figuras A1.42(c) y A1.43(c)). La estimación poco afortunada de α para el 1–octanol que, con el juego de Fernández y col. (1990), hace el modelo (figura A1.36(f)), podría explicar los resultados descritos. Los errores promedio son del 1.9% y del 6.99% cuando el modelo es ensayado con PAAOL1 y con PAAOL2, respectivamente.

Sistema butanoato de metilo + n-octano

En razón del criterio seguido en este trabajo, al respecto de analizar cómo influye la naturaleza del segundo compuesto (*n*-alcano, cicloalcano, 1–cloroalcano o 1–alcohol) en las propiedades de mezcla, obviamos la aplicación del modelo de Nitta y col. al sistema butanoato de metilo + *n*-heptano. Solamente, por tanto, se aplicó el modelo al sistema butanoato de metilo + *n*-octano, y se emplearon, para ello, tres juegos de parámetros diferentes (PEA1, PEA2 y PEA3).

El carácter positivo que posee el volumen de exceso a las diferentes temperaturas, fue predicho por el modelo con los tres juegos de parámetros (figuras A1.8, A1.9 y A1.10). Aunque, desde un punto de vista cuantitativo, las predicciones obtenidas con el juego PEA1 son las más acertadas, sus curvas representativas no muestran el desplazamiento hacia la región más rica en *n*-

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

alcano que evidencian los máximos de las experimentales. Si bien usado con el juego PEA2, el modelo subestima los valores de V^E, también predice curvas de simetría análoga a la de las experimentales. Finalmente, en combinación con PEA3, el modelo proporciona resultados de V^E ligeramente sobrestimados, con respecto a los experimentales, observándose, en su representación gráfica, un solapamiento de las curvas predichas en la región más pobre en butanoato de metilo. Los tres juegos de parámetros posibilitan que el modelo reproduzca el crecimiento mostrado por los V^E experimentales con el aumento de la temperatura (ver figura A1.15(a) con los valores de $V^E(x=0.5)$). Los errores promedio que se obtienen para el sistema butanoato de metilo + *n*-octano son, respectivamente, del 7.8% con PEA1, del 20.8% con PEA2 y, por último, del 9.5% con PEA3.

Las predicciones de $\overline{V}_i$ obtenidas con PEA1 y PEA2 guardan, entre sí, ciertas similitudes. Con los dos juegos, el modelo reproduce mejor el volumen molar parcial del componente 2 que el del 1, logrando también, en ambos casos, valores de $\overline{V}_1$ sobrestimados y de $\overline{V}_2$ subestimados, respecto a los experimentales (figuras A1.23(a) y A1.24(a)). No obstante, en términos de los errores promedio presentados para $\overline{V}_1$ y $\overline{V}_2$, esas dos predicciones sí muestran diferencias. Así, con PEA1 el modelo evidencia un error promedio del 8.76% para $\overline{V}_1$ y del 0.42% para $\overline{V}_2$, mientras que con PEA2 fue del 4.0% para $\overline{V}_1$ y del 0.58% para $\overline{V}_2$. Las predicciones logradas con PEA3 resultan algo más inestables, en comparación con las otras dos, sobre todo las de $\overline{V}_2$ (figura A1.25(a)). Los errores promedio para PEA3 son del 7.14% para $\overline{V}_1$ y del 8.7% para $\overline{V}_2$. Como puede comprobarse al comparar los resultados listados en las tablas 2.26 y A1.1, los $\overline{V}_1^{\infty}$ fueron mejor predichos con el juego PEA2 (figura A1.33(a)), mientras que los $\overline{V}_2^{\infty}$ lo fueron con el PEA1. Con los tres juegos de parámetros, el modelo suministra valores de $\overline{V}_1^E$ positivos y decrecientes en todo el rango de concentración del éster alifático y predice $\overline{V}_2^E$ también positivos e igualmente decrecientes en todo el rango de concentración del *n*-octano. Las figuras A1.23(b), A1.24(b) y A1.25(b) muestran la comparación entre los valores de $\overline{V}_i^E$ estimados a partir de la información experimental y los predichos con el modelo. Con PEA1 se obtienen, para los dos componentes, las mejores predicciones del volumen molar parcial de exceso,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

siendo los errores promedio del 15.3% para $\overline{V}_1^E$ y del 15.7% para $\overline{V}_2^E$. Usando el juego PEA2, el modelo subestima en exceso los valores de $\overline{V}_i^E$ (i=1,2) y, debido a ello, presenta los mayores errores con un 18.9% para $\overline{V}_1^E$ y del 26.2% para $\overline{V}_2^E$. Finalmente, los errores derivados con PEA3 son del 15.6% para $\overline{V}_1^E$ y del 19.6% para $\overline{V}_2^E$. La mejor estimación de los volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita para el componente 1 se logra, salvo a 313.15 K, con el juego PEA1 (figura A1.33(b)). El mejor valor de $\overline{V}_1^{E,\infty}$ a 313.15 K y los mejores de $\overline{V}_2^{E,\infty}$, a todas las temperaturas, se obtienen con PEA3.

Las predicciones obtenidas para $(\partial V^E/\partial T)_p$ muestran, con cada juego de parámetros, ciertas peculiaridades que describiremos. Si bien las curvas obtenidas con PEA1 y con PEA2 resultan ser enteramente positivas en todo el rango de composiciones, no alcanzan a replicar la simetría y altura de las experimentales (figuras A1.44(a) y A1.45(a)). En ambos casos (con PEA1 y PEA2), las curvas predichas muestran un desplazamiento de los máximos hacia las regiones más ricas en éster alifático. Por su parte, las predicciones derivadas con PEA3 no evidencian, al representarlas, la forma parabólica esperada, sino un aspecto de "S" con una región, comprendida entre las fracciones molares 0 y 0.2 en éster, de valor negativo de la propiedad (figura A1.46(a)). El modelo no es capaz, en conjunción con el juego PEA1, de predecir la variación de $(\partial V^E/\partial T)_p$ con la temperatura, mostrando la predicción un decrecimiento moderado, con el aumento de la temperatura, que contrasta con el crecimiento más acusado de los valores experimentales. Por el contrario, con PEA2 y PEA3, el modelo sí reproduce el aumento de $(\partial V^E/\partial T)_p$ al pasar de 283.15 a 313.15K. No obstante lo anterior, se verifica, para los tres juegos de parámetros, que la diferencia entre dos curvas sucesivas se hacía mayor al aumentar la temperatura (variación cuasiexponencial), lo cual es incoherente con la variación lineal que, en términos relativos, muestran las experimentales. Los errores promedio son del 19.8% con PEA1, del 22.8% con PEA2 y del 47.7% con PEA3.

El comentario de las predicciones obtenidas con el modelo de Nitta y col. para el coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso de la mezcla

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

butanoato de metilo + *n*-octano, puede ser, de manera global, el mismo que para $(\partial V^E/\partial T)_p$. A saber, la coherencia que, en términos de su forma (parabólica) y valor (negativo), muestran las curvas experimentales de $(\partial H^E/\partial p)_T$ y las predichas con PEA1 y PEA2 (figuras A1.44(b) y A1.45(b)), no se mantiene, como ocurrió con $(\partial V^E/\partial T)_p$, para el caso de las predicciones con PEA3 cuyas curvas son sigmoidales (figura A1.46(b)). La inclinación, hacia la zona rica en éster, evidenciada por los mínimos de las curvas de $(\partial H^E/\partial p)_T$ obtenidas con PEA1 y PEA2, también puede entenderse como análoga a la mostrada por los máximos de las de $(\partial V^E/\partial T)_p$ predichas con esos juegos. Otra analogía es la variación invertida que, con respecto a los experimentales, muestran los valores de $(\partial H^E/\partial p)_T$ predichos con PEA1 al aumentar la temperatura, y que no se observa en las restantes predicciones. La variación relativa cuasiexponencial con el aumento de la temperatura que ofrecen las curvas predichas en los tres casos, sigue contraviniendo, como ocurría con $(\partial V^E/\partial T)_p$, la dependencia con la temperatura lineal del $(\partial H^E/\partial p)_T$ experimental. En este caso, los errores promedio son del 50.0% para PEA1, del 36.4% para PEA2 y del 138.6% para PEA3.

Las predicciones obtenidas, con los tres juegos de parámetros, para las α de mezcla (figuras A1.44(c), A1.45(c) y A1.46(c)) y las de los compuestos puros (figura A1.36), son, en general, poco acertadas. Si bien las curvas predichas, con los tres juegos, no guardan parecido formal alguno con las experimentales, todas las predicciones logran reproducir el crecimiento de la propiedad con el aumento de la temperatura. Mención aparte merecen las predicciones de α obtenidas con PEA3 que, a diferencia de las otras dos, subestiman en exceso esta propiedad. Los errores, siempre promediados para las cuatro temperaturas, son del 4.0% con PEA1, del 3.2% con PEA2 y del 564.0% con PEA3.

Sistema butanoato de metilo + 1–clorooctano

Para el sistema butanoato de metilo + 1–clorooctano sólo se pudo ensayar el modelo con Nitta y col. con el juego de parámetros PECLA debido a Ortega y col. (1988*b*) (epígrafe 4.2.1). En lo referente al V^E, el modelo alcanza valores positivos a todas las temperaturas, los cuales, una vez representados, dan lugar a

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

curvas algo más altas y menos inclinadas (hacia la zona más rica en éster alifático) que las experimentales (figura A1.11). El crecimiento del volumen de exceso con el aumento de la temperatura no es reproducido por el modelo, evidenciando las predicciones un comportamiento justamente contrario. Analizando la variación con la temperatura en términos relativos, esto es, obviando si la propiedad crece o no con el aumento de la temperatura, se observa que el modelo sí es capaz, en este caso, de replicar la variación cuasiexponencial que, en su evolución desde 283.15 a 313.15 K, presentan las curvas experimentales de V^E. El error promedio cometido es del 43.3%.

Frente a los excelentes resultados obtenidos para $\overline{V}_2$, el modelo suministra, con el juego PECLA, predicciones de $\overline{V}_1$ que resultaron bastantes desacertadas, por cuanto sobrestimaban los valores experimentales de manera ostensible (figura A1.26(a)). Los errores promedio del 8.94% para $\overline{V}_1$ y del 0.11% para $\overline{V}_2$, no hacen más que confirmar lo antedicho. Los valores del volumen molar parcial a dilución infinita del 1–cloroalcano resultan, como era de esperar, mucho más acertados (de hecho son casi iguales a los experimentales) que los de $\overline{V}_1^{\infty}$. Estos últimos se representan en la A1.34(a). Aunque reproduce el carácter positivo y el decrecimiento, en todo del rango de composiciones, evidenciados por $\overline{V}_1^E$ y $\overline{V}_2^E$, el modelo alcanza, con el juego PECLA, valores notablemente sobrestimados respecto a los experimentales. Incluso en la propia forma de las curvas representativas, ver la figura A1.26(b), se evidencian las diferencias existentes entre los resultados de $\overline{V}_i^E$ predichos y experimentales. Los errores promedio son del 33.2% para $\overline{V}_1^E$ y del 101.9% para $\overline{V}_2^E$. También los valores del volumen molar parcial de exceso a dilución infinita fueron estimados deficientemente por el modelo, sobre todo los correspondientes al componente 1 (figura A1.34(b)).

También para el sistema éster alifático + 1–cloroalcano estudiado aquí, se obtienen curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ que, por causa del ajuste alcanzado con la función $V^E=V^E(x,T)$, presentaban formas poco habituales. Las curvas seudoparabólicas y positivas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ no se asemejan, en lo absoluto, a las predichas con el juego PECLA (figura A1.47(a)). Estas últimas cambian, de manera gradual, desde un

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

aspecto sigmoidal a 283.15 K hasta una parábola negativa a 313.15K. El modelo de Nitta y col. ni siquiera predice el crecimiento de la propiedad con el aumento de la temperatura, ya que la $(\partial V^E/\partial T)_p$ predicha disminuye (esto es, aumenta su negatividad) al incrementar la temperatura. El error, en este caso, alcanza un valor promedio del 225.2%.

Para la $(\partial H^E/\partial p)_T$ son aún peores las predicciones del modelo con el juego PECLA. La forma irregular de las curvas experimentales contrasta, de forma notable, con las perfectas parábolas, positivas y de mayor magnitud, que surgieron al representar las predicciones obtenidas (figura A1.47(b)). En oposición a las curvas experimentales de $(\partial H^E/\partial p)_T$, las predichas con PECLA evidencian un crecimiento de la magnitud al aumentar la temperatura. Indicar, finalmente, que la situación, en el límite del valor cero, de la curva de $(\partial H^E/\partial p)_T$ a 303.15 K, unido a su forma irregular (con dos cambios sucesivos de negativo a positivo), hace que, al compararla con su homónima predicha, se obtenga un error desmedido (tabla A1.2) que, en razón de lo dicho, podría considerarse poco realista. Si además añadimos al error total, el obtenido por causas similares a 313.15 K, no es de extrañar que, al promediar sobre las cuatro temperaturas, se alcance un valor del 11087%.

Las α predichas con PECLA muestran un nivel de aproximación a los resultados experimentales superior al evidenciado por otras propiedades. Si bien, cualitativamente al menos, muestran algunas deficiencias al compararlas con las experimentales por razón de la forma y separación entre ellas (figura A1.47(c)), las curvas de α obtenidas con PECLA resultan particularmente acertadas en otros aspectos (aumentaban en valor con el incremento de la temperatura). El error promedio para esta propiedad es del 6.0%.

Sistema butanoato de metilo + 1–octanol

Por último, afrontamos el comentario de las predicciones obtenidas con el modelo de Nitta y col. para el sistema butanoato de metilo + 1–octanol. En esta ocasión se dispuso de dos juegos de parámetros diferentes, PEAOL1 y PEAOL2,

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

cuyas predicciones, para el volumen molar de exceso, resultan muy diferentes. El aspecto de sigmoide positivo-negativa (más acusado a menores temperaturas) de las curvas predichas usando el juego PEAOL1 (figura A1.12), contrasta, de forma evidente, con la forma parabólica y el valor totalmente positivo que poseen las obtenidas con PEAOL2 (figura A1.13). Además de en la apariencia, las curvas predichas con PEAOL2 se asemejan a las experimentales en el crecimiento que evidencian con el aumento de la temperatura. Las predicciones obtenidas con PEAOL1, por el contrario, dan lugar a curvas que decrecen con el aumento de la temperatura (ver figura A1.15(c) con los valores $V^E(x=0.5)$). La bondad de los parámetros PEAOL2 permite que el modelo reproduzca la variación relativa cuasiexponencial con el incremento de la temperatura que exhiben las curvas experimentales. Los errores promedio obtenidos con los dos juegos de parámetros son: 123.2% (PEAOL1) y12.4% (PEAOL2).

Los volúmenes molares parciales para el componente 1, en la mezcla butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2), son mejor predichos usando el juego PEAOL2, con un error promedio del 4.28%, que usando el PEAOL1, con un error del 8.21%. Por el contrario, los $\overline{V}_2$ son mejor estimados por el modelo con PEAOL1 (0.48% de error), que con PEAOL2 (2.21% de error). Las figuras A1.27(a) y A1.28(a) muestran la comparación entre las curvas predichas y las experimentales para este caso. También varía, en razón del juego de parámetros, el grado de acierto en las predicciones del modelo para el volumen molar parcial a dilución infinita de los dos componentes. Así, con PEAOL1 se obtienen los mejores resultados para $\overline{V}_2^{\infty}$, y con PEAOL2 para $\overline{V}_1^{\infty}$ (figura A1.35(a)). Las predicciones del modelo para el volumen molar parcial de exceso resultan drásticamente diferentes cuando son hechas con uno u otro juego de parámetros. Mientras que, con PEAOL2, se obtienen valores de $\overline{V}_i^E$ (i=1,2) relativamente razonables (figura A1.28(b)), con el otro juego se alcanzan predicciones que difieren ostensiblemente de los resultados experimentales. Como se puede ver en la figura A1.27(b), con PEAOL1 el modelo ni siquiera puede replicar, sobre todo para el componente 2, la forma de las curvas de $\overline{V}_1^E$ y $\overline{V}_2^E$. Los errores promedio reflejan adecuadamente lo dicho, ya que con PEAOL1 son del 170.4% para $\overline{V}_1^E$ y

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

del 91.8% para $\overline{V}_2^E$, en tanto que con PEAOL2 el modelo presenta un 15.2% de error promedio para $\overline{V}_1^E$ y un 19.3% para $\overline{V}_2^E$. Notoria es también la mejoría que se aprecia en los $\overline{V}_i^{E,\infty}$ (i=1,2) predichos con PEAOL2, frente a los valores suministrados por el modelo con PEAOL1 (en la figura A1.35(b) se muestra la comparación para $\overline{V}_1^{E,\infty}$).

Como en casos anteriores (y por razones similares), la forma que presentan las curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ resulta poco convencional. No obstante, este hecho no justifica, al menos totalmente, el precario nivel de las predicciones obtenidas con el modelo de Nitta y col. para esta propiedad. Frente al aspecto seudoparabólico y positivo de las curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$, el modelo produce, con PEAOL1, curvas parabólicas, negativas y mayores en valor absoluto que las experimentales (figura A1.48(a)). Con el juego PEAOL2 se obtienen curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ parabólicas, positivas y de magnitud algo más similar a las experimentales (figura A1.49(a)). En cuanto a la variación con la temperatura, el modelo es capaz de predecir, con ambos juegos de parámetros, la disminución de $(\partial V^E/\partial T)_p$ con el aumento de la temperatura. El error promedio con PEAOL1 es del 801%, mientras que con PEAOL2 es del 26.0%.

La distorsión que presentaban las curvas de $(\partial V^E/\partial T)_p$ se ve aumentada en las de $(\partial H^E/\partial p)_T$, llegando a darse, en la curva de 283.15 K, una forma de doble "S" (con dos mínimos y un máximo) que, además, estaba ubicada sobre la línea del valor cero (figura 2.59(b)). Este tipo de peculiaridades (sobre todo la proximidad a cero del valor de la propiedad) puede, como ya explicamos en un caso anterior, aumentar ficticiamente el error, al comparar las curvas predichas con las experimentales. La problemática descrita se ve potenciada cuando, como en el caso de los parámetros PEAOL1, se obtienen predicciones cuyo valor es mucho mayor que el de las experimentales (aproximadamente un orden de magnitud superior) y cuya forma es la de una parábola ordinaria y enteramente positiva (figura A1.48(b)). En cambio, con PEAOL2 se obtienen curvas que, aún no llegando a parecerse a las de $(\partial H^E/\partial p)_T$, sí presentan una forma variable con la temperatura y una magnitud del orden de las experimentales (figura A1.49(b)).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Las dos predicciones muestran un crecimiento de la magnitud con el aumento de la temperatura. Los errores promedio son del 3585% con PEAOL1 y del 200.2% con PEAOL2.

La bondad de las predicciones, obtenidas con el modelo de Nitta y col., para el coeficiente de expansión térmica isobárico es mayor cuando se usa el juego PEAOL1. Este hecho resulta sorprendente a la luz de los malos resultados obtenidos en la predicción de las otras propiedades con PEAOL1. Con los dos juegos de parámetros, el modelo reproduce el crecimiento de la propiedad con el aumento de la temperatura. Con ninguno de los juegos es capaz el modelo de replicar a la perfección el α experimental del sistema butanoato de metilo + 1–octanol a las distintas temperaturas (figuras A1.48(c) y A1.49(c)), pero las predicciones obtenidas con PEAOL1 son los suficientemente aproximadas, como para alcanzar un error promedio del 4.6%. El error con PEAOL2 fue del 8.7%.

Modelos UNIFAC-VISCO y UNIVISC

Sistema n-heptano + n-octano

Con UNIFAC-VISCO y con UNIVISC, se alcanzan predicciones de la ν correspondiente al sistema *n*-heptano + *n*-octano, que resultan ser, al compararlas con los resultados experimentales a todas las temperaturas, igualmente excelentes. El grado de bondad alcanzado por las dos predicciones es tan alto, que resultan indistinguibles, cuando son representadas conjuntamente, las curvas predichas y las de ν experimental, tal y como se puede observar en las figuras A2.1 y A2.17. Los errores promedio son del 0.05% para UNIFAC-VISCO y del 0.07% para UNIVISC.

Sistema n-heptano + ciclooctano

Como ya indicamos, sólo se pudo aplicar el modelo de Chevalier y col. (1988) para el caso del sistema *n*-heptano + ciclooctano. Aunque este modelo

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

sobrestima, sistemáticamente, la ν de mezcla experimental (figura A2.2), no lo hace por igual a todas las temperaturas, observándose una mejoría relativa de las predicciones, conforme aumenta la temperatura (tabla A2.3). Los resultados de ν, obtenidos con UNIFAC-VISCO, evidencian, al igual que los experimentales, una disminución del valor de la propiedad con el aumento de la temperatura. El error promedio presentado por el modelo, en esta ocasión, es del 8.24%.

Sistema n-heptano + 1–clorooctano

La viscosidad cinemática de la mezcla *n*-heptano + 1–clorooctano sí pudo ser predicha con los dos modelos. Las curvas representativas de ν, obtenidas con los métodos UNIFAC-VISCO y UNIVISC, mostraron una notable similitud con las experimentales, aunque se observó, figuras A2.3 y A2.18, que los dos modelos subestiman siempre la propiedad. También se puede comprobar que, con el aumento de la temperatura, los resultados de ambos modelos muestran una doble coincidencia: la disminución del valor de ν y el empeoramiento relativo de las predicciones (tabla A2.3). En cualquier caso, el modelo UNIFAC-VISCO, con un 0.67% de error promedio, demuestra ser más efectivo en la predicción de ν, para este sistema, que el método UNIVISC, cuyo error es del 1.46%.

Sistema n-heptano + 1–octanol

Según el modelo empleado en su obtención, las predicciones de ν, para este sistema, muestran un comportamiento contradictorio. Así, con el aumento de la temperatura, el error en la estimación de ν aumentaba con UNIFAC-VISCO y diminuía con UNIVISC (tabla A2.3). Por otro lado, en comparación con los experimentales, los resultados de UNIFAC-VISCO los subestiman (figura A2.4), mientras que los de UNIVISC tienden a sobrestimarlos (figura A2.19). No obstante lo anterior, también es cierto que ambos modelos dan, por igual, curvas que reproducen la forma de las experimentales (de manera muy aproximada) y su variación con la temperatura. Los errores promedio para UNIFAC-VISCO y UNIVISC son del 2.48% y del 3.53%, respectivamente.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistema butanoato de metilo + n-octano

También hay, en este caso, diferencias de tipo cualitativo y cuantitativo entre las predicciones de ν obtenidas con UNIFAC-VISCO y UNIVISC. En comparación con los experimentales, los valores de ν alcanzados con el modelo de Wu (1986) son siempre superiores (figura A2.20), mientras que los derivados del método de Chevalier y col. (1988) muestran un comportamiento más variable, pasando, gradualmente, de sobrestimarlos a 283.15 K a subestimarlos a 313.15 K (figura A2.5). También la variación del error con el incremento de la temperatura difiere en los dos modelos, observándose que en UNIVISC siempre disminuye, mientras que en UNIFAC-VISCO disminuye al principio para luego aumentar (tabla A2.3). Ambas predicciones contemplan, igualmente, la disminución de ν con el aumento de la temperatura, aunque es la obtenida con UNIFAC-VISCO la que da curvas más parecidas a las experimentales. Como en otros casos, los resultados de UNIFAC-VISCO, con un error promedio del 0.63%, son mejores que los de UNIVISC, con un 2.22% de error, para el sistema butanoato de metilo + *n*-octano.

Sistema butanoato de metilo + ciclooctano

Las predicciones que se obtuvieron con el modelo UNIFAC-VISCO para la viscosidad cinemática del sistema butanoato de metilo + ciclooctano resultan ser poco satisfactorias. Aparte de sobrestimar los valores experimentales, a todas las temperaturas, las predicciones no muestran, al ser representadas, el aspecto de las curvas de ν experimentales (figura A2.6). Pese a lo dicho, resulta destacable el acierto del modelo al predecir una disminución de ν asociada al aumento de la temperatura. Resaltar, por último, que el error del modelo disminuye a medida que aumenta la temperatura (tabla A2.3), aunque ello no evita que se alcance un valor medio del 9.15%

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sistema butanoato de metilo + 1–clorooctano

Sólo pudo aplicarse el modelo UNIFAC-VISCO a la hora de predecir la viscosidad cinemática del sistema butanoato de metilo +1–clorooctano a las cuatro temperaturas. La predicción de valores de ν sobrestimados con respecto a los experimentales, la diferencia aparente de forma entre las curvas experimentales y las predichas (algo más acusada a menores temperaturas) y la mejora de las predicciones con el aumento de la temperatura, son características verificadas por los resultados del modelo para este sistema (figura A2.7). Como en los restantes casos, el modelo también supo reproducir aquí la disminución de ν con el aumento de la temperatura. El error promedio es del 2.44%.

Sistema butanoato de metilo + 1–octanol

Finalmente, para la predicción de la ν del sistema butanoato de metilo + 1–octanol pudieron volverse a aplicar los dos modelos. Sin llegar a establecer, en razón de los resultados de ambos métodos, pautas fijas de comportamiento, sí podemos indicar, al menos de una forma genérica, que UNIFAC-VISCO tienden a estimar en exceso la propiedad, mientras que UNIVISC tiende a subestimarla (figuras A2.8 y A2.21). Los dos modelos logran curvas de aspecto similar a las experimentales que, además, se disponen en el adecuado orden decreciente con el aumento de la temperatura. También, para este sistema, las predicciones de UNIFAC-VISCO son mejores con un 2.59% de error promedio, frente al 4.27% de UNIVISC.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

5.2. ANÁLISIS DE LAS PREDICCIONES EN LOS SISTEMAS TERNARIOS

Siguiendo la misma estructura empleada en el caso de las binarias, aquí comentaremos los resultados obtenidos en la aplicación de los modelos teóricos a los sistemas ternarios. Cabe recordar que, al igual que con las determinaciones experimentales, el uso de los modelos quedó circunscrito a las dos temperaturas extremas del intervalo de estudio. El modelo de Nitta y col. sólo pudo aplicarse a tres de los cuatro tipos diferentes de sistemas ternarios estudiados, quedando también restringida la aplicación al volumen molar de exceso V_{123}^{E}. Por otra parte, sobre la base de las razones ya expuestas para el caso de las binarias, el modelo UNIVISC no pudo aplicarse a los sistemas ternarios que contenían un cicloalcano o un 1–cloroalcano, mientras que el UNIFAC-VISCO sí pudo emplearse con los cuatro sistemas.

En los apéndices figuran, para cada modelo, los diagramas triangulares con las isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales y los predichos, tanto de V_{123}^{E} (modelo de Nitta y col., Anexo I) como de ν (modelos UNIFAC-VISCO o UNIVISC, Anexo II). También aparecen en los anexos, tablas que recogen los valores máximos y mínimos de la citada función desviación, así como las coordenadas composicionales a las que éstos fueron hallados. Las tablas con los errores derivados de la aplicación de los modelos también se incluyen en los anexos.

Modelo de Nitta y col.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + n-octano

Dado que los grupos funcionales intervinientes son los mismos, pudieron emplearse, para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + *n*-octano, los juegos de parámetros ya utilizados para los sistemas binarios del tipo éster alifático + *n*-alcano, esto es, PEA1, PEA2 y PEA3. Las mejores predicciones se obtienen con

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

el juego PEA1, siendo el error promedio de las dos temperaturas del 4.1%. Con los otros dos juegos, el modelo presenta errores promedio casi idénticos (del 21.6% con PEA2 y del 21.1% con PEA3), observándose, como diferencia, que con PEA2 el error se mantiene estable a las dos temperaturas, mientras que con PEA3 el error a 283.15 K fue muy superior al obtenido a 313.15K. Un análisis de las superficies representativas de la función $\delta V_{123}^{E} (= V_{123}^{E} - V_{123(\text{Nitta})}^{E})$, revela que con PEA1 (figuras A1.50 y A1.51) el modelo subestima en mayor medida los valores experimentales en la región más rica en *n*-heptano, mientras que en las regiones donde la proporción en éster era mayor se alcanzan los valores más negativos de δV_{123}^{E}, con un mínimo destacado, a 313.15 K, de –0.0734 $cm^3\ mol^{-1}$ (tabla A1.3). Cotejando las superficies obtenidas usando los parámetros PEA2 con las del V_{123}^{E} experimental, se observa que estas últimas superan en valor a las predichas, en casi todo el ámbito de composiciones (figuras A1.52 y A1.53). Con PEA2, las mayores diferencias positivas se hallan en las regiones donde no hay trazas del tercer componente y, además, el *n*-heptano se encuentra en una proporción relativa algo superior; mientras que, para el mismo juego, los mínimos de δV_{123}^{E} se encuentran a composiciones donde sólo hay *n*-heptano y *n*-octano a partes iguales. Finalmente, con PEA3 el modelo suministra predicciones que, al ser cotejadas con los resultados experimentales, muestran valores superiores casi en la totalidad de regiones (figuras A1.54 y A1.55). Los máximos y mínimos de δV_{123}^{E} (ver tabla A1.3) se hallan, para el caso PEA3, en las zonas muy ricas en butanoato de metilo y en las zonas intermedias del diagrama triangular, respectivamente.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + 1–clorooctano

Para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano +1–clorooctano se utilizó, también por coincidencia de los grupos implicados, el mismo juego (PECLA) empleado en las predicciones que se hicieron para el sistema butanoato de metilo + 1–clorooctano. En este caso, el modelo presenta mejores resultados a 313.15 K que a 283.15 K, siendo el error promedio de ambas temperaturas de un 32.7%. A excepción de la zona más abundante en el *n*-alcano, donde se alcanzan valores positivos de δV_{123}^{E}, las predicciones obtenidas con PECLA sobrestiman el valor

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

del V_{123}^E (figuras A1.56 y A1.57). En las regiones donde, siendo nula la fracción molar del *n*-alcano, la proporción del 1–cloroalcano es más elevada, se hallan las mayores diferencias negativas. En cualquier caso, los mínimos y máximos de δV_{123}^E y sus respectivas composiciones figuran, para este sistema ternario y a las dos temperaturas, en la tabla A1.3.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + 1–octanol

La concurrencia, en la mezcla ternaria, de los mismos grupos considerados en la binaria del tipo éster alifático +1–alcohol, hizo posible extender la aplicación de los juegos PEAOL1 y PEAOL2 al sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–octanol. Con el juego PEAOL2, las predicciones obtenidas evidencian una notoria mejoría, respecto a las derivadas con el otro juego, presentando un error promedio del 27.1%, muy inferior al 399.6% alcanzado con PEAOL1. El valor de δV_{123}^E, obtenido con las predicciones de PEAOL1, resulta positivo en la práctica totalidad de composiciones ternarias para las dos temperaturas (figuras A1.58 y A1.59), mostrando, la superficie representativa, un máximo en la región donde, siendo x_2=0, la proporción en éster es algo superior. Los escasos valores negativos de δV_{123}^E, obtenidos con PEAOL1, se localizan en la zona más rica en butanoato de metilo. Con PEAOL2, se obtienen predicciones de V_{123}^E que, en términos globales, sobrestiman los resultados experimentales en las regiones más ricas en éster y 1–alcohol, y los subestiman en las más abundantes en el *n*-alcano (figuras A1.60 y A1.61). Los máximos y mínimos de δV_{123}^E, para PEAOL1 y PEAOL2, también figuran en la tabla A1.3.

Modelos UNIFAC-VISCO y UNIVISC

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + n-octano

El análisis de la función diferencia $\delta\nu$ ($= \nu - \nu_{(\text{modelo})}$) revela que, para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano+ *n*-octano, ambos modelos suministran predicciones cuyo valor resulta ser superior al experimental a las dos temperaturas

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

y en casi todo el rango de composición ternaria (figuras A2.9, A2.10, A2.22 y A2.23). Al igual que ocurrió con las tres binarias constituyentes, las predicciones de UNIFAC-VISCO, con un 0.92% de error promedio, son más acertadas que las de UNIVISC, con un 2.8%, para este sistema ternario. Los máximos de $\delta\nu$, para el modelo UNIFAC-VISCO, se localizan siempre en regiones donde el *n*-octano era el componente casi único, mientras que el mínimo presenta ubicaciones distintas para 283.15 y 313.15 K (ver tabla A2.1). Para UNIVISC, en cambio, la $\delta\nu$ alcanzó los mayores valores positivos en las zonas más ricas en el éster alifático; sin embargo, los mínimos de la función desviación $\delta\nu$ para UNIVISC tienden, al aumentar la temperatura, a migrar hacia posiciones más centrales del diagrama triangular (figuras A2.22 y A2.23), aunque, no obstante, siempre se localizan en puntos donde el *n*-octano es dominante.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + ciclooctano

Los resultados de ν para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + ciclooctano obtenidos con UNIFAC-VISCO, muestran, especialmente a 283.15 K, un valor siempre superior a los experimentales (figuras A2.11 y A2.12). En este caso, el modelo alcanza un error promedio del 11.75%, que resulta ser el más alto de los cuatro sistemas ternarios. No habiéndose hallado máximos de $\delta\nu$, ya que la superficie de dicha función es enteramente negativa, los mínimos se localizan en la vecindad del vértice inferior izquierdo del diagrama triangular, donde, tal y como han sido construidos estos gráficos, la proporción mayoritaria corresponde al tercero de los componentes. En concreto, $\delta\nu$ a 313.15 K presenta un mínimo de $-0.1232\ mm^2\ s^{-1}$ a la composición (x_1=1050, x_2=0.0950) (tabla A2.1).

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + 1–clorooctano

El modelo de Chevalier y col. (1988) fue el único aplicable al sistema butanoato de metilo + *n*-heptano +1–clorooctano. Aunque en la mayor parte de las composiciones ternarias, el valor predicho de la viscosidad cinemática supera al experimental ($\delta\nu$ <0), quedan regiones, dentro del diagrama triangular, donde la

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

función diferencia posee valores positivos (figuras A2.13 y A2.14). Para este sistema, el error presentado por UNIFAC-VISCO, aunque algo peor a 283.15 K que a 313.15 K, es del 1.75% en promedio. Los máximos de $\delta\nu$ se sitúan en regiones donde, casi no habiendo éster, el 1–cloroalcano está en una proporción algo superior. Como se puede ver en la tabla A2.1, las coordenadas de los mínimos de $\delta\nu$ (entendidas como las fracciones molares correspondientes) revelan que éstos se hallan en zonas donde, estando el éster y el 1–cloroalcano en proporción similar, no hay apenas *n*-heptano.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + 1–octanol

La viscosidad cinemática del sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–octanol sí pudo ser predicha con los modelos UNIFAC-VISCO y UNIVISC. Las isolíneas de $\delta\nu$, obtenidas a partir de las predicciones de UNIFAC-VISCO, presentan una forma poco habitual y un valor mayoritariamente negativo a 283.15 K, que contrastan con la disposición más ordenada y el valor positivo de las correspondientes a la temperatura de 313.15 K (figuras A2.15 y A2.16). Por otro lado, la situación de las isolíneas de $\delta\nu$, obtenidas a partir de las predicciones de UNIVISC, revela que a 283.15 K los resultados del modelo sobrestiman los valores experimentales en mayor medida que a 313.15 K (figuras A2.24 y A2.25). Siguiendo la tónica de los restantes de sistemas (binarios y ternarios), donde ambos modelos pudieron aplicarse, el error promedio presentado por UNIFAC-VISCO (3.15%) es inferior al de UNIVISC (4.81%). Los máximos y mínimos de $\delta\nu$ para el modelo UNIFAC-VISCO se localizan en zonas ricas en el 1–alcohol, mientras que, para el modelo UNIVISC, los máximos de la función diferencia se hallan en la región más rica en éster, y los mínimos, como en el otro modelo, en la zona más rica en 1–octanol.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

5.3. 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 4.4.4, 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 (≡A+C+B), C+A+B (≡C+B+A) y B+A+C (≡B+C+A). Por otra parte, todos los modelos, excepto el de Kato que sólo se utilizó para los volúmenes de exceso, fueron empleados en la predicción de V_{123}^{E} y $\Delta\eta_{123}$ para los cuatro sistemas ternarios y a las temperaturas extremas del intervalo de estudio.

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 (4.170). 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 A3.1 del Anexo III de esta memoria. Por otro lado, la predicción de V_{123}^{E} mediante el modelo de Kato requirió, aparte de los $\overline{V}_i^{E,\infty}$ experimentales, de la obtención previa de los factores Λ_{ji} y Λ_{ij}. Siguiendo el procedimiento descrito por Kato y Suzuki (1978), estos coeficientes fueron evaluados, por medio de la ecuación (4.183), a partir de valores de V^E interpolados a las fracciones molares x=0.3 y x=0.7. En la tabla A3.4 (Anexo III) figuran los valores de Λ_{ji} y Λ_{ij} para todos los sistemas binarios constituyentes, así como los resultados, en términos de los

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

errores porcentuales y las desviaciones estándar, de la aplicación del modelo de Kato.

Para evitar una relación de resultados que, dada la abundante casuística existente, podría resultar farragosa, no vamos a hacer un análisis minucioso de lo obtenido para cada modelo, propiedad y/o temperatura. En su lugar, seguiremos una línea de comentario tendente a destacar las observaciones que consideramos más significativas. Los resultados, entendidos como los errores y las desviaciones estándar, que fueron obtenidos para los distintos modelos tratados (excepto el de Kato), figuran en las tablas A3.2 y A3.3 (Anexo III). Como en otros apartados de este mismo capítulo, sistematizaremos nuestros comentarios haciéndolos, de forma separada, para cada uno de los sistemas ternarios.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + n-octano

Los resultados obtenidos, con todos los modelos simétricos, para el V_{123}^{E} del sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + *n*-octano, revelan que el de Rastogi, cuyo error (promediando el de las dos temperaturas) es del 27.18%, es el que peor predice la citada propiedad. Por el contrario, el resto de los simétricos, excepto el de Acree y col. (con un error promedio del 3.81%), dan errores inferiores al 2%, destacando el de Kohler con un 1.44% de error promedio entre las dos temperaturas. Los modelos de Redlich 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 (2.14)) para correlacionar los datos de las mezclas binarias constituyentes. En cuanto a los distintos modelos asimétricos, cabe indicar que la disposición A+B+C es, en general, la que da un mejor resultado, mientras que la B+A+C es, también en la mayoría de los casos, la menos favorable para este sistema ternario. Además, considerando globalmente los resultados de las tres disposiciones posibles en cada modelo, se observa que los de Toop y Hillert (1980) son los más propicios entre los asimétricos y el de Hillert (1970) el más adverso. Para el total de sistemas, simétricos y asimétricos, no se observa una particular incidencia de la temperatura

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

en el grado de acierto de las predicciones. Por último, señalar que el método de Kato presenta un error promedio del 6.25% para el V_{123}^E de este sistema ternario.

Como ocurrió con V_{123}^E, la mayoría de los modelos semiteóricos simétricos suministran predicciones similares para la $\Delta\eta_{123}$, siendo el error, en esta ocasión, inferior al 7%. El modelo de Colinet se revela, por muy poca diferencia, como el mejor de los simétricos con un 6.38% de error promedio, el de Acree y col., con un 7.77% de error, resulta ligeramente peor y el de Rastogi es el más deficiente con un 30.03% de error promedio. También aquí, y por las razones ya expuestas, coincidien las predicciones de Redlich y Kister y Muggianu y col. Por lo que se refiere a los modelos asimétricos, para $\Delta\eta_{123}$ los resultados más óptimos se obtienen, en general, cuando los compuestos son tomados en el orden A+B+C, mientras que los errores más anómalos se alcanzan cuando el sistema se toma como *n*-octano + butanoato de metilo + *n*-heptano (C+A+B). Aglutinando, para cada modelo asimétrico, los resultados de las tres posibles combinaciones, comprobamos que los de Toop y Hillert (1980) resultan los más apropiados y el de Hillert (1970), como con V_{123}^E, resulta el más desfavorable. Un análisis rápido, efectuado para el total de modelos ensayados (simétricos y asimétricos), sobre la influencia de la temperatura en el grado de acierto de las predicciones, revela que éste es peor a 313.15 K.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + ciclooctano

Hay una gran variabilidad en el nivel de acierto, alcanzado por los diferentes modelos simétricos, en la predicción del V_{123}^E para este sistema. Los de Redlich y Kister y Muggianu y col., que dan el mismo resultado, fueron los más atinados con un 1.98% de error promedio, y el de Rastogi vuelve a ser, otra vez, el más desacertado con un 27.41%. Por lo que se refiere a los modelos asimétricos, la diversidad de los resultados obtenidos no permite generalizar qué disposición, de las tres posibles, es las más conveniente y cuál la menos adecuada. Los modelos de Tsao y Smith y de Hillert (1970) suministran las mejores predicciones de V_{123}^E cuando los tres compuestos intervinientes se disponen como A+B+C, mientras que en el de Toop ocurre lo mismo con la disposición C+A+B y en el de

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Hillert (1980) con B+A+C. Como ya hemos indicado, tampoco se hallaron coincidencias significativas que nos permitan discernir qué disposición da los peores resultados, pudiéndose únicamente reseñar que, al menos en dos de los modelos (el de Toop y el de Hillert (1980)), es la A+B+C. Como para el sistema ternario anterior, los resultados globales (para todas las disposiciones) obtenidos para los cuatro modelos asimétricos, avalan a los de Toop y Hillert (1980) como los más recomendables y al de Hillert (1970) como el menos aceptable. El modelo de Kato presenta, en este caso, un más que admisible 3.75% de error promedio. También se observa, en la mayoría de los modelos semiteóricos ensayados, que la predicción de V_{123}^{E} para este sistema, empeora a 313.15 K.

El modelo de Acree y col. con un 2.75% de error promedio es, de entre los simétricos, el que mejor resultado ofrece en la predicción de $\Delta\eta_{123}$ para el sistema butanoato de metilo+*n*-heptano+ciclooctano. Este hecho junto con la coincidencia de resultados entre los modelos de Redlich y Kister y Muggianu y col. y la confirmación del modelo de Rastogi (con un 20.35% de error) como el más desfavorable, son los hechos más destacables de las predicciones de $\Delta\eta_{123}$ con los modelos simétricos. En las estimaciones de $\Delta\eta_{123}$ efectuadas con los modelos asimétricos sí puede establecerse, a diferencia de lo ocurrido con el volumen de exceso, una norma fija. Así, la disposición C+A+B resulta la más adecuada en todos los casos, en tanto que, en cada modelo asimétrico, las otras dos opciones (A+B+C y B+A+C) verifican un resultado casi idéntico y mucho peor que el de la C+A+B correspondiente. El análisis conjunto de las tres opciones existentes para cada modelo asimétrico evidencia, también aquí, que los modelos de Toop y Hillert (1980) son los más idóneos y que el de Hillert (1970) es el que suministra los peores resultados. Una visión global de los resultados obtenidos, a las dos temperaturas, para los once modelos, nos permite aventurar que las predicciones mejoran con el aumento de la temperatura.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + 1-clorooctano

Las predicciones alcanzadas para el V_{123}^{E} con los seis modelos simétricos, resultan globalmente peores que las mismas obtenidas para los otros dos sistemas

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ya tratados. En esta ocasión fue el modelo semiteórico debido a Acree y col. el que, con un error promedio del 16.59%, alcanza los mejores resultados y el de Rastogi, nuevamente, es el más desacertado con un 65.64%. Tampoco aquí resulta posible instaurar, para los modelos asimétricos, un patrón fijo con respecto a qué disposición es la más idónea (*idem* para las más desacertadas). Los modelos de Tsao y Smith y de Hillert (1970) coinciden en mostrar la opción A+B+C como la más certera y la C+A+B como la más infortunada. Por otra parte, los modelos de Toop y Hillert (1980) alcanzan las predicciones más precisas con la disposición B+A+C, pero la más adversa para ambos resultó ser diferente: C+A+B para Toop y A+B+C para Hillert (1980). El error promedio (de las tres combinaciones) que se calculó para cada uno de los modelos asimétricos, permite confirmar, también para este caso, que los de Toop y Hillert (1980) son los mejores y que el de Hillert (1970) es el más desfavorable. El modelo de Kato presenta un error promedio del 35.71%. El empeoramiento de las predicciones de V_{123}^{E} al aumentar la temperatura resulta, para este sistema, particularmente significativo.

Una doble coincidencia concurre, entre los distintos modelos simétricos, en la predicción de $\Delta\eta_{123}$ para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–clorooctano. Aparte de la esperada identidad entre los resultados de los modelos de Redlich y Kister y de Muggianu y col. (ambos con un 4.5% de error), los de Kohler y Colinet presentan también el mismo error promedio del 4.11%, que, además, es el más bajo de los mostrados por los simétricos. Invariablemente, el modelo de Rastogi es el que presenta un peor resultado con un error promedio, en esta ocasión, del 33.45%. Aunque tampoco hay concierto, entre los cuatro modelos asimétricos, a la hora de establecer cuáles son las disposiciones clave en la predicción de $\Delta\eta_{123}$, sí que se verifican algunas concordancias entre ellos. Así, para los de Tsao y Smith y Hillert (1970), la disposición más favorable es la C+A+B y la menos buena la A+B+C. Sin embargo, los otros dos modelos (Toop y Hillert (1980)) presentan los mejores resultados cuando los componentes se ordenan como B+A+C y los peores cuando lo hacen en la forma C+A+B. Una vez más se pudo comprobar, gracias al análisis conjunto (hecho para cada modelo) de las tres opciones, que los modelos de Toop y Hillert (1980) son los más idóneos y

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

que el de Hillert (1970) suministra las predicciones más desafortunadas. Salvo en los modelos de Tsao y Smith y Hillert (1970), donde las predicciones a 283.15 K son peores que a la temperatura de 313.15 K, en el resto de modelos (simétricos y asimétricos) los errores se agravan con el aumento de la temperatura.

Sistema butanoato de metilo + n-heptano + 1–octanol

Para este sistema, la totalidad de los modelos semiteóricos simétricos presentan las peores predicciones de V_{123}^{E}, en comparación con las obtenidas para las restantes mezclas. El modelo de Rastogi confirma, con un 93.51% de error, las deficiencias ya mostradas por su capacidad predictiva, mientras que el de Acree y col. vuelve a ser, con un 25.63%, el que presenta el error promedio más bajo. Cabe reseñar que, para este sistema, las predicciones de V_{123}^{E} obtenidas con los modelos de Redlich y Kister y de Muggianu y col. no son coincidentes, ya que los datos de volumen de exceso del sistema binario *n*-heptano + 1–octanol fueron correlacionados con la ecuación (2.20) y no con la de Redlich y Kister. Una vez más los resultados obtenidos para las ecuaciones asimétricas imposibilitaron el establecimiento de una disposición idónea a la hora de ordenar los compuestos en la mezcla. No obstante, la pauta que manifestaron no llega a ser del todo errática, pudiéndose comprobar que la disposición A+B+C es la más favorable para los modelos de Tsao y Smith y de Hillert (1970) (y la C+A+B la peor para ambos), mientras que, para Toop y Hillert (1980), la mejor es la disposición B+A+C y la peor la A+B+C. Como venía ocurriendo en los restantes sistemas, los modelos de Toop y Hillert (1980) resultan, de entre los asimétricos, los mejores globalmente, y el de Hillert (1970) el peor. El modelo de Kato presenta el error promedio más bajo de todos con un 8.03%. Una vez más se comprueba que todos los modelos, sin excepción, empeoran sus predicciones a 313.15 K.

