



Universidad de Valladolid



Grupo Especializado en la Termodinámica de los Equilibrios entre Fases

Departamento de Física Aplicada

Facultad de Ciencias

Universidad de Valladolid

**ESTUDIO EXPERIMENTAL Y TEÓRICO DE MEZCLAS LÍQUIDAS
BINARIAS FORMADAS POR 1-ALCOHOLES Y CICLOHEXILAMINA**

Memoria presentada por D. Luis Felipe Sanz del Soto para optar al grado de Doctor en
Física por la Universidad de Valladolid

Dirigida por:

Dr. Juan Antonio González López

Dr. Isaías García de la Fuente

Agradecimientos

La realización de esta Tesis Doctoral culmina mi larga singladura académica en esta Universidad que comenzó en el ya lejano curso 1987-1988 cuando inicié los estudios de Ingeniería Técnica Industrial. Años más tarde, continué mi formación cursando la diplomatura de Óptica y Optometría y finalmente, la licenciatura en Física. Durante estos años, he conocido a muchas personas, de las cuales, pocas puedo considerar como amigos de verdad. De todas ellas, tengo un especial recuerdo de mi amigo José Antonio Vicente Carnicero, compañero de fatigas en las aulas y delante de un White Label, que falleció en un desafortunado accidente de tráfico hace ya un tiempo.

Todo lo que he conseguido hasta ahora, desde el punto de vista académico, profesional y personal, debo de agradecerlo a mi mujer Ana. Su cariño, comprensión y apoyo han sido fundamentales a la hora de continuar mis estudios y por lo tanto, de que este trabajo haya visto la luz. También quiero agradecer, y pedir disculpas, a mis hijos María y Martín por todo el tiempo que no he pasado con ellos a causa de mi dedicación a la escritura de esta Tesis. Viene también a mi memoria el tiempo que disfruté con mi abuelo Julio y de las largas conversaciones que mantenía con él de la vida, el futuro y de todas las penalidades y hambre que le tocaron pasar a él y mi abuela Sofía. Aprendí mucho de él, y a pesar de que ha pasado mucho tiempo desde que se marchó, aún permanece en mi memoria y en buena parte de lo que soy yo ahora. Creo que estaría satisfecho de hasta donde he podido llegar con mi trabajo. Por último, quiero reconocer a mis padres, Luis y Julia, el esfuerzo y dedicación que pusieron en la educación de sus hijos así como, a mis hermanos José Miguel, Juan Pablo y Francisco, y a mi amigo de toda la vida Javi, el apoyo que me han prestado cuando lo he necesitado.

Una vez finalizados mis estudios en la licenciatura de Física y al plantearme realizar el doctorado, tuve claro desde el primer momento que sería en el GETEF. Esta decisión, no sólo está basada en la calidad científica de los miembros que componen el grupo sino además, de la calidad que poseen como personas. Por lo tanto, y como es de bien nacido el ser agradecido, quiero dar las gracias a mis directores de Tesis, Isaías y Juan Antonio, que junto con José Carlos me ayudaron y enseñaron muchas cosas en

mi periplo por la Física y que además, me otorgaron algo que valoro mucho más, la amistad y la confianza.

Por último, me gustaría agradecer a las personas pertenecientes al departamento de Física Aplicada que pensaron que no sólo era el técnico de laboratorio que montaba las prácticas y que cambiaba las pilas a los aparatos sino que además, podía ser útil tanto en las tareas docentes como en la investigación.

No soy muy amigo de utilizar citas, pero como parece ser que una Tesis sin citas es como un jardín sin flores, me veo obligado a plantar unas cuantas flores en este jardín:

"Un grano no hace granero, pero ayuda al compañero"

Juan Antonio González López

"A veces la persona que nadie imagina capaz de nada es la que hace cosas que nadie imagina"

Frase que pronuncia Alan Turing en la película *the imitation game (descifrando el enigma)*

"El dinero es como el estiércol: no es bueno a no ser que se esparza"

Francis Bacon

"Las opiniones son como los culos. Todo el mundo tiene uno"

Clint Eastwood en la película *la lista negra*.