Finalmente, haremos el comentario de las predicciones de $\Delta\eta_{123}$ obtenidas para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–octanol. En este caso, los resultados de los modelos simétricos muestran un nivel de error muy similar al de los obtenidos para el sistema butanoato de metilo + *n*-heptano + ciclooctano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

También en esta ocasión, como ocurría con el sistema que contenía al cicloalcano, las mejores estimaciones de $\Delta\eta_{123}$ son efectuadas por el modelo de Acree y col., con un error promedio del 6.94%. El modelo de Rastogi presenta un 19.55% de error, siendo, una vez más, el más desacertado. A diferencia de lo indicado para el V_{123}^{E}, las predicciones de Redlick y Kister y de Muggianu y col. para $\Delta\eta_{123}$ sí son coincidentes. Por su parte, los cuatro modelos semiteóricos asimétricos suministran siempre los mejores resultados cuando se les evalúa tomando el sistema ternario según la disposición C+A+B. También hay coincidencia, entre los asimétricos, en dar las predicciones más deficientes cuando los componentes se ordenan como A+B+C. Los modelos de Toop y Hillert (1980) son, otra vez, los que presentan los resultados globales más óptimos y el de Hillert (1970) es el que alcanza los errores más altos. En una inmensa mayoría de los casos, se obtienen los peores resultados, en la predicción de $\Delta\eta_{123}$, a 283.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

CAPÍTULO 6

CONCLUSIONES

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Primera: Mediante un densímetro de oscilación mecánica y para todo el intervalo de composiciones, se han determinado las densidades (ρ) de los sistemas binarios *n*-heptano + (*n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol) y butanoato de metilo + (*n*-heptano, *n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol). Las medidas fueron hechas a la presión atmosférica, a las temperaturas 283.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K. A partir de los datos composición-densidad y las propiedades de los componentes puros, se obtuvieron los volúmenes molares de exceso V^E y los volúmenes molares de exceso reducidos de los citados sistemas; las distribuciones regulares que presentas estos últimos, incluso a bajas y elevadas composiciones, refleja que la calidad de los datos es adecuada para la obtención de volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita. La dependencia con la composición es bien descrita por la ecuación de Redlich y Kister, a todas las temperturas y para todos los sistemas binarios, excepción hecha del sistema *n*-heptano + 1–octanol, donde un desarrollo en polinomios de Missen hubo de ser usado. Con los dos tipos de correlaciones se obtuvieron desviaciones estándares inferiores al error experimental de V^E. Los excelentes resultados alcanzados en las correlaciones permitieron el cálculo preciso de los volúmenes molares parciales y los volúmenes molares parciales de exceso de las mezclas, así como los correspondientes valores a dilución infinita para los componentes puros.

Segunda: Haciendo uso de un viscosímetro automático, se han determinado a la presión atmosférica, a las temperaturas 283.15, 293.15, 303.15 y 313.15 K y en todo el intervalo de composiciones, las viscosidades cinemáticas (ν) de los sistemas binarios *n*-heptano + (*n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol) y butanoato de metilo + (*n*-heptano, *n*-octano, ciclooctano, 1–octanol). Los resultados experimentales se usaron, en combinación con las composiciones y densidades de las mezclas y componentes puros, para obtener las viscosidades dinámicas (η) y las desviaciones de la viscosidad respecto del comportamiento lineal promediado en los componentes puros ($\Delta\eta$). La dependencia con la composición de la desviación de la viscosidad es bien representada por la ecuación de Redlich y Kister a todas las temperaturas y para el total de los sistemas binarios; sin embargo, la correlación de ν y/o η, llevada a cabo mediante

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ajuste polinómico normal, requiere la presencia de muchos parámetros hasta que estos dejen de ser significativos.

Tercera: Como alternativa a la ecuación de Redlich y Kister y a la usada para correlacionar los resultados (x,V^E) del sistema *n*-heptano + 1–octanol, se propone una nueva ecuación (2.22), ensayada en este trabajo, que surge de una modificación empírica realizada sobre la debida a Myers y Scott. La nueva ecuación, en combinación con el algoritmo de Marquardt, presenta un grado de bondad equivalente al de las dos ecuaciones empleadas en este trabajo resultando significativamente mejor en el ajuste de la desviación de la viscosidad donde la asimetría de las curvas es mas pronunciada (Tablas A3.5 y A3.6 del Anexo III).

Cuarta: 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 ocho tipo de sistemas binarios estudiados, oscilando las desviaciones porcentuales promedio sobre las cuatro temperaturas entre el 0.01% y el 0.23% siendo la desviación media global del 0.08% correspondiéndose las peores correlaciones con los sistemas que contienen al ciclooctano y al 1-octanol donde las desviaciones no superan al 0.3%. Las ecuaciones biparamétricas debidas a McAllister y Heric presentan similares resultados para cada uno de los sistemas analizados siendo las desviaciones porcentuales globales del 0.38% para ambas ecuaciones; al igual que en caso anterior, son menos afortunadas en los sistemas que contienen al ciclooctano y 1-octanol siendo la mayor de las desviaciones del orden del 1.1% en ambas. Con las ecuaciones que comportan un solo parámetro, se observa la misma tendencia que en los casos anteriores, es decir, las correlaciones son buenas excepto para los sistemas que contienen a los dos componentes citados donde se producen desviaciones similares con las

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ecuaciones de Grunberg y Nissan (1.3%-3.3%) y Heric(1.4%-3.2%) y muy acentuadas con la de Hind y col. (11.5%-34.6%).

Quinta: La correlación de los volúmenes molares de exceso con la fracción molar y la temperatura, $V^E=V^E(x,T)$, haciendo uso de ecuaciones cuyos parámetros dependen de forma cuadrática con la temperatura dio resultados excelentes para los ocho tipos de sistemas binarios involucrados en este trabajo, obteniéndose siempre desviaciones estándares inferiores a la incertidumbre experimental de V^E y desviaciones porcentuales coincidentes con el promedio de aquellas obtenidas, a las distintas temperaturas, para las curvas $V^E=V^E(x)$. Estos resultados, revelan que el método para la obtención de los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso, y propiedades derivadas del conocimiento del mismo, es adecuado, al menos, para los sistemas investigados.

Sexta: El análisis de las propiedades de mezcla binaria obtenidas en este estudio y de las entalpías de exceso (extraídas de la bibliografía) permite poner de manifiesto cuatro aspectos fundamentales:

(a) El proceso de mezclado a 298.15 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).

(b) Los volúmenes molares de exceso de los sistemas que contienen al *n*-heptano como disolvente son negativos a la composición equimolar y su magnitud se hace más negativa conforme aumenta la temperatura. Este comportamiento indica que, sobre esta propiedad, el efecto de empaquetamiento juega un papel predominante sobre los efectos expansivos asociados a la ruptura neta de interacciones homomoleculares y los de contracción que proceden de la promoción de interacciones heteromoleculares.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

(c) Los volúmenes molares de exceso de los sistemas que contienen al butanoato de metilo como disolvente, presentan valores positivos a todas las composiciones y temperaturas, aumentando su magnitud a medida que la temperatura aumenta. En estos sistemas, los efectos expansivos, originados por la rotura de las interacciones homomoleculares, la rotura neta de orden orientacional y la formación de huecos por efectos estéricos, predominan sobre los efectos de contracción debidos a la promoción de interacciones heteromoleculares y aquellos de origen estructural.

(d) 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. Para todos los sistemas binarios analizados, se ha detectado una dependencia lineal entre la desviación de la viscosidad y la diferencia entre las viscosidades de los componentes puros, apreciándose, además, que su cociente es (para una composición dada) una función lineal de la temperatura. Este resultado presenta gran utilidad, ya que, conocida la dependencia de la desviación de la viscosidad con la composición a dos temperaturas cualesquiera así como la dependencia de las viscosidades de los componentes puros con la temperatura, es posible predecir los valores de $\Delta\eta$ a las restantes temperaturas y para todo el intervalo de composiciones. No obstante, esta dependencia funcional es preciso ser contrastada en un intervalo de temperaturas más amplio que el considerado aquí.

Séptima: Utilizando el mismo dispositivo experimental que en el caso de los sistemas binarios, se han determinado las densidades de los sistemas ternarios butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + (*n*-octano, ciclooctano, 1–clorooctano, 1–octanol) (3). Las mediciones se llevaron a cabo a la presión atmosférica, a las temperaturas 283.15 y 313.15 K y para todo el área de composiciones. A partir de los resultados experimentales y las propiedades de los componentes puros, se

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

obtuvieron los volúmenes molares de exceso (V_{123}^E) y las diferencias entre esta propiedad y la contribución binaria (V_{bin}^E) a la propiedad ternaria, debida a los sistemas binarios componentes. La correlación usada por Cibulka, representando una simplificación de la propuesta por Morris y col., fue suficiente para obtener de forma adecuada funciones $V^E=V^E(x_1,x_2)$. Las diferencias porcentuales existentes entre la propiedad ternaria y la contribución binaria, promediadas para todas las composiciones y las dos temperaturas, aumentan a medida que lo hace la complejidad de las interacciones intermoleculares, siendo del 1.9% en el sistema conteniendo al *n*-octano, del 2.8% en el sistema que contiene al ciclooctano, del 21.2% en el sistema que contiene al 1–clorooctano y del 71.3% en el sistema que contiene al 1–octanol.

Octava: Para los mismos sistemas ternarios indicados en la conclusión anterior, se determinaron también las viscosidades cinemáticas para todo el triángulo de composiciones, a la presión atmosférica y a las temperaturas 283.15 y 313.15 K. La correlación de ν con la composición fue realizada con las ecuaciones propuestas por Heric y por Kalidas y Laddha, ambas con un solo parámetro para describir la interacción ternaria. Ambas expresiones resultaron excelentes correlaciones para los cuatro tipos de sistemas ternarios analizados presentando desviaciones inferiores al 1% (salvo en el sistema conteniendo al ciclooctano donde las desviaciones son del 1.8% y 1.6%, respectivamente, a 283.15 K) respecto de los datos experimentales, cuando se ajustaba sólo el parámetro ternario; por otro lado, si todos los parámetros se ajustaban simultáneamente las correlaciones mejoraban sensiblemente siendo, en este caso, todas las desviaciones inferiores al 1%. Las viscosidades cinemáticas se usaron, en combinación con las densidades y propiedades de los componentes puros, para obtener las viscosidades dinámicas, las desviaciones de esta última respecto del comportamiento lineal promediado en la composición de los componentes puros ($\Delta\eta_{123}$) y las diferencias existentes entre la propiedad ternaria y la contribución binaria ($\Delta\eta_{123}$–$\Delta\eta_{bin}$). La ecuación de Cibulka fue también suficiente para describir la dependencia con la composición de ($\Delta\eta_{123}$). La secuencia que presentaban las diferencias entre la propiedad ternaria y la contribución binaria para el caso de V^E no se da con la propiedad analizada en esta conclusión, donde tales diferencias

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

son todas inferiores al 10%. Las diferencias existentes, en este caso, son del orden del 5.1% en el sistema conteniendo al *n*-octano, del 7.7% en el sistema que contiene al cicloctano, del 3.2% en el sistema conteniendo al 1–clorooctano y del 9.8% para el sistema que contiene al 1–octanol. Estos resultados ponen de relieve que los efectos debidos a la ruptura y promoción netas de interacciones ternarias se ponen de manifiesto en mayor medida en los volúmenes molares de exceso que en la desviación ternaria de la viscosidad, la cual, es mas afectada por efectos de tipo estructural que parecen compensarse en las mezclas tricomponentes.

Novena: Se aplicó el modelo de contribución de grupos de Nitta y col. (1977), en combinación con varios juegos de parámetros propuestos en la literatura, para la predicción de los volúmenes molares de exceso V^E, los volúmenes molares parciales $\overline{V}_i$, los volúmenes molares parciales de exceso $\overline{V}_i^E$, los coeficientes de expansión térmica isobáricos α, los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso $(\partial V^E/\partial T)_p$, y los coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso $(\partial H^E/\partial p)_T$, de los sistemas binarios, así como de los volúmenes de exceso V_{123}^E de los sistemas ternarios. Las desviaciones porcentuales, obtenidas como el promedio del total de composiciones y temperaturas, figuran en la tabla siguiente detalladas por propiedad, sistema binario y juego de parámetros:

Sistema	Parámetros	Autores	$\varepsilon(\overline{V}_i)$	$\varepsilon(\overline{V}_i^E)$	$\varepsilon(V^E)$	$\varepsilon(\alpha)$	$\varepsilon((\partial V^E/\partial T)_p)$	$\varepsilon((\partial H^E/\partial p)_T)$
C7+C8	PAA1	Nitta y col.	0.6	63.5	64.7	2.6	62.8	63.1
	PAA2	Carballo y col.	8.7	50.4	50.6	656.2	45.0	44.0
C7+CC8	PACCA	Koukios y col.	5.4	589.5	362.5	18.0	113.6	106.7
C7+CL8	PACLA1	Ortega y col.	0.5	45.6	18.4	3.0	32.1	41.0
	PACLA2	Fernández y col.	1.1	70.2	68.4	1.3	29.1	30.0
C7+8OL	PAAOL1	Nitta y col.	0.6	349.6	811.7	1.9	219.5	320.9
	PAAOL2	Fernández y col.	1.5	225.0	280.4	7.0	54.8	98.9
BM+C8	PEA1	Navarro	4.6	15.5	7.8	4.0	19.8	50.0
	PEA2	Ortega y Legido	2.3	22.5	20.8	3.2	22.8	36.4
	PEA3	Carballo y col.	7.9	17.6	9.5	564.0	47.7	138.6
BM+CL8	PECLA	Ortega y col.	4.5	67.5	43.4	6.0	225.2	11087.1
BM+8OL	PEAOL1	Navarro	4.3	131.1	123.2	4.6	801.0	3585.2
	PEAOL2	Legido y col.	3.2	17.3	12.4	8.7	26.0	200.2

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

(a) Para el sistema ***n*-heptano + *n*-octano**, el modelo predijo con notable acierto los volúmenes molares parciales de los componentes y los coeficientes de expansión térmica isobáricos, cuando fue aplicado con el juego de parámetros PAA1. Las restantes propiedades fueron mejor predichas cuando se empleó el juego PAA2 en la aplicación del modelo; no obstante, con el juego PAA2 las predicciones de α empeoraron considerablemente. Las desviaciones globales, obtenidas como el promedio de todas las composiciones, propiedades y temperaturas, fueron del 42.9% para PAA1 y del 142.5% para PAA2.

(b) Para el sistema ***n*-heptano + ciclooctano**, el modelo suministró, con el juego de parámetros PACCA, predicciones que mostraron una pobre concordancia con los resultados experimentales obtenidos para el conjunto de propiedades analizadas. Las magnitudes mejor predichas fueron α y $\overline{V}_i$. La desviación promedio global fue del 199.3%.

(c) Para el sistema ***n*-heptano + 1–clorooctano**, las predicciones obtenidas con el juego PACLA1 mostraron un grado de acierto superior para el volumen molar de exceso y las magnitudes molares parciales, observándose, por el contrario, que las restantes magnitudes volumétricas eran mejor predichas por el modelo cuando éste era usado con el juego PACLA2. Las desviaciones globales promedio, computadas sobre el total de composiciones, temperaturas y propiedades, fueron del 23.4% para PACLA1 y del 33.4% para PACLA2.

(d) Para el sistema ***n*-heptano + 1–octanol**, el modelo, en conjunción con el juego PAAOL2, suministró las mejores predicciones para la mayoría de las propiedades analizadas, a excepción de α y $\overline{V}_i$ que fueron predichas más acertadamente con el juego PAAOL1. Las desviaciones globales, calculadas como el promedio de todas las composiciones, temperaturas y propiedades, fueron del 284.0% con el juego PAAOL1 y del 111.3% con PAAOL2.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

(e) Para el sistema **butanoato de metilo + *n*-octano**, el modelo predijo con desigual acierto, según el conjunto de parámetros utilizado, las distintas propiedades que fueron analizadas, no pudiéndose establecer una ordenación (con relación al grado de bondad de las predicciones) entre los tres juegos disponibles. Con PEA1, se obtuvieron las mejores predicciones del volumen molar de exceso, de los volúmenes molares parciales de exceso y de los coeficientes de temperatura del volumen molar de exceso. Con el juego PEA2, el modelo suministró las mejores predicciones para los coeficientes de expansión térmica isobáricos, para los coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso y para los volúmenes molares parciales. Con PEA3 se obtuvieron resultados bastante razonables para V^E, $\overline{V}_i$ y $\overline{V}_i^{\,E}$, mejorando incluso los de PEA2 para alguna de estas propiedades; sin embargo, con este juego se alcanzaron las predicciones más precarias para α, $(\partial V^E/\partial T)_p$ y $(\partial H^E/\partial p)_T$. Las desviaciones globales, estimadas como el promedio del total de composiciones, temperaturas y propiedades, fueron del 17.0% para PEA1, del 18.0% para PEA2 y del 130.9% para PEA3. Estos tres mismos juegos de parámetros fueron empleados en la predicción del volumen molar de exceso del sistema ternario **butanoato de metilo + *n*-heptano + *n*-octano**. Al igual que ocurría con el sistema binario, los mejores resultados se obtuvieron con el juego PEA1 con una desviación promedio del 4.1% (computada sobre el total de composiciones y temperaturas), siendo las desviaciones promedio para los otros dos juegos del 21.6% (PEA2) y del 21.1% (PEA3).

(f) Para el sistema **butanoato de metilo + 1–clorooctano**, las predicciones del modelo con el único juego de parámetros disponible (PECLA) evidenciaron una escasa correspondencia con los datos experimentales, siendo particularmente anómalas las de los coeficientes de presión de la entalpía molar de exceso. La desviación promedio global, sobre el total de temperaturas y propiedades, fue del 1905.6%. Las predicciones de V_{123}^E para el sistema **butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–clorooctano** fueron obtenidas también con el juego PECLA, pudiéndose observar en ellas un grado de desacierto similar al de la correspondiente propiedad binaria. La

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

desviación promedio, computando el total de composiciones y temperaturas, entre los resultados experimentales de la propiedad ternaria y los predichos fue del 32.7%.

(g) Para el sistema **butanoato de metilo + 1–octanol**, el modelo, en unión del juego de parámetros PEAOL2, verificó una considerable mejoría en sus predicciones para el total de propiedades, respecto a cuando fue usado con el juego PEAOL1. La desviación media global pasó del 774.9% (con el juego PEAOL1) al 44.6% (con PEAOL2). De forma análoga, para el sistema **butanoato de metilo + *n*-heptano + 1–octanol**, las predicciones de V_{123}^{E} fueron mucho mejores cuando el modelo se usó con el juego PEAOL2, siendo las desviaciones promedio obtenidas (para el total de composiciones y temperaturas) del 339.6% y del 27.1% para PEAOL1 y PEAOL2, respectivamente.

Décima: 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). Exceptuando los sistemas que contienen al cicloalcano (que dieron siempre las mayores desviaciones), para el resto de los binarios, conteniendo tanto al *n*-heptano como al butanoato de metilo como disolvente, el modelo se muestra progresivamente más deficiente en sus predicciones de ν conforme aumenta la complejidad de las interacciones entre los constituyentes de la mezcla. La desviación promedio para el total de sistemas, temperaturas y composiciones fue del 3.0%. Para los sistemas ternarios, las predicciones de ν verificaron una pauta similar a la de las binarias, esto es, las del sistema conteniendo ciclooctano fueron las más desacertadas (con un 11.75% de desviación promedio para el total de temperaturas) y las de los restantes iban empeorando, de forma gradual, siguiendo una secuencia que estaba sujeta a la naturaleza del tercer componente: *n*-octano<1–clorooctano<1–octanol.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Undécima: Se aplicó el modelo de contribución de grupos UNIVISC (Wu, 1986) para la predicción de las viscosidades cinemáticas de algunos sistemas binarios y ternarios, usando el juego de parámetros propuesto por Wu. Este método no pudo ser aplicado al sistema butanoato de metilo + 1–clorooctano, ni a aquellos que contenían hidrocarburos cíclicos (*n*-heptano + ciclooctano, butanoato de metilo + ciclooctano). Haciendo un análisis comparativo entre los sistemas binarios que contenían al *n*-heptano como disolvente y los que contenían al butanoato de metilo como disolvente, puede concluirse que el modelo de Wu evidencia un aumento de las discrepancias, entre los valores experimentales y los predichos, que resulta coherente con la elevación del grado de complejidad de las interacciones vinculadas al soluto. La desviación global promedio, para el total de composiciones, temperaturas y sistemas (a los que el modelo pudo ser aplicado), fue del 2.2%, debiendo puntualizarse que dicha desviación resulta superior a la que presenta el modelo UNFAC-VISCO en caso de promediar sólo los resultados correspondientes a aquellos sistemas comunes a ambos métodos. Los resultados del modelo UNIVISC, para los dos sistemas ternarios a los que pudo ser aplicado, revelan un patrón similar al de las binarias, esto es, las menores desviaciones (tomadas como el promedio de las dos temperaturas) corresponden al sistema conteniendo *n*-octano y las mayores a los que contenían 1–octanol. También para aquellos sistemas ternarios comunes, el modelo UNIVISC da peores resultados que UNIFAC-VISCO.

Las desviaciones promedio (para todas las composiciones y temperaturas), en tanto por ciento, obtenidas en la predicción de ν con los modelos UNIVISC y UNIFAC-VISCO, figuran en las tablas siguientes detalladas por sistema binario y/o ternario.

	C7+C8	C7+CC8	C7+CL8	C7+8OL	BM+C7	BM+C8	BM+CC8	BM+CL8	BM+8OL
UNIFAC-VISCO	0.05	8.24	0.67	2.48	0.79	0.63	9.15	2.44	2.59
UNIVISC	0.07	—	1.46	3.53	1.67	2.22	—	—	4.27

	BM+C7+C8	BM+C7+CC8	BM+C7+CL8	BM+C7+8OL
UNIFAC-VISCO	0.92	11.75	1.75	3.15
UNIVISC	2.80	—	—	4.81

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Duodécima: 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 (computada como un promedio para el total de temperaturas, sistemas) para las predicciones de $\Delta\eta_{123}$ que resultó inferior a la de V_{123}^{E}. Tanto para V_{123}^{E} como para $\Delta\eta_{123}$, fue el modelo de Acree y col. el que dio un mejor resultado global y, por el contrario, el de Rastogi y col. fue el que peor predijo ambas propiedades.

(b) En términos globales, los modelos asimétricos predijeron mejor el volumen molar de exceso cuando los componentes adoptaban el orden A+B+C, mientras que las predicciones más óptimas de $\Delta\eta_{123}$ se obtuvieron con la disposición C+A+B. Las disposiciones más desfavorables fueron la C+A+B para V_{123}^{E} y la B+A+C para $\Delta\eta_{123}$. 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 y temperaturas), mientras que el de Hillert (1970) es el que da un peor resultado general.

(c) Los parámetros Λ_{ij} y Λ_{ji} de la expresión de Kato y Suzuki para el V^{E} de los sistemas binarios, fueron usados para predecir V_{123}^{E} con el modelo de Kato. La dificultad de obtener los coeficientes binarios óptimos (aquellos que daban las mejores predicciones), tanto por ajuste (convergencia variable en razón del valor inicial de los parámetros en el proceso de iteración) como por el procedimiento descrito en el epígrafe 5.3 (múltiples soluciones que han de ser ensayadas), hace poco adecuado el método predictivo de Kato.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

BIBLIOGRAFÍA

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Aasberg-Petersen, K.; Knudsen, K.; Fredenslund; A.; *Fluid Phase Equilib.*, **70** (1991) 293.

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.

Aicart, E.; Tardajos, G.; Díaz Peña, M.; *J. Chem. Eng. Data*, **26** (1981) 22.

Allen, G.; Wilson, G.J.; Gee, G.; *Polymer*, **1** (1960) 456.

Allen, M.P.; Tildesley, D.J.; *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, London. 1987.

Amigo, A.; Legido, J.L.; Bravo, R.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **22** (1990) 633.

Amigo, A.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago, España. 1991.

Aminabhavi, T.M.; Aralaguppi, M.I.; Harogoppad, S.B.; Balundgi, R.H.; *J. Chem. Eng. Data*, **38** (1993*a*) 31.

Aminabhavi, T.M.; Patel, R.C.; Bridger, K.; Jayadevappa, E.S.; Prasad, B.R.; *J. Chem. Eng. Data*, **27** (1982) 125.

Aminabhavi, T.M.; Patil, V.B.; Aralaguppi, M.I.; Ortego, J.D.; Hansen, K.C.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996*a*) 526.

Aminabhavi, T.M.; Patil, V.B.; Aralaguppi, M.I.; Phayde, H.T.S.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996*b*) 521.

Aminabhavi, T.M.; Phayde, H.T.S.; Khinnavar, R.S.; Bindu, G.; *J. Chem. Eng. Data*, **38** (1993*b*) 542.

Anderson, T.; Prausnitz, J.M.; *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, **17** (1978) 552.

Arimoto, A.; Ogawa, H.; Murakami, S.; *Thermochim. Acta*, **163** (1990) 191.

Arrhenius, S.; *Z. Phys. Chem.*, **1** (1887) 285.

Ashraf, F.A.; Vera, J.H.; *Fluid Phase Equilib.*, **4** (1980) 211.

Aucejo, A.; Burguet, M.C.; Muñoz, R.; Marques, J.L.; *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 141.

Aucejo, A.; Part, E.; Medina, P.; Sancho-Tello, M.; *J. Chem. Eng. Data*, **31** (1986) 143.

Avedis, G.; Grolier, J.-P. E.; Fernández, J.; Kehiaian, H.V.; *J. Solution Chem.*, **23** (1994) 135.

Awwad, A.M.; Jbara, K.A.; Al-Dujaili, A.H.; *Thermochim. Acta*, **129** (1988) 249.

Bader, R.F.W.; *Atoms in Molecules. A Quantum Theory*. Oxford University Press, London. 1990.

Bagley, E.B.; Nelson, T.P.; Barlow, T.W.; Chen, S.A.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **9** (1970) 93.

Bak, T.A.; Andersen, K.; *Acta Chem. Scand.*, **12** (1958) 1367.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Balescu, R.; *Equilibrium and No-Equilibrium Statistical Mechanics*. Ed. Wiley, New York. 1975.

Barker, J.A.; *J. Chem. Phys.*, **20** (1952) 1526.

Barker, J.A.; *Lattice Theories of the Liquid State*. Pergamon, Oxford, London. 1963.

Bearman, R.J.; Jones, P.F.; *J. Chem. Phys.*, **33** (1960) 1432.

Bender, H.; Heintz, A., Lichtenthaler, R.N.; *Thermochim. Acta*, **187** (1991) 79.

Bender, M.; Heintz, A.; *Thermochim. Acta*, **151** (1989) 219.

Ben-Yair, O.; Fredenslund, A.; *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, **22** (1983) 433.

Berro, C.; Peneloux, A.; *J. Chem. Eng. Data*, **29** (1984) 206.

Berro, C.; Rogalski, M.; Peneloux, A.; *Fluid Phase Equilib.*, **8** (1982*a*) 55.

Berro, C.; Rogalski, M.; Peneloux, A.; *J. Chem. Eng. Data*, **27** (1982*b*) 352.

Berti, P.; Lepori, L.; Matteoli, E.; *Fluid Phase Equilib.*, **44** (1989) 285.

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.

Blinowska, A.; Brostow, W.; *J. Chem. Thermodyn.*, **7** (1975) 787.

Bondi, A.; *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*. Wiley, New York. 1968.

Brandani, V.; Prausnitz, J.M.; *Fluid Phase Equilib.*, **7** (1981) 233.

Brandreth, D.A.; O'Neil, S.P.; Missen, N.V.; *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 2355.

Bravo, R.; Pintos, M.; Amigo, A.; García, M.; *Phys. Chem. Liq.*, **22** (1991) 245.

Brennan, J.S.; Hill, R.J.; Swinton, F.L.; *J. Chem. Thermodyn.*, **10** (1978) 169.

Burchfield, T.E.; Bertrand, G.L.; *J. Solution Chem.*, **4** (1975) 205.

Cannon, M.R.; Manning, R.E.; Bell, J.D.; *Ann. Chem.*, **32** (1960) 355.

Canosa, J.; Rodríguez, A.; Tojo, J.; *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 417.

Cao, W.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (1992) 2603.

Cao, W.; Knudsen, K.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993*a*) 2077.

Cao, W.; Knudsen, K.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993*b*) 2088.

Carballo, E.; Mosquera, R.A.; Legido, J.L.; Romaní, L.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **93** (1997) 3437.

Carnahan, N.F.; Starling, K.E.; *J. Chem. Phys.*, **51** (1969) 635.

Casas, H.; Segade, L.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 756.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Chaar, M.; Ortega, J.; Plácido, J.; González, E.; *Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*, **1** (1995) 191.

Chao, K.C.; Robinson, R.L.; Smith, M.L.; Kuo, C.M.; *Chem. Eng. Prog. Symp. Ser.*, **63** (1967) 121.

Chevalier, J.L.E.; Petrino, P.J.; Gaston-Bonhomme, Y.H.; *Entropie*, n° 129 (1986).

Chevalier, J.L.E.; Petrino, P.J.; Gaston-Bonhomme, Y.H.; *Chem. Eng. Sci.*, **43** (1988) 1303.

Chevalier, J.L.E.; Petrino, P.J.; Gaston-Bonhomme, Y.H.; *J. Chem. Eng. Data*, **35** (1990) 206.

Chhabra, R.P.; *AIChE J.*, **38** (1992) 1657.

Christensen, J.J.; *Handbook of Heats of Mixing*. Provo, Utah, U.S.A. 1988.

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.

Cooper, E.F.; Asfour, A.-F. A.; *J. Chem. Eng. Data*, **36** (1991) 285.

Corradini, F.; Marchetti, A.; Tagliazucchi, M.; Tassi, L.; Tosi, G.; *Can. J. Chem. Eng.*, **71** (1993) 124.

Crützen, J.L.; Haase, R.; Sieg, L.; *Z. Naturforsch.*, **5a** (1950) 600.

Cumming, P.T.; Evans, D.J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **31** (1992) 1237.

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

De Cominges, B.E.; Piñeiro, M.M.; Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **30** (1998) 1147.

Derr, E.L.; Deal, C.H.; *Inst. Chem. Eng. Symp. Ser. No.32*, **3** (1969) 40.

Deshpande, D.D.; Prabhu, C.S.; *J. Phys. Chem.*, **85** (1981) 1261.

Diab, S.; Maddok, R.N.; *Chem. Eng. Commun*, **38** (1985) 57.

Doan-Nguyen, T.H.; Vera, J.H.; Ratcliff, G.A.; *J. Chem. Eng. Data*, **23** (1978) 218.

Dohnal, V.; Patterson, D.; *J. Chem. Thermodyn.*, **16** (1984) 1007.

Domínguez, M.; López, M.C.; Santafé, J.; Royo, F.M., Urieta, J.S.; *J. Chem. Thermodyn.*, **29** (1997) 99.

Dreisbach, R.R.; *Physical Properties of Chemical Compounds*. American Chemical Society, Washington, D.C. 1955.

Dusart, O.; Piekarski, C.; Piekarski, S.; *J. Chim. Phys.*, **75** (1978) 919.

Dusart, O.; Piekarski, C.; Piekarski, S.; Viallard, A.; *J. Chim. Phys.*, **73** (1976) 837.

Dusart, O.; Piekarski, S.; Grolier, J.-P.E.; *J. Chim. Phys.*, **76** (1979) 433.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

El-Banna, M.M.; *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997) 31.

Eyring, H.; *J. Chem. Phys.*, **3** (1935) 107.

Eyring, H.; *J. Chem. Phys.*, **4** (1936) 283.

Fernández, J.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; Pías, L.; Ortega, J.; *Fluid Phase Equilib.*, **55** (1990) 293.

Fernández, J.; Pías, L.; Paz Andrade, M.I.; Legido, J.L.; Lorenzana, M.T., Diez, J.; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **97** (1993) 106.

Fernández, J.; Pintos, M.; Baluja, M.C.; Jiménez, E.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, **30** (1985) 318.

Figurski, G.; von Weber, U.; *Wiss. Z. Wilhelm-Pieck-Univ. Rostock*, **25** (1976) 1067.

Flemr, V.; *Collect. Czech. Chem. Comm.*, **41** (1976) 3747.

Flory, P.J.; *J. Chem. Phys.*, **12** (1944) 432.

Flory, P.J.; *J. Chem. Phys.*, **14** (1946) 49.

Flory, P.J.; *Discuss. Faraday Soc.*, **49** (1970) 7.

Flory, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **87** (1965) 1833.

Flory, P.J.; *J. Chem. Phys.*, **10** (1942) 51.

Flory, P.J.; *J. Chem. Phys.*, **9** (1941) 660.

Flory, P.J.; Orwoll, R.A.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 3507.

Fort, R.; Moore, W.R.; *Trans. Faraday Soc.*, **62** (1966) 1112.

Franjo, C.; Jiménez, E.; Iglesias, T.P.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995*b*) 68.

Franjo, C.; Lorenzana, M.T.; Segade, L.; Jiménez, E.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **27** (1995*a*) 1197.

Franjo, C.; Menaut, C.P.; Jiménez, E.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995*c*) 992.

Fredenslund, A.; Jones, R.L.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, **21** (1975) 1086.

Funke, H., Wetzel, M.; Heintz, A.; *Pure & Appl. Chem.*, **61** (1989) 1429.

García de la Fuente, I.; Rodríguez, J.F.; González, J.A.; Cobos, J.C.; Casanova, C.; *J. Solution Chem.*, **21** (1992) 425.

García, M.; Rey, C.; *J. Chem. Eng. Data*, **36** (1991) 75.

García, M.; Rey, C.; Pérez Villar, V.; Rodríguez, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **16** (1984) 603.

García, M.; Rey, C.; Pérez Villar, V.; Rodríguez, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **18** (1986) 551.

García, P.H.; Postigo, M.A.; Ortega, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **27** (1995) 1249.

Gaston-Bonhomme, Y.H.; Petrino, P.J.; Chevalier, J.L.E.; *Chem. Eng. Sci.*, **49** (1994) 1799.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Geiseler, G.; Quitzsch, K.; Hesselbach, J.; Schmidt, K.; *Z. Phys. Chem. (Frankfurt am Main)*, **60** (1968) 41.

Glasstone, S.; Laidler, K.J.; Eyring, H.; *The Theory of Rate Processes*. McGraw-Hill, New York. 1941.

Gmehling, J.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, **21** (1982) 118.

Gmehling, J; Li, J.; Schiler, M.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **32** (1993) 178.

Goates, J.R.; Ott, J.B.; Grigg, R.B.; *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979) 497.

Gómez-Ibáñez, J.; Liu, C.-T.; *J. Phys. Chem.*, **65** (1961) 2148.

Gómez-Ibáñez, J.; Liu, C.-T.; *J. Phys. Chem.*, **67** (1963) 1388.

González, E.; Ortega, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **26** (1994) 41.

González, E.; Ortega, J.; Postigo, M.A.; Legido, J.L.; *J. Chem. Thermodyn.*, **26** (1994) 1301.

Gray, C.G.; Gubbins, K.E.; *Theory of Molecular Fluids*. Clarendon Press, Oxford. 1984.

Grigg, R.B.; Goates, J.R.; Ott, J.B.; *J. Chem. Thermodyn.*, **14** (1982) 101.

Grolier, J.-P. E.; Viallard, A.; *Int. Data Ser., Ser. A* (1973) 111.

Grunberg, L.; Nissan, A.H., *Nature*, **164** (1949) 799.

Grunberg, L.; *Trans. Faraday Soc.*, **50** (1954) 1293.

Gubbins, K.E.; *Fluid Phase Equilib.*, **13** (1983) 35.

Guggenheim, E.A.; *Mixtures*. Clarendon Press, Oxford, London. 1952.

Guggenheim, E.A.; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **183** (1944) 213.

Hahn, G.; Svejda, P.; Dallos, A.; *Fluid Phase Equilib.*, **86** (1993) 293.

Handa, Y.P.; Benson, G.C.; *Fluid Phase Equilib.*, **3** (1979) 185.

Handa, Y.P.; Knobler, C.M.; Scott, R.L.; *J. Chem. Thermodyn.*, **9** (1977) 451.

Hansen, C.M.; *I&EC Prod. Res. Devel.*, **8** (1969) 2.

Hansen, H.K.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; Schiller, M.Y.; Gmehling, J.; *IEC. Res.*, **30** (1991) 2352.

Heil, J.F.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, **12** (1966) 678.

Heintz, A.; *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **89** (1985) 172.

Heric, E.L.; *J. Chem. Eng. Data*, **11** (1966) 66.

High, M.S.; Danner, R.P.; *Fluid Phase Equilib.*, **53** (1989) 323.

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, 3rd ed. 1950.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Hill, T.L.; *Statistical Mechanics*. McGraw-Hill, New York. 1956.

Hill, T.L.; *Introduction to Statistical Mechanics*. Addison-Wesley. 1960.

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.

Hiranuma, M.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **13** (1974) 214.

Hiranuma, M.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **20** (1981) 25.

Hirschfelder, J.O.; Curtiss, C.F.; Bird, R.B.; *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, New York. 1964.

Hofman, T.; Casanova, C.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **92** (1996) 1175.

Hoheisel, C.; *Theoretical Treatment of Liquids and Liquids Mixtures*. Ed. Elsevier, Amsterdam. 1993.

Hongo, M.; Tsuji, T.; Fukuchi, K.; Arai, Y.; *J. Chem. Eng. Data*, **39** (1994) 688.

Hrazek, R.V.; Van Ness, H.C.; *Am. Inst. Chem. Engrs.*, **7** (1961) 190.

Hu, J.; Zong, H.; Lin, R.; *Thermochim. Acta*, **232** (1994) 323.

Huggins, M.L.; *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **43** (1942) 1.

Huggins, M.L.; *J. Phys. Chem.*, **9** (1941) 440.

Hwang, C.-A.; Holste, J.C.; Hall, K.R.; Mansoori, G.A.; *Fluid Phase Equilib.*, **62** (1991) 173.

Ilic, P.V.; Jiménez, E.; Legido, J.L.; Fernández, J.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **22** (1990) 865.

Irving, J.B.; *Viscosities of Binary Liquid Mixtures: The Efectiveness of Mixture Equations*. NEL Report N° 630, East Kilbride (Scotland). 1977.

Isdale, J.D.; MacGillivray, J.C.; Cartwright, G.; *Prediction of Viscosity of Organic Liquid Mixtures by a Group Contribution Method*. Nath. Eng. Lab. Rept., East Kilbride, Glasgow, Scotland. 1985.

IUPAC (1995): *Pure & Appl. Chem.*, **68** (1996) 2339.

Janaszewski, B.; Oracz, P.; Goral, M.; Warycha, S.; *Fluid Phase Equilib.*, **9** (1982) 295.

Jasper, J.J.; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **1** (1972) 841.

Jensen, T.; Fredenslund, A.; Rasmussen, P.; *SUPERFAC: An Extended UNIFAC Model. SEP 8202*. Instituttet for Kemiteknik. Lingby, Dinamarca. 1982.

Jiménez, E.; Franjo, C.; Segade, L.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997*a*) 262.

Jiménez, E.; Franjo, C.; Menaut, C.P.; Segade, L.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **29** (1997*b*) 117.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Jiménez, E.; Franjo, C.; Segade, L.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *Fluid Phase Equilib.*, **133** (1997*c*) 173.

Kaiser, B.; Laesecke, A.; Schmeck, M.; *Int. J. Thermophys.*, **10** (1989) 713.

Kalidas, R.; Laddha, G.S.; *J. Chem. Eng. Data*, **9** (1964) 142.

Kammerer, K.; Lichtenthaler, R.N.; *Thermochim. Acta*, **271** (1996) 49.

Kato, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **53** (1980) 1937.

Kato, M.; Suzuki, N.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **51** (1978) 1020.

Katti, P.K.; Chaudri, 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 Equilibria*, **67** (1991) 241.

Kehiaian, H.V.; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **81** (1977) 908.

Kehiaian, H.V.; *Fluid Phase Equilib.*, **13** (1983) 243.

Kell, G.S.; *J. Chem.Eng. Data,* **20** (1975) 97.

Kikic, I.; Alessi, P.; Rasmussen, P.; Fredenslund; A.; *Can. J. Chem. Eng.*, **58** (1980) 253.

Kirkwood, J.G.; Buff, F.; *J.Chem.Phys.* **19** (1951) 774.

Kirkwood, J.G.; Buff, F.P., Green, M.S. *J.Chem.Phys.* **17** (1949) 988.

Kiyohara, O.; Benson, G.C.; Treszczanowicz, A.J.; *J. Chem. Eng. Data*, **26** (1981) 263.

Kohler, F.; *Monatsh. Chem.*, **91** (1960) 738.

Kolhrausch, Praktische PhysiK, Vol. 3, Ed. 22 (1968), p. 40; B.G. Teubner, Stuttgart (Alemania).

Koukios, E.G.; Chien, C.H.; Greenkorn, R.A.; Chao, K.C.; *AIChE J.*, **30** (1984) 662.

Kouris, S.; Panayiotou, C.; *J. Chem. Eng. Data*, **34** (1989) 200.

Kretschmer, C.B.; Wiebe, R.; *J. Chem. Phys.*, **22** (1954) 1697.

Ku, H.H.; *Journal of Research of the National. Bureau of Standards-C. Engineering and Instrumentation*, **70C** (1966) 263.

Kudryavtseva, L.; Kuus, M.; Siimer, E.; *Thermochim. Acta*, **233** (1994) 199.

Kumar, S.K.; Suter, U.W.; Reid, R.C.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987) 2532.

Lai, T.; Nguyen, T.H.; Vera, J.H.; Ratcliff, G.; *Can. J. Chem. Eng.*, **56** (1978) 358.

Langmuir, I.; *Colloid Symp. Monogr.*, **3** (1925) 48.

Larsen, B.L.; *Ph.D. Thesis*, Instituttet for Kemiteknik, The Technical University of Denmark, Dinamarca. 1986.

Larsen, B.L.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987) 2274.

Lee, L.L.; Chung, T.H.; Starling, K.E.; *Fluid Phase Equilib.*, **12** (1983) 105.

Lee, L.L.; Levesque, D.; *Mol. Phys.*, **40** (1973) 2724.

Lee, T.W.; Greenkorn, R.A.; Chao, K.G.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **11** (1972) 293.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Legido, J.L.; Vijande, J.; de Cominges, B.E.; García, J.; Iglesias, T.P.; García-Garabal, S.; Fernández, J.; *Fluid Phase Equilib.*, **148** (1998) 49.

Lemon, L.R.; Moore, J.D.; Brown, P.R.; Ott, J.B.; *J. Chem. Thermodyn.*, **28** (1996) 187.

Leonard, P.J.; Henderson, D.; Barker, J.A.; *Trans. Faraday Soc.*, **66** (1970) 2439.

Letcher, T.M.; *J. Chem. Thermodyn.*, **7** (1975) 205.

Letcher, T.M.; Spiteri, W.L., *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979) 435.

Levenberg, K.; *Quart. Appl. Math.*, **2** (1944) 164.

Lietzmann, A.; Löwen, B.; Schulz, S.; *J. Chem. Eng. Data*, **39** (1994) 785.

Liew, K.Y.; Seng, C.E.; Ng, B.H.; *J. Solution Chem.*, **21** (1992) 1177.

Liew, K.Y.; Seng, C.E.; Ng, B.H.; *J. Solution Chem.*, **22** (1993) 1033.

Liu, H.; Wang, W.; Chang, C-H.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 1617.

Lobe, V.M.; *A Model for the Viscosity of Liquid-Liquid Mixtures.* M.S. Thesis, University of Rochester, Rochester, NY, 1973.

Loiseleur, H.; Merlin, J.-C.; Pâris, R.A.; *J. Chim. Phys.*, **64** (1967) 634.

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*a*) 1281.

López, M.; Carballo, E.; Legido, J.L.; Salgado, J.; Vijande, J.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **27** (1995*b*) 879.

Lorenzana, M.T.; Franjo, C.F.; Jiménez, E.; Peleteiro, J.; Romaní, L.; Paz Andrade, M.I.; *Thermochim. Acta*, **228** (1993) 31.

Lorenzana, M.T.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Fernández, J.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Eng. Data*, **39** (1994) 172.

Lorenzana, M.T.; Jiménez, E.; Legido, J.L.; Fernández, J.; Pías, L.; Pérez Martell, E.; *Phys. Chem. Liq.*, **30** (1995) 141.

Lundberg, G.W.; *J. Chem. Eng. Data*, **9** (1964) 193.

Macedo, E.A.; Weidlich, U.; Gmehling, J.; Rasmunsen, P.; *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, **22** (1983) 676.

Magnussen, T.; Rasmussen, P.; Fredenslund, A.; *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, **20** (1981) 331.

Mahl, B.S.; Nigam, R.K.; Chopra, S.L.; Singh, P.P.; *J. Chem. Thermodyn.*, **3** (1971) 363.

Marquardt, D.W.; *J. Soc. Indust. Appl. Math.*, **11** (1963) 431.

Marsh, K.N.; Ott, J.B.; Costigan, M.J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **12** (1980*a*) 343.

Marsh, K.N.; Ott, J.B.; Richards, E.; *J. Chem. Thermodyn.*, **12** (1980*b*) 897.

Martin, M.L.; Symons, L.; *Aust. J. Chem.*, **33** (1980) 2005.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Martin, M.L.; Symons, L.; *J. Chem. Thermodyn.*, **13** (1981) 81.

Martin, M.L.; Youings, J.C.; *Aust. J. Chem.*, **33** (1980) 2133.

Mathieson, A.R.; Thynne, J.C.J.; *J. Chem. Soc.* (1956) 3708.

Matilla, A.D.; Aicart, E.; Díaz Peña, M.; Tardajos, G.; *J. Solution Chem.*, **18** (1989) 143.

Matos, J.S.; *Tesis Doctoral.* Universidad de la Laguna, España. 1988.

Matos, J.S.; Ortega, J.; García, M.V.; *J. Chem. Eng. Data*, **33** (1988) 260.

Matos, J.S.; Trenzado, J.L.; Caro, M.N.; Romano, E.; Pérez, E.; *J. Chem. Thermodyn.*, **26** (1994) 857.

Matos, J.S.; Trenzado, J.L.; Santana, S.; Romaní, L.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996) 825.

Matteoli, E.; Lepori, L.; Spanedda, A.; *J. Solution Chem.*, **23** (1994) 619.

Mattias, P.; Copeman, T.W.; *Fluid Phase Equilib.*, **13** (1983) 91.

Mansoori, G.A.; Ely, J.F.; *Fluid Phase Equilib.*, **22** (1985) 253.

Mansoori, G.A.; Leland, T.W.; *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1931.

McAllister, R.A., *AIChE J.*, **6** (1960) 427.

McDermott, C.; Ashton, N.; *Fluid Phase Equilib.*, **1** (1977) 33.

McGlashan, M.L.; Morcom, K.W.; *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961*a*) 581.

McGlashan, M.L.; Morcom, K.W.; *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961*b*) 907.

McGlashan, M.L.; Morcom, K.W.; Williamson, A.G.; *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961) 601.

McGlashan, M.L.; Williamson, A.G.; *Trans. Faraday Soc.*, **57** (1961) 588.

Mecke, R.; Kempter, H.; *Naturwiss*, **27** (1939) 583.

Mehrotra, A.K.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991) 1367.

Menaut, C.P.; Pico, J.M.; Franjo, C.; Jiménez, E.; Legido, J.L.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **29** (1997) 337.

Mo, K.C.; Gubbins, K.E.; Jacucci, G.; McDonald, I.R.; *Mol. Phys.*, **27** (1974) 1173.

Moelwyn-Hughes, E.A.; Thorpe, P.L.; *Proc. Roy. Soc. (London)*, **278A** (1964) 574.

Mollerup, J.; *Fluid Phase Equilib.*, **7** (1981) 121.

Monnery, W.; Svrcek, W.; Mehrotra, A.K.; *Can. J. Chem. Eng.*, **73** (1995) 3.

Morris, J.W.; Mulvey, P.J.; Abbott, M.M.; Van Ness, H.C.; *J. Chem. Eng. Data*, **20** (1975) 403.

Muggianu, Y.M.; Gambino, M.; Bros, J.P.; *J. Chimie Physique*, **72** (1975) 83.

Mulliken, R.S.; Person, W.B.; *Molecular Complexes: A Lecture and Reprint Volume.* Wiley-Interscience, New York. 1969.

Myers, D.B.; Scott, R.L.; *Ind. Eng. Chem.*, **55** (1963) 43.

Nagata, I.; *Fluid Phase Equilib.*, **1** (1977) 93.

Nagata, I.; Kawamura, Y.; *Thermochim. Acta*, **34** (1979) 43.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Nagata, I.; Ohta, T.; *Chem. Eng. Sci.*, **33** (1979) 177.

Nagata, I.; Ohta, T.; Takahashi, T.; *J. Chem. Eng. Japan*, **5** (1972) 227.

Nagata, I.; Tago, O.; Takahashi, T.; *Kagaku Kogaku*, **34** (1970) 1107.

Nagata, I.; Tamura, K.; *J. Chem. Thermodyn.*, **16** (1984) 975.

Nagata, I.; Tamura, K.; *J. Chem. Thermodyn.*, **29** (1997) 1093.

Nath, J.; Bender, E.; *Fluid Phase Equilib.*, **7** (1981) 275.

Nath, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **29** (1997) 853.

Nath, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **30** (1998) 885.

Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997*a*) 128.

Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997*b*) 514.

Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997*c*) 1137.

Nath, J.; Pandey, J.G.; *J. Chem. Eng. Data*, **42** (1997*d*) 1133.

Navarro, J.M.; *Tesis Doctoral*. Universidad de Santiago, España. 1983.

Nguyen, T.H.; Ratcliff, G.A.; *Can. J. Chem. Eng.*, **49** (1971) 120.

Nguyen, T.H.; Ratcliff, G.A.; *Can. J. Chem. Eng.*, **52** (1974) 641.

Nguyen, T.H.; Ratcliff, G.A.; *J. Chem. Eng. Data*, **20** (1975*a*) 252.

Nguyen, T.H.; Ratcliff, G.A.; *J. Chem. Eng. Data*, **20** (1975*b*) 256.

Nikam, P.S.; Mahale, T.R.; Hasan, M.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996) 1055.

Nikam, P.S.; Mahale, T.R.; Hasan, M.; *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 436.

Nishikawa, K.; Ohomuro, K.; Tamura, K.; Murakami, S.; *Thermochim. Acta*, **267** (1995) 323.

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.

Ohta, T.; Nagata, I.; *J. Chem. Eng. Data*, **25** (1980) 283.

Onken, U.; *Z. Physik. Chem.*, **33** (1962) 162.

Ortega, J.; Chaar, M.; Plácido, J.; *Int. Electron. J. Phys.-Chem. Data*, **1** (1995) 139.

Ortega, J; García, J.D.; *Can. J. Chem.*, **66** (1988) 1520.

Ortega, J.; González, E.; Matos, J.S.; Legido, J.L.; *J. Chem. Thermodyn.*, **24** (1992) 15.

Ortega, J.; *J. Chem. Eng. Data*, **27** (1982) 312.

Ortega, J.; Legido, J.L.; Fernández, J.; López, M.; Pías, L.; Paz Andrade, M.I.; *Fluid Phase Equilib.*, **56** (1990*a*) 219.

Ortega, J.; Legido, J.L.; Fernández, J.; Pías, L.; Paz Andrade, M.I.; *Ber. Bunsenges Phys. Chem.*, **95** (1991) 128.

Ortega, J.; Legido, J.L.; *Fluid Phase Equilib.*, **95** (1994) 175.

Ortega, J.; Matos, J.S.; *Mat. Chem. Phys.*, **15** (1986) 415.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Ortega, J.; Matos, J.S.; Paz Andrade, M.I.; Fernández, J.; *J. Chem. Eng. Data*, **32** (1987) 464.

Ortega, J.; Matos, J.S.; Paz Andrade, M.I.; Fernández, J.; Pías, L.; *Fluid Phase Equilib.*, **43** (1988*b*) 295.

Ortega, J.; Matos, J.S.; Peña, J.A.; *Thermochim. Acta*, **160** (1990*b*) 337.

Ortega, J.; Peña, J.A.; Matos, J.S.; *J. Indian Chem. Soc.*, **65** (1988*a*) 551.

Ortega, J.; Plácido, J.; Vidal, M.; *J. Chem. Thermodyn.*, **31** (1999) 151.

Orwoll, R.A.; Flory, P.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **89** (1967) 6822.

Ott, J.B.; Lemon, L.R.; Sipowska, J.T.; Brown, P.R.; *J. Chem. Thermodyn.*, **27** (1995) 1033.

Panayiotou, C.; Vera, J.H.; *Polymer*, **14** (1982) 681.

Papaioannou, D.; Evangelou, T.; Panayiotou, C.; *J. Chem. Eng. Data*, **36** (1991) 43.

Patterson, D.; *J. Solution Chem.*, **23** (1994) 105.

Petrino, P.J.; Gaston-Bonhomme, Y.H.; Chevalier, J.L.E.; *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 136.

Pintos, M.; Bravo, R.; Baluja, M.C.; Paz Andrade, M.I.; Roux-Desgranges, G., Grolier, J.-P.E. *Can. J. Chem.*, **66** (1988) 1179.

Plebanski, T.; Marsh, K.N.; *Recommended reference materials for the realization of physicochemical properties*, Edited by K.N.Marsh, Blackwell Scientific Publications, Oxford. 1987.

Postigo, M.A.; García, P.H.; Ortega, J.; Tardajos, G.; *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 283.

Powell, R.E.; Roseveare, W.E.; Eyring, H.; *Ind. Eng. Chem.*, **33** (1941) 430.

Prausnitz, J.M.; *Chem. Eng. Sci.*, **18** (1963) 613.

Prigogine, I.; *The Molecular Theory of Solutions*. Interscience Pub. Inc., New York. 1957.

Prigogine, I.; Trappeniers, N.; Mathot, V.; *J. Chem. Phys.*, **21** (1953) 559.

Prolongo, M.G.; Masegosa, R.M.; Hernández-Fuentes, I.; Horta, A.; *J. Phys. Chem.*, **88** (1984) 2163.

Rastogi, R.P.; Nath, J.; Das, S.S.; *J. Chem. Eng. Data*, **22** (1977) 249.

Ratcliff, G.A.; Chao, K.C.; *Can. J. Chem. Eng.*, **47** (1969) 148.

Redlich, O.; Derr, E.L.; Pierotti, G.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **81** (1959) 2283.

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.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Reissmann, B.; Schuberth, H.; *Z. Phys. Chemie, Leipzig*, **258** (1977) 983.

Renon, H.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, **14** (1968) 135.

Renon, H.; Prausnitz, J.M.; *AIChE J.*, **15** (1969) 785.

Rice, O.K.; *J. Chem. Phys.*, **14** (1946) 348.

Riddick, J.A.; Bunger, W.B.; Sakano, T.K.; *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. Wiley-Interscience, New York, 4th ed. 1986.

Ridgway, K.; Butler, P.A.; *J. Chem. Eng. Data*, **12** (1967) 509.

Rodríguez, A.; Canosa, J.; Orge, B.; Iglesias, M.; Tojo, J.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996) 1446.

Rodríguez, A.; Canosa, J.; Orge, B.; Iglesias, M.; Tojo, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **30** (1998) 215.

Romaní, L.; Peleteiro, J.; Iglesias, T.P.; Carballo, E.; Escudero, R.; Legido, J.L.; *J. Chem. Eng. Data*, **39** (1994) 19.

Ronc, M.; Ratcliff, G.A.; *Can. J. Chem. Eng.*, **49** (1971) 875.

Rowley, R.C.; Battler, J.R.; *Fluid Phase Equilib.*, **18** (1984) 111.

Rupp, W.; Hetzel, S.; Ojini, I.; Tassios, D.; *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, **23** (1984) 391.

Ruzicka, L.; Boekenoogen, H.A.; Edelman, H.J.; *J. Helv. Chim. Acta*, **16** (1933) 487.

Sachanov, A.; Rjachowsky, N.; *Z. Phys. Chem.*, **86** (1914) 529.

Sánchez-Pajares, R.G.; Nuñez Delgado, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979) 815.

Sander, B.; Skjold-Jorgensen, S.; Rasmussen, P.; *Fluid Phase Equilib.*, **11** (1983) 105.

Sastry, N.V.; Raj, M.M.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996) 612.

Sastry, N.V.; Valand, M.K.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996*a*) 1421.

Sastry, N.V.; Valand, M.K.; *J. Chem. Eng. Data*, **41** (1996*b*) 1426.

Sastry, N.V.; Valand, M.K.; *J. Chem. Eng. Data*, **43** (1998) 152.

Savini, C.G.; Winterhalter, D.R.; Van Ness, H.C.; *J. Chem. Eng. Data*, **10** (1965) 171.

Scatchard, G.; *Chem. Rev.*, **8** (1931) 321.

Scatchard, G.; Hamer, W.J.; *J. Am. Chem. Soc.*, **57** (1934) 1805.

Scatchard, G.; Wilson, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 133.

Schenck, R.; Kintzinger, M.E.; *Rec. Trav. Chim. des Pays-Bas.*, **42** (1923) 759.

Scott, R.L.; *J. Chem. Phys.*, **25** (1956) 193.

Shan, Z.; Asfour, A.-F. A.; *Fluid Phase Equilib.*, **143** (1998) 253.

Shan, Z.; Asfour, A.-F. A.; *J. Chem. Eng. Data*, **44** (1999) 118.

Shen, S.; Nagata, I.; *Thermochim. Acta*, **273** (1996) 69.

Siman, J.E.; Vera, J.H.; *Can. J. Chem. Eng.*, **57** (1979) 355.

Singh, R.P.; Sinha, C.P.; Das, J.C.; Ghosh, P.; *J. Chem. Eng. Data*, **35** (1990) 93.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Sipowska, J.T.; Ott, J.B.; Lemon, L.R.; Marchant, B.G.; Brown, P.R.; *J. Chem. Thermodyn.*, **27** (1995) 1355.

Sipowska, J.T.; Wieczorek, S.A.; *J. Chem. Thermodyn.*, **12** (1980) 459.

Skjold-Jorgensen, S.; Kolbe, B.; Gmehling, J.; Rasmussen, P.; *IEC Proc. Des. Dev.*, **18** (1979) 714.

Skjold-Jorgensen, S.; Rasmussen, P.; Fredenslund; A.; *Chem. Eng. Sci.*, **35** (1980) 2389.

Skjold-Jorgensen, S.; Rasmussen, P.; Fredenslund; A.; *Chem. Eng. Sci.*, **37** (1982) 99.

Smith, W.R.; *Can. J. Chem. Eng.*, **50** (1972) 271.

Smith, W.R.; *Mol. Phys.*, **22** (1971) 105.

Soave, G.; *Chem. Eng. Sci.*, **39** (1984) 357.

Souza, M.J.; Jiménez, E.; Legido, J.L.; Fernández, J.; Pérez Martell, E.; Paz Andrade, M.I.; *J. Chem. Thermodyn.*, **24** (1992) 119.

Spiteri, W.L.; Letcher, T.M.; *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979) 667.

Spiteri, W.L.; Letcher, T.M.; *Thermochim. Acta*, **59** (1982) 73.

Stathis, J.P.; Tassios, D.; *Ind. Eng. Chem. Process, Des. Dev.*, **24** (1985) 701.

Stephan, K.; Hechenberger, T.; *Thermal Conductivity and Viscosity Data of Fluids Mixtures,* Chemistry Data Series, vol. X, Parte 1, DECHEMA. 1988.

Stephan, K.; Lucas, K.D.; *Viscosity of Dense Fluids*, Plenum Press. 1979.

Tardajos, G.; Aicart, E.; Costas, M.; Patterson, D.; *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **82** (1986) 2977.

Tardajos, G.; Aicart, E.; Díaz Peña, M.; *Fluid Phase Equilib.*, **20** (1985) 87.

Teja, A.S.; Rice, P.; *Ind. Eng. Chem. Fundam.*, **20** (1981) 21.

Tochigi, K.; Kojima, K.; *J. Chem. Eng. Japan*, **9** (1976) 267.

Tochigi, K.; Kojima, K.; *Prediction of Vapor-Liquid Equilibria by the ASOG Method.* Elsevier, Amsterdam. 1979.

Tojo, J.; Ramallo, A.V.; Orge, B.; *J. Chem. Eng. Data*, **39** (1994) 480.

Tompa, H.; *Trans. Faraday Soc.*, **45** (1969) 101.

Toop, G.W.; *Trans. TMS-AIME*, **223** (1965) 850.

Toropov, A.P.; Airapetova, R.P.; Kiryukhin, V.K.; *J. Gen. Chem. USSR*, **25** (1955) 1261.

TRC Tables. Selected Values of Properties of Chemical Compounds. Thermodynamics Research Center, Texas A & M University, College Station. 1991.

Treszczanowicz, A.J.; Benson, G.C.; *J. Chem. Thermodyn.*, **10** (1978) 967.

Treszczanowicz, A.J.; Treszczanowicz, T.; Benson, G.C.; *Fluid Phase Equilib.*, **89** (1993) 31.

Treszczanowicz, A.J.; Treszczanowicz, T.; *Thermochim. Acta*, **237** (1994) 277.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tsao, C.C.; Smith, J.M.; *"Applied Thermodynamics", Chem. Eng. Prog. Symp. Series*, **49** (1953) 107.

Van Vazer, J.R.; Wlyons, J.; Kim, K.Y.; Colwell, R.E.; *Viscosity and Flow Measurement.* Interscience, New York. 1963.

Van, H.T.; Patterson, D.; *J. Solution Chem.*, **11** (1982) 793.

Vera, J.H.; Vidal, J.; *Chem. Eng. Sci.*, **39** (1984) 325.

Vidal, M.; Ortega, J.; Plácido, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **29** (1997) 47.

Viswanath, D.S.; Natajaran, G. *Data Book on the Viscosity of Liquids*, Hemisphere Publishing. 1989.

Wagner, D.; Heintz, A.; *J. Chem. Eng. Data*, **31** (1986) 483.

Wang, W.; Chao, K.C.; *Chem. Eng. Sci.*, **38** (1983) 1483.

Weidlich, U.; Gmehling, J.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **26** (1987) 1372.

Wei, I.-C.; Rowley, R.L.; *Chem. Eng. Sci.*, **40** (1985) 401.

Wei, I.-C.; Rowley, R.L.; *J. Chem. Eng. Data*, **29** (1984) 332.

Wieczorek, S.A.; *J. Chem. Thermodyn.*, **11** (1979) 239.

Wieczorek, S.A.; Stecki, J.; *J. Chem. Thermodyn.*, **10** (1978) 177.

Wiehe, I.A.; Bagley, E.B.; *AIChE J.*, **13** (1967) 836.

Wilhelm, E.; Inglese, A.; Grolier, J.-P. E.; *J. Chem. Eng. Data*, **28** (1983) 202.

Wilson, G.M.; Deal, C.H.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **1** (1962) 20.

Wilson, G.M.; *J. Am. Chem. Soc.*, **86** (1964) 127.

Winnick, J.; *Ind. Eng. Chem. Fund.*, **1** (1962) 20.

Witting, W.B.; Prausnitz, J.M.; *Fluid Phase Equilib.*, **9** (1982) 119.

Wu, D.T.; *Fluid Phase Equilib.*, **30** (1986) 149.

Wu, H.S.; Sandler, S.I.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991*a*) 881.

Wu, H.S.; Sandler, S.I.; *Ind. Eng. Chem. Res.*, **30** (1991*b*) 889.

Wu, J.; Asfour, A.-F.A.; *Fluid Phase Equilib.*, **76** (1992) 283.

Wu, J.; Asfour, A.-F. A.; *Fluid Phase Equilib.*, **102** (1994) 305.

Wu, J; Shan, Z.; Asfour, A.-F. A.; *Fluid Phase Equilib.*, **143** (1998) 263.

Yan, W.-D.; Lin, R.-S.; Yen, W.-H.; *Thermochim. Acta*, **169** (1990) 171.

Yu, C.-H.; Tsai, F.-N.; *J. Chem. Eng. Data*, **40** (1995) 601.

Zeegers-Huyskens, T.; Huyskens, P.; *Intermolecular Forces. An Introduction to Modern Methods and Results.* Zeegers-Huyskens (Eds.), Springer-Verlag Berlin, Heidelberg. 1991.

Zhu, S.; Shen, S.; Benson, G.C.; Lu, B.C.-Y.; *Thermochim. Acta*, **222** (1993) 15.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ANEXO I

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

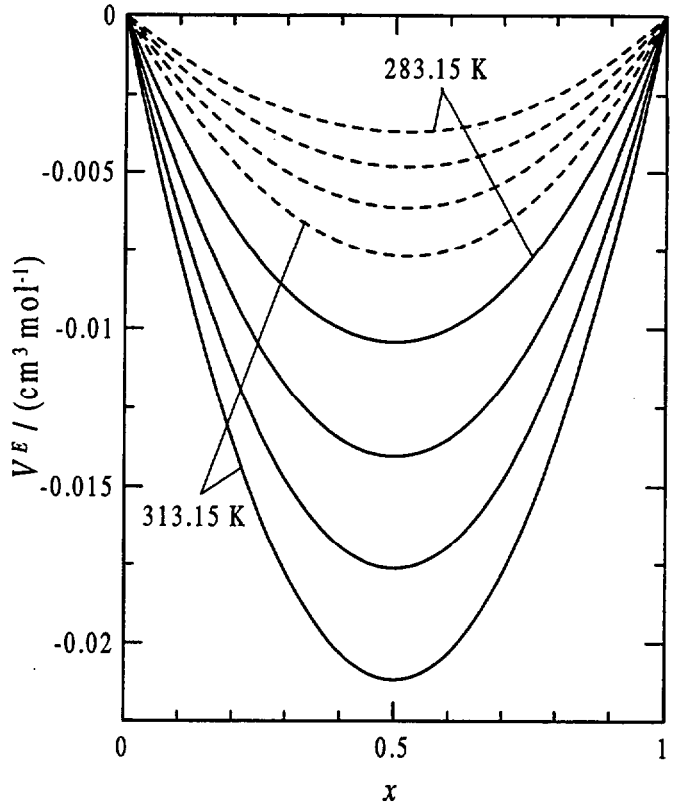


Figura A1.1. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por los autores del modelo.

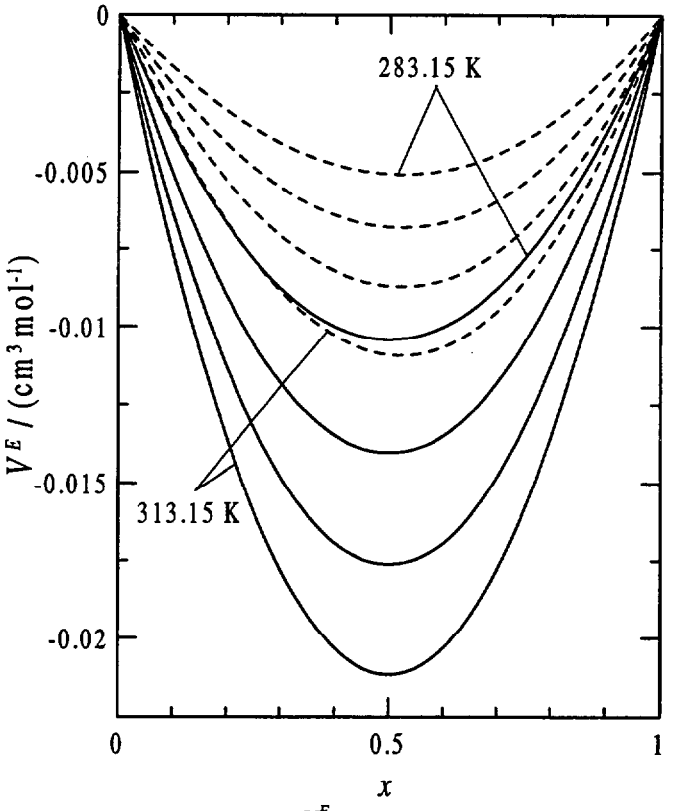


Figura A1.2. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

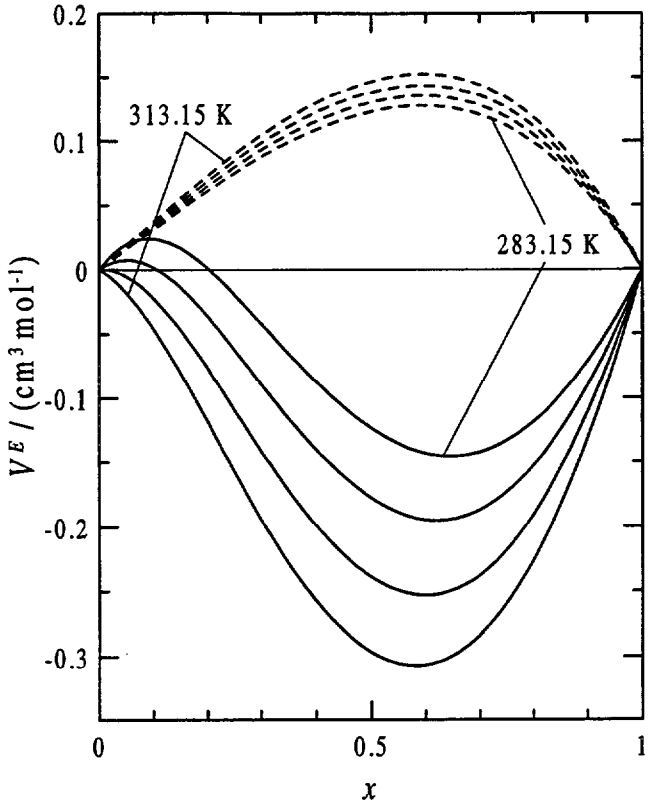


Figura A1.3. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Koukios y col. (1984).

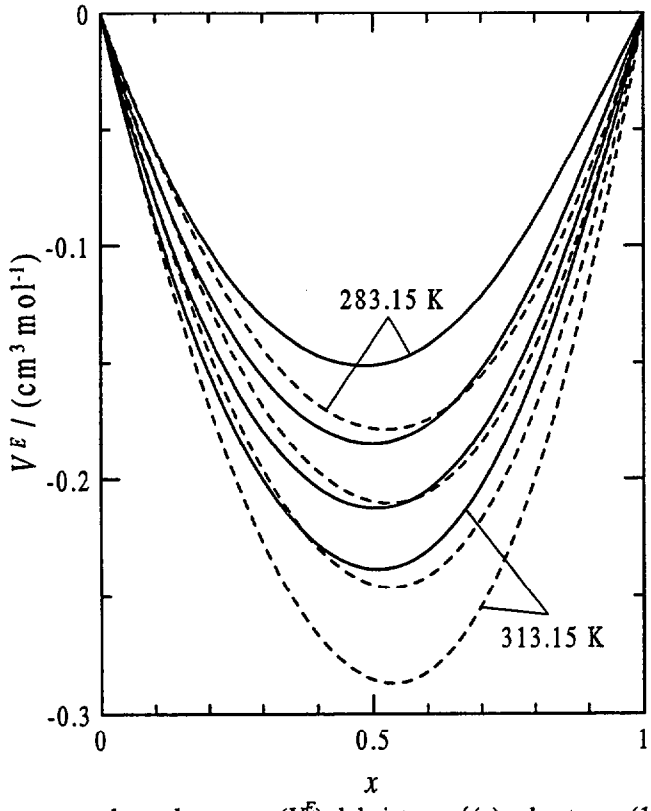


Figura A1.4. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) *n*-heptano+(1–x) 1–clorooctano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

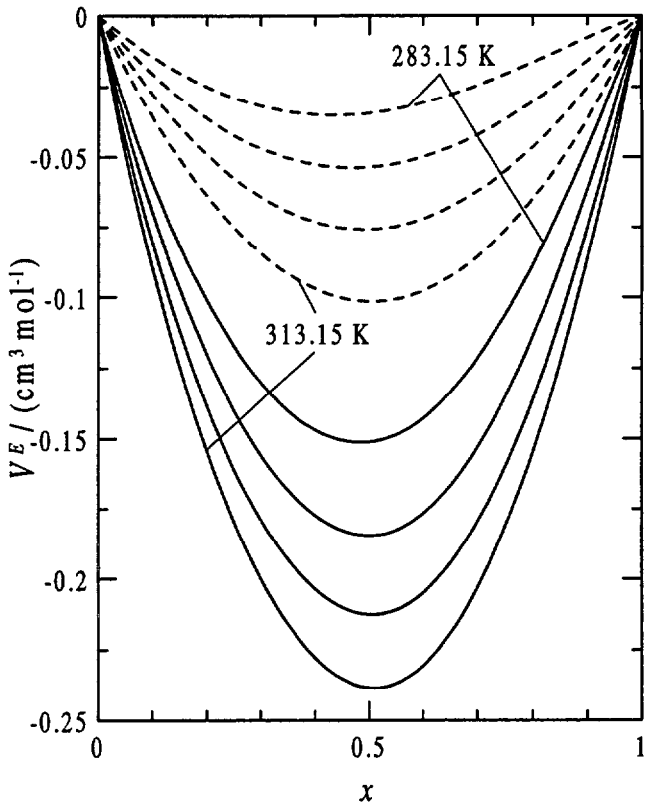


Figura A1.5. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) n-heptano+(1–x) 1–clorooctano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Fernández y col.(1993).

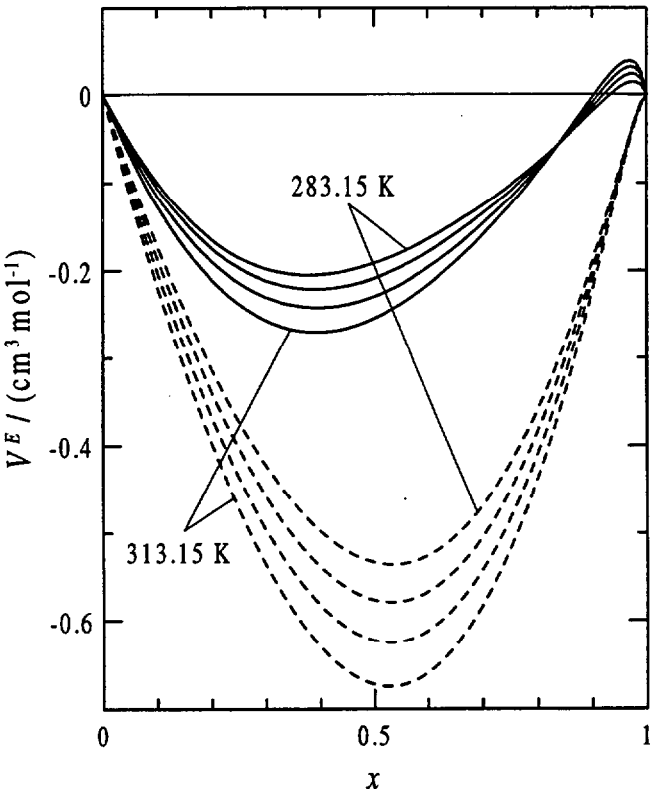


Figura A1.6. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) n-heptano + (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por los autores del modelo.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

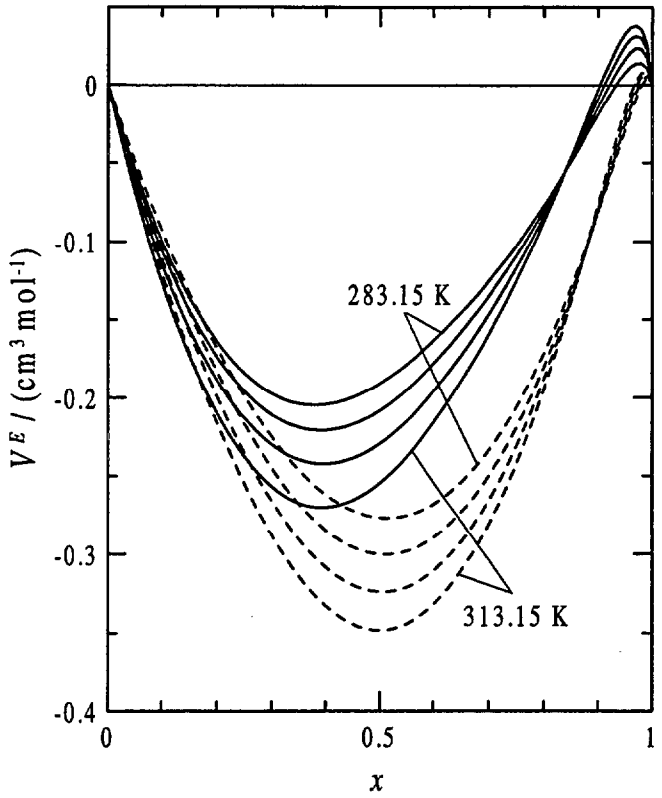


Figura A1.7. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Fernández y col. (1990).

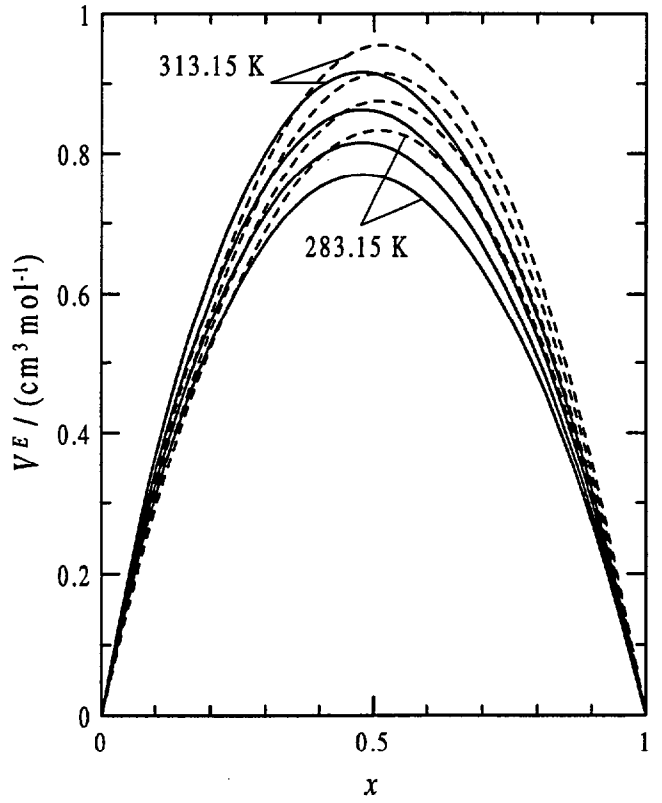


Figura A1.8. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

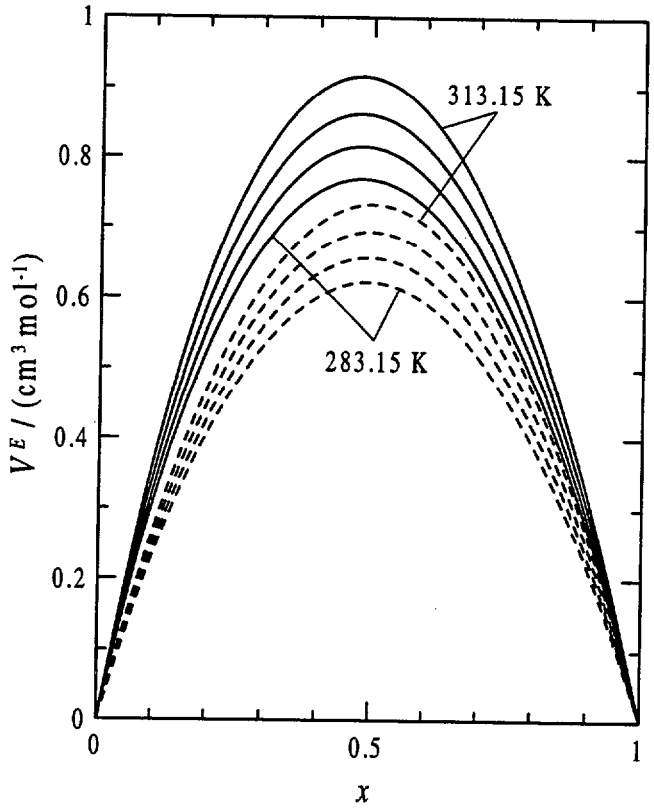


Figura A1.9. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Ortega y Legido(1994).

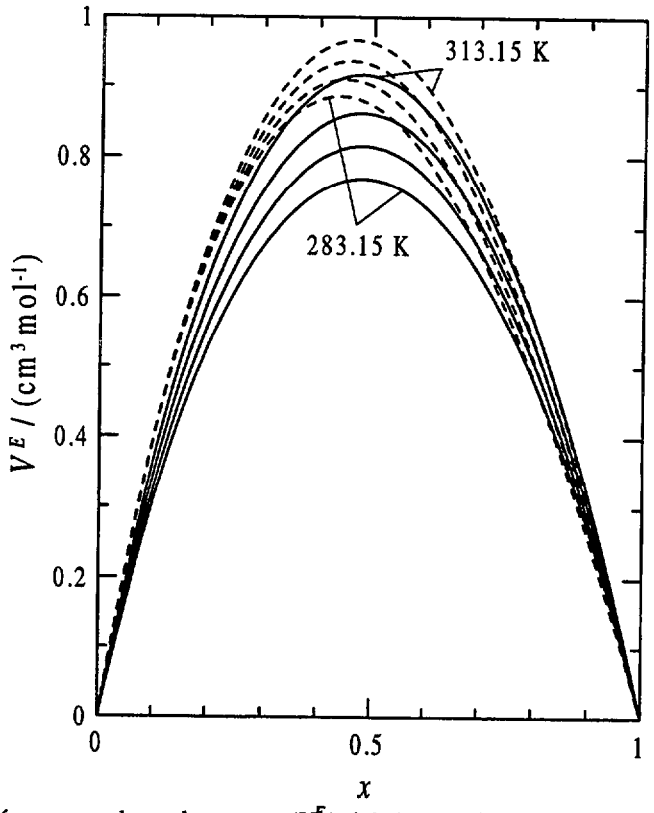


Figura A1.10. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

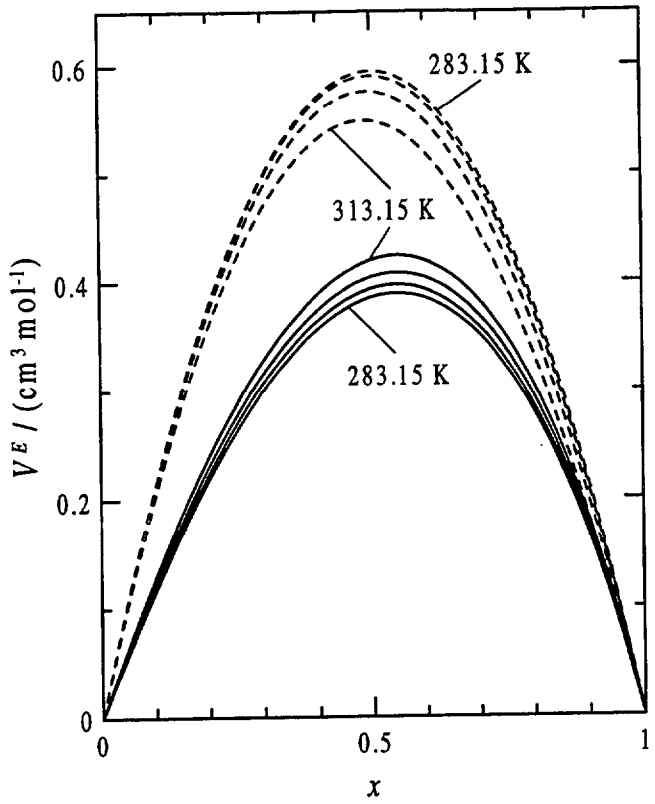


Figura A1.11. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*).

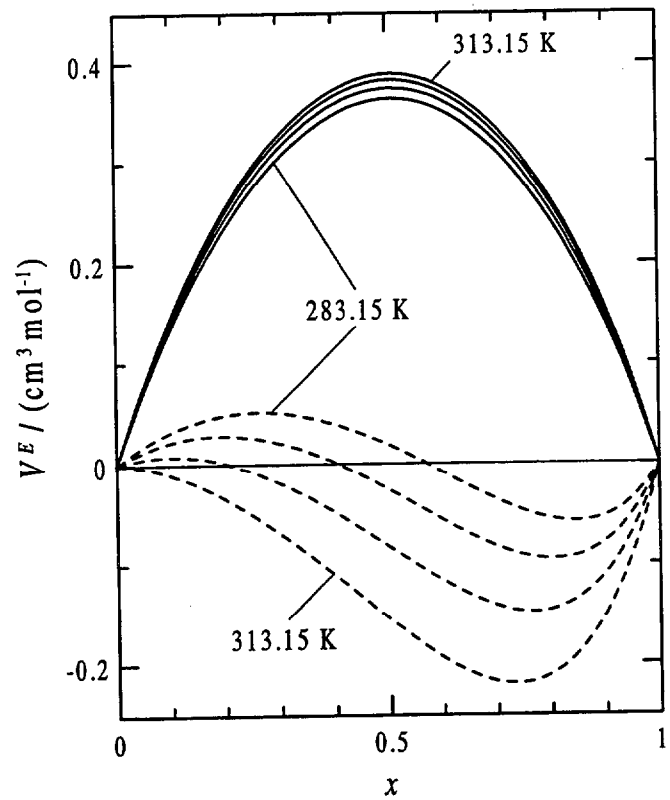


Figura A1.12. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

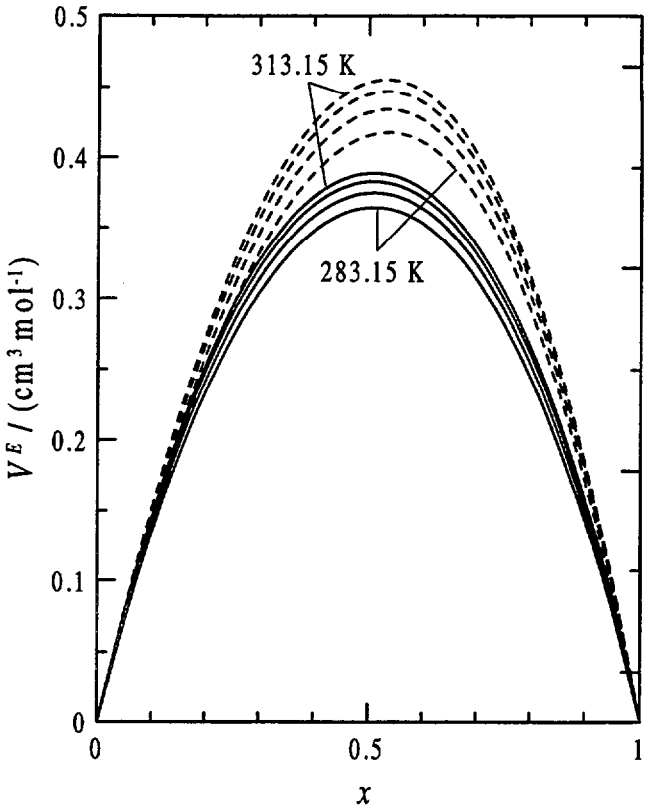


Figura A1.13. Volúmenes molares de exceso (V^E) del sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol} a varias temperaturas. (———) correlación experimental; (- - - - -) predicciones del modelo de Nitta y col. obtenidas con el juego de parámetros propuesto por Legido y col. (1998).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

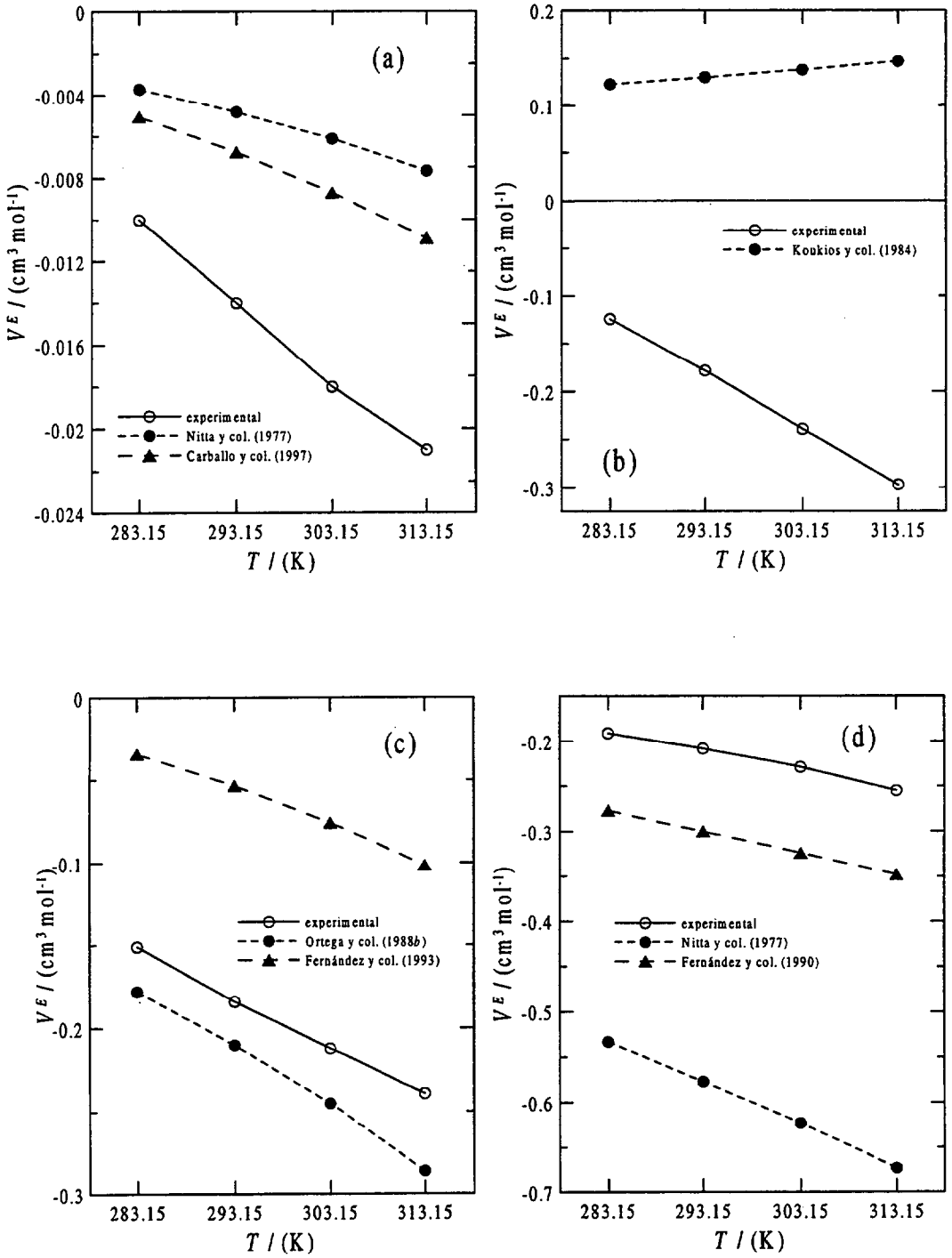


Figura A1.14. Volúmenes molares de exceso experimentales y predichos por el modelo de Nitta y col., usando los diferentes juegos de parámetros disponibles en cada caso, para los sistemas {(0.5) *n*-heptano + (0.5) (a) *n*-octano; (b) ciclooctano; (c) 1–clorooctano; (d) 1–octanol} frente a la temperatura.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