Índice

Introducción	1
I. Enlace por puente de hidrógeno.	2
II. Propiedades físico-químicas de las aminas.	5
III. Propiedades físico-químicas de los alcoholes.	13
Referencias	18
Capítulo 1: Equipos de Medida	23
1. Viscosímetro	23
1.1 Viscosímetros de capilar. Principios de medida	23
1.2 Viscosímetros Ubbelohde. Medida de la viscosidad	29
1.3 Calibrado de los viscosímetros	32
I. Viscosímetro con capilar de tipo I.	32
II. Viscosímetro con capilar de tipo Ic.	36
III. Viscosímetro con capilar de tipo O	39
1.4 Sistema test	43
2. Densímetro	46
2.1 Densímetros de tubo vibrante. Principios de medida.	46
2.2 Medidas de Densidad	48
2.3 Calibrado del densímetro	49
2.4 Sistema test	53
3. Refractómetro	55
3.1 Refractómetro. Principios de medida	55
3.2 Calibrado del refractómetro	56
3.3 Sistema test	57
4. Analizador de Impedancias	58
4.1 Puente auto balanceado. Principios de Medida	58
4.2 Método Capacitivo. Principios de Medida.	60
4.3 Medida de Permitividad Dieléctrica	62
4.4 Calibrado y Compensación del analizador de impedancias.	63
4.5 Medidas de comprobación.	64
Referencias.	67
Capítulo 2: Datos Experimentales	73

1.	Determinación de la densidad y los volúmenes de exceso.-----	74
1.1	Sistema metanol + ciclohexilamina -----	76
1.2	Sistema 1-propanol + ciclohexilamina-----	82
1.3	Sistema 1-butanol + ciclohexilamina -----	88
1.4	Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina-----	94
1.5	Sistema 1-decanol + ciclohexilamina -----	100
2.	Determinación de la viscosidad y la desviación con respecto al comportamiento lineal.-----	107
2.1	Sistema metanol + ciclohexilamina -----	108
2.2	Sistema 1-propanol + ciclohexilamina-----	114
2.3	Sistema 1-butanol + ciclohexilamina -----	120
2.4	Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina-----	126
2.5	Sistema 1-decanol + ciclohexilamina -----	132
3.	Determinación del índice de refracción y de su desviación con respecto a una mezcla ideal.-----	139
3.1	Sistema metanol + ciclohexilamina -----	140
3.2	Sistema 1-propanol + ciclohexilamina-----	146
3.3	Sistema 1-butanol + ciclohexilamina -----	152
3.4	Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina-----	158
3.5	Sistema 1-decanol + ciclohexilamina -----	164
4.	Determinación de la permitividad y su desviación con respecto a una mezcla ideal.-----	171
4.1	Sistema metanol + ciclohexilamina -----	172
4.2	Sistema 1-propanol + ciclohexilamina-----	178
4.3	Sistema 1-butanol + ciclohexilamina -----	184
4.4	Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina-----	190
4.5	Sistema 1-decanol + ciclohexilamina -----	196
	Referencias -----	203
	Capítulo 3: Modelos y Teorías -----	207
	Funciones de exceso-----	207
	El modelo ERAS -----	216
	Ecuaciones de viscosidad-----	220
	i. Ecuación de Eyring -----	221
	ii. Ecuación de Grunberg-Nissan -----	222

iii. Ecuación de Hind -----	223
iv. Ecuación de Katti – Chaudhri -----	223
v. Ecuación de Tamura – Kurata -----	224
vi. Ecuación de Mc Allister -----	224
vii. Ecuación de Heric y Brewer -----	225
viii. Ecuación de Teja – Rice. -----	226
Permitividad relativa y factor de correlación de Kirkwood. -----	228
Polarizabilidad inducida-----	230
Polarizabilidad por orientación -----	231
Polarizabilidad y Permitividad-----	233
Modelo de Lorentz de campo local. Ecuación de Claussius – Mossitti -----	234
Modelo de Onsager -----	236
Modelo de Kirkwood – Fröhlich.-----	240
Referencias -----	250
Capítulo 4: Discusión de los datos experimentales -----	253
Volumen molar de exceso.-----	253
Aplicación del modelo ERAS-----	265
Viscosidades -----	272
Permitividad e índice de refracción-----	287
Referencias -----	315
Capítulo 5: Conclusiones -----	327
Apéndice A: Cálculo de errores-----	331
1. Fracción Molar -----	331
2. Viscosidad -----	331
3. Densidad -----	334
4. Viscosidad dinámica-----	335
5. Volumen molar de exceso -----	337
6. Índice de refracción -----	337
7. Permitividad dieléctrica relativa -----	339
Apéndice B: Procedimientos a seguir con los equipos de medida.-----	343
1. Viscosímetro -----	343
2. Refractómetro-----	345
3. Densímetro-----	346
4. Analizador de Impedancias-----	348

Introducción

La presente tesis doctoral se ha realizado bajo la tutela y supervisión de los miembros del grupo de investigación reconocido GETEF (Grupo Especializado en Termodinámica de los Equilibrios entre Fases) perteneciente al departamento de Física aplicada de la Universidad de Valladolid.

Este trabajo es continuación de los estudios experimentales y teóricos, realizados de forma sistemática, de mezclas que presentan desviaciones muy negativas respecto de la ley de Raoult [1-10], y en concreto, del estudio de las mezclas binarias 1-alcohol+aminas realizado por la Dra. Susana Villa Vallejo en su tesis doctoral.