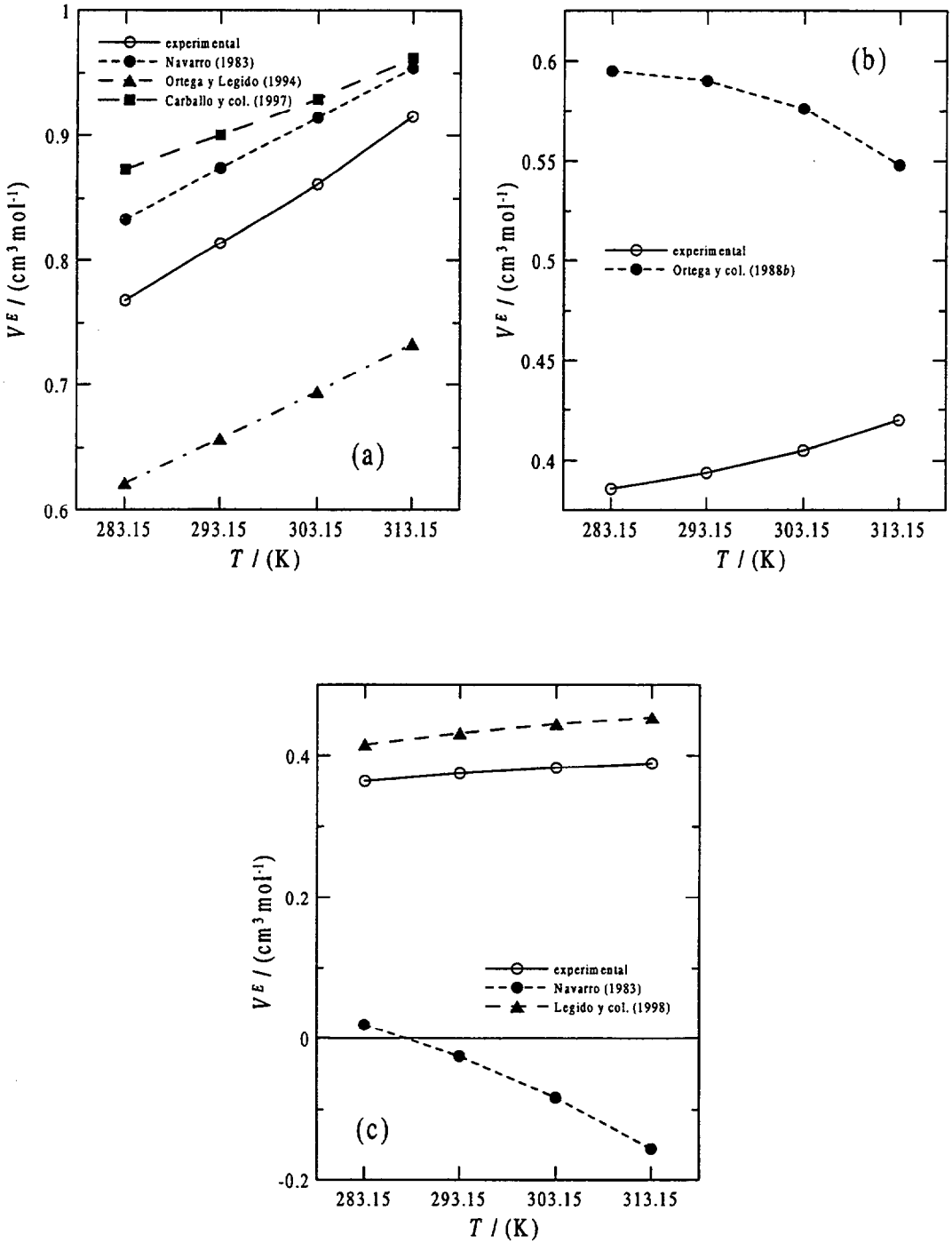


Figura A1.15. Volúmenes molares de exceso experimentales y predichos por el modelo de Nitta y col., usando los diferentes juegos de parámetros disponibles en cada caso, para los sistemas {(0.5) butanoato de metilo + (0.5) (a) *n*-octano; (b) 1–clorooctano; (c) 1–octanol} frente a la temperatura.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

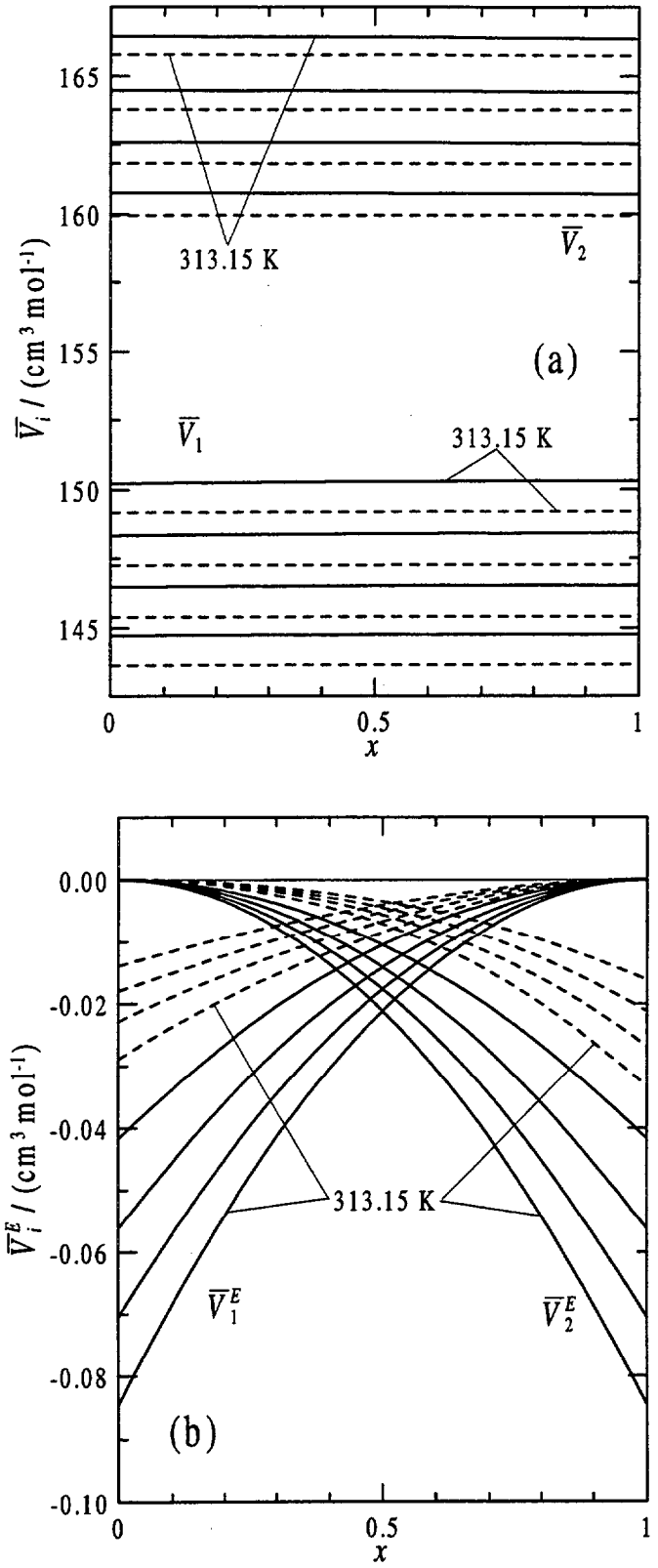


Figura A1.16. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por los propios autores del modelo, de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema *n*-heptano (1) + *n*-octano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

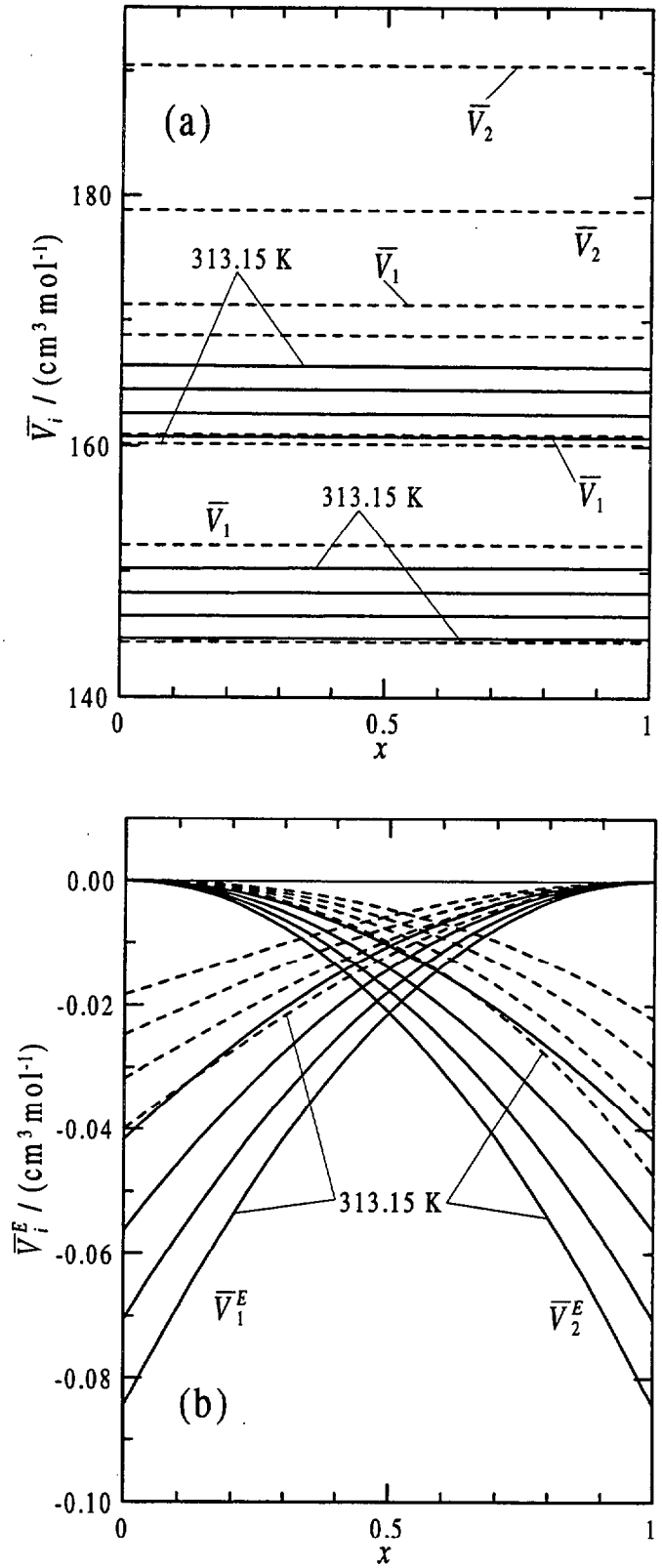


Figura A1.17. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema *n*-heptano (1) + *n*-octano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

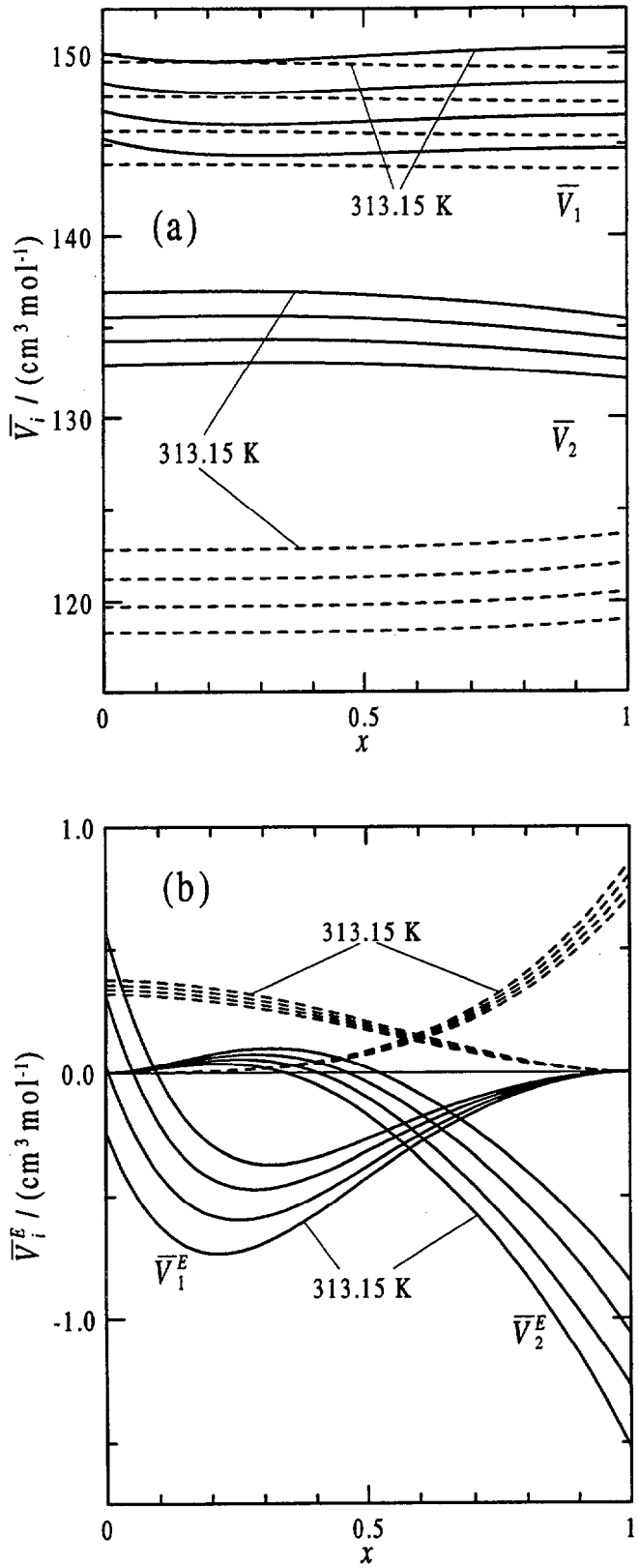


Figura A1.18. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Koukios y col. (1984), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema *n*-heptano (1) + ciclooctano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

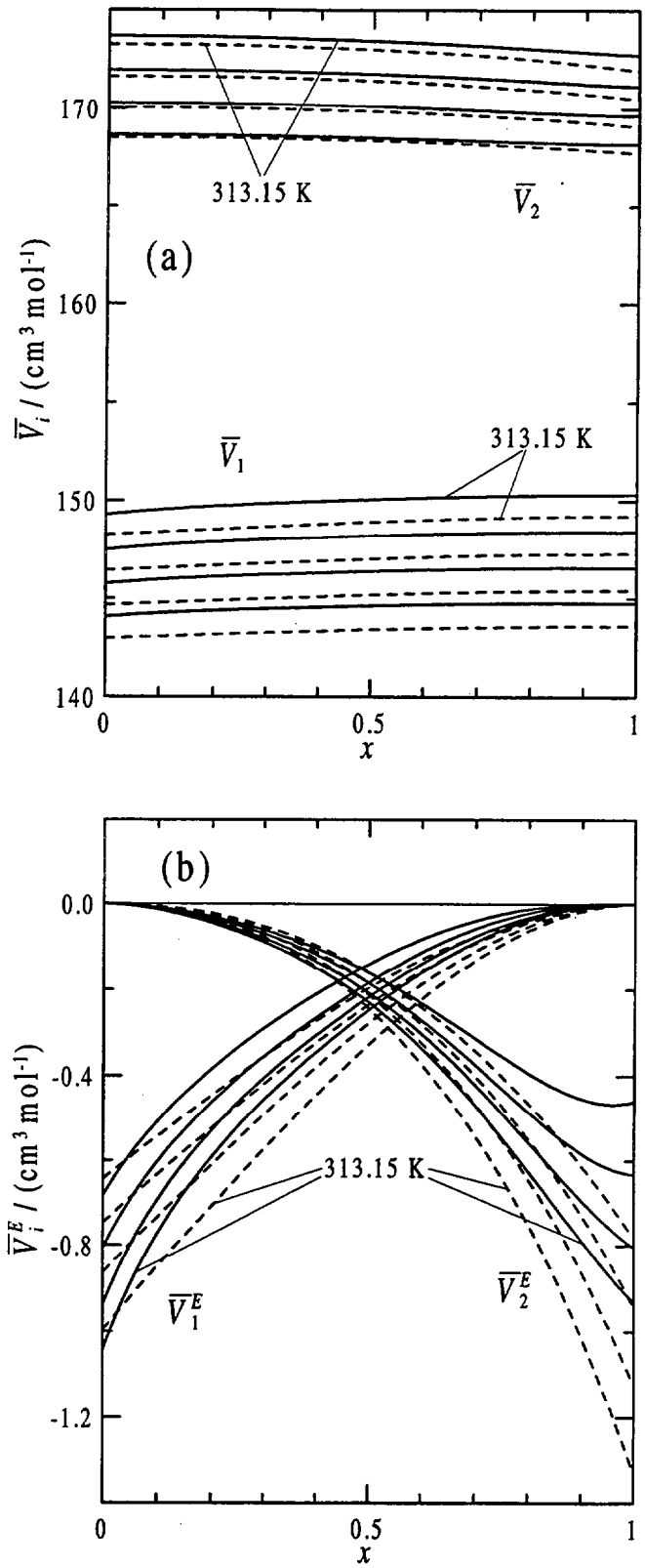


Figura A1.19. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema *n*-heptano (1) + 1–clorooctano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

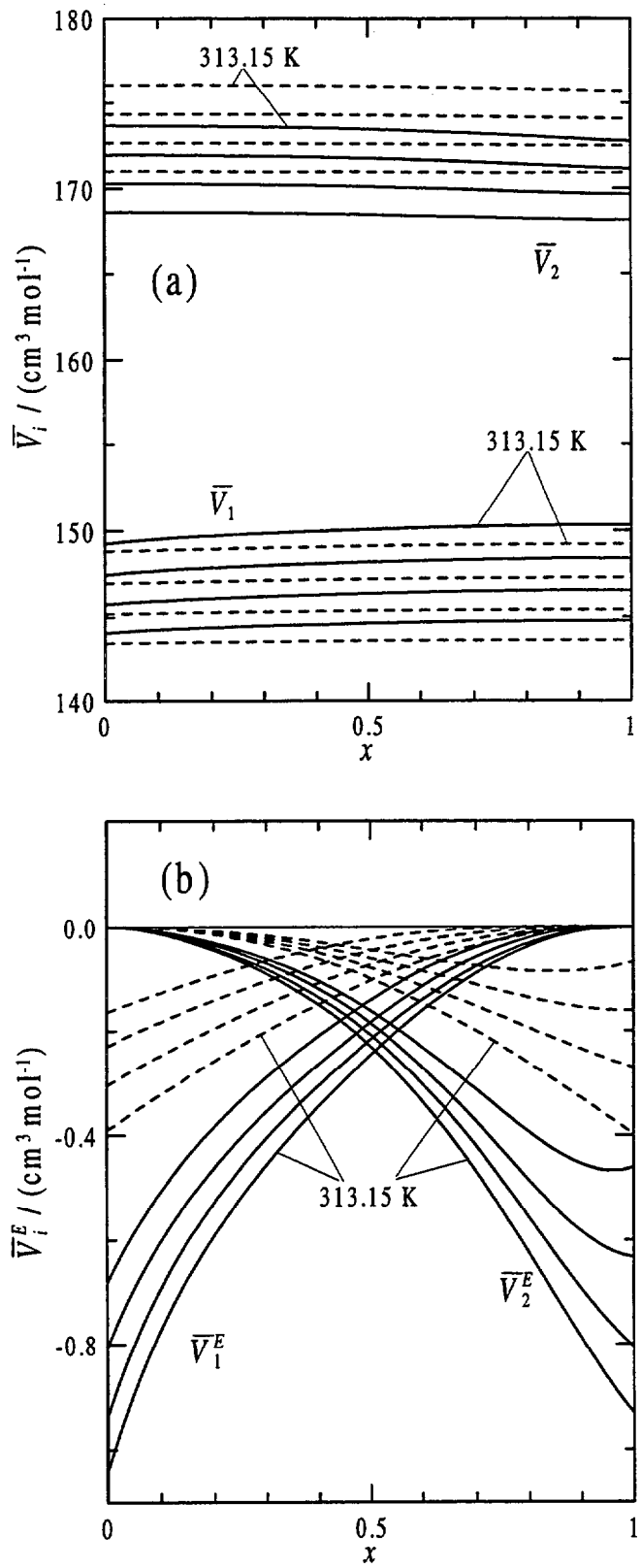


Figura A1.20. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Fernández y col. (1993), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema *n*-heptano (1) + 1–clorooctano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

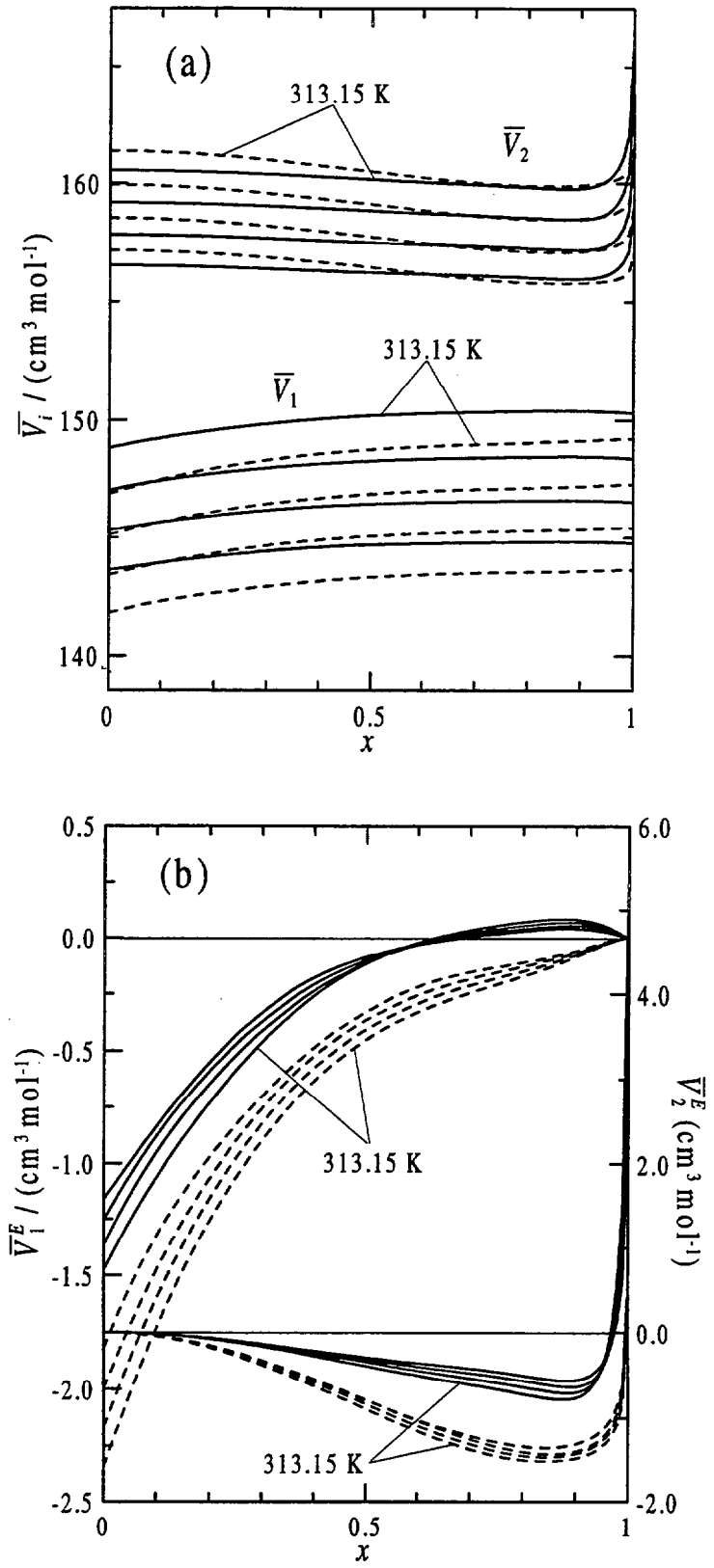


Figura A1.21. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por los propios autores del modelo, de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema *n*-heptano (1) + 1–octanol (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

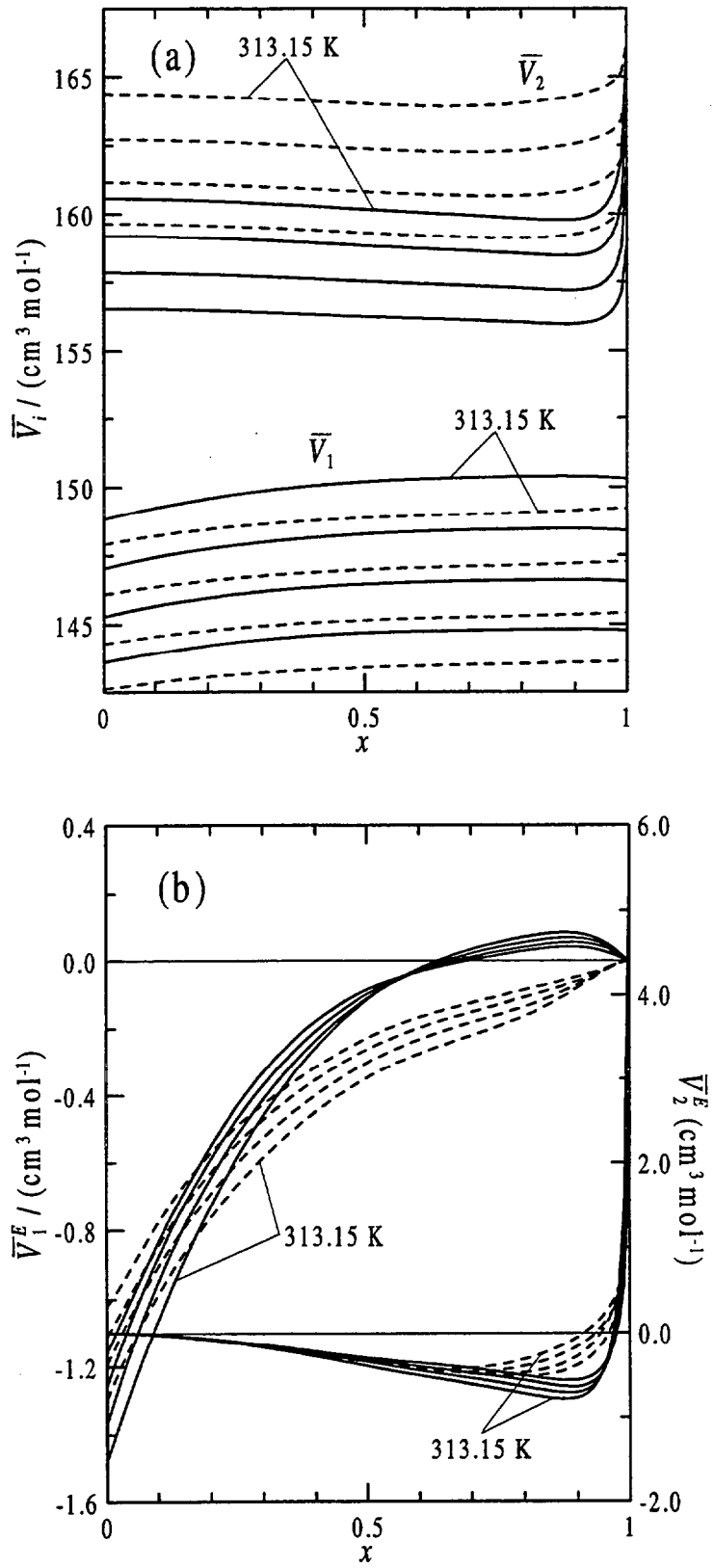


Figura A1.22. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Fernández y col. (1990), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema *n*-heptano (1) + 1–octanol (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

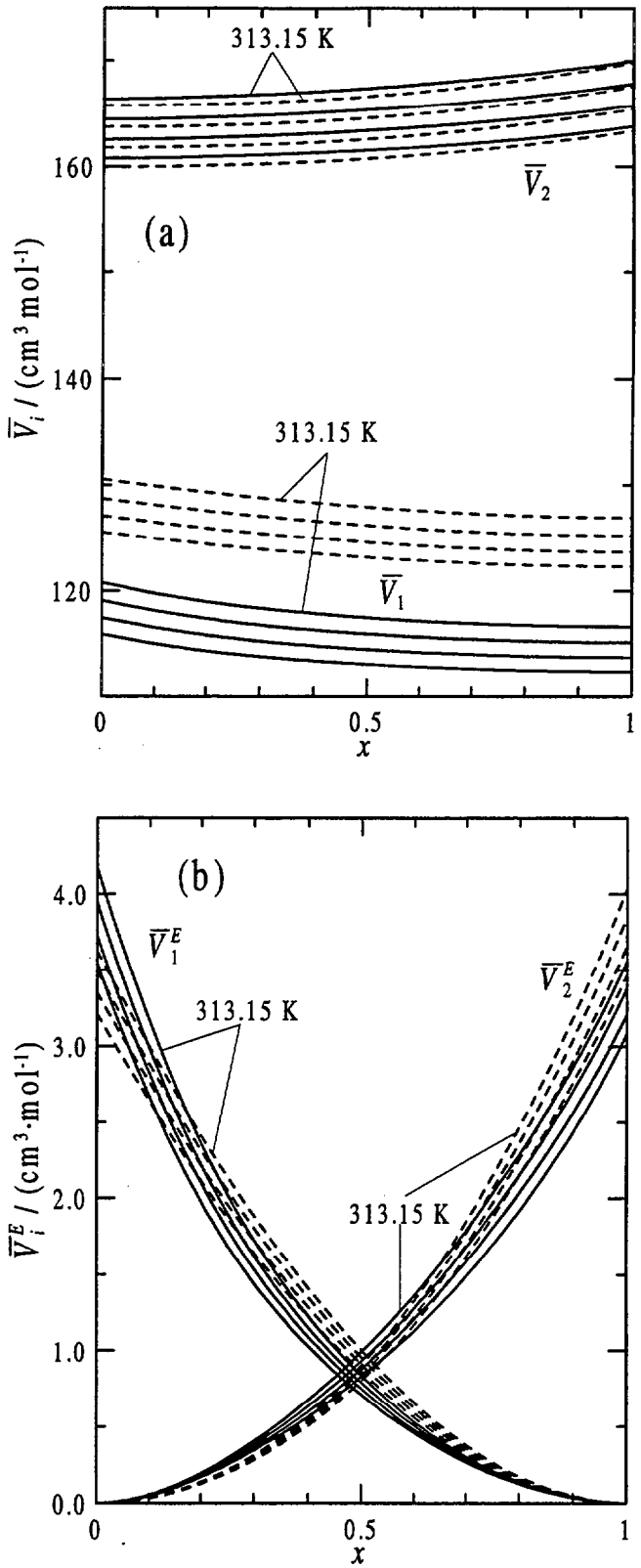


Figura A1.23. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

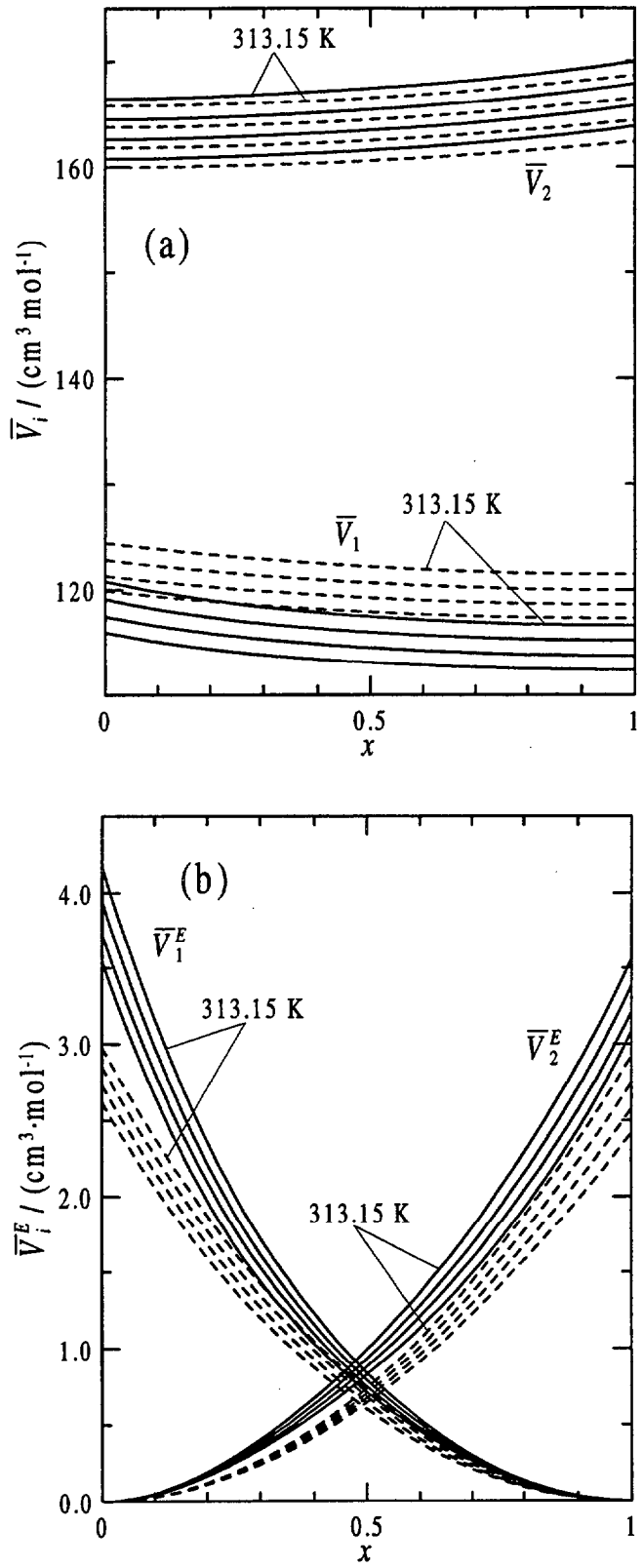


Figura A1.24. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - -), usando el juego de parámetros propuesto por Ortega y Legido (1994), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

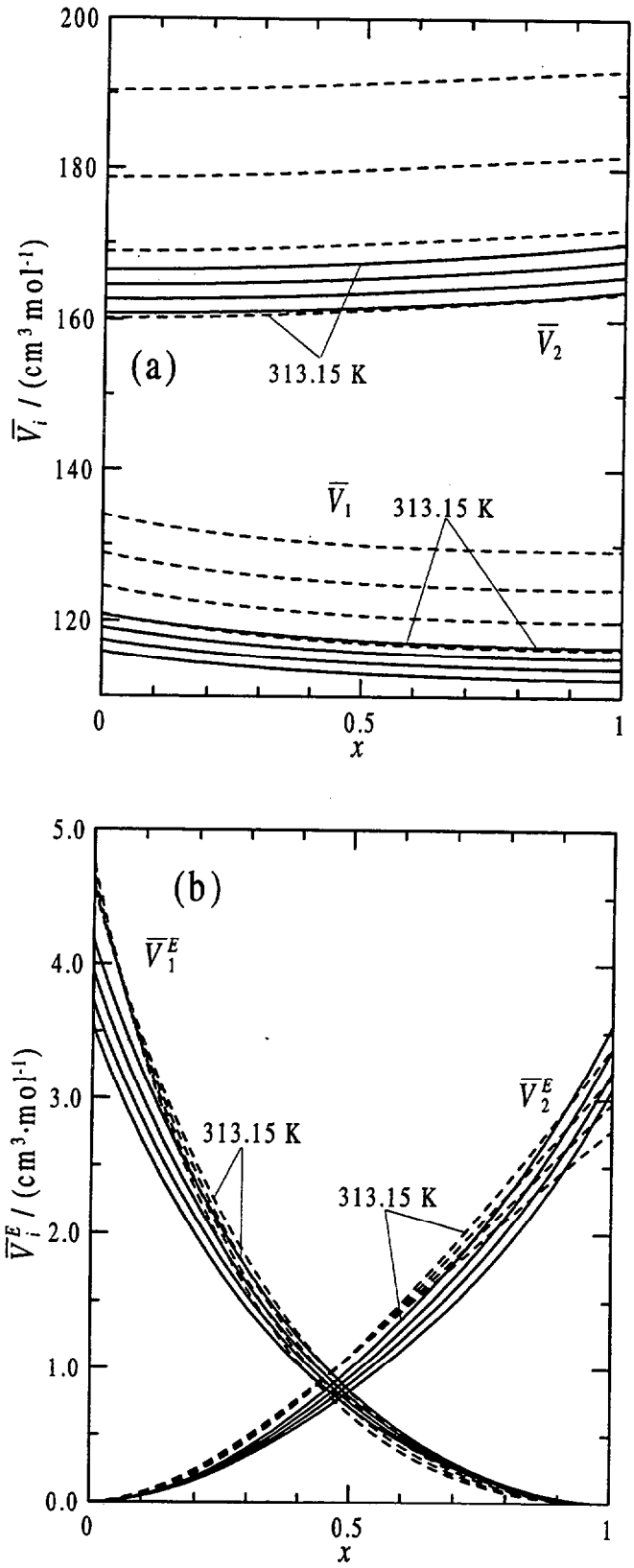


Figura A1.25. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

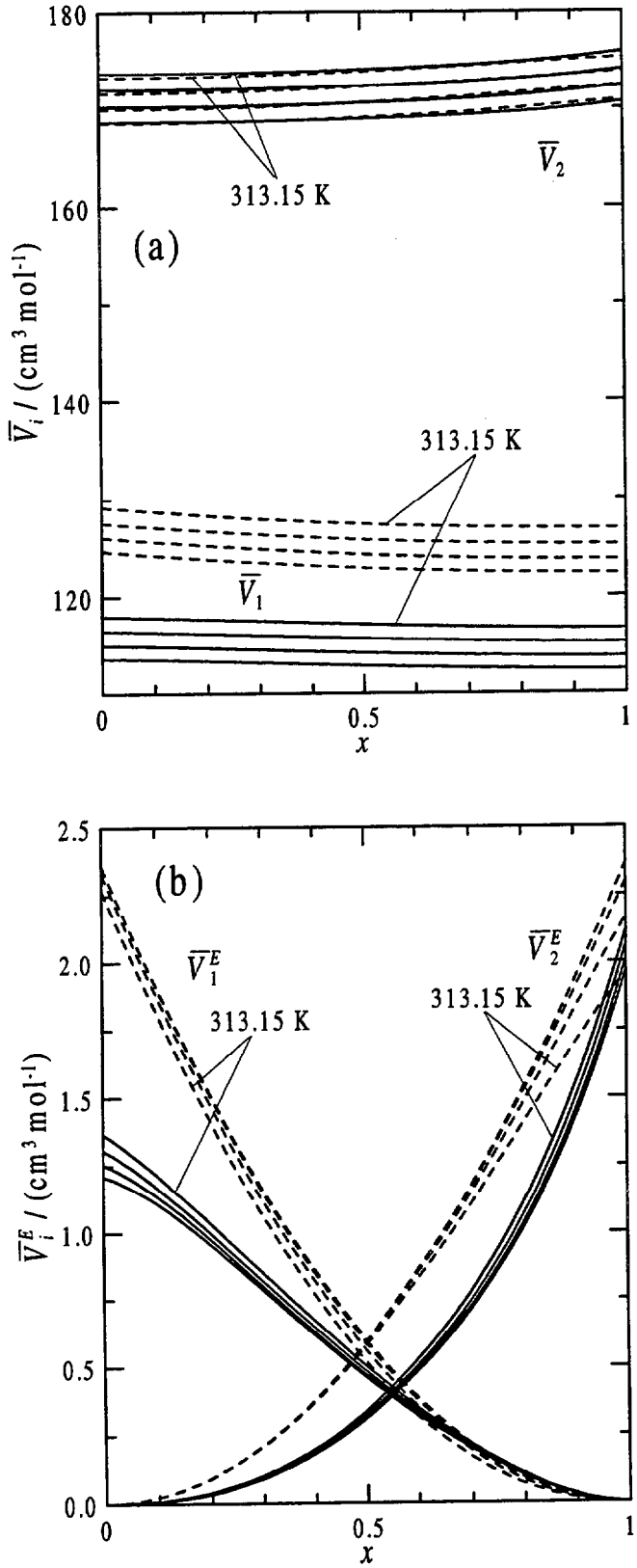


Figura A1.26. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema butanoato de metilo (1) + 1–clorooctano (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

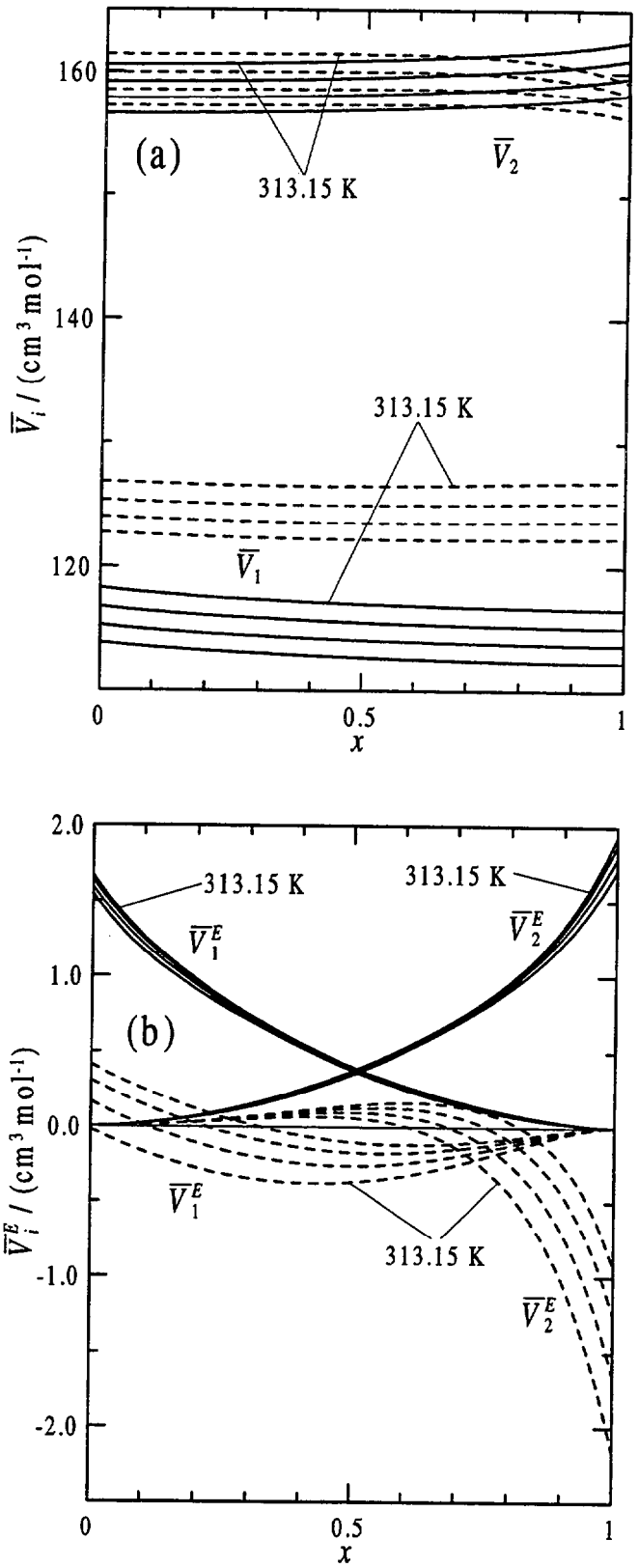


Figura A1.27. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

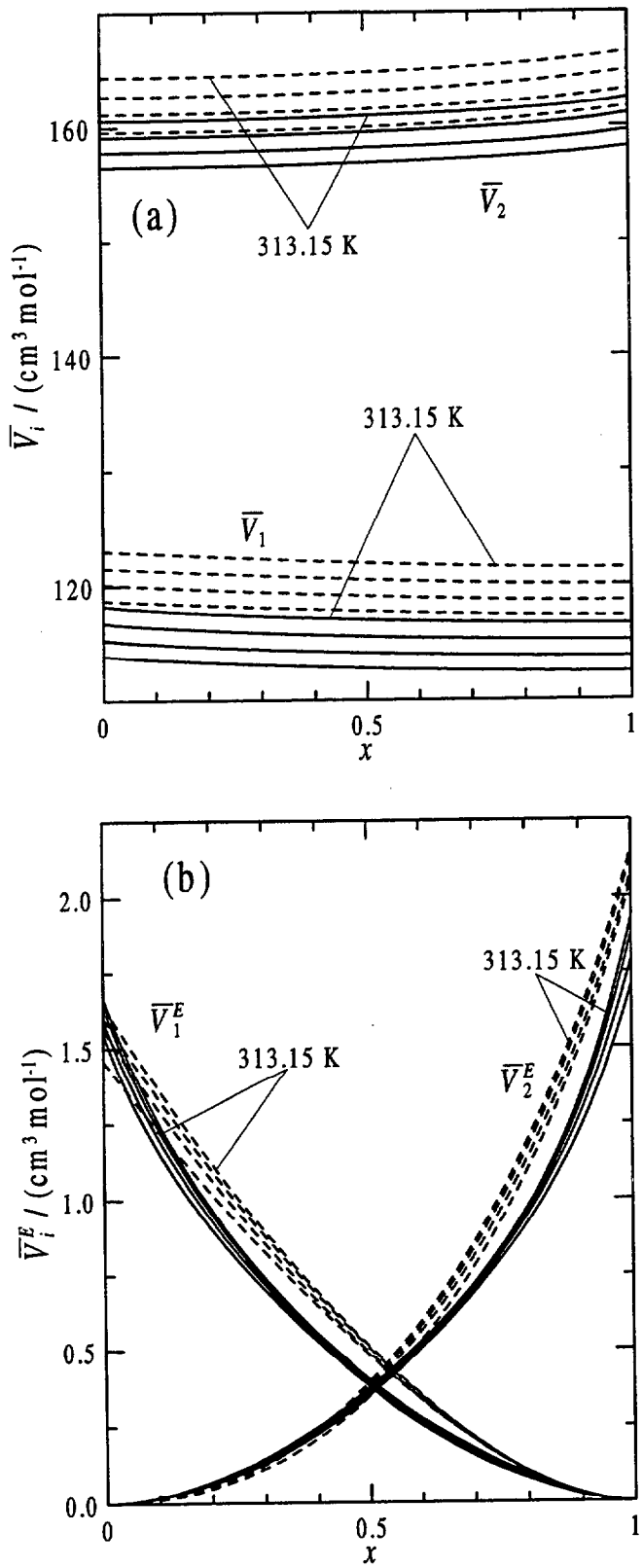


Figura A1.28. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Legido y col. (1988), de (a) los volúmenes molares parciales, $\overline{V}_i$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso, $\overline{V}_i^E$, de los componentes del sistema butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2).

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A1.1. Volúmenes molares parciales a dilución infinita ($\overline{V}_i^{\infty}$) y volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita ($\overline{V}_i^{E,\infty}$) obtenidos a partir de las predicciones del modelo de Nitta y col., con diferentes juegos de parámetros, para los sistemas binarios estudiados.