La existencia de fuertes interacciones entre moléculas diferentes en mezclas 1-alcohol + amina lineal primaria, secundaria, o terciaria, vienen reflejadas por los valores grandes y negativos que presentan las entalpías H_m^E [11-20], y los volúmenes molares de exceso V_m^E [5-9] que presentan estos sistemas.

Los valores extremadamente negativos de las H_m^E [11-20] se interpretan en términos de dos efectos opuestos [4, 12, 15]. En estado puro, los alcoholes y las aminas primarias y secundarias se hallan autoasociadas mediante la formación de enlaces puente de hidrógeno $O - H \cdots O$ y $N - H \cdots N$, respectivamente. La rotura de estos enlaces en el proceso de la mezcla conduce a una contribución positiva de la H_m^E . La formación de fuertes interacciones intermoleculares entre los grupos amino e hidroxilo contribuyen negativamente a la H_m^E . Así, en los sistemas medidos, $H_m^E < 0$, lo que significa que las interacciones entre grupos funcionales diferentes $O - H \cdots N$ son más intensas que las existentes entre los mismos grupos $OH \cdots OH$ y $NH \cdots NH$, poniéndose también de manifiesto que las aminas (primarias, secundarias y terciarias) son buenos aceptores de protones ya que los electrones alrededor de los átomos de N tiene un menor carácter s y un mayor carácter p que en otros grupos (por ejemplo, nitrilo o grupos carbonilos) [21,22].

En términos del modelo ERAS [4,23], esto significa que la entalpía de la asociación alcohol-amina Δh_{AB}^* es mayor, en valor absoluto, que la correspondiente a los enlaces puente de hidrógeno entre moléculas de 1-alcohol (25.1 kJ mol^{-1}) [4, 9]. La formación de complejos sólidos del tipo de 1:1 para sistemas 1-alcohol + amina primaria también revela una fuerte interacción entre moléculas diferentes [24, 25].

En la presente tesis se ha realizado el estudio de diferentes propiedades así como de sus respectivas desviaciones con respecto a una mezcla ideal, de sistemas 1-alcohol+ciclohexilamina a tres temperaturas (293.15, 298.15 y 303.15) K. Esto es esencial para comprender mejor los efectos que se producen al sustituir una amina por su/s isómera/s correspondiente/s en mezclas con un 1-alcohol determinado. Hay que tener en cuenta que ya se han estudiado las mezclas 1-alcohol + 1-hexilamina, di-*n*-propilamina +, o + *N,N,N*-triethylamina [5, 8]. Los sistemas con ciclohexilamina son muy interesantes para investigar el papel que juega la tensión del anillo en este tipo de soluciones. Algunas medidas de densidad y de volúmenes molares de exceso de los sistemas considerados aquí están disponibles en la literatura [26-29].

I. Enlace por puente de hidrógeno.

Este tipo de enlace se introdujo en 1920 por Latimer y Rodebush para poder describir la causa de la asociación molecular de sustancias en fase líquida, como el agua y el amoníaco. Tiene su origen principalmente en interacciones dipolo-dipolo, en los que dos átomos de pequeño tamaño y suficientemente electronegativo, que pueden ser idénticos, se unen a través de un átomo de hidrógeno $X - H \cdots Y$. Dicho de otra manera, el enlace de puente de hidrógeno se forma por la atracción electrostática que ejerce el átomo fuertemente electronegativos (que presenta una carga parcial negativa) sobre el átomo de hidrógeno (parcialmente positivo) de la otra molécula. Consecuentemente, las moléculas que contienen hidrógenos unidos a átomos electronegativos (como ácidos, alcoholes y aminas) muestran una gran tendencia a asociarse entre sí y a solvotarse con otras moléculas que poseen átomos electronegativos accesibles.

La energía de enlace del puente de hidrógeno se sitúa entre la del enlace covalente y la de las fuerzas débiles de Van der Waals. Así, la energía de la mayor parte de los enlaces por puente de hidrógeno oscila entre $(8 - 40) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, mientras que la energía de los enlaces covalentes suele estar en el intervalo de $(200 - 400) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Por lo tanto, es bastante fácil romper un enlace de hidrógeno y, por tal motivo, sus efectos suelen disminuir a temperaturas altas ya que, la energía cinética de las moléculas es suficiente para romper estos débiles enlaces.