T(K)	Juego	$\overline{V}_1^{\infty}$	$\overline{V}_2^{\infty}$	$\overline{V}_1^{E,\infty}$	$\overline{V}_2^{E,\infty}$
		***n*-heptano (1) + *n*-octano (2)**			
283.15	PAA1	143.622	159.942	–0.0138	–0.0162
293.15		145.395	161.795	–0.0181	–0.0213
303.15		147.248	163.728	–0.0228	–0.0268
313.15		149.185	165.744	–0.0285	–0.0335
283.15	PAA2	171.199	190.419	–0.0184	–0.0222
293.15		160.882	178.757	–0.0249	–0.0297
303.15		152.051	168.753	–0.0320	–0.0382
313.15		144.459	160.130	–0.0400	–0.0476
		***n*-heptano (1) + ciclooctano (2)**			
283.15	PACCA	143.955	119.023	0.3186	0.7172
293.15		145.750	120.511	0.3369	0.7611
303.15		147.628	122.062	0.3567	0.8075
313.15		149.591	123.681	0.3775	0.8585
		***n*-heptano (1) + 1–clorooctano (2)**			
283.15	PACLA1	142.993	167.731	–0.6434	–0.7830
293.15		144.666	169.104	–0.7470	–0.9428
303.15		146.407	170.507	–0.8639	–1.1247
313.15		148.217	171.936	–0.9964	–1.3328
283.15	PACLA2	143.472	170.951	–0.1637	–0.0669
293.15		145.183	172.497	–0.2301	–0.1601
303.15		146.966	174.080	–0.3047	–0.2709
313.15		148.823	175.705	–0.3905	–0.3975
		***n*-heptano (1) + 1–octanol (2)**			
283.15	PAAOL1	141.814	157.055	–1.8221	0.6342
293.15		143.416	159.108	–1.9972	0.5647
303.15		145.106	160.339	–2.1653	0.3934
313.15		146.871	161.673	–2.3421	0.2706
283.15	PAAOL2	142.615	161.950	–1.0209	2.3209
293.15		144.304	163.658	–1.1095	2.5125
303.15		146.077	164.551	–1.1936	1.8299
313.15		147.917	166.228	–1.2956	1.8722
		butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2)			
283.15	PEA1	125.543	163.428	3.2126	3.4700
293.15		127.062	165.475	3.3539	3.6587
303.15		128.723	167.604	3.4926	3.8486
313.15		130.527	169.813	3.6263	4.0363
283.15	PEA2	119.910	162.378	2.6177	2.4201
293.15		121.317	164.394	2.7313	2.5783
303.15		122.824	166.501	2.8512	2.7456
313.15		124.434	168.701	2.9779	2.9235

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A1.1. *Continuación.*

T(K)	Juego	$\overline{V}_1^{\infty}$	$\overline{V}_2^{\infty}$	$\overline{V}_1^{E,\infty}$	$\overline{V}_2^{E,\infty}$
		butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2)			
283.15	PEA3	134.000	193.212	4.7497	2.7707
293.15		128.882	181.759	4.6585	2.9715
303.15		124.555	171.967	4.5966	3.1762
313.15		120.904	163.567	4.5684	3.3894
		butanoato de metilo (1) + 1–clorooctano (2)			
283.15	PECLA	124.686	170.880	2.3556	2.3658
293.15		126.065	172.347	2.3569	2.3001
303.15		127.561	173.802	2.3307	2.1695
313.15		129.168	175.229	2.2673	1.9603
		butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2)			
283.15	PEAOL1	122.746	156.256	0.4155	–0.9383
293.15		124.018	157.290	0.3102	–1.2530
303.15		125.398	158.290	0.1676	–1.6556
313.15		126.881	159.235	–0.0199	–2.1667
283.15	PEAOL2	118.750	161.682	1.4578	2.0532
293.15		120.147	163.223	1.5611	2.0769
303.15		121.574	164.853	1.6006	2.1320
313.15		123.099	166.510	1.6433	2.1537

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

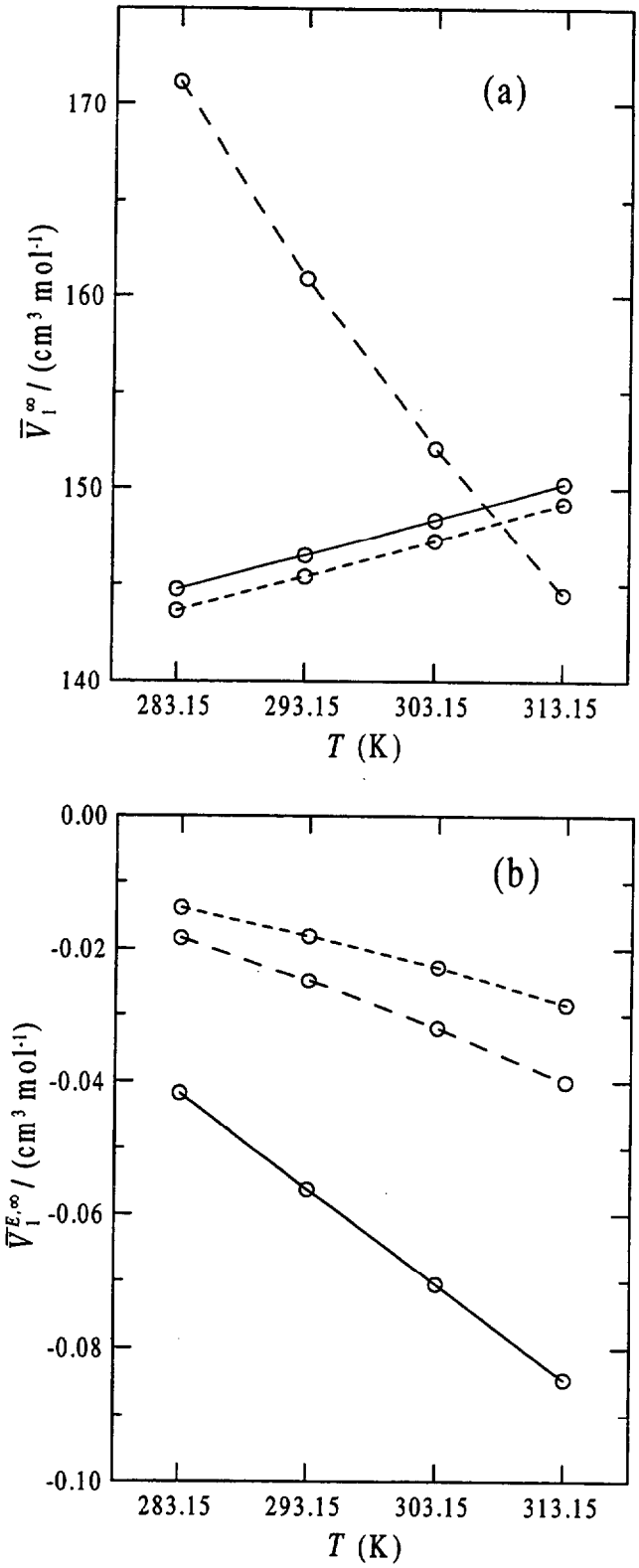


Figura A1.29. Comparación entre los valores estimados (O——O) y los predichos por el modelo Nitta y col. usando los juegos de parámetros propuestos por los propios autores del modelo (O- - -O) y por Carballo y col. (1997) (O— —O), de (a) los volúmenes molares parciales a dilución infinita, $\overline{V}_i^{\infty}$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, $\overline{V}_i^{E,\infty}$, del *n*-heptano en *n*-octano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

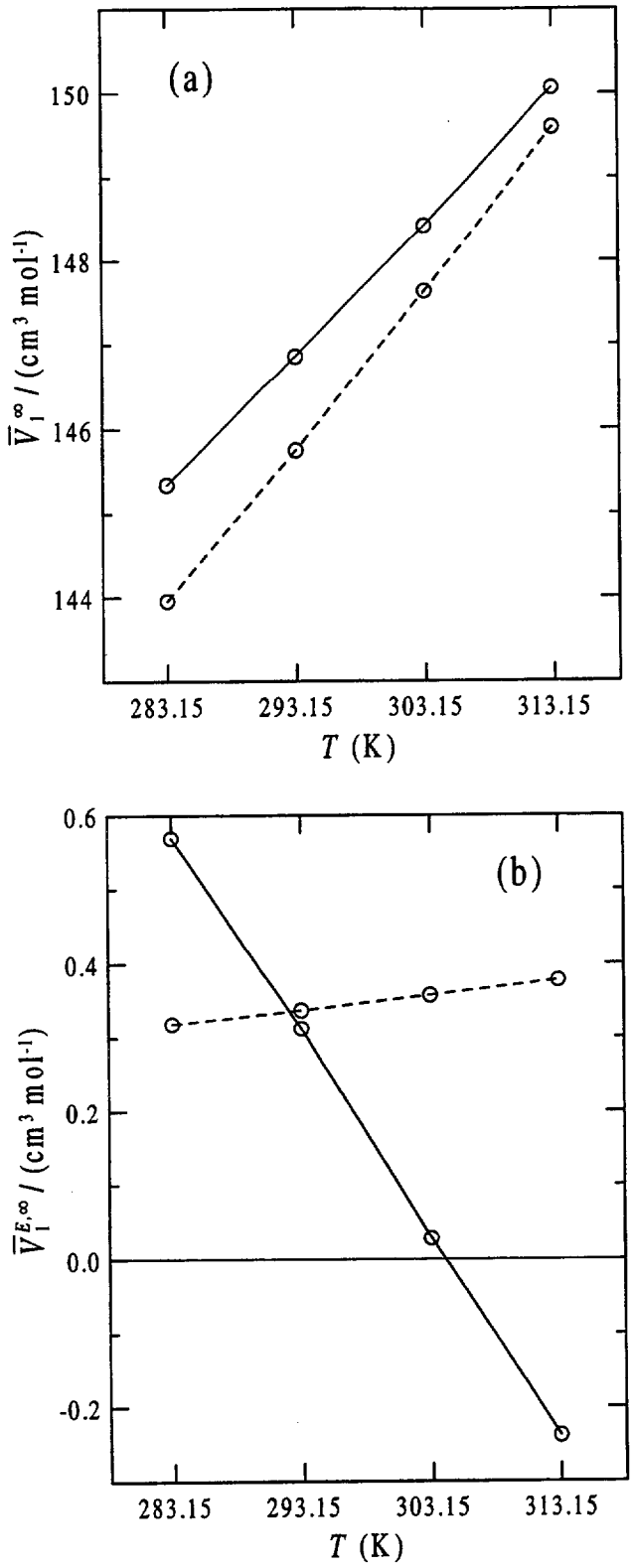


Figura A1.30. Comparación entre los valores estimados (O——O) y los predichos por el modelo Nitta y col. usando el juego de parámetros propuesto por Koukios y col. (1997) (O- - -O), de (a) los volúmenes molares parciales a dilución infinita, $\overline{V}_i^{\infty}$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, $\overline{V}_i^{E,\infty}$, del *n*-heptano en ciclooctano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

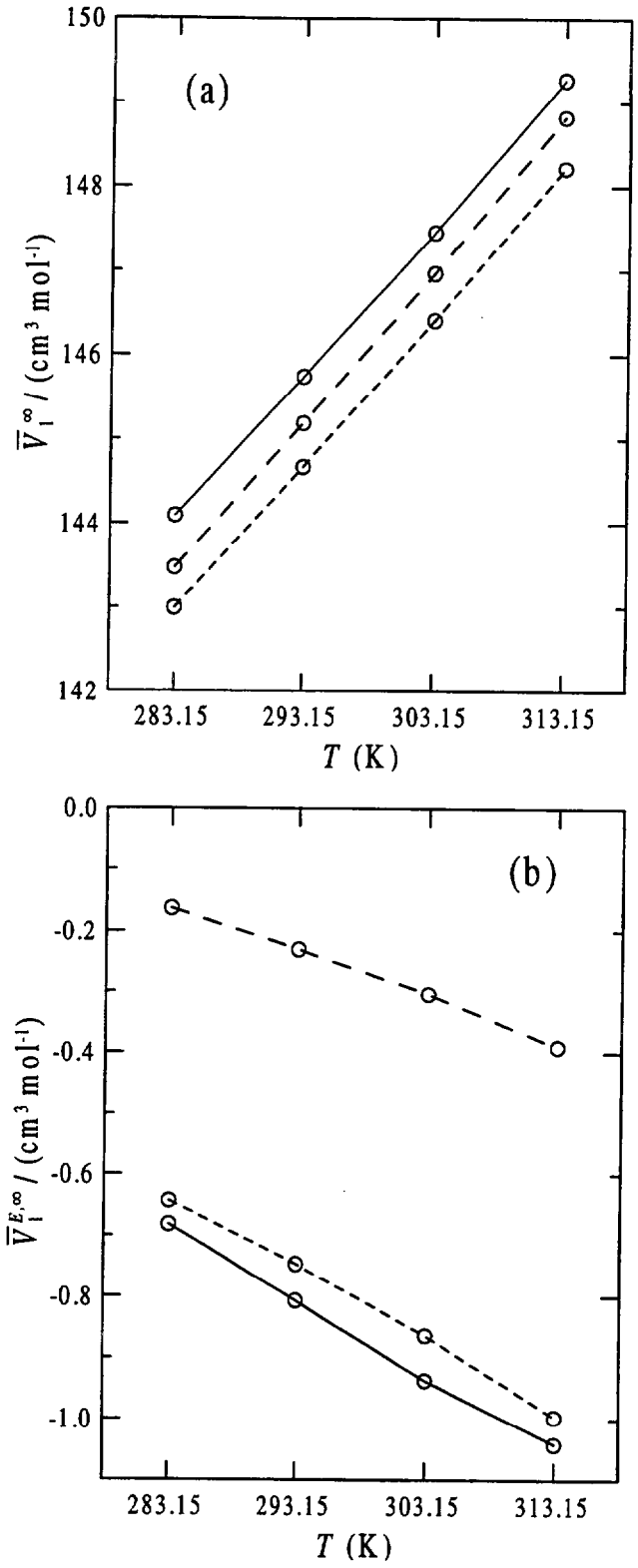


Figura A1.31. Comparación entre los valores estimados (O——O) y los predichos por el modelo Nitta y col. usando los juegos de parámetros propuestos por Ortega y col. (1998*b*) (O- - -O) y por Fernández y col. (1997) (O— —O), de (a) los volúmenes molares parciales a dilución infinita, $\overline{V}_i^{\infty}$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, $\overline{V}_i^{E,\infty}$, del *n*-heptano en 1–clorooctano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

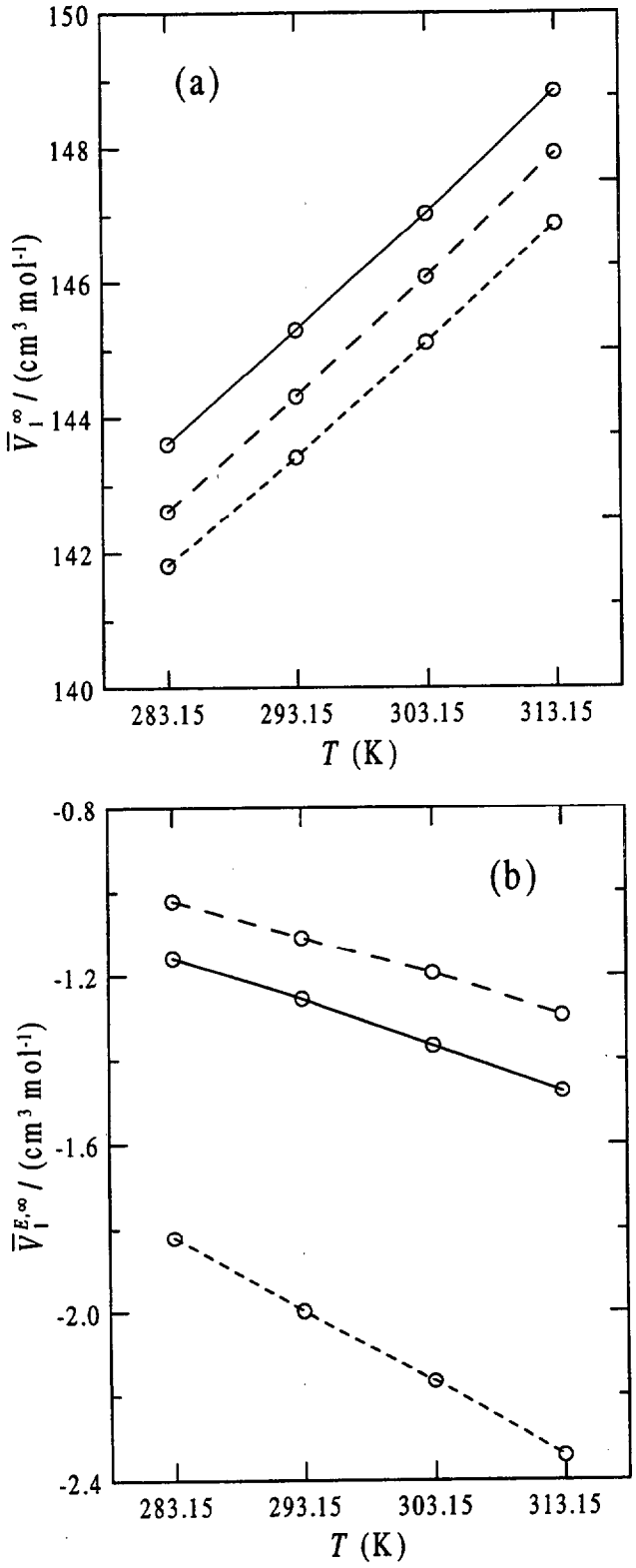


Figura A1.32. Comparación entre los valores estimados (O——O) y los predichos por el modelo Nitta y col. usando los juegos de parámetros propuestos por los propios autores del modelo (O- - -O) y por Fernández y col. (1997) (O— —O),de (a) los volúmenes molares parciales a dilución infinita, $\overline{V}_i^{\infty}$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, $\overline{V}_i^{E,\infty}$, del *n*-heptano en 1–octanol.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

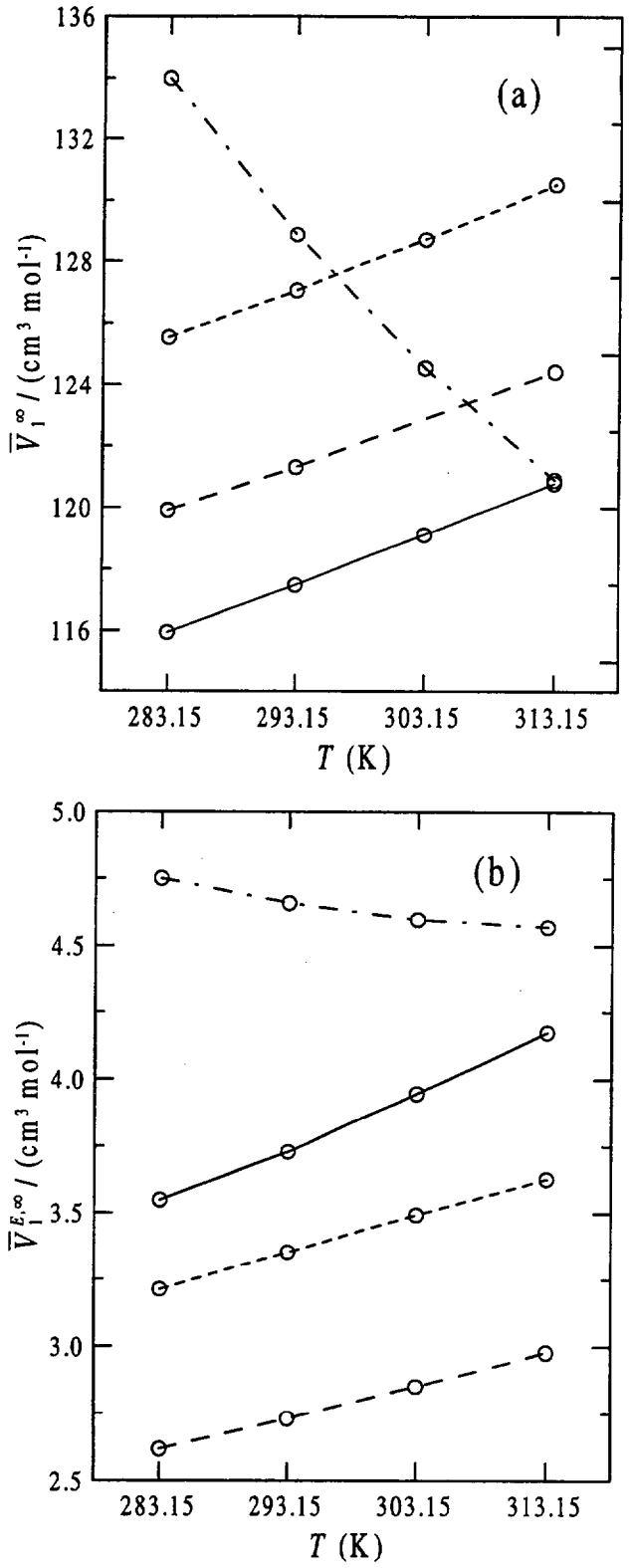


Figura A1.33. Comparación entre los valores estimados (O——O) y los predichos por el modelo Nitta y col. usando los juegos de parámetros propuestos por Navarro (1983) (O- -O), por Ortega y Legido (1994) (O—O) y por Carballo y col. (1997) (O-·-O), de (a) los volúmenes molares parciales a dilución infinita, $\overline{V}_i^{\infty}$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, $\overline{V}_i^{E,\infty}$, del butanoato de metilo en *n*-octano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

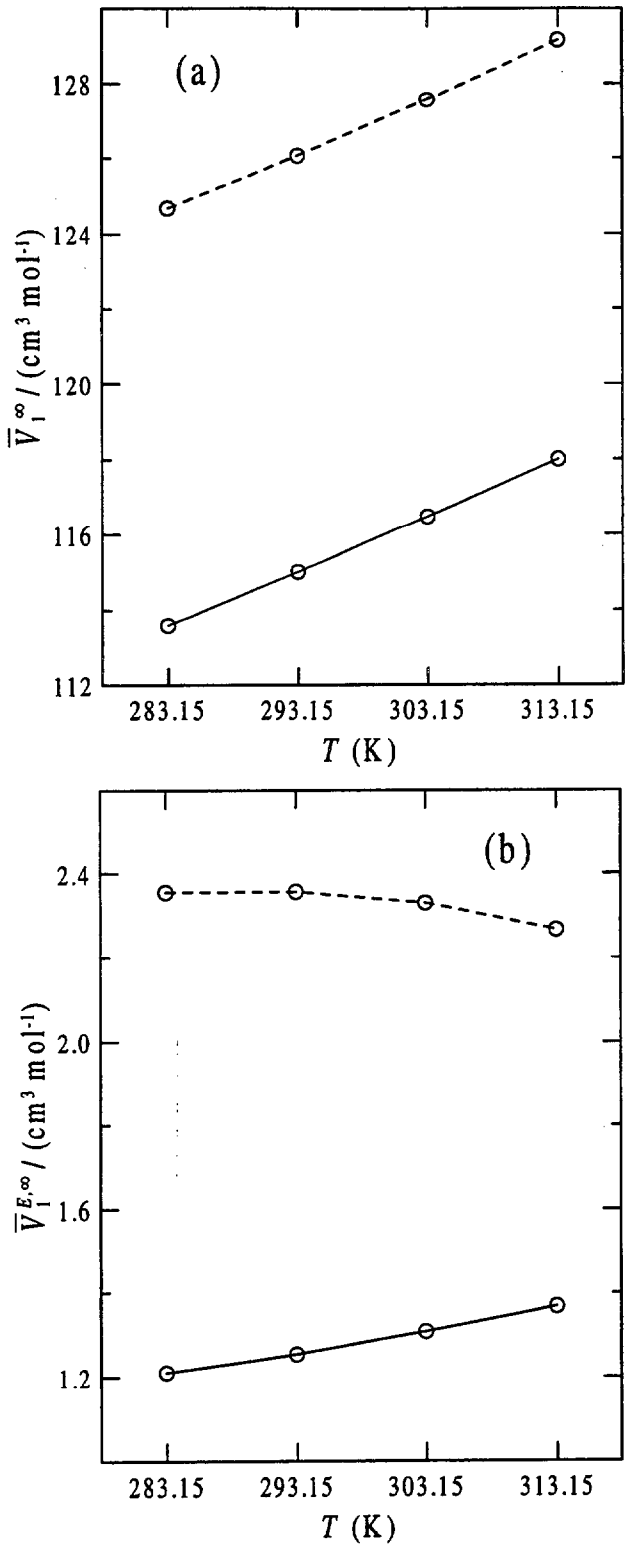


Figura A1.34. Comparación entre los valores estimados (O——O) y los predichos por el modelo Nitta y col. usando el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*) (O- - -O), de (a) los volúmenes molares parciales a dilución infinita, $\overline{V}_i^{\infty}$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, $\overline{V}_i^{E,\infty}$, del butanoato de metilo en 1-clorooctano.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

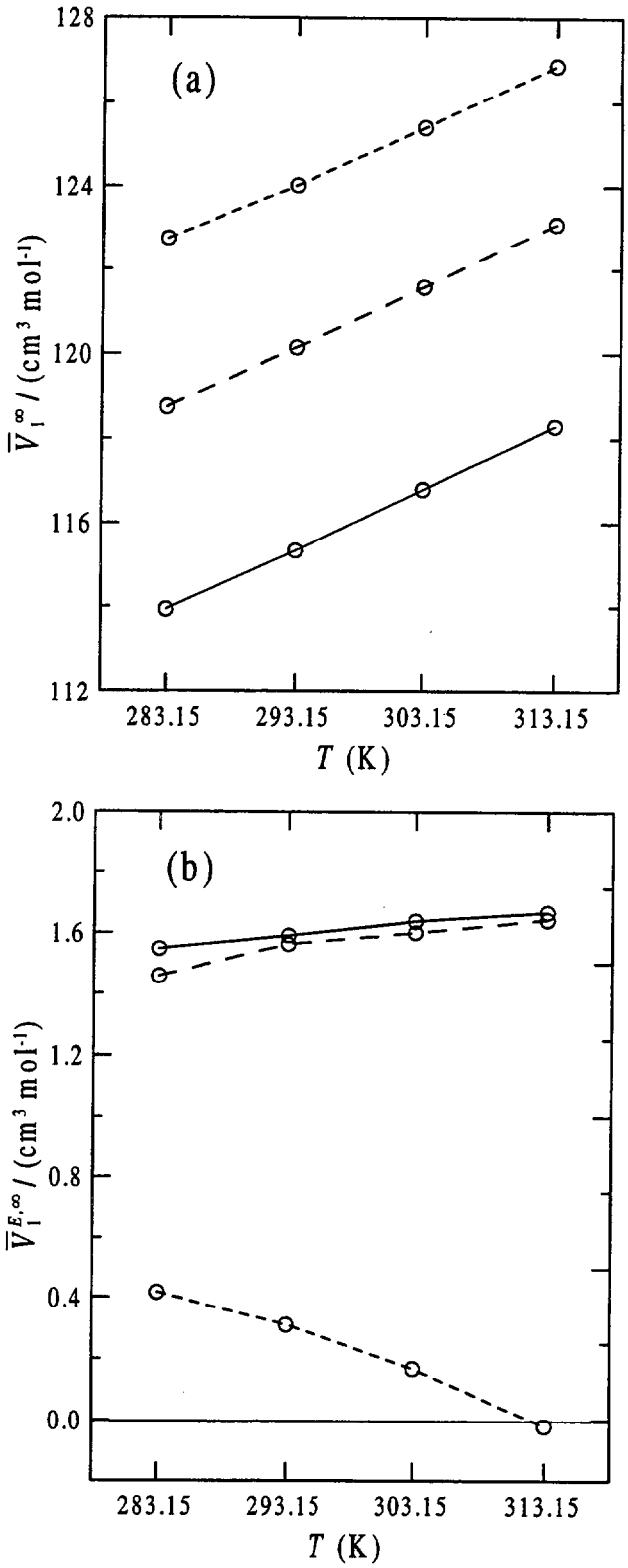


Figura A1.35. Comparación entre los valores estimados (O——O) y los predichos por el modelo Nitta y col. usando los juegos de parámetros propuestos por Navarro (1983) (O- -O) y por Legido y col. (1998) (O— —O), de (a) los volúmenes molares parciales a dilución infinita, $\overline{V}_i^{\infty}$, y (b) volúmenes molares parciales de exceso a dilución infinita, $\overline{V}_i^{E,\infty}$, del butanoato de metilo en 1–octanol.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

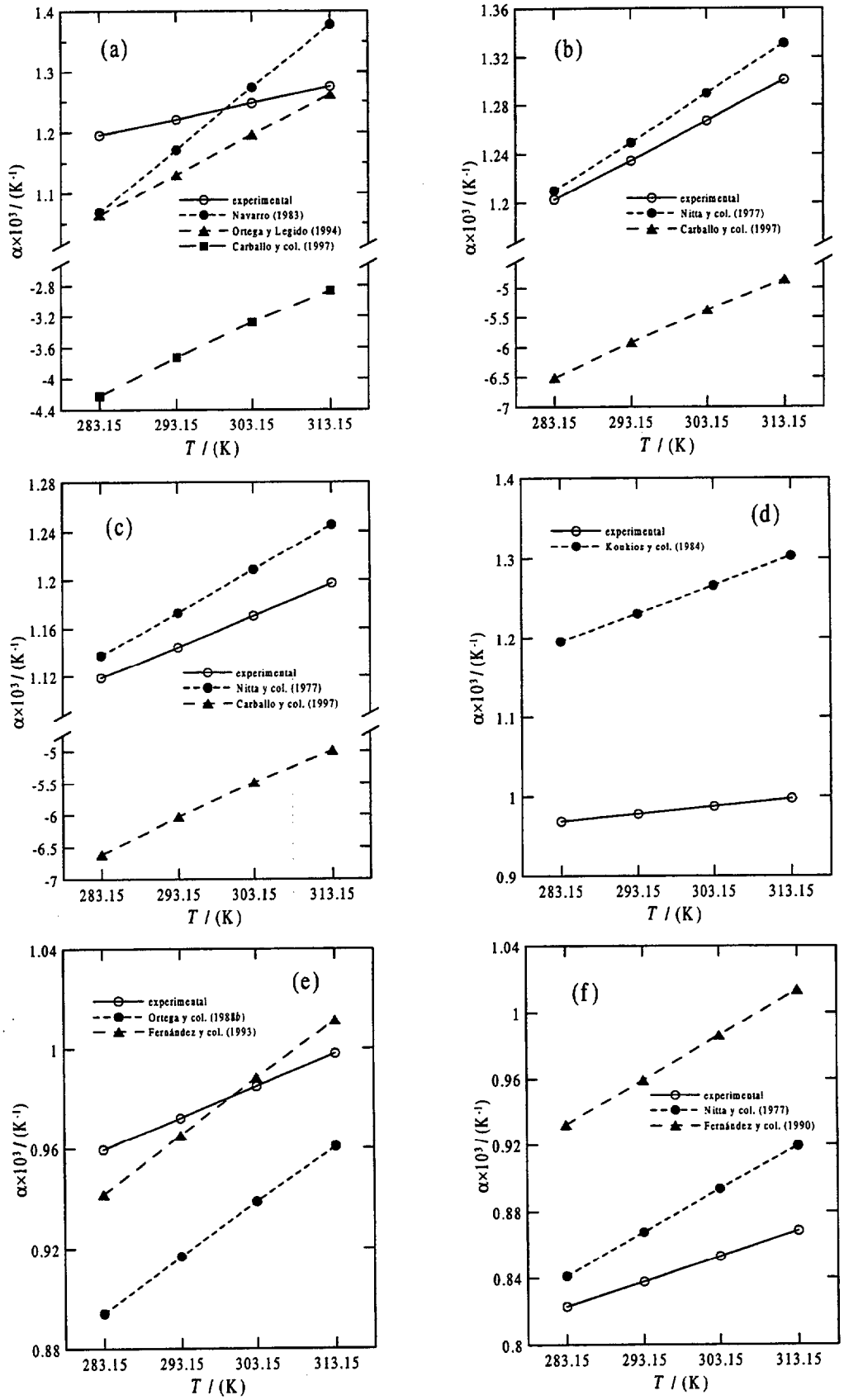


Figura A1.36. Comparación entre los valores experimentales del coeficiente de expansión térmica isobárico (α) de los componentes puros y los predichos por el modelo de Nitta y col. con los diferentes juegos de parámetros. (a) butanoato de metilo, (b) *n*-heptano, (c) *n*-octano, (d) ciclooctano, (e) 1–clorooctano y (f) 1–octanol.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

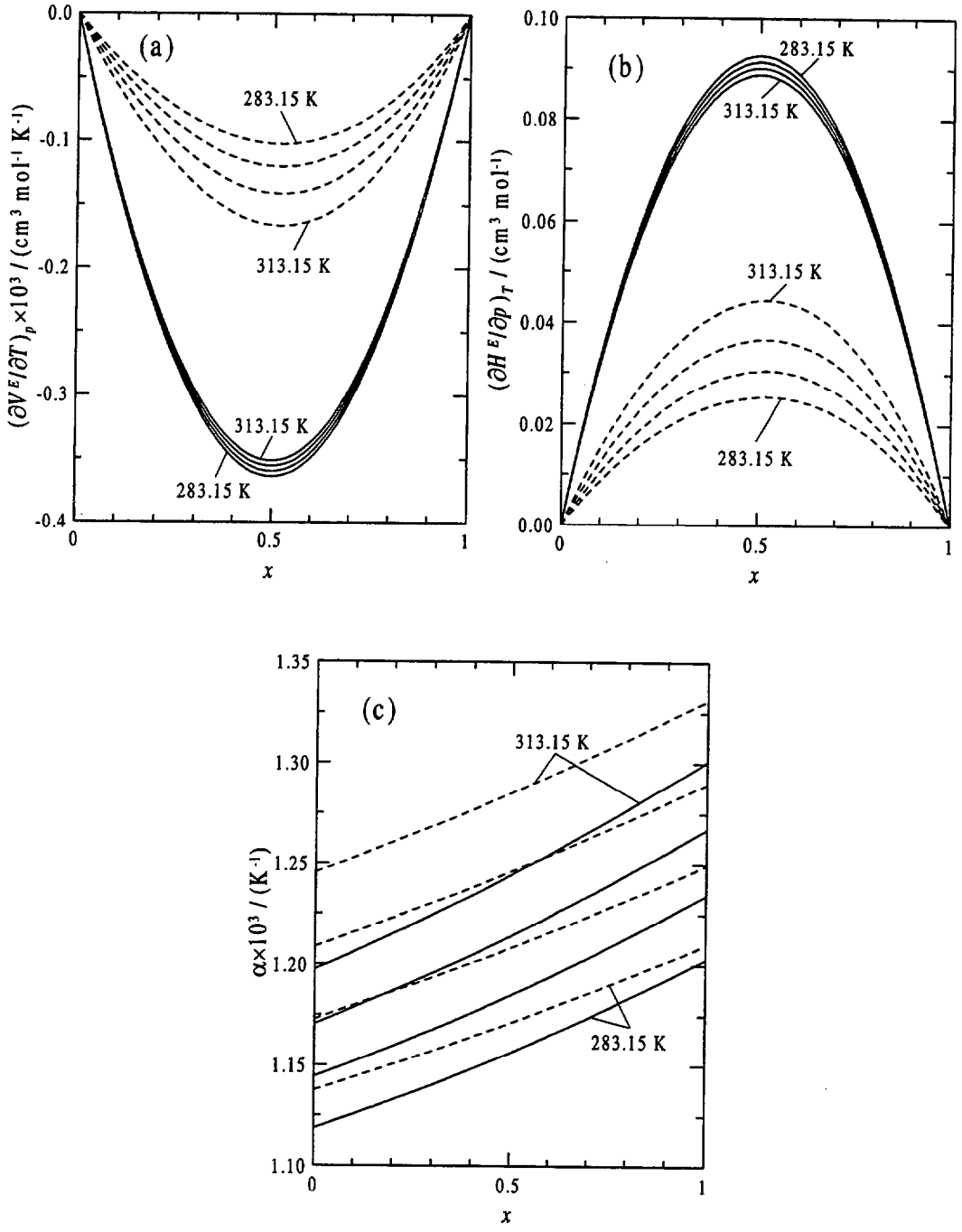


Figura A1.37. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por los propios autores del modelo, de varias propiedades para el sistema {(x) n-heptano + (1–x) n-octano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

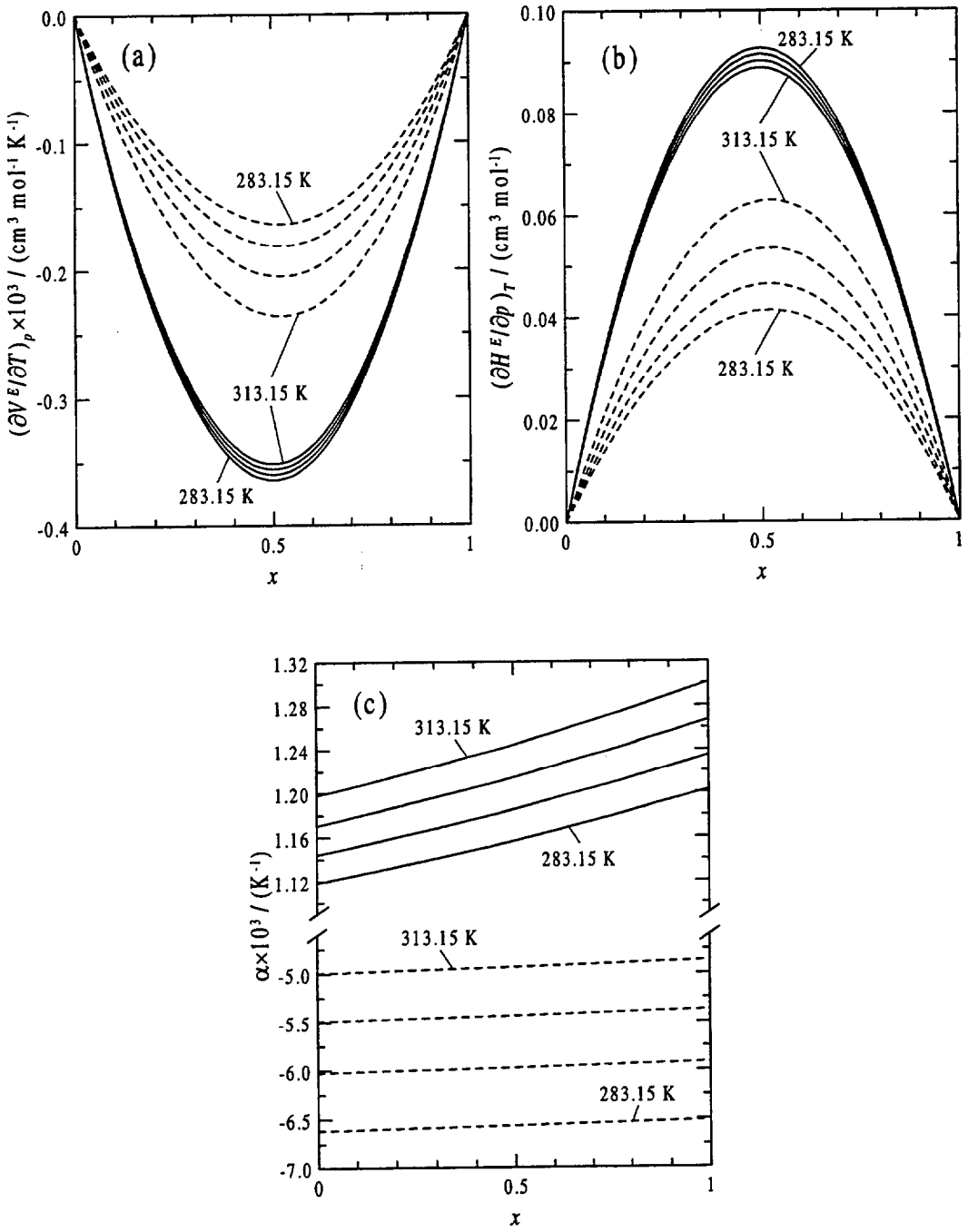


Figura A1.38. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997), de varias propiedades para el sistema {(x) n-heptano + (1–x) n-octano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

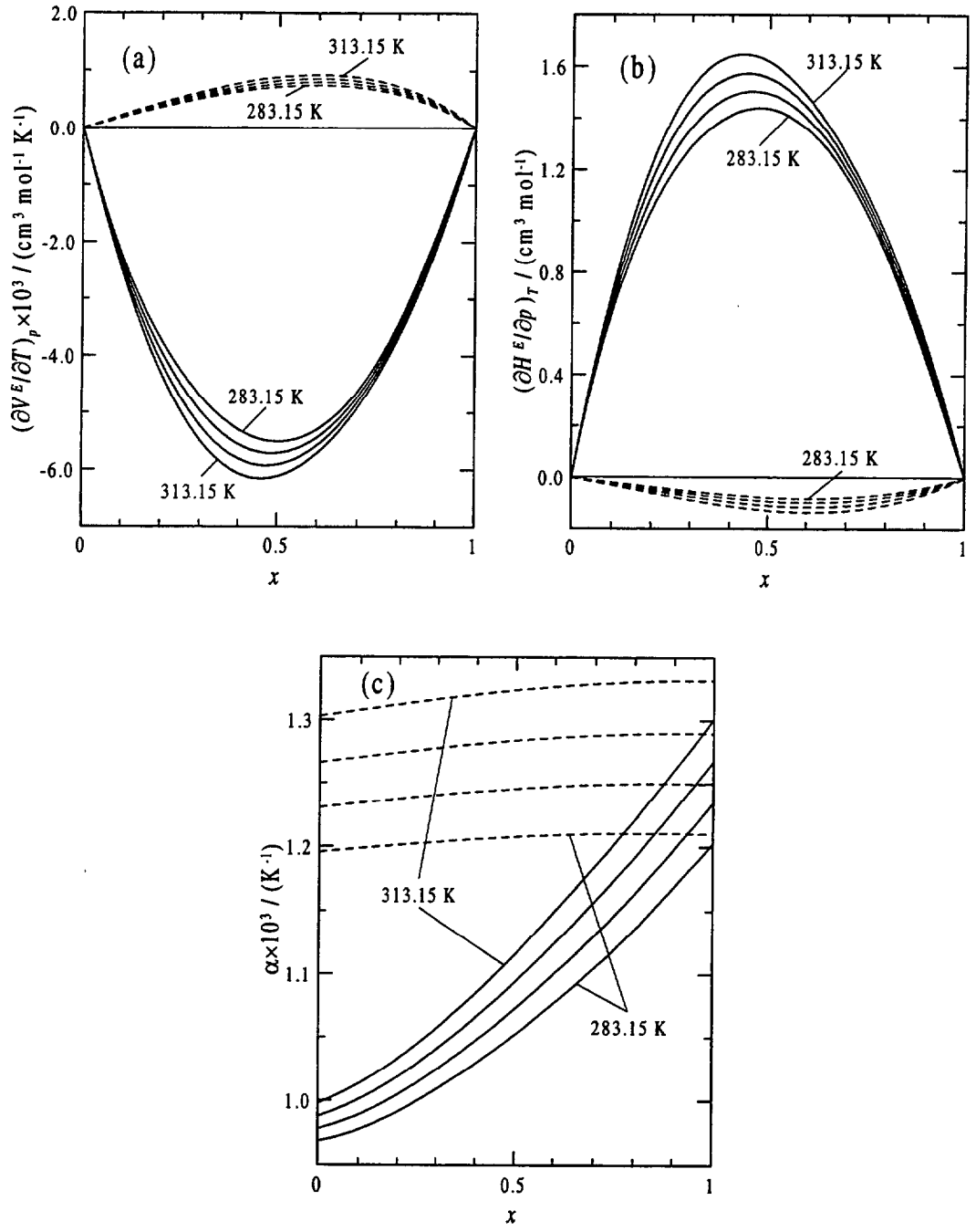


Figura A1.39. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Koukios y col. (1984), de varias propiedades para el sistema {(x) n-heptano + (1–x) ciclooctano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

BIBLIOTECA DE CIENCIAS BASICAS

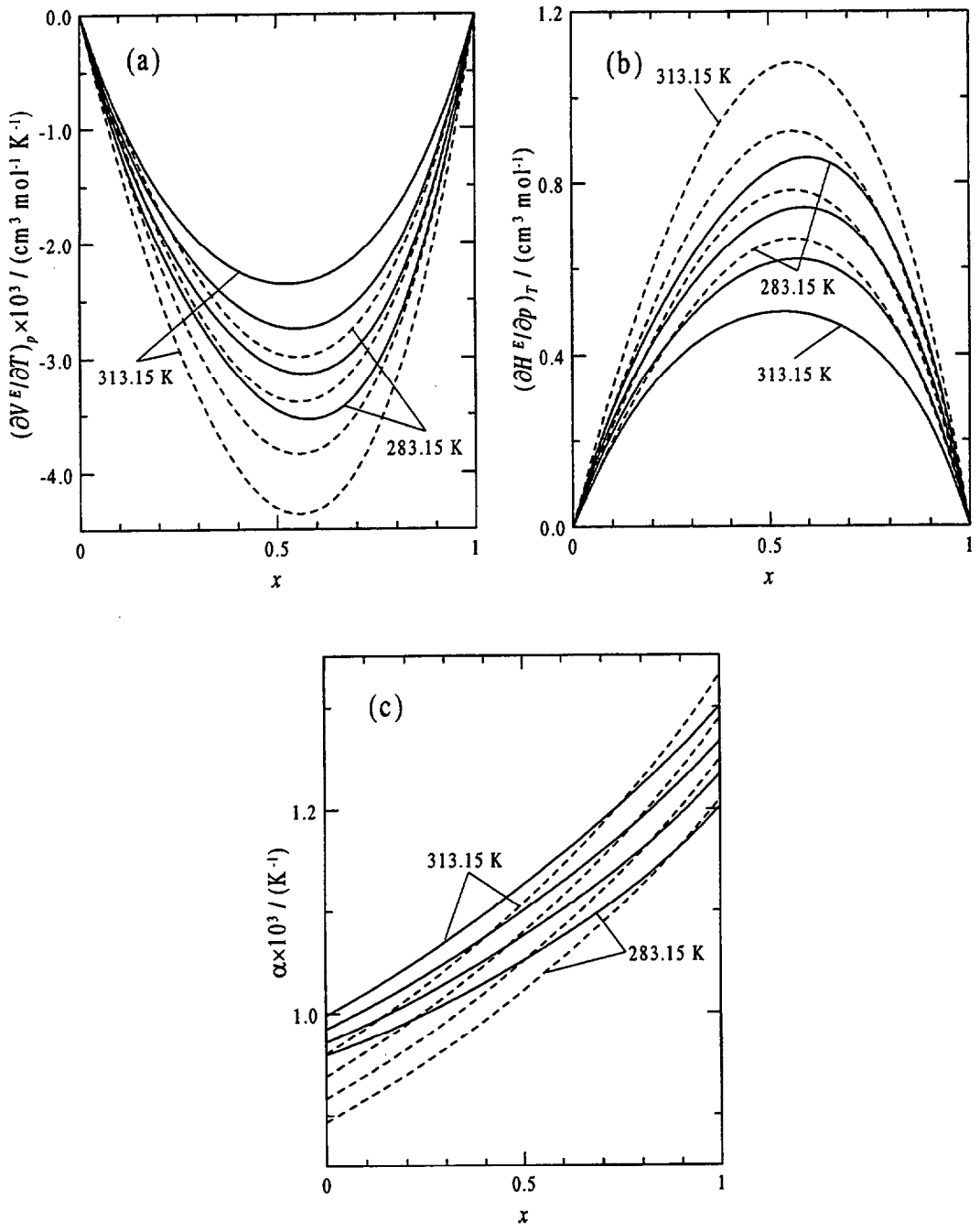


Figura A1.40. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*), de varias propiedades para el sistema {(*x*) *n*-heptano + (1–*x*) 1–clorooctano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

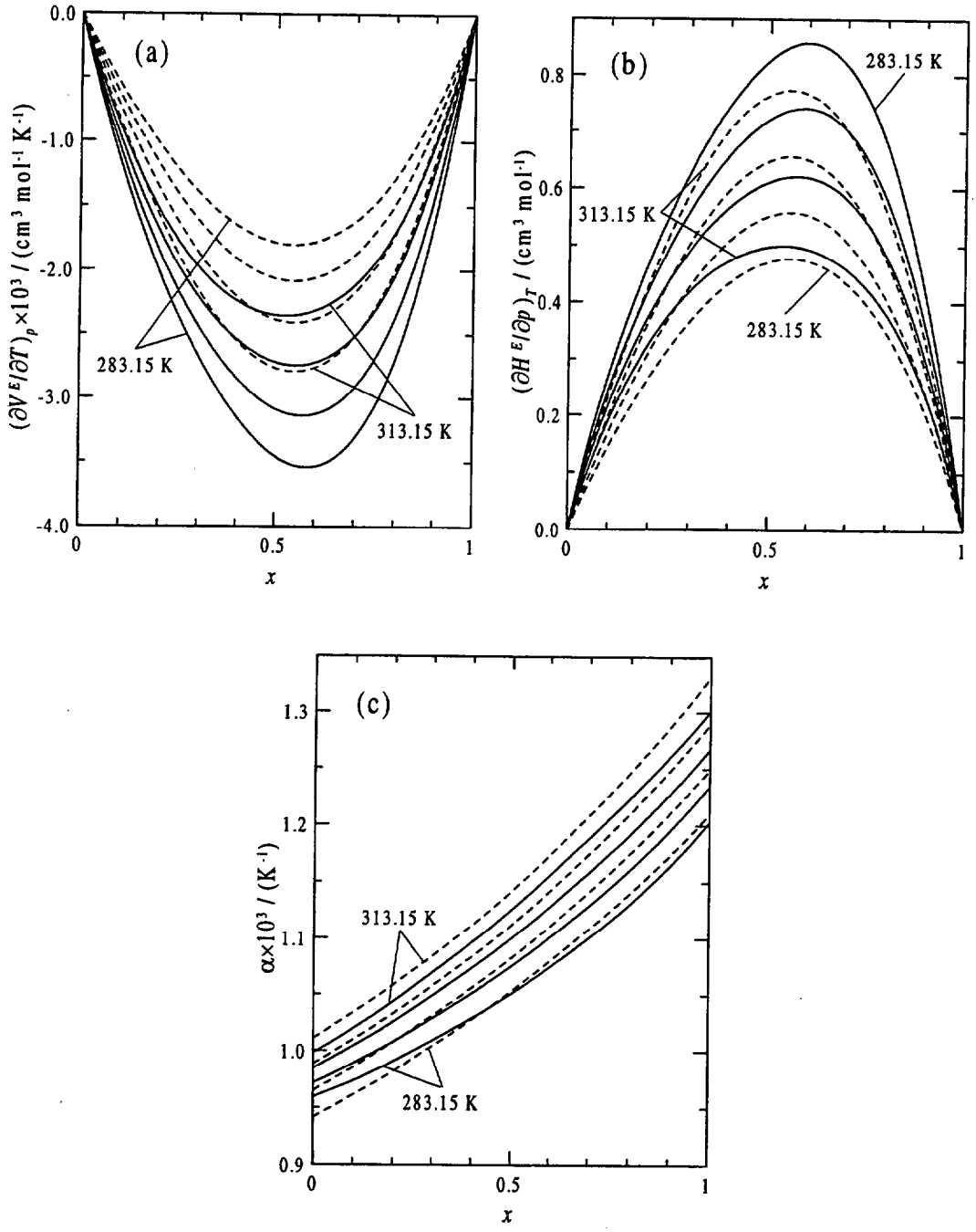


Figura A1.41. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Fernández y col. (1993), de varias propiedades para el sistema {(x) n-heptano + (1–x) 1–clorooctano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

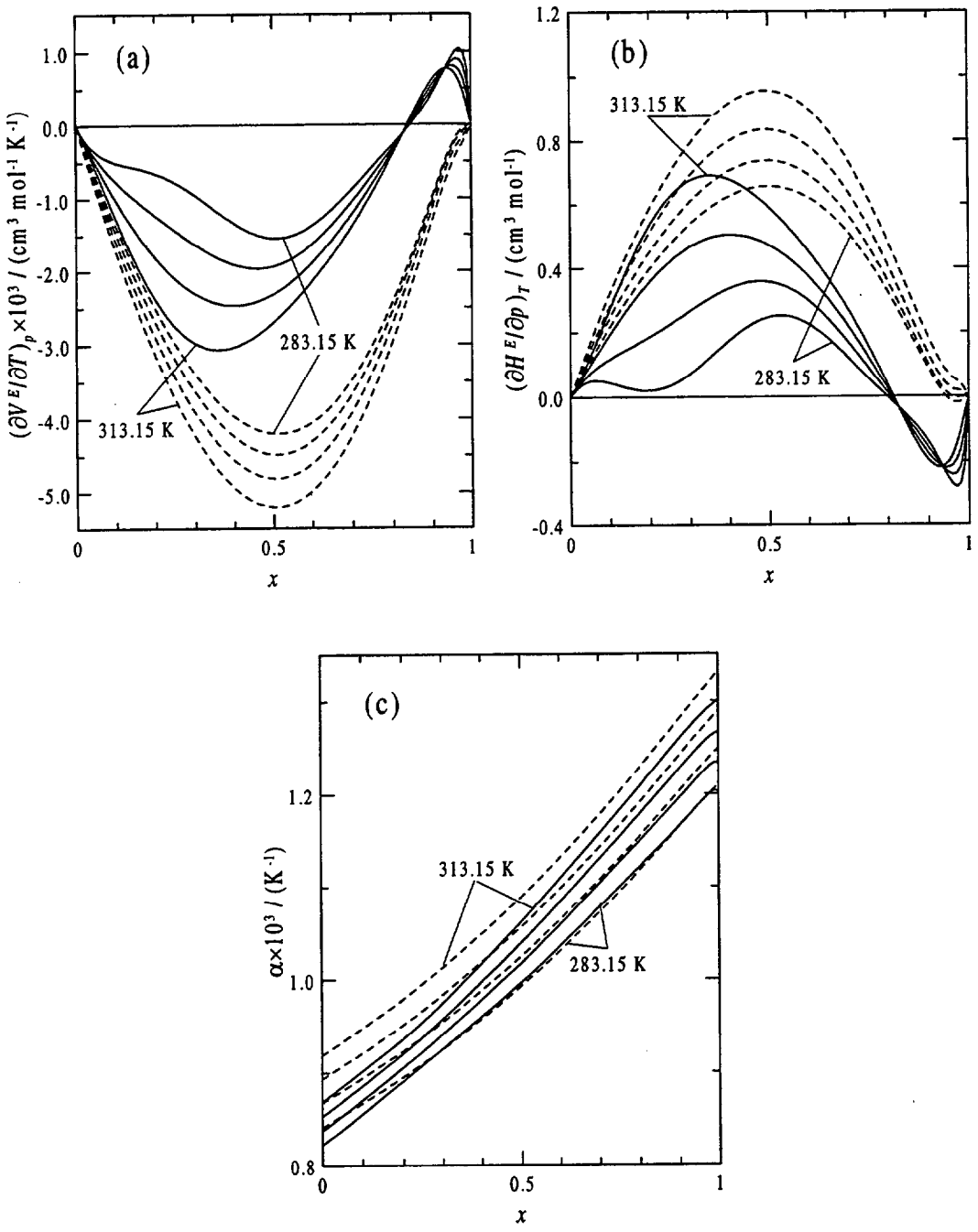


Figura A1.42. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por los propios autores del modelo, de varias propiedades para el sistema {(x) n-heptano + (1–x) 1–octanol}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

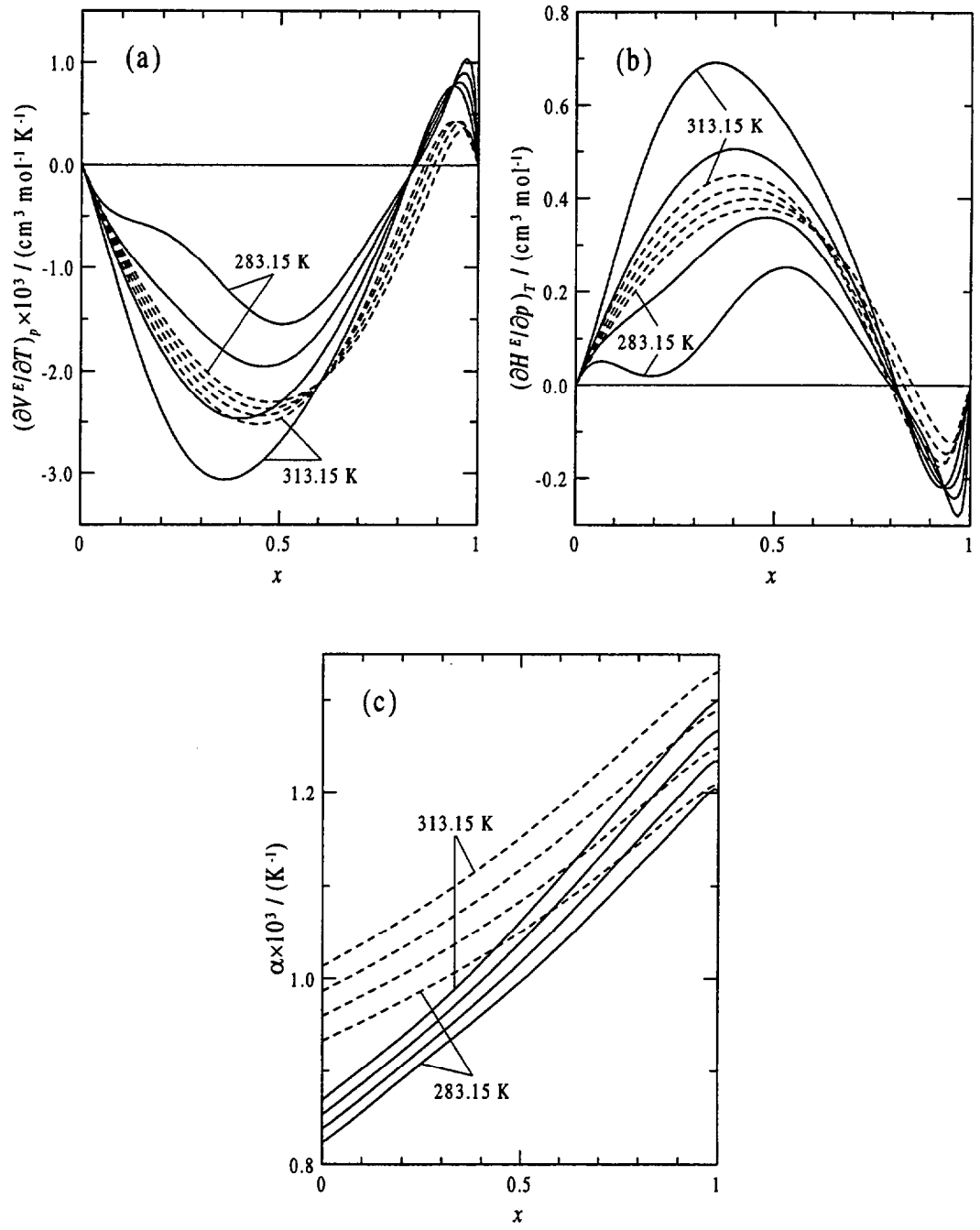


Figura A1.43. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Fernández y col. (1990), de varias propiedades para el sistema {(x) n-heptano + (1–x) 1–octanol}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

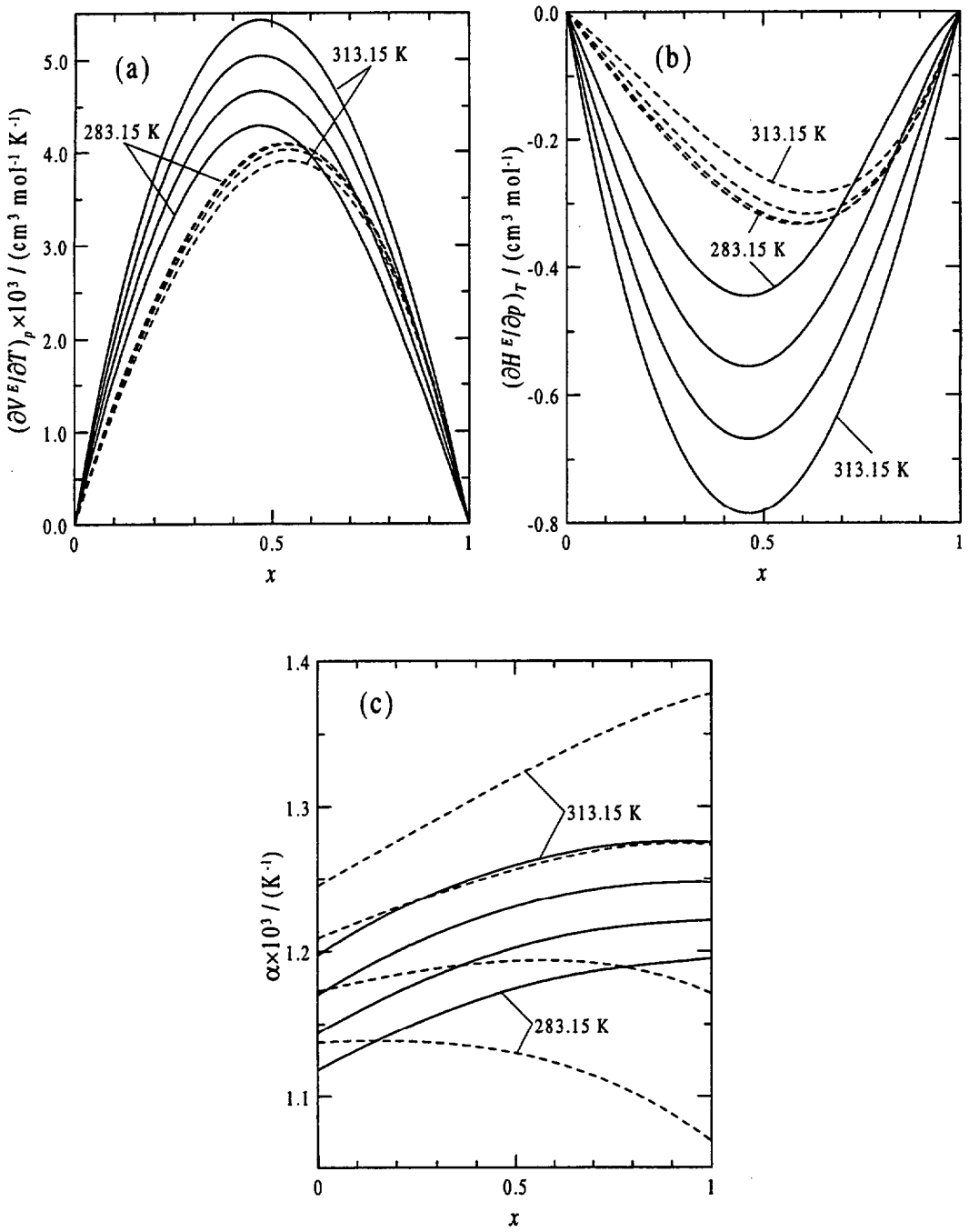


Figura A1.44. Comparación entre los valores estimados (——) y los predichos por el modelo Nitta y col. (------), usando el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), de varias propiedades para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) n-octano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

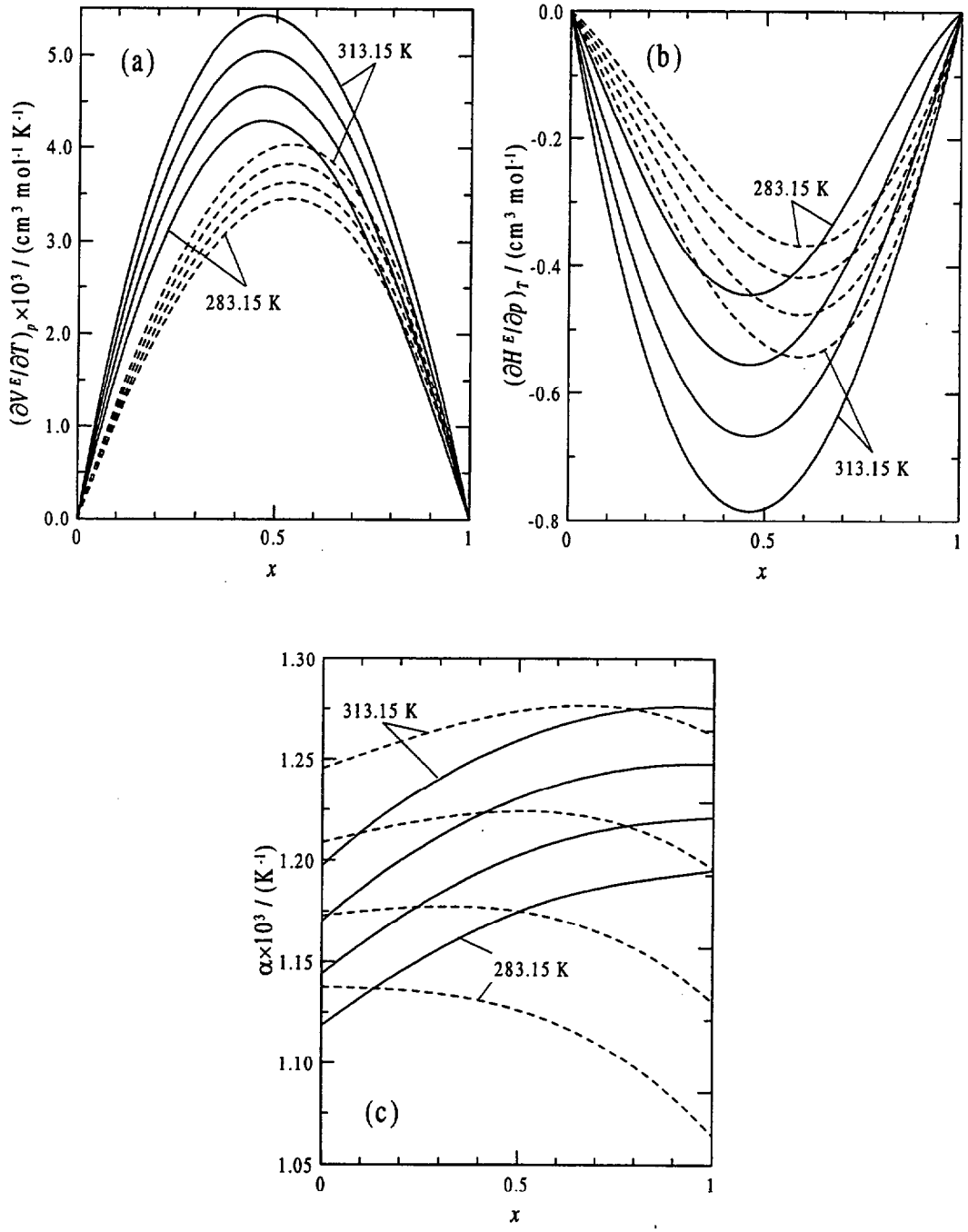


Figura A1.45. Comparación entre los valores estimados (——) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Ortega y Legido (1994), de varias propiedades para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

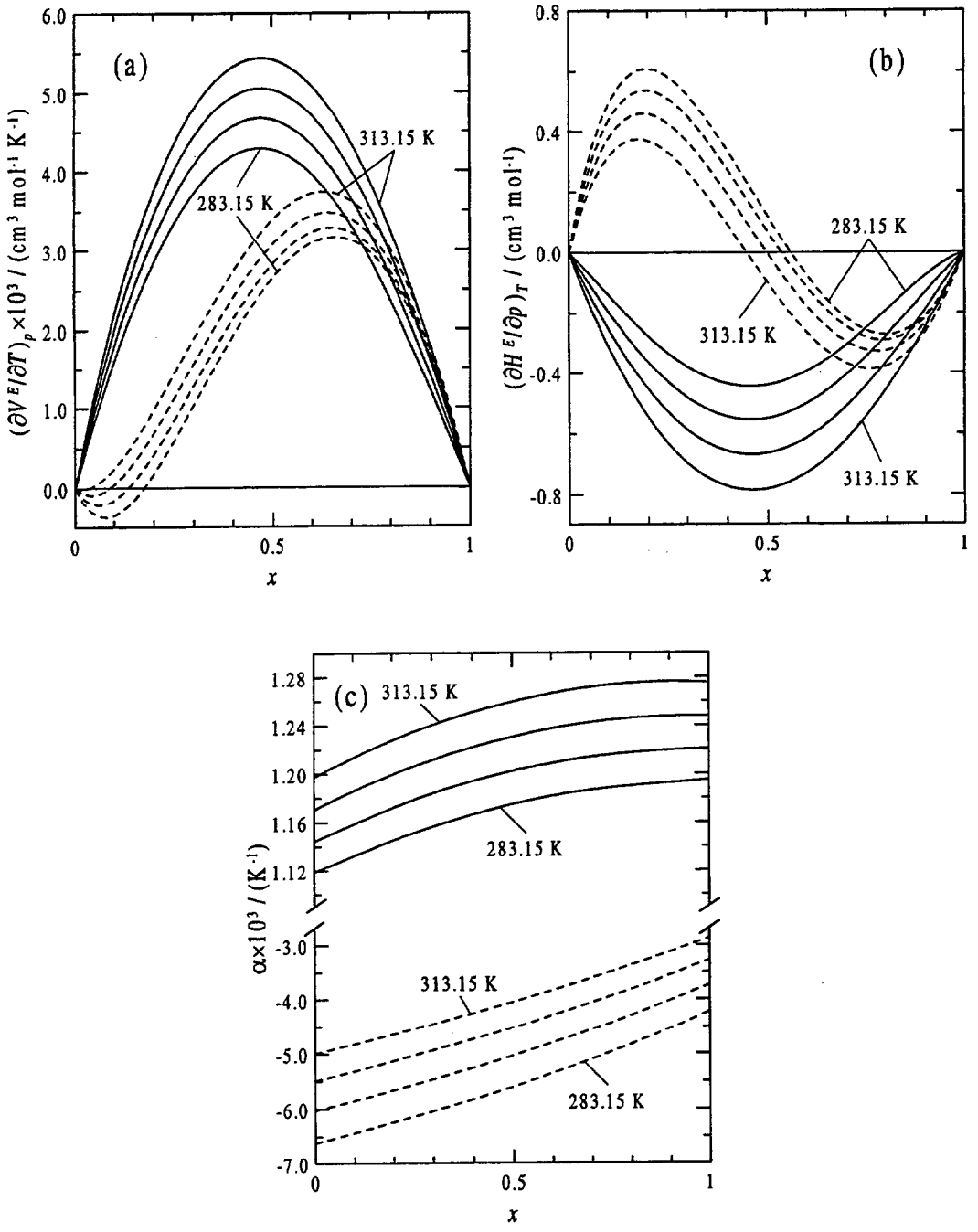


Figura A1.46. Comparación entre los valores estimados (——) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997), de varias propiedades para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

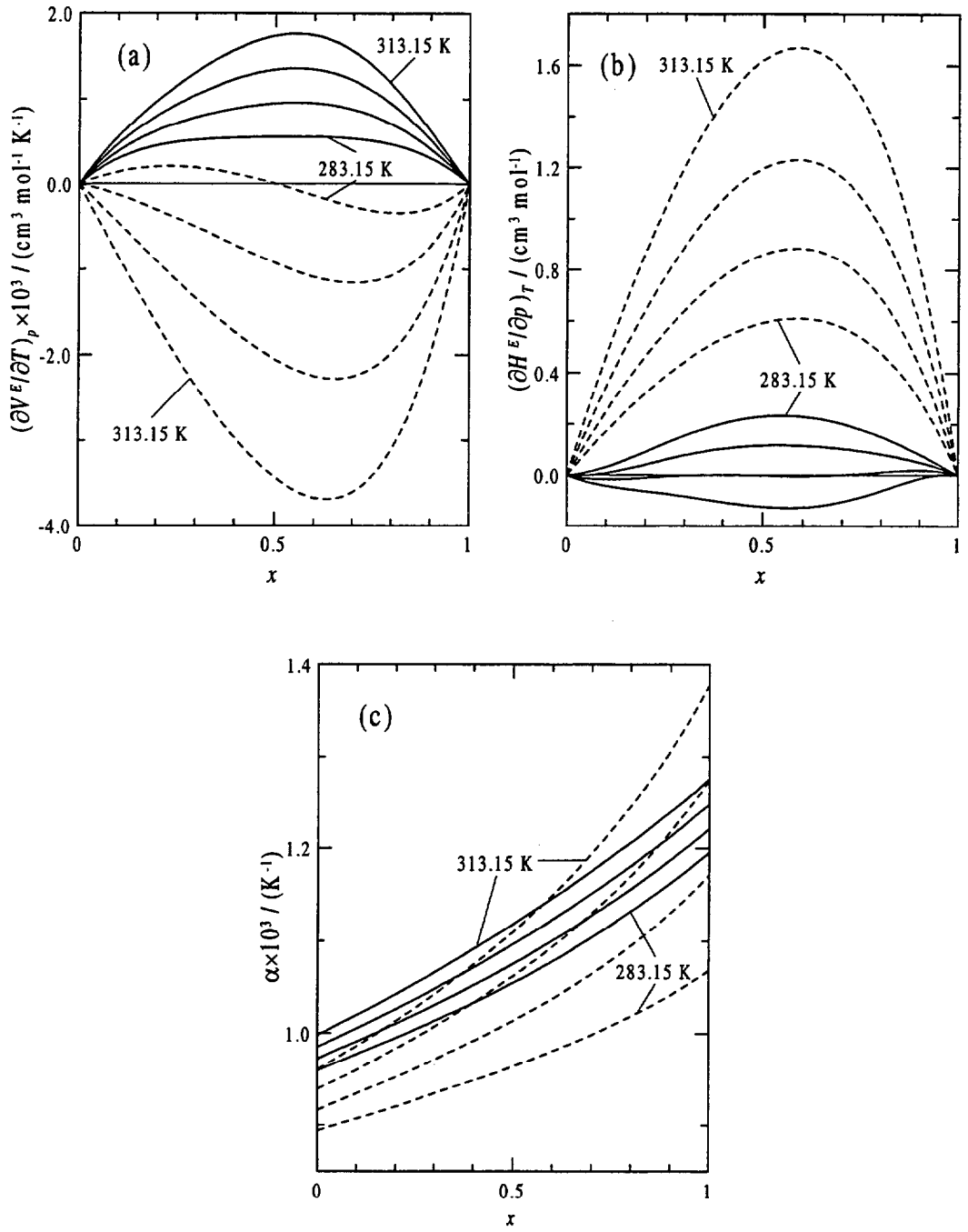


Figura A1.47. Comparación entre los valores estimados (——) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*), de varias propiedades para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

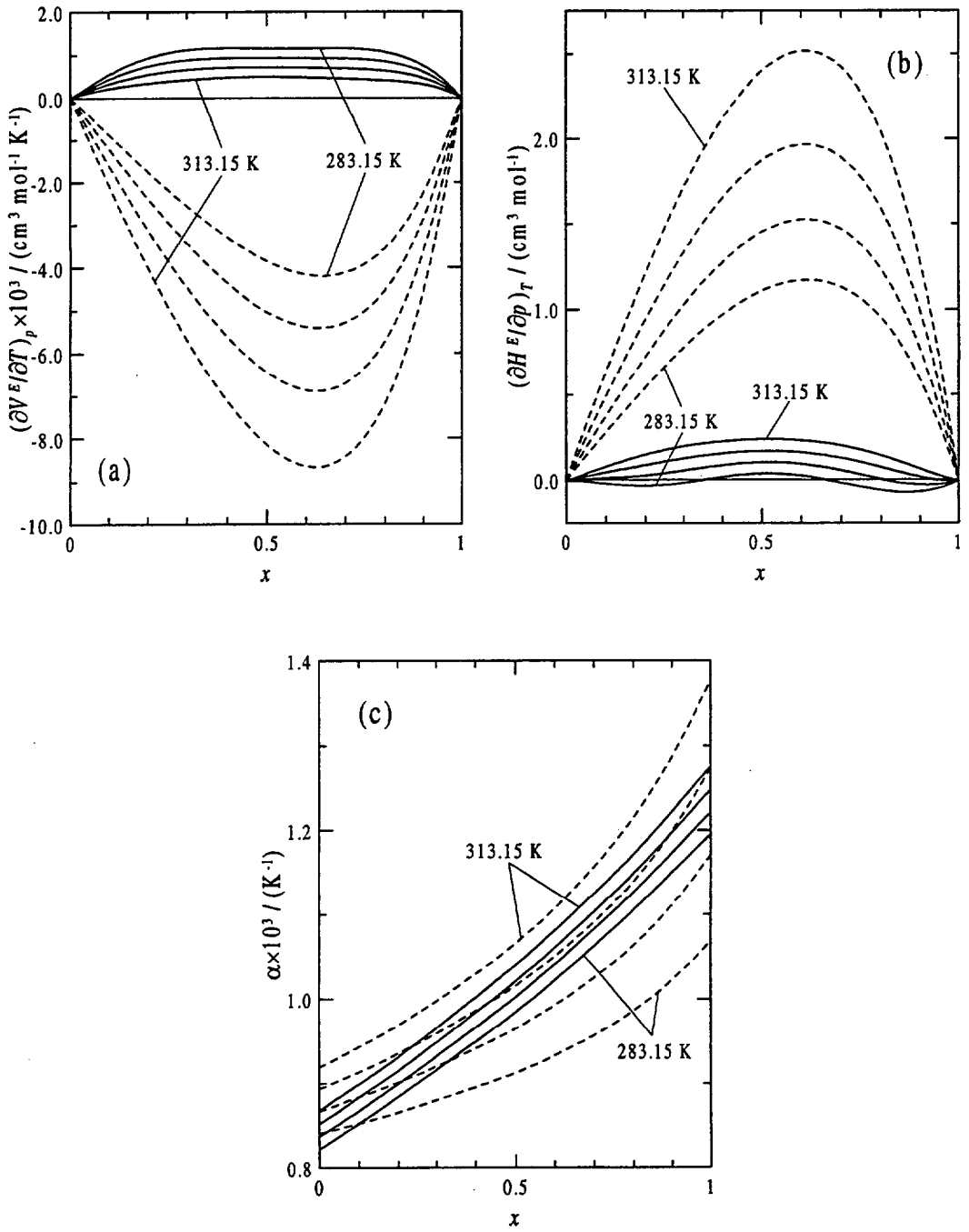


Figura A1.48. Comparación entre los valores estimados (——) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), de varias propiedades para el sistema {(x) butanoato de metilo +(1–x) 1–octanol}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

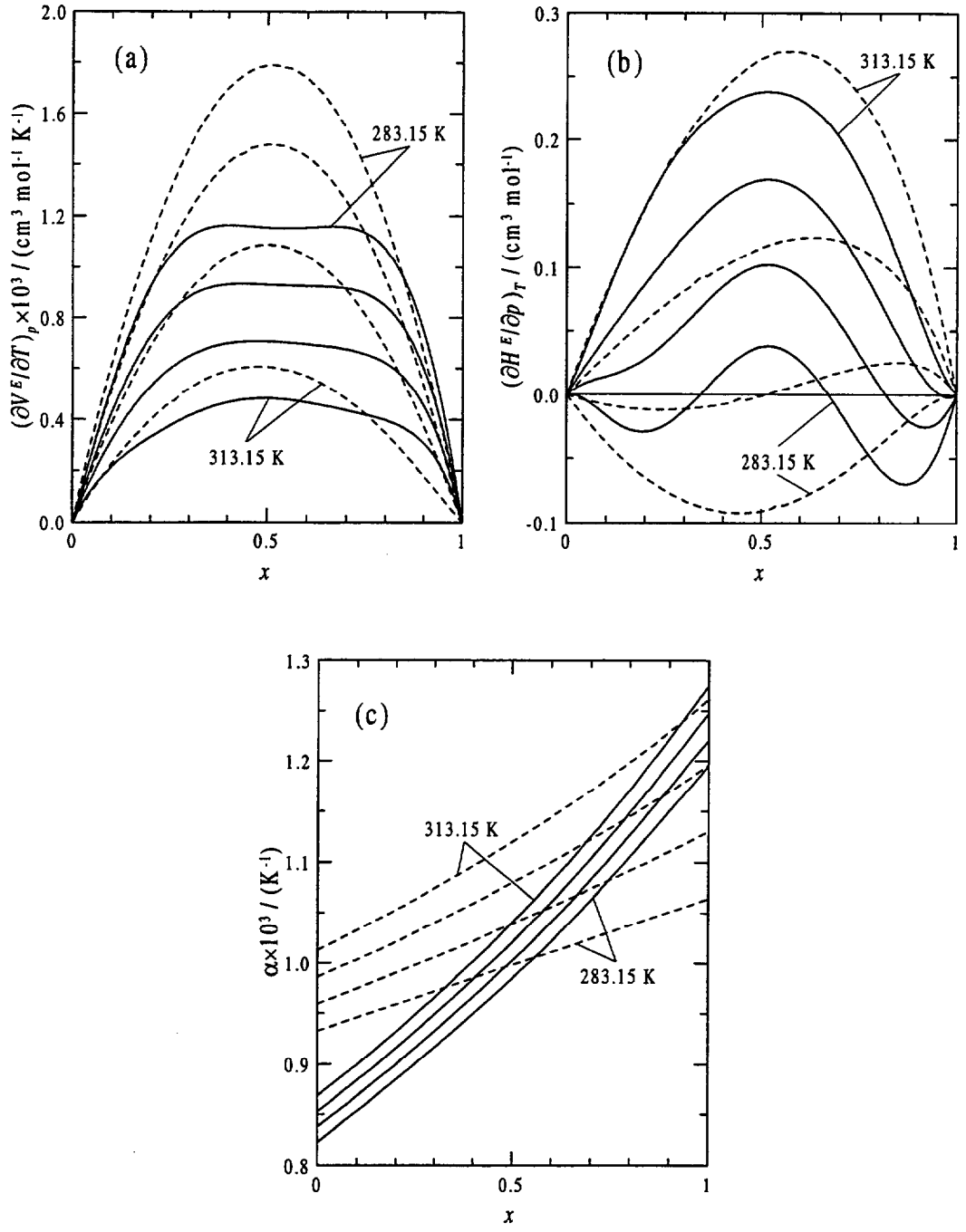


Figura A1.49. Comparación entre los valores estimados (———) y los predichos por el modelo Nitta y col. (- - - -), usando el juego de parámetros propuesto por Legido y col. (1998), de varias propiedades para el sistema {(x) butanoato de metilo +(1–x) 1–octanol}. (a) coeficiente de temperatura del volumen molar de exceso, $(\partial V^E/\partial T)_p$; (b) coeficiente de presión de la entalpía molar de exceso, $(\partial H^E/\partial p)_T$, y (c) coeficiente de expansión térmica isobárico, α.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A1.2. Valores de la desviación porcentual (ε) presentada por el modelo de Nitta y col., con diferentes juegos de parámetros, en la predicción de diversas propiedades para los sistemas binarios estudiados.

T(K)	Juego	$\varepsilon(V^E)$	$\varepsilon(\overline{V}_1)$	$\varepsilon(\overline{V}_2)$	$\varepsilon(\overline{V}_1^E)$	$\varepsilon(\overline{V}_2^E)$	$\varepsilon(\alpha)$	$\varepsilon((\frac{\partial V^E}{\partial T})_p)$	$\varepsilon((\frac{\partial H^E}{\partial p})_T)$
				***n*-heptano (1) + *n*-octano (2)**					
283.15	PAA1	64.5	0.78	0.49	62.7	67.2	1.41	71.8	72.6
293.15		65.3	0.77	0.47	58.6	67.4	2.19	66.5	66.6
303.15		65.3	0.74	0.43	61.3	66.0	2.93	60.3	60.3
313.15		63.7	0.72	0.39	61.9	62.9	3.68	52.7	52.7
283.15	PAA2	51.7	18.3	18.5	48.7	56.0	762.8	54.9	54.9
293.15		51.3	9.81	9.97	47.1	55.0	683.1	49.5	49.5
303.15		50.8	2.50	2.63	48.0	53.1	615.9	42.5	42.5
313.15		48.5	3.86	3.75	45.9	49.7	562.8	33.0	29.3
				***n*-heptano (1) + ciclooctano (2)**					
283.15	PACCA	706.8	0.59	10.8	1197.7	151.8	16.0	113.2	105.7
293.15		367.9	0.52	10.5	243.7	2496.4	16.6	113.6	106.4
303.15		211.9	0.41	10.2	177.8	162.0	19.5	113.2	106.7
313.15		163.3	0.34	9.90	159.3	127.0	20.0	114.2	107.9
				***n*-heptano (1) + 1–clorooctano (2)**					
283.15	PACLA1	22.0	0.81	0.11	115.5	21.3	3.60	18.3	24.4
293.15		16.5	0.80	0.17	70.8	20.1	3.12	4.91	4.65
303.15		15.8	0.78	0.22	51.3	19.5	2.77	32.2	37.9
313.15		19.3	0.77	0.28	44.3	22.2	2.48	73.0	96.9
283.15	PACLA2	78.3	0.68	1.49	85.8	76.1	0.95	50.6	45.9
293.15		71.7	0.65	1.50	76.8	71.7	0.88	36.5	28.1
303.15		65.2	0.63	1.50	65.8	66.4	1.30	17.0	5.20
313.15		58.4	0.61	1.50	57.6	61.8	1.94	12.2	41.0
				***n*-heptano (1) + 1–octanol (2)**					
283.15	PAAOL1	654.5	0.94	0.22	431.3	177.9	0.58	236.5	707.1
293.15		988.9	0.97	0.21	879.3	189.0	1.36	235.9	244.8
303.15		610.3	0.93	0.20	417.5	261.5	2.13	248.8	181.1
313.15		993.4	0.94	0.24	290.7	149.4	3.38	156.9	150.3
283.15	PAAOL2	233.6	0.83	2.02	336.4	22.6	5.68	87.2	293.5
293.15		352.6	0.83	2.18	701.7	48.1	6.65	57.1	45.8
303.15		207.5	0.83	2.33	341.5	64.1	6.79	45.0	21.5
313.15		327.9	0.81	2.52	237.2	48.0	8.85	29.9	34.7
				butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2)					
283.15	PEA1	8.22	8.84	0.45	14.3	15.4	5.26	15.0	41.5
293.15		7.88	8.75	0.44	15.9	14.4	1.72	15.5	40.1
303.15		7.60	8.70	0.41	14.9	16.7	2.61	21.1	52.4
313.15		7.44	8.76	0.37	16.2	16.3	6.34	27.5	64.0

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A1.2. *Continuación.*

T (K)	Juego	$\varepsilon(V^E)$	$\varepsilon(\overline{V}_1)$	$\varepsilon(\overline{V}_2)$	$\varepsilon(\overline{V}_1^E)$	$\varepsilon(\overline{V}_2^E)$	$\varepsilon(\alpha)$	$\varepsilon((\frac{\partial V^E}{\partial T})_p)$	$\varepsilon((\frac{\partial H^E}{\partial p})_T)$
				butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2)					
283.15		20.6	4.15	0.62	20.7	24.8	5.53	18.6	45.7
293.15	PEA2	20.5	4.04	0.60	19.1	25.5	3.18	21.0	34.8
303.15		21.0	3.91	0.56	18.4	27.2	2.04	25.3	34.8
313.15		20.9	3.89	0.54	17.4	27.1	1.86	26.2	32.1
283.15		13.9	15.0	18.4	22.9	30.0	678.4	53.1	193.6
293.15	PEA3	10.9	9.20	9.98	16.5	22.2	560.3	47.6	141.1
303.15		8.50	4.20	2.66	12.9	16.9	520.3	49.1	125.7
313.15		4.80	0.20	3.70	10.0	9.26	496.9	40.9	93.9
				butanoato de metilo (1) + 1–clorooctano (2)					
283.15		54.1	9.04	0.12	35.2	125.7	10.3	112.6	250.6
293.15	PECLA	49.0	8.93	0.09	33.4	106.0	6.39	202.9	1197.0
303.15		40.9	8.88	0.08	32.5	97.9	3.39	265.8	38173.5
313.15		29.5	8.90	0.15	31.7	77.9	3.84	319.7	4727.1
				butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2)					
283.15		106.1	8.42	0.44	157.6	82.7	7.43	365.8	3120.6
293.15	PEAOL1	114.4	8.22	0.44	160.5	86.1	3.85	527.3	4679.1
303.15		129.1	8.14	0.49	175.6	95.6	1.96	841.5	5391.4
313.15		143.2	8.06	0.56	188.0	103.1	5.07	1468.2	1150.8
283.15		13.0	4.40	2.03	18.5	20.2	8.90	25.6	246.3
293.15	PEAOL2	12.3	4.29	2.14	13.9	18.7	8.37	26.9	182.3
303.15		12.5	4.22	2.27	14.3	18.8	8.22	29.2	334.4
313.15		11.6	4.19	2.41	14.2	19.4	9.46	22.3	37.7

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

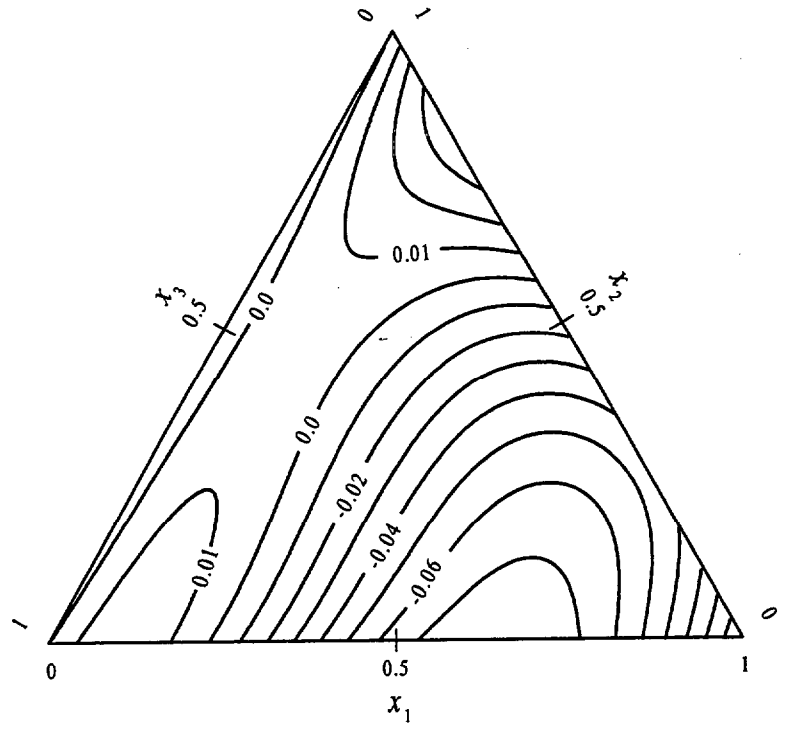


Figura A1.50. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 283.15 K.

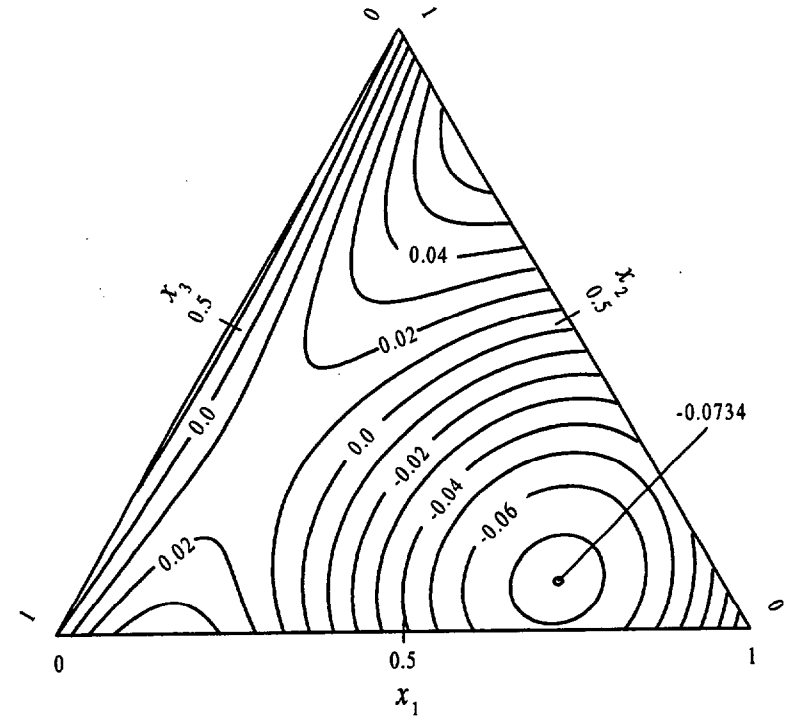


Figura A1.51. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

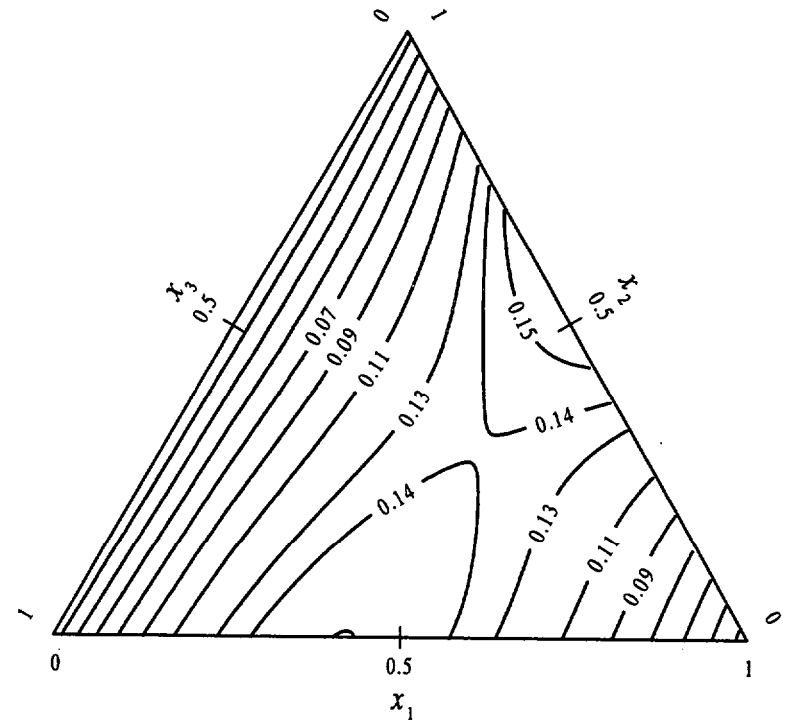


Figura A1.52. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E (cm^3 mol^{-1}) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Ortega y Legido (1994), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 283.15 K.

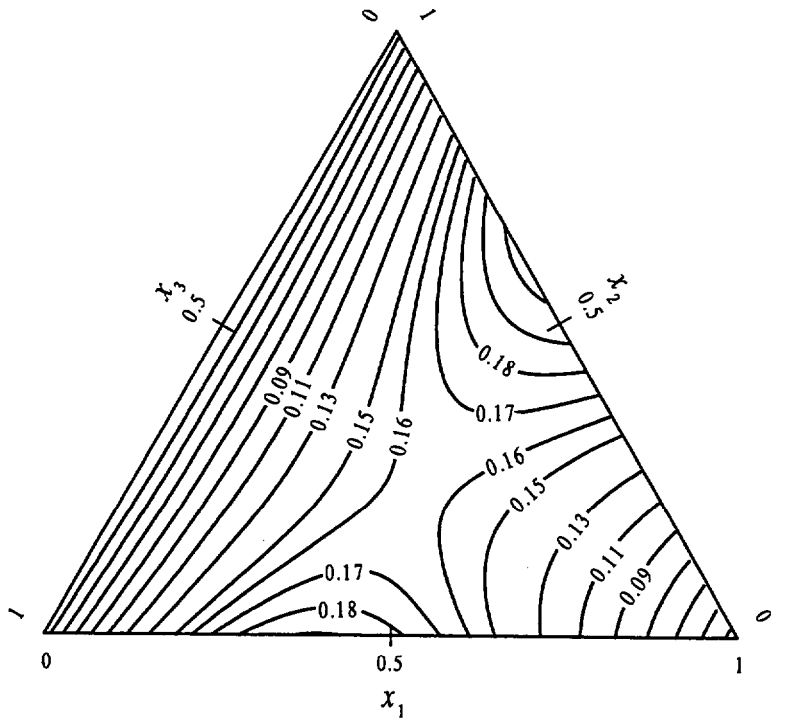


Figura A1.53. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E (cm^3 mol^{-1}) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Ortega y Legido (1994), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

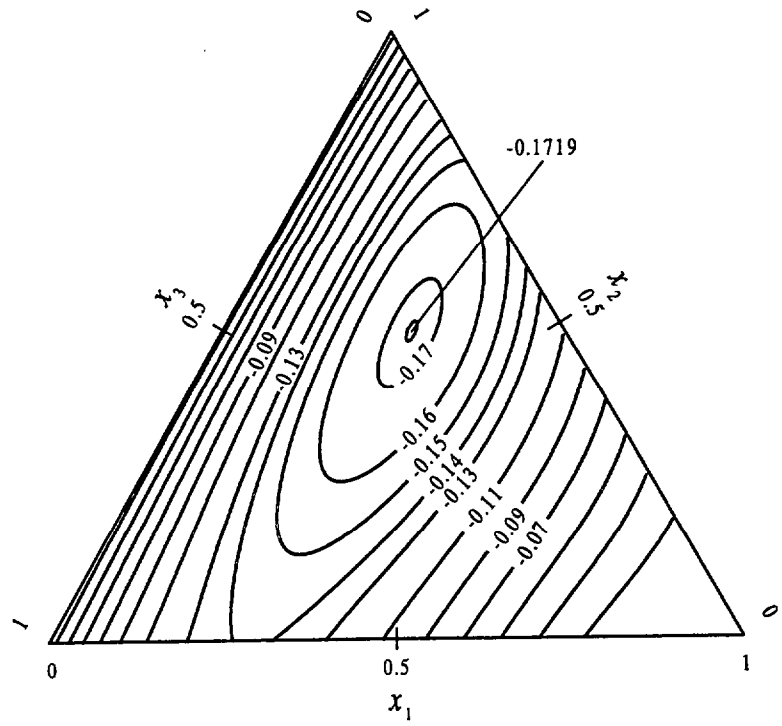


Figura A1.54. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 283.15 K.

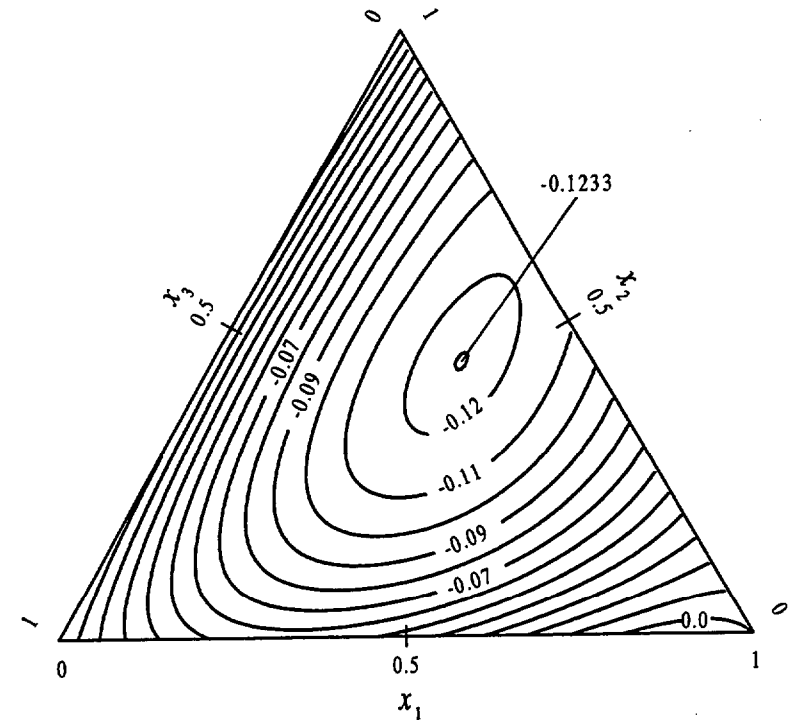


Figura A1.55. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Carballo y col. (1997), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

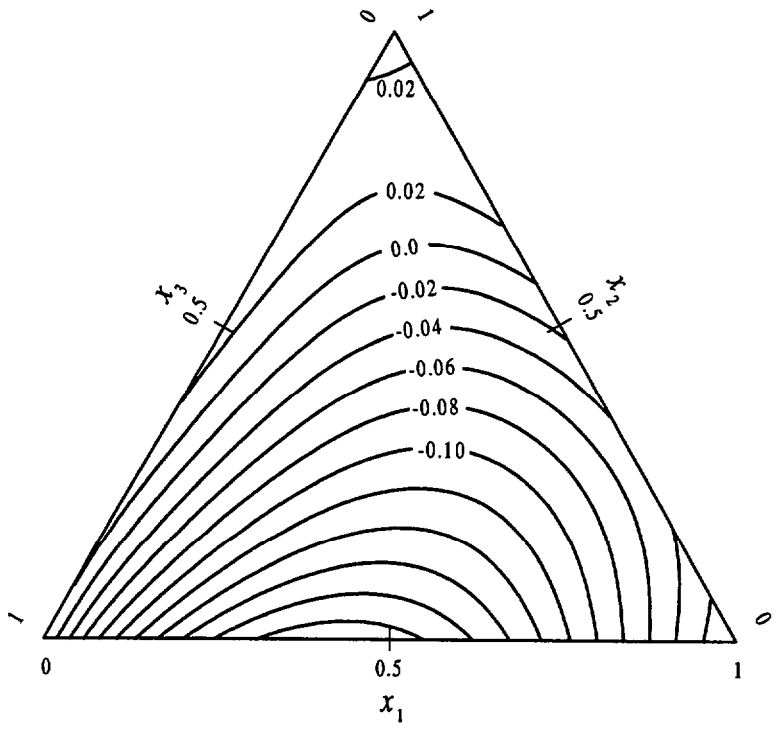


Figura A1.56. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E (cm^3 mol^{-1}) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–cloro-octano} a 283.15 K.

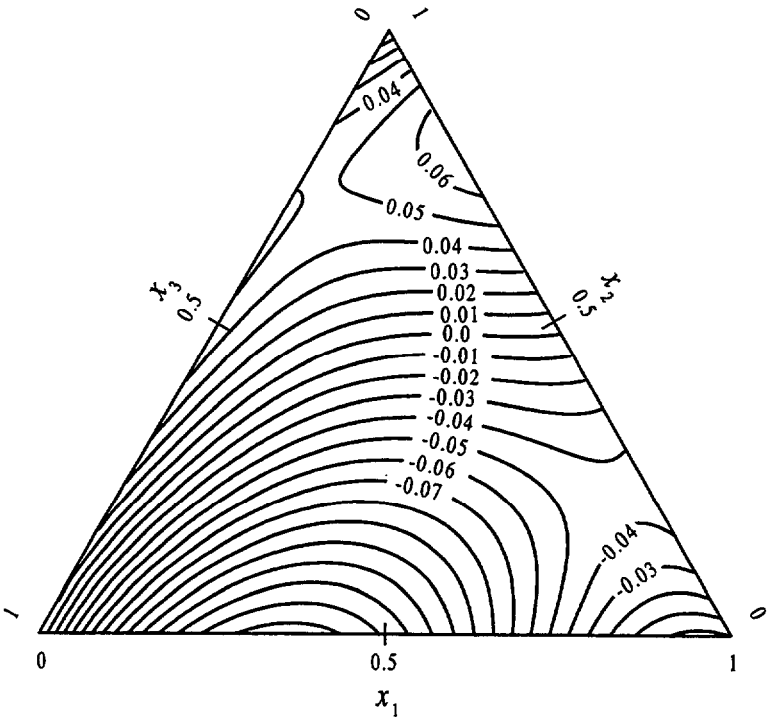


Figura A1.57. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E (cm^3 mol^{-1}) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Ortega y col. (1988*b*), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–cloro-octano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

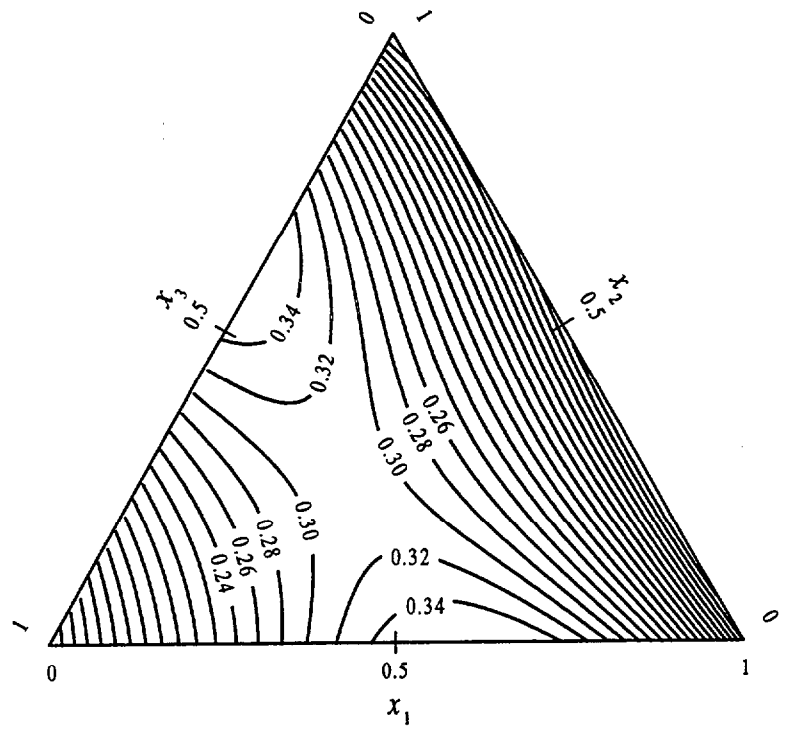


Figura A1.58. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 283.15 K.

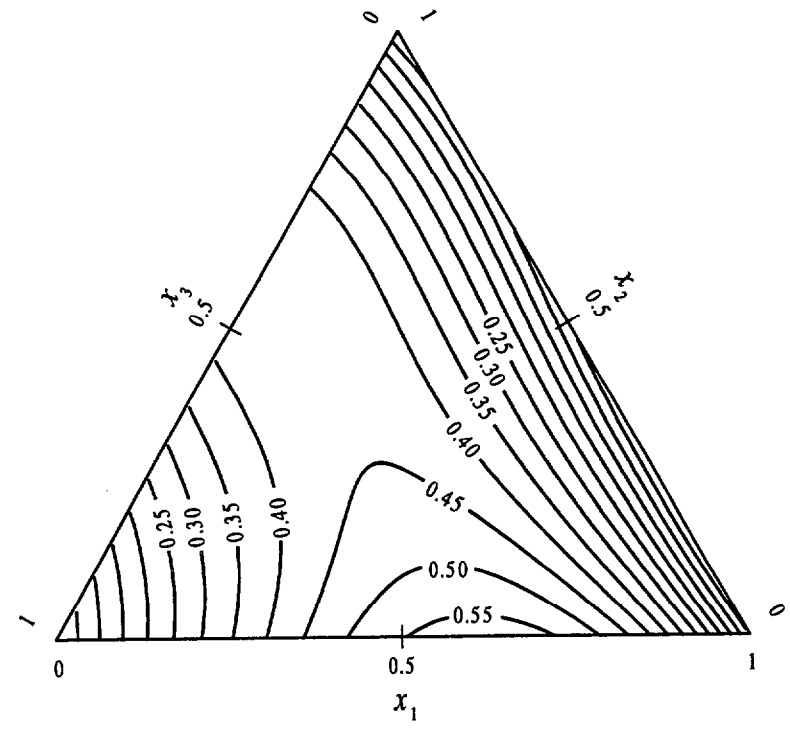


Figura A1.59. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Navarro (1983), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

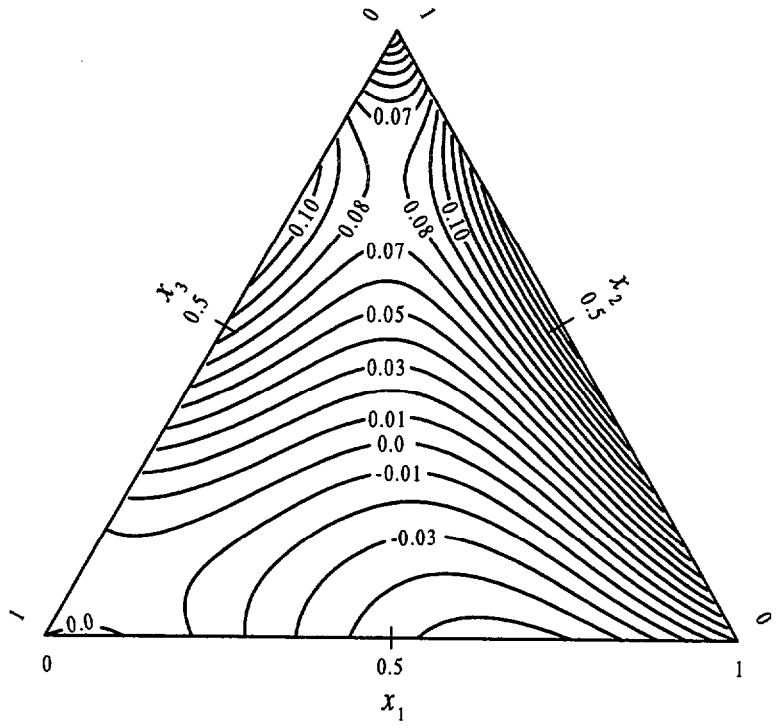


Figura A1.60. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Legido y col. (1998), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 283.15 K.

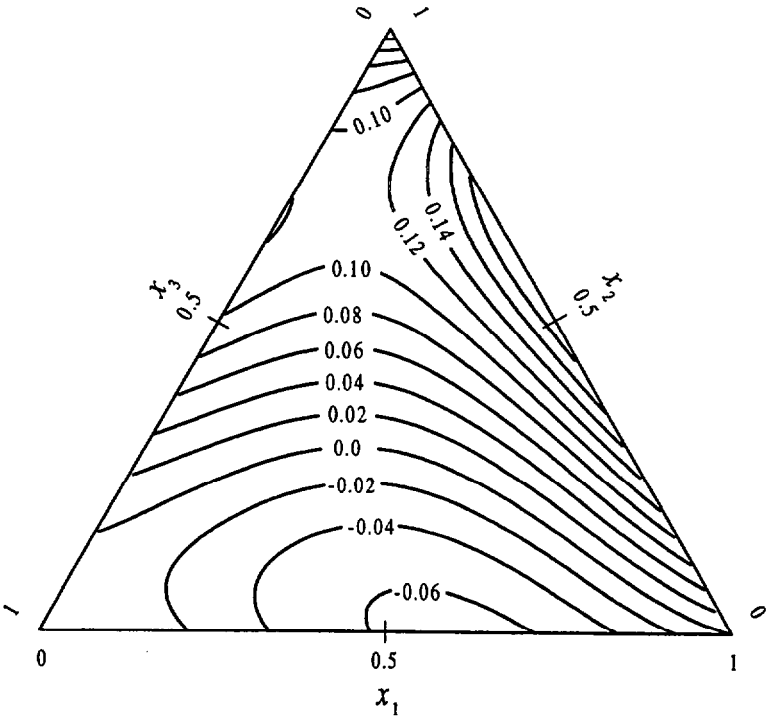


Figura A1.61. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores experimentales de V_{123}^E ($cm^3\ mol^{-1}$) y los predichos por el modelo de Nitta y col. con el juego de parámetros propuesto por Legido y col. (1998), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A1.3. Valores máximos o mínimos de la función $\delta V^E_{123} = V^E_{123} - V^E_{123\,(\text{Nitta})}$, obtenidos a partir de las predicciones del modelo de Nitta y col. con diferentes juegos de parámetros, y las correspondientes fracciones molares para los sistemas ternarios estudiados.

	Máximo			Mínimo		
T (K)	x_1	x_2	δV^E_{123}	x_1	x_2	δV^E_{123}
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) *n*-octano						
Parámetros de Navarro (1983)						
283.15	0.17000	0.83000	0.0372	0.65000	0.00000	–0.0791
313.15	0.19503	0.80497	0.0670	0.68001	0.08499	–0.0734
Parámetros de Ortega y Legido (1994)						
283.15	0.40997	0.59003	0.1615	0.00000	0.49005	–0.0065
313.15	0.38002	0.61998	0.2037	0.00000	0.48000	–0.0141
Parámetros de Carballo y col. (1997)						
283.15	0.91000	0.00000	0.0124	0.27002	0.50495	–0.1719
313.15	0.91500	0.00000	0.0066	0.35999	0.44502	–0.1233
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–clorooctano						
Parámetros de Ortega y col. (1988)						
283.15	0.17000	0.83000	0.0372	0.42500	0.00000	–0.2143
313.15	0.19503	0.80497	0.0670	0.36000	0.00000	–0.1453
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–octanol						
Parámetros de Navarro (1983)						
283.15	0.61000	0.00000	0.3653	0.73002	0.26998	–0.0449
313.15	0.62000	0.00000	0.5759	0.76501	0.23499	–0.0438
Parámetros de Legido y col. (1998)						
283.15	0.40997	0.59003	0.1614	0.65500	0.00000	–0.0549
313.15	0.38500	0.61500	0.2037	0.60000	0.00000	–0.0663

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A1.4. Valores de la desviación porcentual (ε), presentada por el modelo de Nitta y col., con diferentes juegos de parámetros, en la predicción del volumen molar de exceso (V_{123}^{E}) para los sistemas ternarios donde pudo ser aplicado.

T(K)	$\varepsilon(V_{123}^{E})$					
butanoato de metilo + *n*-heptano +	***n*-octano**			**1–clorooctano**	**1–octanol**	
	PEA1	PEA2	PEA3	PECLA	PEAOL1	PEAOL2
283.15	3.90	21.33	27.17	37.35	290.9	22.65
313.15	4.29	21.79	14.99	28.11	388.2	31.54

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ANEXO II

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

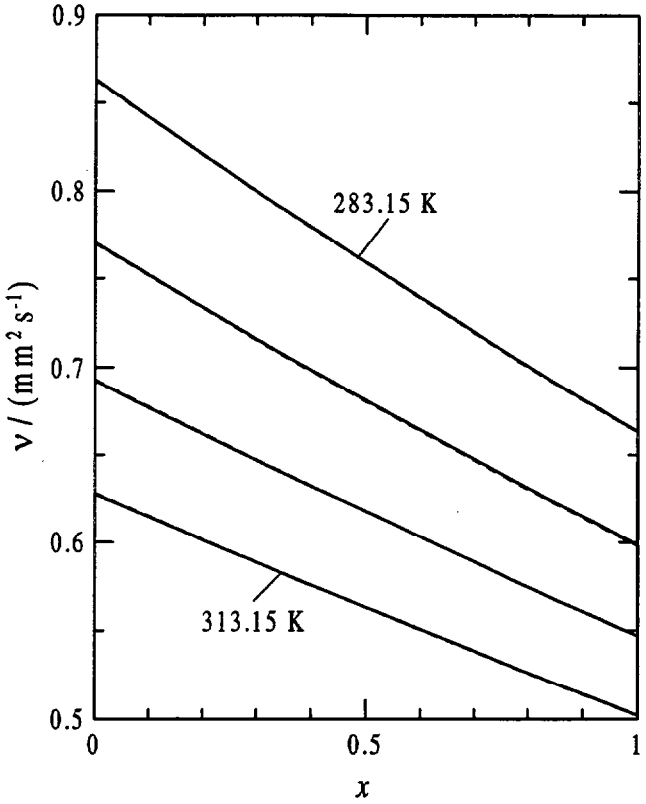


Figura A2.1. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano} entre 283.15 y 313.15 K.

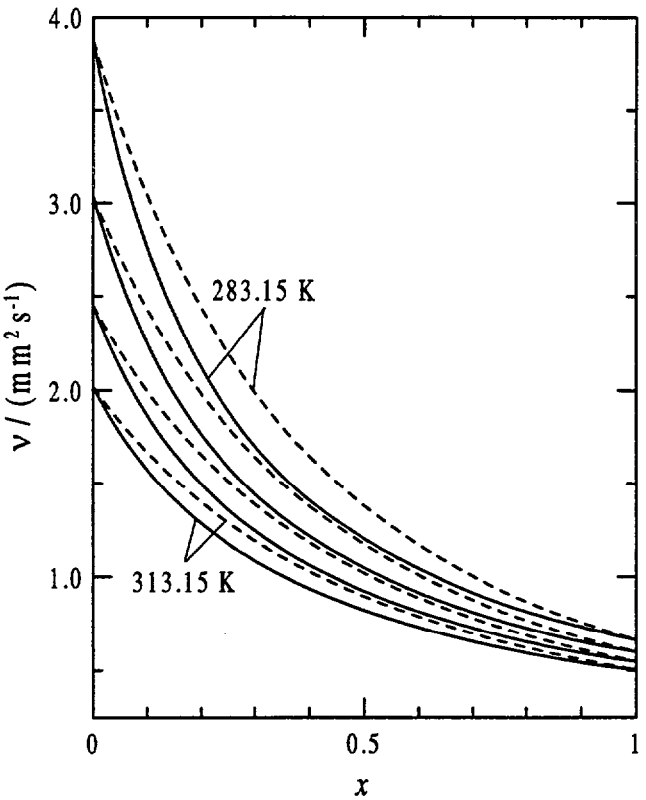


Figura A2.2. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) ciclooctano} entre 283.15 y 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

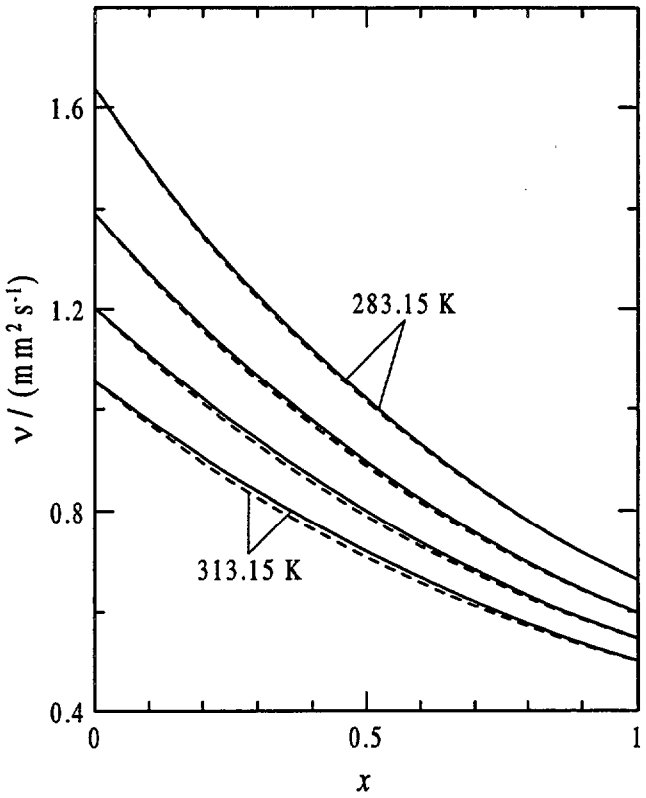


Figura A2.3. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–clorooctano} entre 283.15 y 313.15 K.

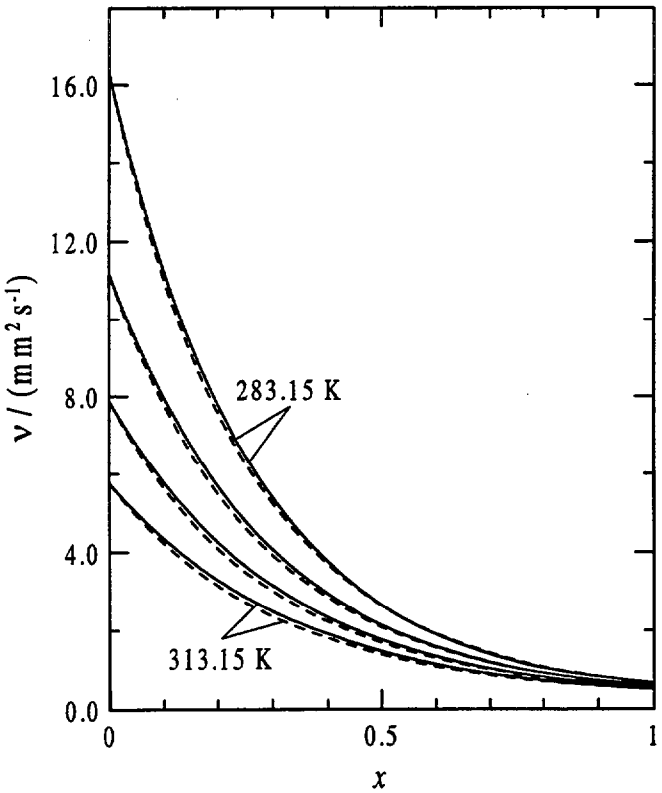


Figura A2.4. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol} entre 283.15 y 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

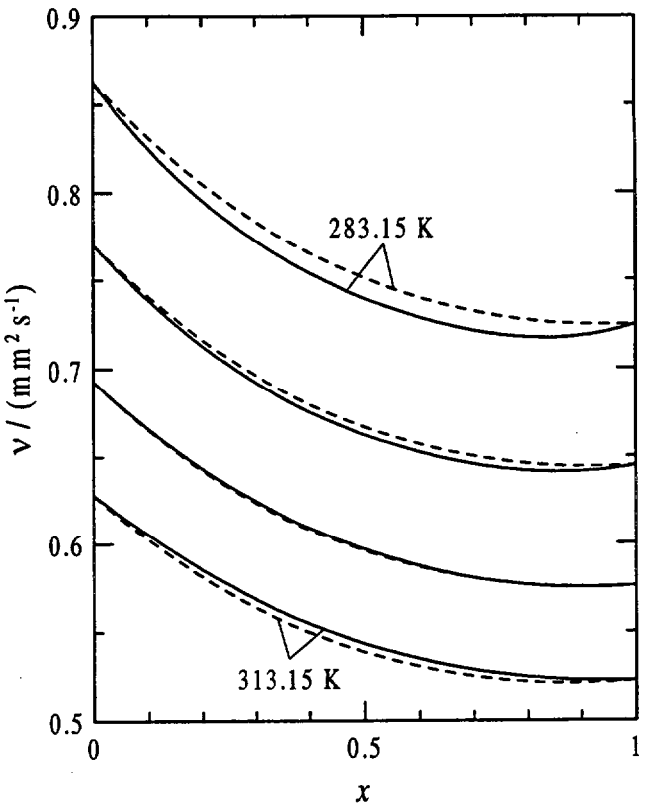


Figura A2.5. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano} entre 283.15 y 313.15 K.

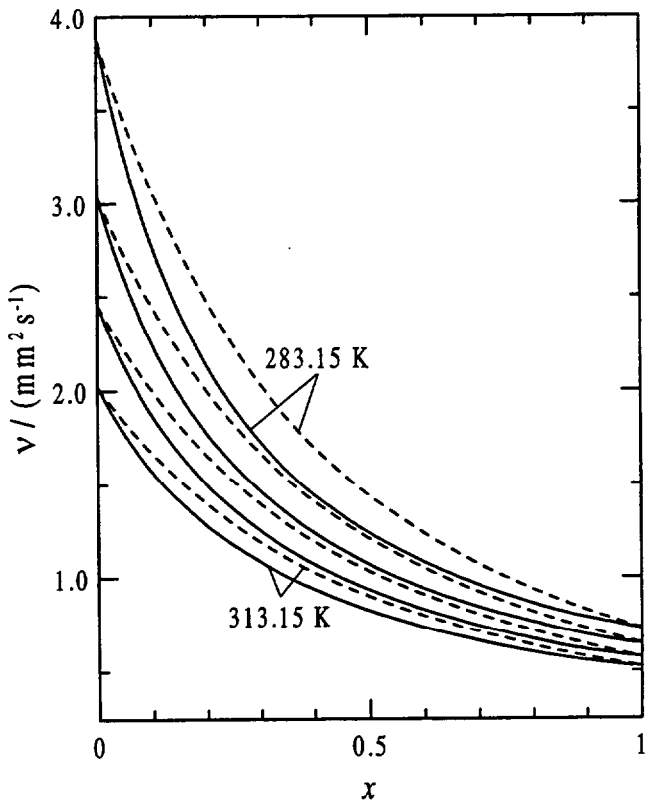


Figura A2.6. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) ciclooctano} entre 283.15 y 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

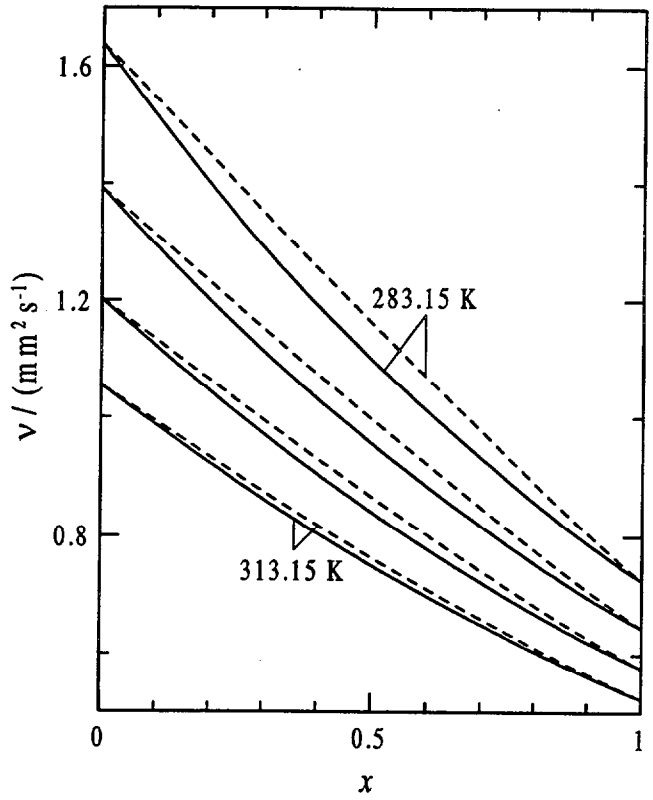


Figura A2.7. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–clorooctano} entre 283.15 y 313.15 K.

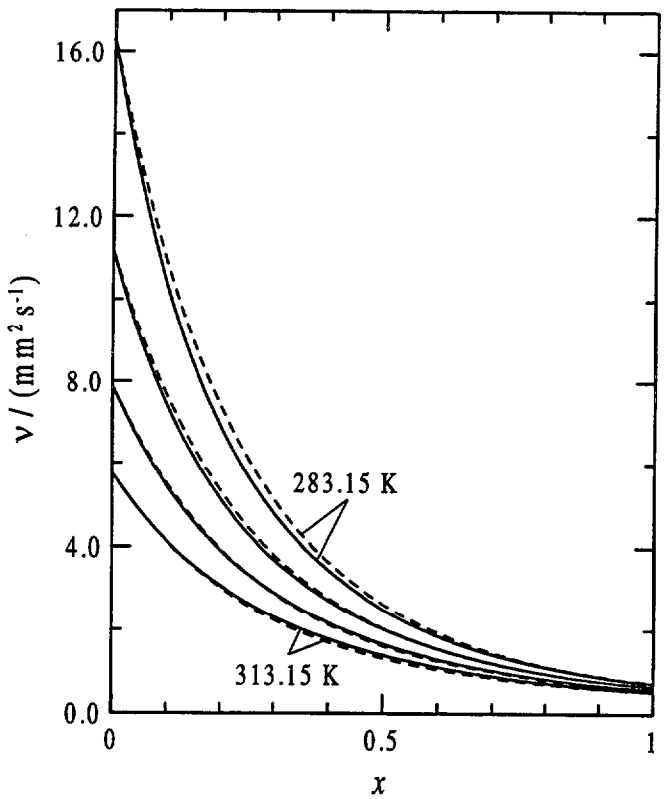


Figura A2.8. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO (- - - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol} entre 283.15 y 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

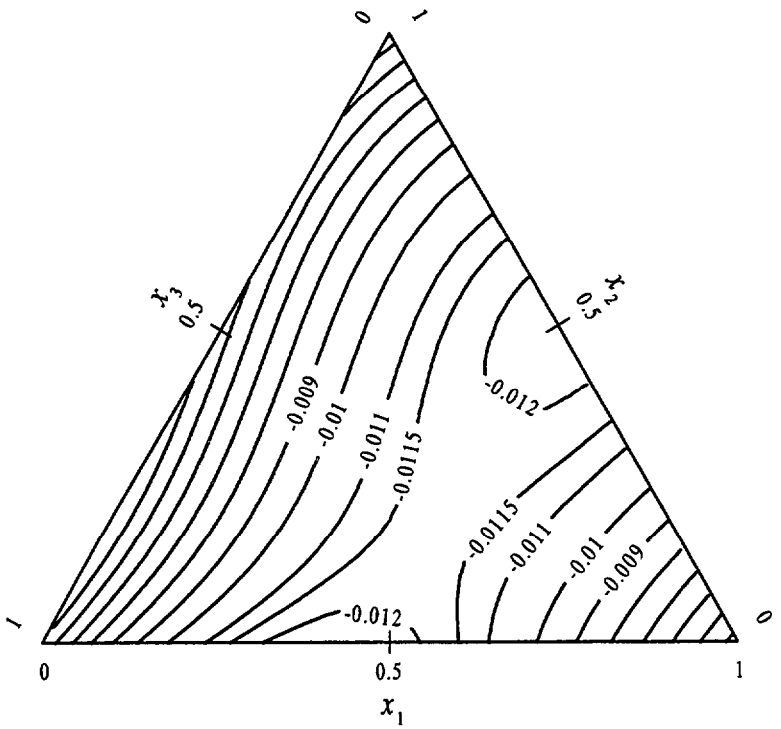


Figura A2.9. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Chevalier y col. (1988), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 283.15 K.

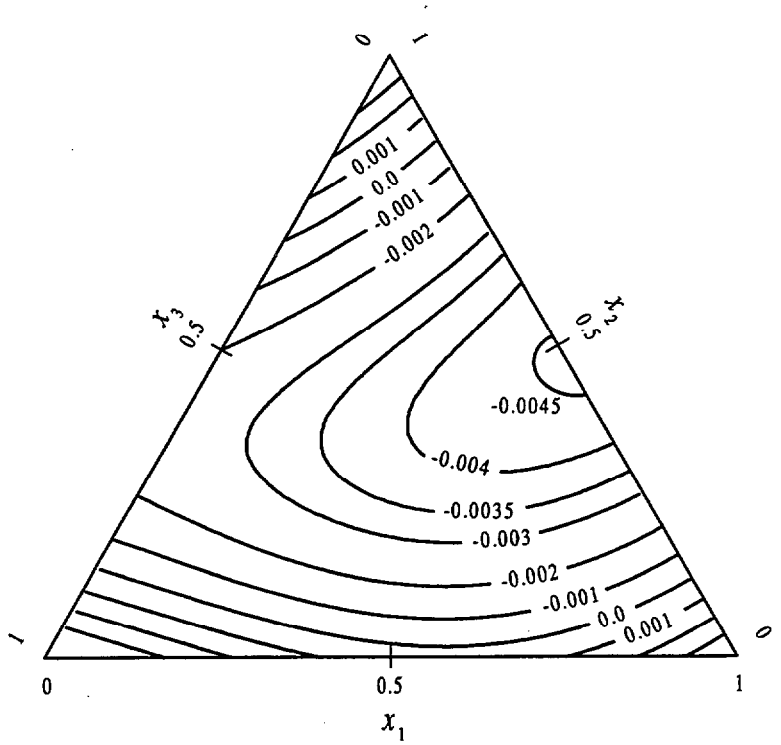


Figura A2.10. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Chevalier y col. (1988), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

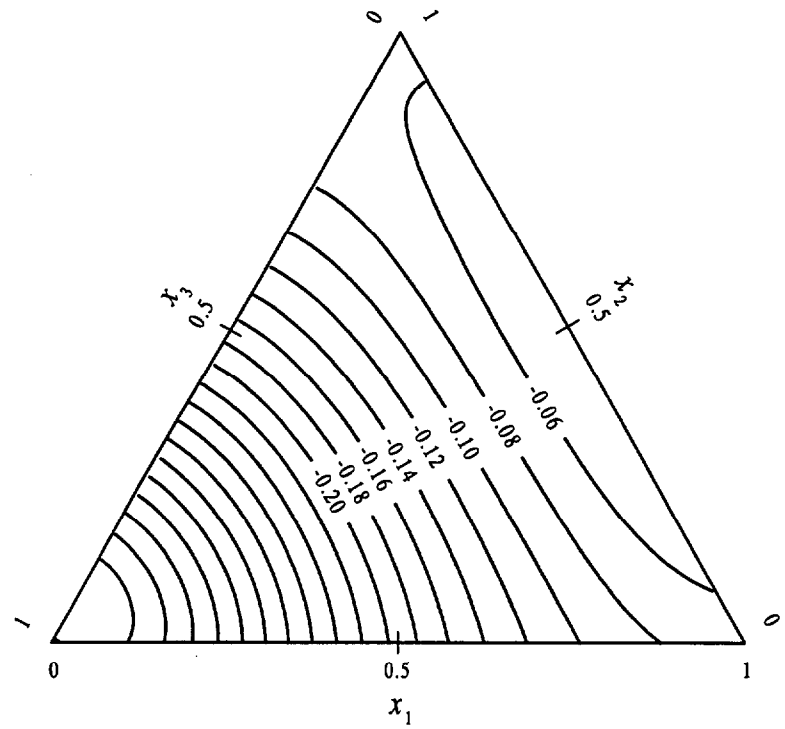


Figura A2.11. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Chevalier y col. (1988), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} a 283.15 K.

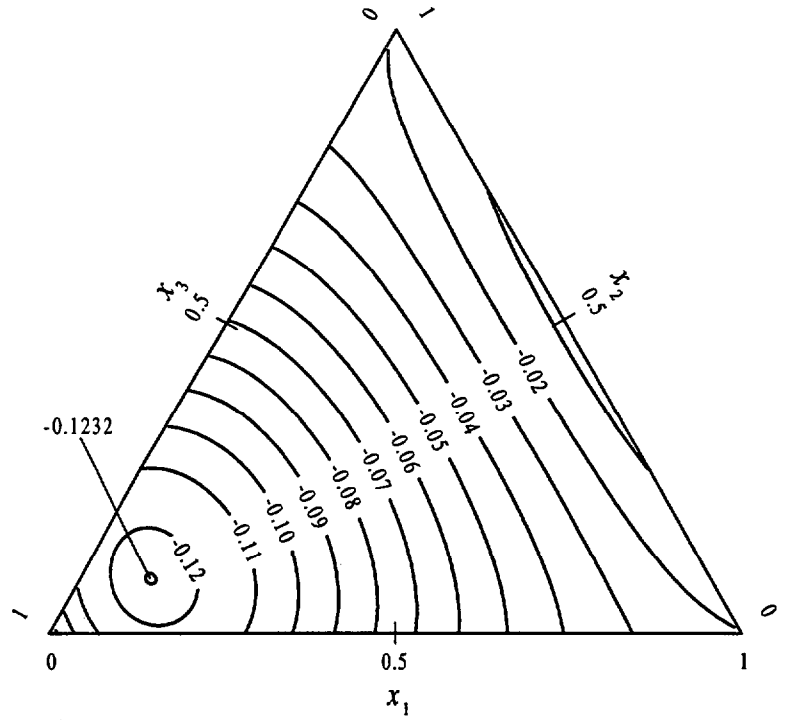


Figura A2.12. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Chevalier y col. (1988), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) ciclooctano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

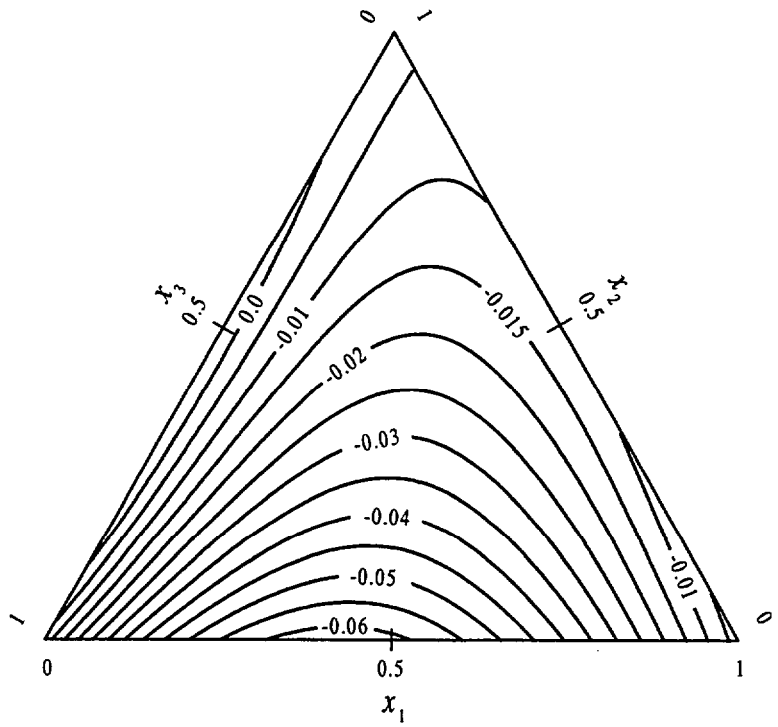


Figura A2.13. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Chevalier y col. (1988), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} a 283.15 K.

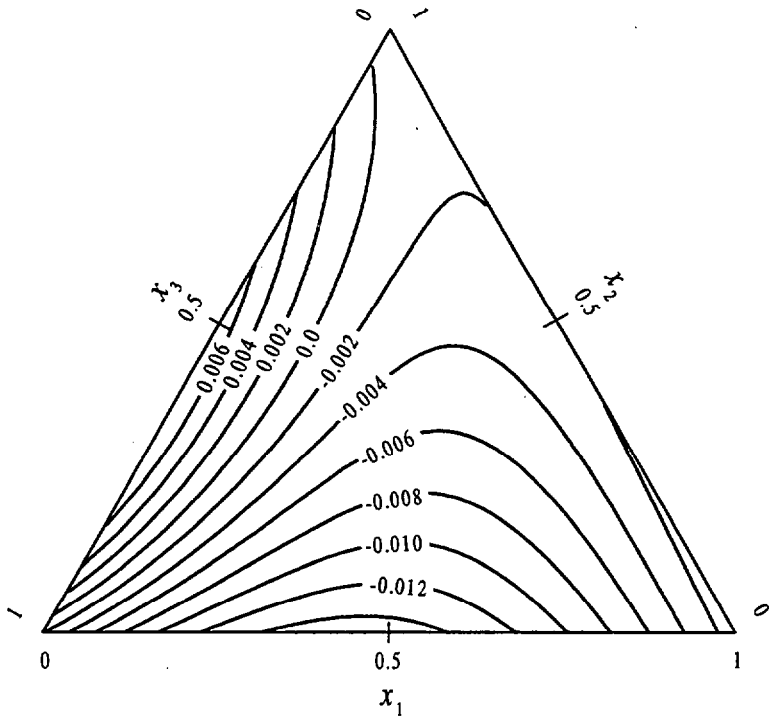


Figura A2.14. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Chevalier y col. (1988), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–clorooctano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

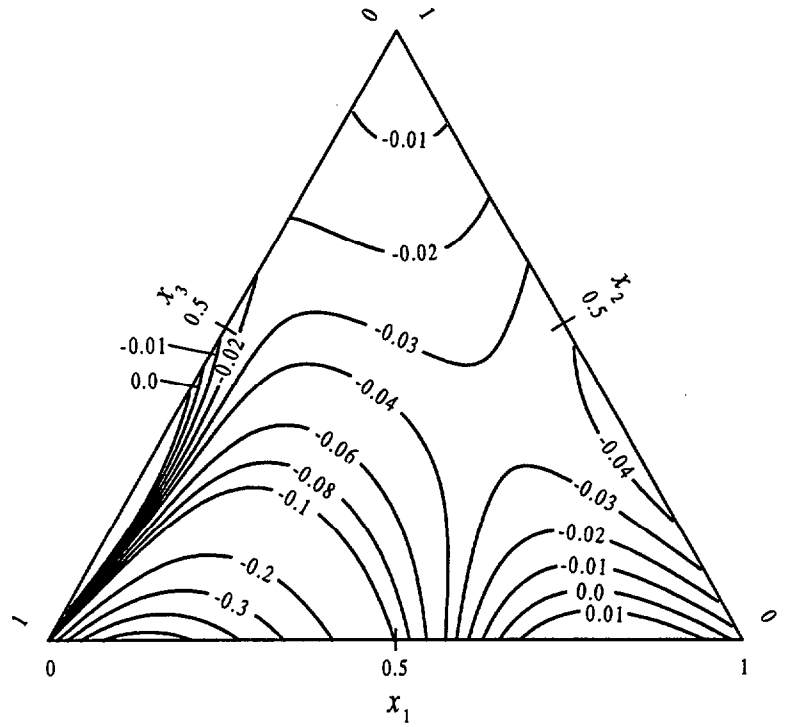


Figura A2.15. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Gaston-Bonhomme y col. (1994), para el sistema { (x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 283.15 K.

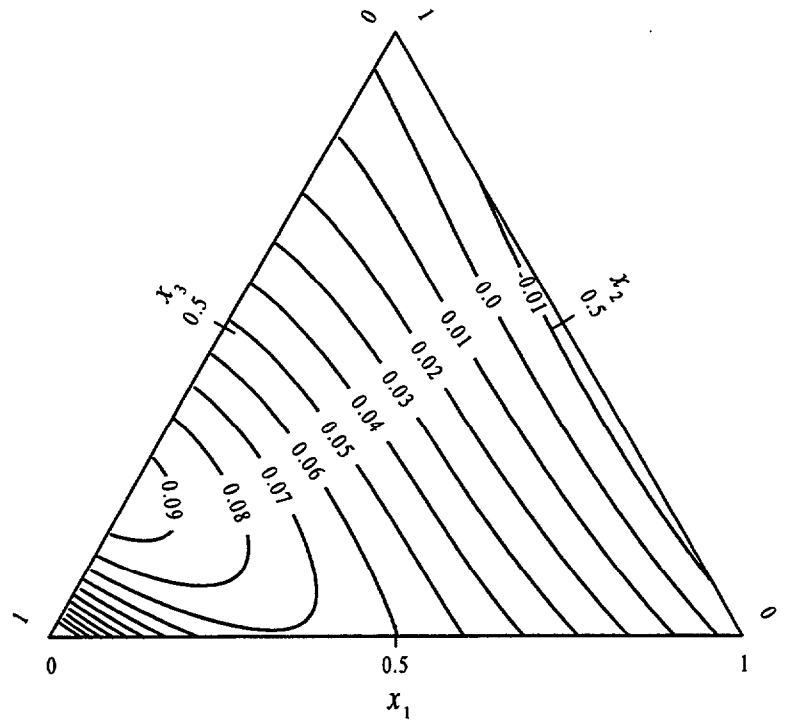


Figura A2.16. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIFAC-VISCO con el juego de parámetros propuesto por Gaston-Bonhomme y col. (1994), para el sistema { (x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A2.1. Valores máximos o mínimos de la función $\delta\nu = \nu - \nu_{(\text{UNIFAC-VISCO})}$, obtenidos a partir de las predicciones del modelo de Chevalier y col., con el juego de parámetros propuesto por los autores, y las correspondientes fracciones molares.

	Máximo			Mínimo		
T (K)	x_1	x_2	$\delta\nu$	x_1	x_2	$\delta\nu$
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) *n*-octano						
283.15	0.00000	0.00000	0.0000	0.42000	0.00500	–0.0125
313.15	0.00500	0.00500	0.0052	0.50000	0.50000	–0.0046
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) ciclooctano						
283.15	0.00000	0.00000	0.0000	0.01500	0.06500	–0.4167
313.15	0.00000	0.00000	0.0000	0.10500	0.09500	–0.1232
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–clorooctano						
283.15	0.00500	0.37500	0.0045	0.42000	0.00500	–0.0628
313.15	0.00500	0.36000	0.0082	0.44500	0.00500	–0.0151
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–octanol						
283.15	0.00500	0.15500	0.1028	0.14000	0.00500	–0.5541
313.15	0.00500	0.23000	0.0951	0.00500	0.00500	–0.0501

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

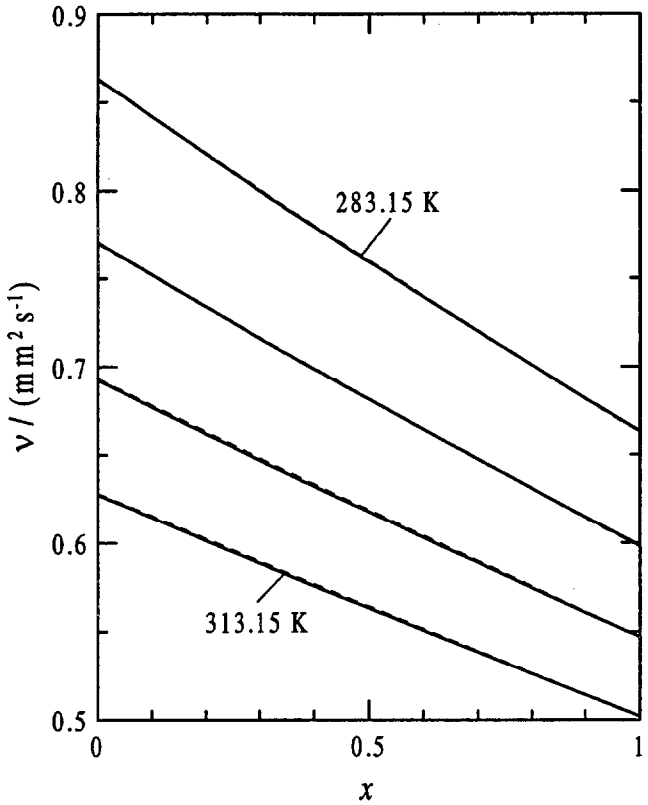


Figura A2.17. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (——) y los predichos por el modelo UNIVISC (- - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) *n*-octano} entre 283.15 y 313.15 K.

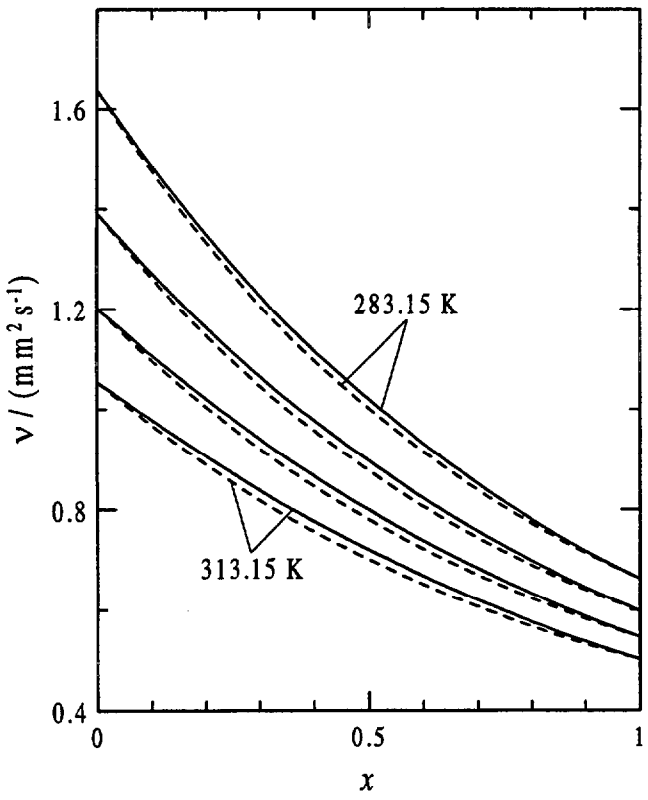


Figura A2.18. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (——) y los predichos por el modelo UNIVISC (- - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–clorooctano} entre 283.15 y 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

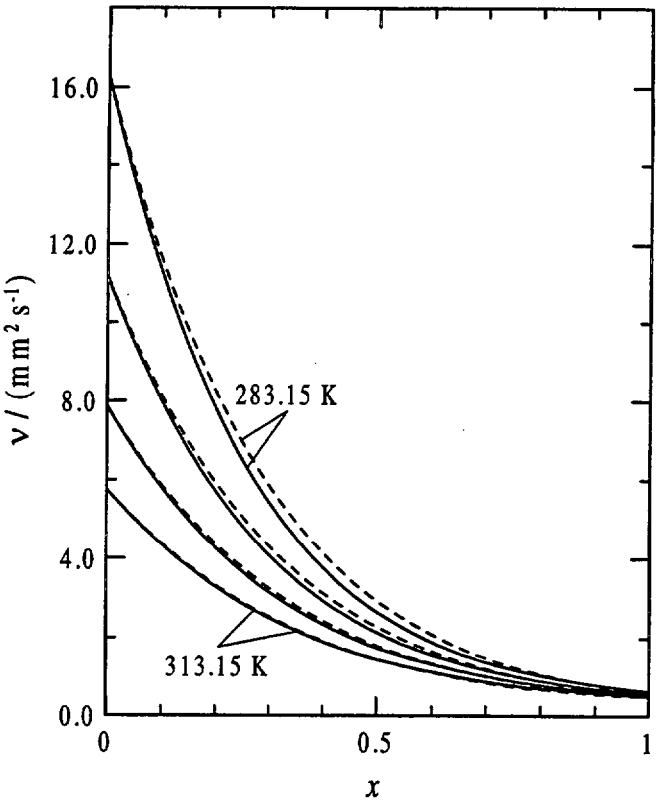


Figura A2.19. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (——) y los predichos por el modelo UNIVISC (- - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) *n*-heptano + (1–x) 1–octanol} entre 283.15 y 313.15 K.

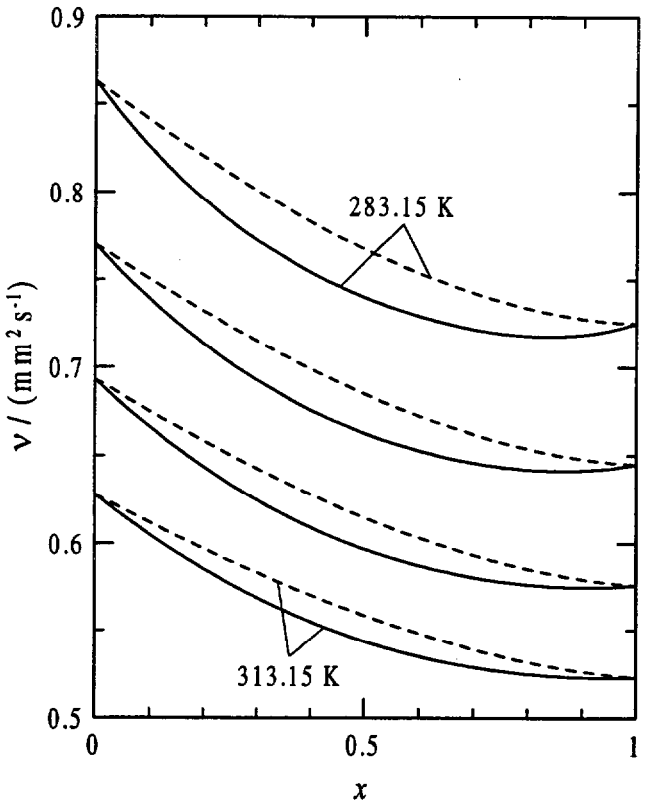


Figura A2.20. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (——) y los predichos por el modelo UNIVISC (- - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) *n*-octano} entre 283.15 y 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

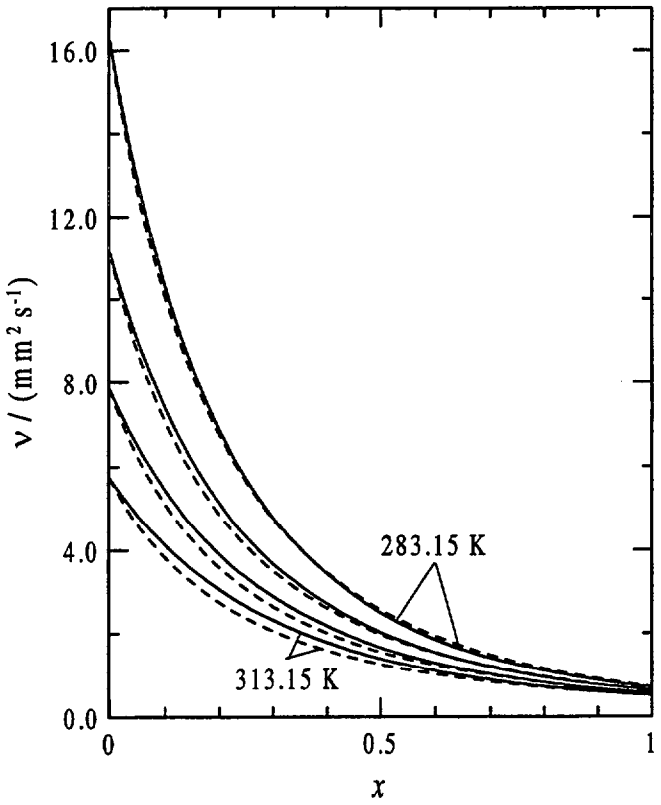


Figura A2.21. Comparación entre los valores experimentales de la viscosidad cinemática (———) y los predichos por el modelo UNIVISC (- - - -), en función de la fracción molar, para el sistema {(x) butanoato de metilo + (1–x) 1–octanol} entre 283.15 y 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

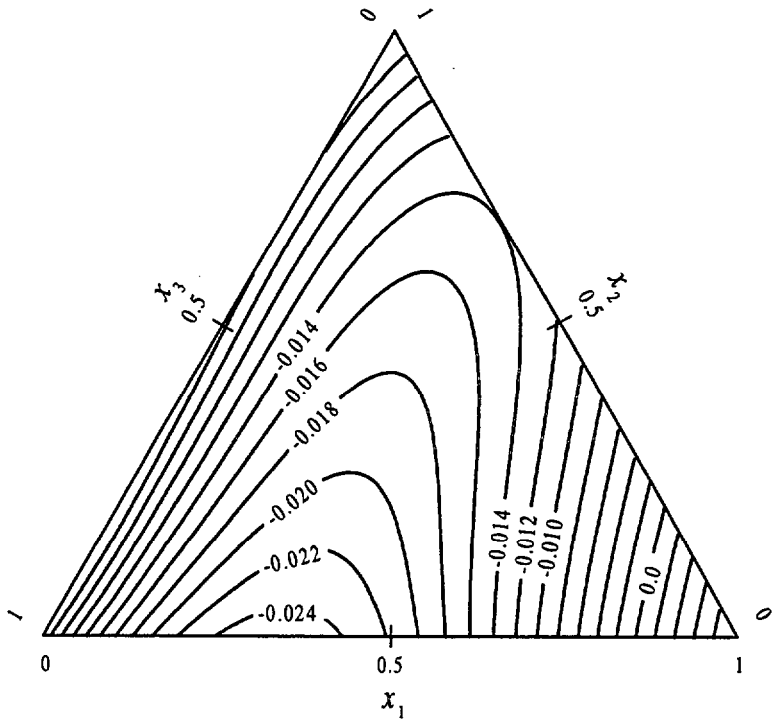


Figura A2.22. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIVISC con el juego de parámetros propuesto por Wu (1986), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 283.15 K.

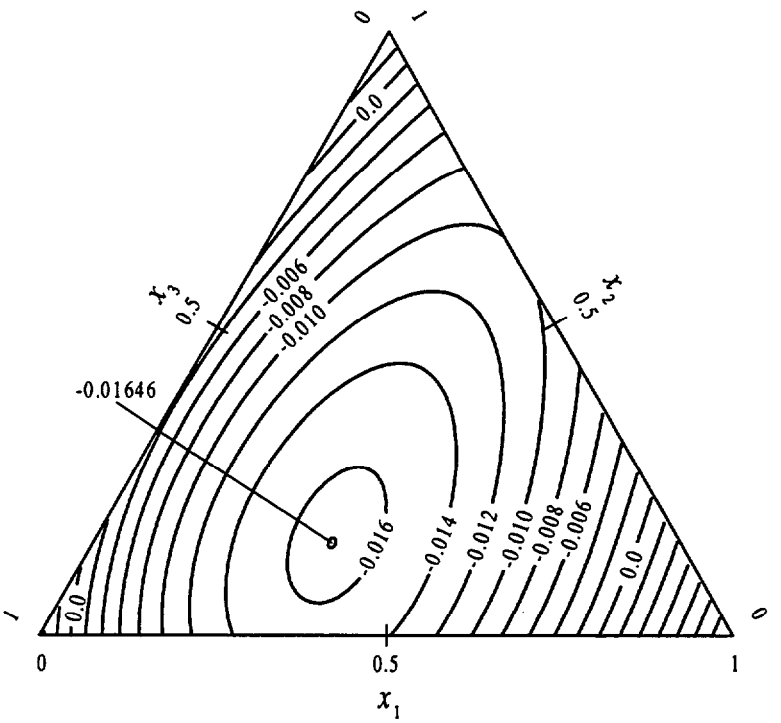


Figura A2.23. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIVISC con el juego de parámetros propuesto por Wu (1986), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) *n*-octano} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

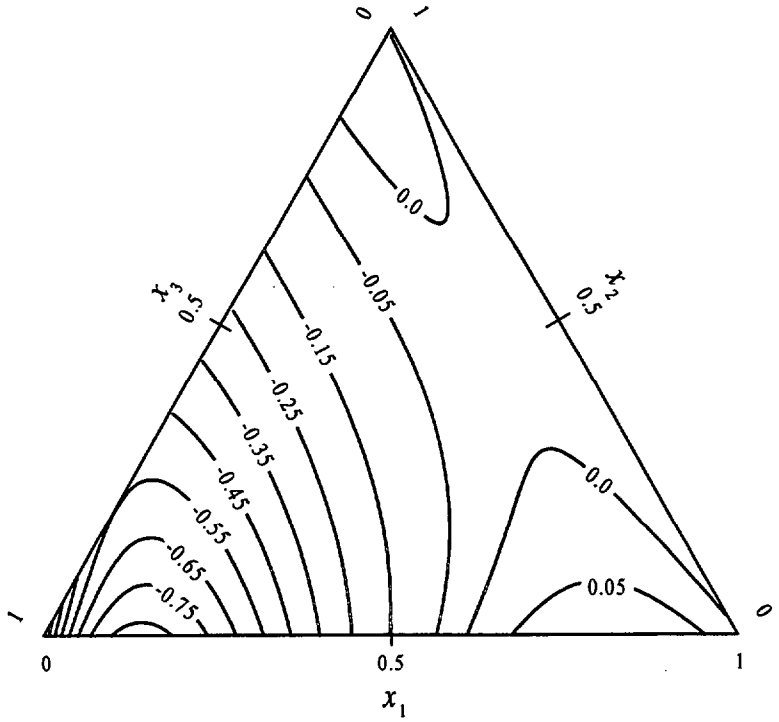


Figura A2.24. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIVISC con el juego de parámetros propuesto por Wu (1986), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 283.15 K.

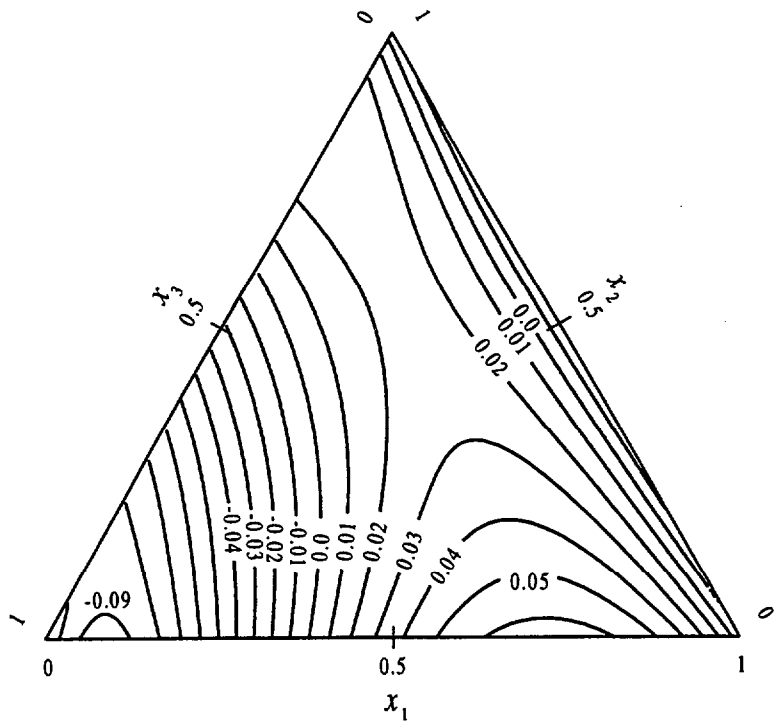


Figura A2.25. Isolíneas correspondientes a la diferencia entre los valores de la viscosidad cinemática, ν (mm^2 s^{-1}), experimentales y los predichos por el modelo UNIVISC con el juego de parámetros propuesto por Wu (1986), para el sistema {(x_1) butanoato de metilo + (x_2) *n*-heptano + (x_3) 1–octanol} a 313.15 K.

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A2.2. Valores máximos o mínimos de la función $\delta v = v - v_{(UNIVISC)}$, obtenidos a partir de las predicciones del modelo de Wu, con el juego de parámetros propuesto por el autor, y las correspondientes fracciones molares.

	Máximo			Mínimo		
T (K)	x_1	x_2	δv	x_1	x_2	δv
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) *n*-octano						
283.15	0.99500	0.00500	0.0102	0.33500	0.00500	–0.0252
313.15	0.99500	0.00500	0.0143	0.34500	0.15500	–0.0165
x_1 butanoato de metilo + x_2 *n*-heptano + (1– x_1 – x_2) 1–octanol						
283.15	0.81000	0.00500	0.0923	0.14000	0.00500	–0.8902
313.15	0.72500	0.00500	0.0648	0.08500	0.00500	–0.0936

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A2.3. Valores de la desviación porcentual (ε), presentada por los modelos UNIFAC-VISCO y UNIVISC, en la predicción de la viscosidad cinemática (ν) para los sistemas binarios donde pudieron ser aplicados.

Sistema	$\varepsilon(\nu)$			
	283.15 K	**293.15 K**	**303.15 K**	**313.15 K**
		UNIFAC-VISCO		
***n*-heptano+**				
***n*-octano**	0.04	0.08	0.03	0.04
ciclooctano	10.2	8.61	7.68	6.48
1–clorooctano	0.27	0.55	0.80	1.08
1–octanol	1.57	1.79	2.87	3.70
butanoato de metilo+				
***n*-octano**	1.25	0.53	0.11	0.63
ciclooctano	11.9	9.63	8.03	7.01
1–clorooctano	3.73	2.87	2.01	1.14
1–octanol	4.17	1.61	1.60	2.99
		UNIVISC		
***n*-heptano+**				
***n*-octano**	0.03	0.03	0.12	0.10
1–clorooctano	1.16	1.37	1.55	1.74
1–octanol	5.77	3.76	2.40	2.18
butanoato de metilo+				
***n*-octano**	2.72	2.33	2.06	1.77
1–octanol	2.80	2.90	4.69	6.69

Tabla A2.4. Valores de la desviación porcentual (ε), presentada por los modelos UNIFAC-VISCO y UNIVISC, en la predicción de la viscosidad cinemática (ν) para los sistemas ternarios donde pudieron ser aplicados.

Sistema	$\varepsilon(\nu)$			
	UNIFAC-VISCO		**UNIVISC**	
	283.15 K	**313.15 K**	**283.15 K**	**313.15 K**
butanoato de metilo + *n*-heptano+				
***n*-octano**	1.36	0.48	2.75	2.85
ciclooctano	14.85	8.66	—	—
1–clorooctano	2.78	0.72	—	—
1–octanol	2.99	3.31	7.43	2.20

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

ANEXO III

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A3.1. Parámetros (a_i), desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε) obtenidos en el ajuste de V^E y $\Delta\eta$ mediante la ecuación (4.170), para los distintos sistemas binarios a las temperaturas extremas del intervalo de estudio.

T (K)	a_0	a_1	a_2	s	ε(%)	a_0	a_1	a_2	s	ε(%)
	V^E / (cm^3 mol^{-1})					$\Delta\eta$ / (mPa s)				
	***n*-heptano (1) + *n*-octano (2)**									
283.15	–0.0417	–0.0017	0.0015	0.001	4.5	–0.0136	0.0004	–0.0009	0.0001	3.3
313.15	–0.0841	–0.0021	–0.0011	0.001	3.3	–0.0055	0.0009	–0.0005	0.0001	4.7
	***n*-heptano (1) + ciclooctano (2)**									
283.15	–0.6118	–0.2714	1.2099	0.001	10.0	–3.0348	0.6868	–6.2692	0.015	2.0
313.15	–1.2887	–0.2536	1.0700	0.001	0.8	–1.3124	0.3038	–2.0921	0.004	1.0
	***n*-heptano (1) + 1–clorooctano (2)**									
283.15	–0.6146	0.1217	–0.0369	0.002	1.5	–0.5546	0.0808	–0.1488	0.001	0.9
313.15	–0.9424	–0.0449	–0.0461	0.002	1.2	–0.2600	0.0355	–0.0220	0.0003	0.5
	***n*-heptano (1) + 1–octanol (2)**									
283.15	–0.8647	0.9142	–0.2998	0.009	45.7	–18.0413	7.2783	–21.1240	0.033	1.3
313.15	–1.2652	1.7282	–0.0832	0.017	24.9	–5.3475	2.0135	–4.4075	0.011	1.4
	butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2)									
283.15	2.5695	–0.3515	0.7546	0.003	0.8	–0.2151	–0.0939	–0.0209	0.0002	0.3
313.15	3.0847	–0.4334	0.9887	0.004	0.7	–0.1363	–0.0442	–0.0035	0.0003	1.4
	butanoato de metilo (1) + *n*-octano (2)									
283.15	2.9920	0.0471	0.5988	0.002	0.2	–0.1985	–0.0731	–0.0449	0.001	1.1
313.15	3.5905	–0.0896	0.6400	0.002	0.3	–0.1263	–0.0058	0.0069	0.001	1.6
	butanoato de metilo (1) + ciclooctano (2)									
283.15	3.0660	0.1252	1.3071	0.001	0.2	–2.8485	0.5403	–5.9446	0.013	1.8
313.15	3.2269	0.0902	0.9937	0.002	0.2	–1.2271	0.2135	–2.0387	0.004	1.1
	butanoato de metilo (1) + 1–clorooctano (2)									
283.15	1.5265	0.4540	–0.3207	0.001	0.3	–0.2935	0.0222	–0.0296	0.0003	0.4
313.15	1.6597	0.4911	–0.3181	0.001	0.4	–0.1347	0.0067	–0.0010	0.0002	0.7
	butanoato de metilo (1) + 1–octanol (2)									
283.15	1.4076	0.2568	0.1008	0.001	0.4	–16.1382	4.2810	–31.6644	0.048	1.1
313.15	1.4813	0.3786	0.1785	0.001	0.5	–4.9226	1.4575	–6.5448	0.004	0.5

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A3.2. Desviaciones estándar y desviaciones porcentuales entre los resultados de V_{123}^{E} experimentales y los predichos por los diversos modelos moleculares semiteóricos. La disposición A+B+C se corresponde con butanoato de metilo + *n*-heptano + (*n*-octano, ciclooctano, 1–cloro-octano, 1–octanol).

Modelo		*n*-octano (C)	ciclooctano (C)	1-clorooctano(C)	1-octanol (C)
1+2+3			T = 283.15 K		
Redlich y Kister	A+B+C	0.013 (2.4%)	0.008 (1.2%)	0.024 (8.2%)	0.057 (36.7%)
Kohler	A+B+C	0.011 (1.8%)	0.016 (3.6%)	0.026 (9.5%)	0.049 (30.2%)
Colinet	A+B+C	0.010 (1.9%)	0.015 (2.5%)	0.026 (8.8%)	0.048 (30.9%)
Rastogi y col.	A+B+C	0.176 (27.1%)	0.168 (25.4%)	0.100 (34.9%)	0.092 (83.2%)
Muggianu y col.	A+B+C	0.013 (2.4%)	0.008 (1.2%)	0.024 (8.2%)	0.046 (28.2%)
Acree y col.	A+B+C	0.022 (4.4%)	0.023 (5.3%)	0.020 (6.3%)	0.036 (23.1%)
Tsao y Smith	A+B+C	0.009 (1.7%)	0.030 (5.9%)	0.013 (5.2%)	0.035 (18.4%)
	C+A+B	0.098 (21.2%)	0.094 (21.4%)	0.142 (86.6%)	0.165 (182.7%)
	B+A+C	0.100 (19.6%)	0.142 (31.6%)	0.071 (27.0%)	0.081 (54.9%)
Toop	A+B+C	0.010 (2.0%)	0.039 (8.5%)	0.029 (10.8%)	0.058 (38.8%)
	C+A+B	0.017 (3.1%)	0.021 (4.2%)	0.034 (14.0%)	0.060 (39.7%)
	B+A+C	0.020 (3.6%)	0.020 (4.3%)	0.017 (5.9%)	0.027 (13.5%)
Hillert (1970)	A+B+C	0.007 (1.2%)	0.029 (6.5%)	0.049 (41.1%)	0.056 (105.6%)
	C+A+B	0.241 (37.1%)	0.247 (40.8%)	0.285 (99.3%)	0.313 (159.6%)
	B+A+C	0.321 (55.2%)	0.390 (70.9%)	0.177 (74.9%)	0.182 (150.0%)
Hillert (1980)	A+B+C	0.010 (2.0%)	0.035 (7.7%)	0.029 (10.7%)	0.057 (40.9%)
	C+A+B	0.018 (3.5%)	0.022 (4.8%)	0.033 (12.1%)	0.059 (36.9%)
	B+A+C	0.022 (4.3%)	0.017 (2.8%)	0.015 (4.8%)	0.026 (12.9%)
			T = 313.15 K		
Redlich y Kister	A+B+C	0.010 (1.4%)	0.014 (2.8%)	0.039 (30.5%)	0.072 (54.1%)
Kohler	A+B+C	0.008 (1.1%)	0.023 (6.6%)	0.040 (33.2%)	0.058 (45.4%)
Colinet	A+B+C	0.008 (1.1%)	0.020 (4.4%)	0.040 (32.6%)	0.060 (46.7%)
Rastogi y col.	A+B+C	0.211 (27.3%)	0.164 (29.4%)	0.114 (96.4%)	0.108 (103.8%)
Muggianu y col.	A+B+C	0.010 (1.4%)	0.014 (2.8%)	0.039 (30.5%)	0.054 (42.7%)
Acree y col.	A+B+C	0.020 (3.2%)	0.017 (5.7%)	0.035 (26.9%)	0.036 (28.2%)
Tsao y Smith	A+B+C	0.017 (2.7%)	0.025 (5.7%)	0.016 (15.6%)	0.040 (28.8%)
	C+A+B	0.125 (21.8%)	0.129 (39.9%)	0.182 (206.9%)	0.208 (226.8%)
	B+A+C	0.123 (19.8%)	0.148 (43.6%)	0.089 (66.7%)	0.089 (69.9%)
Toop	A+B+C	0.019 (3.2%)	0.045 (12.8%)	0.047 (40.5%)	0.072 (57.6%)
	C+A+B	0.014 (1.9%)	0.010 (2.9%)	0.048 (43.5%)	0.077 (57.6%)
	B+A+C	0.020 (2.8%)	0.024 (5.4%)	0.026 (14.5%)	0.031 (23.5%)
Hillert (1970)	A+B+C	0.012 (1.6%)	0.093 (32.6%)	0.068 (125.0%)	0.069 (112.9%)
	C+A+B	0.299 (38.9%)	0.300 (61.5%)	0.349 (205.4%)	0.377 (204.0%)
	B+A+C	0.403 (57.4%)	0.394 (88.6%)	0.207 (142.4%)	0.202 (170.0%)
Hillert (1980)	A+B+C	0.019 (3.2%)	0.042 (12.0%)	0.047 (40.7%)	0.071 (59.8%)
	C+A+B	0.016 (2.4%)	0.013 (4.4%)	0.047 (37.3%)	0.075 (54.1%)
	B+A+C	0.022 (3.2%)	0.021 (4.3%)	0.026 (17.7%)	0.029 (22.1%)

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A3.3. Desviaciones estándar y desviaciones porcentuales entre los resultados de $\Delta\eta_{123}$ experimentales y los predichos por los diversos modelos moleculares semiteóricos. La disposición A+B+C se corresponde con butanoato de metilo + *n*-heptano + (*n*-octano, ciclooctano, 1–cloro-octano, 1–octanol).

Modelo		*n*-octano (C)	ciclooctano (C)	1-clorooctano(C)	1-octanol (C)
1+2+3			**T = 283.15 K**		
Redlich y Kister	A+B+C	0.001 (2.2%)	0.099 (11.9%)	0.002 (1.6%)	0.523 (14.3%)
Kohler	A+B+C	0.002 (2.6%)	0.159 (15.6%)	0.001 (1.1%)	0.753 (15.8%)
Colinet	A+B+C	0.001 (2.4%)	0.131 (16.6%)	0.001 (1.1%)	0.641 (17.9%)
Rastogi y col.	A+B+C	0.012 (25.5%)	0.187 (19.3%)	0.035 (31.5%)	1.027 (17.9%)
Muggianu y col.	A+B+C	0.001 (2.2%)	0.099 (11.9%)	0.002 (1.6%)	0.523 (14.3%)
Acree y col.	A+B+C	0.001 (3.7%)	0.018 (2.6%)	0.004 (3.1%)	0.217 (7.5%)
Tsao y Smith	A+B+C	0.001 (1.6%)	0.364 (48.3%)	0.020 (18.2%)	1.825 (51.4%)
	C+A+B	0.011 (27.7%)	0.014 (1.7%)	0.006 (5.3%)	0.041 (0.6%)
	B+A+C	0.010 (23.5%)	0.362 (48.0%)	0.013 (11.3%)	1.776 (49.3%)
Toop	A+B+C	0.0004 (0.9%)	0.215 (25.1%)	0.001 (1.2%)	1.068 (27.4%)
	C+A+B	0.002 (3.5%)	0.021 (3.0%)	0.004 (3.7%)	0.049 (0.9%)
	B+A+C	0.002 (3.9%)	0.220 (26.2%)	0.002 (1.7%)	0.982 (25.1%)
Hillert (1970)	A+B+C	0.002 (4.7%)	0.685 (83.6%)	0.062 (49.4%)	3.393 (85.5%)
	C+A+B	0.024 (45.8%)	0.018 (2.5%)	0.019 (16.0%)	0.045 (1.0%)
	B+A+C	0.026 (56.6%)	0.663 (81.8%)	0.035 (30.3%)	3.412 (86.1%)
Hillert (1980)	A+B+C	0.0004 (0.9%)	0.188 (23.6%)	0.002 (1.5%)	0.993 (27.0%)
	C+A+B	0.002 (3.1%)	0.022 (3.1%)	0.005 (4.0%)	0.049 (0.9%)
	B+A+C	0.002 (3.5%)	0.194 (24.6%)	0.002 (1.7%)	0.859 (23.9%)
			T = 313.15 K		
Redlich y Kister	A+B+C	0.003 (11.0%)	0.033 (10.0%)	0.004 (7.4%)	0.116 (10.6%)
Kohler	A+B+C	0.003 (10.8%)	0.054 (12.9%)	0.004 (7.1%)	0.163 (11.7%)
Colinet	A+B+C	0.003 (10.4%)	0.044 (13.7%)	0.004 (7.1%)	0.138 (12.8%)
Rastogi y col.	A+B+C	0.011 (34.6%)	0.081 (21.4%)	0.020 (35.4%)	0.315 (21.3%)
Muggianu y col.	A+B+C	0.003 (11.0%)	0.033 (10.0%)	0.004 (7.4%)	0.116 (10.6%)
Acree y col.	A+B+C	0.003 (11.9%)	0.008 (2.9%)	0.004 (7.9%)	0.059 (6.4%)
Tsao y Smith	A+B+C	0.003 (11.5%)	0.131 (42.0%)	0.006 (9.3%)	0.450 (42.9%)
	C+A+B	0.004 (13.8%)	0.002 (0.5%)	0.002 (3.0%)	0.012 (1.0%)
	B+A+C	0.003 (8.1%)	0.133 (43.0%)	0.002 (3.4%)	0.441 (41.3%)
Toop	A+B+C	0.003 (12.2%)	0.073 (21.1%)	0.004 (7.7%)	0.234 (20.2%)
	C+A+B	0.003 (10.3%)	0.008 (2.3%)	0.005 (8.3%)	0.018 (1.6%)
	B+A+C	0.002 (9.1%)	0.074 (21.5%)	0.003 (5.4%)	0.216 (18.7%)
Hillert (1970)	A+B+C	0.003 (9.8%)	0.264 (78.3%)	0.025 (37.3%)	0.891 (75.7%)
	C+A+B	0.012 (30.9%)	0.010 (4.2%)	0.010 (14.7%)	0.013 (1.2%)
	B+A+C	0.012 (37.4%)	0.249 (73.4%)	0.012 (20.0%)	0.881 (75.5%)
Hillert (1980)	A+B+C	0.003 (12.2%)	0.065 (19.8%)	0.004 (7.8%)	0.219 (20.0%)
	C+A+B	0.003 (10.6%)	0.008 (2.3%)	0.005 (8.5%)	0.018 (1.6%)
	B+A+C	0.002 (9.0%)	0.065 (19.9%)	0.003 (5.4%)	0.191 (17.8%)

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A3.4. Conjuntos de parámetros Λ_{ij}, obtenidos con la ecuación de Kato y Suzuki a partir de los datos $(0.3, V^E)$ y $(0.7, V^E)$ para cada una de las mezclas binarias constituyentes, que han sido seleccionados para la estimación del V^E_{123} mediante el modelo de Kato. Las desviaciones estándar (s) y las desviaciones porcentuales (ε) halladas entre los resultados de V^E_{123} experimentales y los predichos, para el total de sistemas ternarios estudiados, también se muestran.

T (K)	Λ_{21}	Λ_{12}	Λ_{31}	Λ_{13}	Λ_{32}	Λ_{23}	s	ε (%)
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + *n*-octano (3)								
283.15	0.6637	0.2804	0.6080	0.5193	–1.1305	0.9446	0.048	5.3
313.15	0.6467	0.2580	0.6612	0.5450	–0.6699	0.9936	0.083	7.2
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + ciclooctano (3)								
283.15	0.6637	0.2804	0.3757	0.6402	0.7710	2.0723	0.015	2.3
313.15	0.6467	0.2580	0.3658	0.7632	0.9358	2.4183	0.029	5.1
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–clorooctano (3)								
283.15	0.6637	0.2804	1.6007	–3.7422	0.7343	–0.1855	0.316	45.6
313.15	0.6467	0.2580	1.5445	–2.8567	0.8865	–1.9566	0.021	25.8
butanoato de metilo (1) + *n*-heptano (2) + 1–octanol (3)								
283.15	0.6637	0.2804	2.2291	1.7830	31.9330	1.5428	0.006	4.3
313.15	0.6467	0.2580	2.9460	1.6496	43.1640	1.4358	0.024	11.7

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A3.5. Coeficientes (k, A_i), desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), obtenidos con la ecuación (2.22) a partir de los datos experimentales (x, V^E) para los distintos sistemas binarios y a varias temperaturas.

Sistema	T	k	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	s	ε
n-heptano	283.15	1	–0.0417	—	—	—	—	0.0005	4.9
+	293.15	1	–0.0562	—	—	—	—	0.0005	3.2
n-octano	303.15	1	–0.0705	—	—	—	—	0.0004	3.8
	313.15	1	–0.0846	—	—	—	—	0.0006	3.3
n-heptano	283.15	0.8554	–0.4945	–0.5655	–0.1458	–0.0156	—	0.001	2.0
+	293.15	0.7925	–0.7102	–0.5505	–0.1231	–0.0110	—	0.0009	1.9
ciclooctano	303.15	0.8344	–0.9536	–0.5381	–0.1368	–0.0145	—	0.001	2.9
	313.15	0.7922	–1.1851	–0.5090	–0.1239	–0.0014	—	0.001	0.8
n-heptano	283.15	0.0328	–0.6043	0.0401	0.0386	0.0730	—	0.001	1.0
+	293.15	0.1909	–0.7397	0.0056	0.0486	0.0866	—	0.001	0.7
1–clorooctano	303.15	–0.0842	–0.8491	–0.0177	–0.0326	0.0871	—	0.001	0.6
	313.15	0.9419	–0.9556	–0.0190	–0.0020	–0.0030	—	0.001	0.6
n-heptano	283.15	–0.6417	–0.7659	0.4373	–0.2987	0.1425	—	0.001	4.0
+	293.15	–0.6865	–0.8337	0.4617	–0.2666	0.1229	—	0.002	4.6
1–octanol	303.15	–0.7167	–0.9187	0.5006	–0.2375	0.1069	—	0.002	4.4
	313.15	–0.7143	–1.0196	0.5728	–0.2448	0.1159	—	0.001	4.2
butanoato de	283.15	0.5638	2.6195	–0.4612	–0.0961	—	—	0.002	0.4
metilo	293.15	0.6050	2.8126	–0.5227	–0.1163	—	—	0.002	0.2
+	303.15	0.4906	2.9965	–0.5453	–0.0850	—	—	0.002	0.3
n-heptano	313.15	0.5556	3.1545	–0.5877	–0.1112	—	—	0.002	0.3
butanoato de	283.15	0.9583	3.0819	–0.1868	–0.0256	—	—	0.003	0.6
metilo	293.15	0.8314	3.2616	–0.2246	–0.0316	—	—	0.002	0.5
+	303.15	0.8559	3.4473	–0.2427	–0.0377	—	—	0.002	0.3
n-octano	313.15	0.8536	3.6610	–0.2726	–0.0476	—	—	0.002	0.2
butanoato de	283.15	0.4265	3.2474	–0.4344	0.3195	0.2033	0.0699	0.0006	0.1
metilo	293.15	–0.0404	3.2844	–0.3985	0.4378	–0.2219	0.1418	0.001	0.1
+	303.15	–0.1102	3.3254	–0.3703	0.4283	–0.2791	0.1599	0.001	0.2
ciclooctano	313.15	–0.1419	3.3652	–0.3097	0.4036	–0.3358	0.1829	0.001	0.1
butanoato de	283.15	–0.0101	1.5437	0.2947	0.0435	0.0850	—	0.0009	0.6
metilo	293.15	0.1115	1.5743	0.2948	0.1085	0.1026	—	0.0009	0.5
+	303.15	0.2197	1.6166	0.3115	0.1706	0.1124	—	0.0009	0.5
1–clorooctano	313.15	–0.1974	1.6827	0.3235	–0.0162	0.0383	—	0.0009	0.3
butanoato de	283.15	–0.1884	1.4535	0.0464	0.1138		—	0.0008	0.3
metilo	293.15	–0.1783	1.4960	0.0491	0.1454	—	—	0.0007	0.2
+	303.15	–0.2233	1.5289	0.0456	0.1655	—	—	0.0008	0.3
1–octanol	313.15	–0.2268	1.5528	0.0472	0.1787	—	—	0.0008	0.4

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003

Tabla A3.6. Coeficientes (k, A_i), desviaciones estándar (s) y desviaciones porcentuales (ε), obtenidos con la ecuación (2.22) a partir de los datos experimentales (x, $\Delta\eta$) para los distintos sistemas binarios y a varias temperaturas.

Sistema	T	k	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	s	ε
n-heptano + *n*-octano	283.15	1	–0.0137	—	—	—	—	0.00008	3.7
	293.15	1	–0.0106	—	—	—	—	0.00006	3.5
	303.15	1	–0.0078	—	—	—	—	0.00004	2.7
	313.15	–0.8765	–0.0055	0.0004	—	—	—	0.00002	3.1
n-heptano + ciclooctano	283.15	0.6384	–3.7680	2.4499	—	—	—	0.002	0.2
	293.15	0.5988	–2.7233	1.6858	—	—	—	0.002	0.5
	303.15	0.6025	–2.0301	1.1928	—	—	—	0.002	0.5
	313.15	0.7567	–1.5427	0.8655	0.1025	—	—	0.002	0.7
n-heptano + 1–clorooctano	283.15	0.2286	–0.5638	0.0956	—	—	—	0.0005	0.5
	293.15	0.2106	–0.4261	0.0631	—	—	—	0.0003	0.2
	303.15	0.0034	–0.3284	0.0428	—	—	—	0.0005	0.9
	313.15	–0.2182	–0.2584	0.0239	—	—	—	0.0003	0.5
n-heptano + 1–octanol	283.15	0.5634	–19.790	11.292	1.4696	—	—	0.004	0.1
	293.15	0.5425	–12.713	6.8103	0.9730	—	—	0.003	0.2
	303.15	0.5310	–8.3120	4.1701	0.6514	—	—	0.004	0.2
	313.15	0.4974	–5.6473	2.6376	0.4082	—	—	0.001	0.1
butanoato de metilo + *n*-heptano	283.15	–0.0946	–0.2296	–0.0279	–0.0394	—	—	0.0002	0.3
	293.15	–0.0591	–0.1951	–0.0225	–0.0255	—	—	0.0006	1.4
	303.15	0.2268	–0.1640	–0.0233	–0.0205	—	—	0.0003	0.8
	313.15	0.1266	–0.1423	–0.0191	–0.0198	—	—	0.0003	1.0
butanoato de metilo + *n*-octano	283.15	–0.2557	–0.2137	–0.0039	–0.0384	—	—	0.0003	0.7
	293.15	–0.2506	–0.1771	–0.0047	–0.0159	—	—	0.0005	1.1
	303.15	–0.1890	–0.1474	–0.0063	–0.0074	—	—	0.0004	1.2
	313.15	0.2354	–0.1263	–0.0053	—	—	—	0.0004	1.6
butanoato de metilo + ciclooctano	283.15	0.6573	–3.5598	2.2632	—	—	—	0.002	0.3
	293.15	0.6612	–2.5544	1.5170	—	—	—	0.003	0.5
	303.15	0.7743	–1.9121	1.0805	0.1189	—	—	0.001	0.3
	313.15	0.7700	–1.4648	0.7936	0.0789	—	—	0.001	0.3
butanoato de metilo + 1–clorooctano	283.15	0.0965	–0.2946	0.0219	—	—	—	0.0002	0.4
	293.15	0.3706	–0.2211	0.0084	—	—	—	0.0002	0.5
	303.15	1	–0.1745	—	—	—	—	0.0003	0.9
	313.15	–0.5742	–0.1339	0.0029	—	—	—	0.0002	0.7
butanoato de metilo + 1–octanol	283.15	0.7323	–19.687	12.912	1.2526	—	—	0.008	0.1
	293.15	0.7044	–12.605	7.8211	0.7903	—	—	0.002	0.1
	303.15	0.6698	–8.2404	4.7609	0.4647	—	—	0.003	0.1
	313.15	0.6321	–5.5753	3.0178	0.2752	—	—	0.001	0.1

© Universidad de Las Palmas de Gran Canaria. Biblioteca Digital, 2003