Se han observado, experimentalmente, los siguientes efectos en sustancias donde aparecen enlaces por puente de hidrógeno:

- i. Las distancias entre los átomos vecinos de los dos grupos funcionales $X - H \cdots Y$ son muy inferiores a la suma de sus radios de Van der Waals.
- ii. Los modos de tensión del enlace $X - H$ se desplazan hacia frecuencias inferiores al formarse un enlace por puente de hidrógeno

- iii. Las polaridades de los enlaces X – H aumentan al formarse un enlace de puente de hidrógeno y suelen aparecer complejos con momentos dipolares mayores que los obtenidos por suma vectorial
- iv. Los desplazamientos químicos obtenidos por resonancia magnética nuclear de los protones de los enlaces de puente de hidrógeno son mucho más pequeños que los observados para la misma molécula aislada. El desplazamiento observado se debe a las menores densidades electrónicas de los protones que participan en el enlace.

Estos efectos son mucho más importantes en líquidos o en cristales, y ponen de manifiesto la importancia de las interacciones de largo alcance en cadenas o redes por enlaces de hidrógeno.

Cuando se disuelve una sustancia con fuertes enlaces por puente de hidrógeno, como un alcohol, en un exceso de disolvente no polar, como un hidrocarburo, los enlaces puente de hidrógeno se van rompiendo hasta que en el límite de dilución infinita, todas las moléculas del alcohol están presentes como monómeros en vez de como dímeros, trímeros o agregados de orden superior. Así mismo, las estabilidades de la mayor parte de los complejos por enlace de hidrógeno, disminuyen según va cambiando el disolvente desde un hidrocarburo alifático a un hidrocarburo aromático, o clorado, hasta un líquido muy polar.

Existen muchas sustancias que conteniendo grupos funcionales –OH o –NH, cabría esperar que se polimerizaran y sin embargo, no lo hacen. Esto ocurre porque tales compuestos contienen un átomo de oxígeno, nitrógeno o flúor muy próximo al grupo que se espera que origine el puente de hidrógeno intermolecular, y tiene la posibilidad de formar un anillo de cinco o seis átomos, que son especialmente estables. Al concurrir estas condiciones, se puede originar un puente de hidrógeno intramolecular como ocurre en el aldehído salicílico.

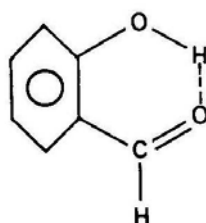


Figura I.1: Molécula de aldehído salicílico

En general, cuando es posible la formación de un puente intramolecular de puente de hidrógeno, este se forma con preferencia al intermolecular ya que, está favorecido desde el punto de vista entrópico al ser menor el orden que se alcanza.

El enlace de puente de hidrógeno tiene una gran influencia sobre muchas propiedades físicas y químicas como la temperatura de ebullición, la temperatura de

fusión, la entalpía de vaporización, las propiedades eléctricas, la solubilidad... etc. Dependiendo si se forma enlaces de puente de hidrógeno intermoleculares o intramoleculares las propiedades del sistema sufrirán diferentes efectos. En la siguiente tabla se puede observar la influencia del enlace de hidrógeno sobre distintas propiedades.

Propiedad	Puente de hidrógeno intramolecular	Puente de hidrógeno intermolecular
Estructura del compuesto	Normalmente se encuentra en posiciones orto, cis, para, diecuatorial y ecuatorial axial	Se suele encontrar en posiciones meta, para y trans
Geometría del enlace	Normalmente tiende a formar un ciclo molecular	Normalmente lineal
Peso molecular	No varía	Aumenta
Densidad		Aumenta
Volumen molecular	Disminuye	
Viscosidad	Disminuye	Aumenta
Tensión superficial	Disminuye	Aumenta
Presión de vapor	No varía	Disminuye
Temperatura de ebullición	No varía	Aumenta
Temperatura de fusión	No varía	Aumenta
2º Coeficiente del virial	No varía	Aumenta en valor absoluto
Poder como disolvente	No varía	Aumenta si el soluto forma puentes de hidrógeno con el disolvente
Conductividad térmica	No varía	Aumenta
Conductividad acústica	No varía	Aumenta
Conductividad eléctrica	No varía	Aumenta si se forma una red de enlaces de puente de hidrógeno
Permitividad dieléctrica	No varía en sólidos y varía dependiendo de la forma de las moléculas para la fase líquida	Aumenta para sólidos y varía dependiendo de la forma de las moléculas para la fase líquida
Momento dipolar	Independiente de la concentración y un valor más bajo que el calculado a partir de la estructura molecular	Aumenta con la concentración y un valor más alto que el calculado a partir de la estructura molecular

Tabla I.1: Influencia del enlace por puente de hidrógeno sobre varias propiedades físico-químicas

II. Propiedades físico-químicas de las aminas.

Las aminas pueden considerarse como compuestos derivados del amoníaco (NH_3) al sustituir uno, dos o tres de sus hidrógenos por radicales alquílicos o aromáticos. Según el número de hidrógenos que se substituyan se denominan aminas primarias, secundarias o terciarias.

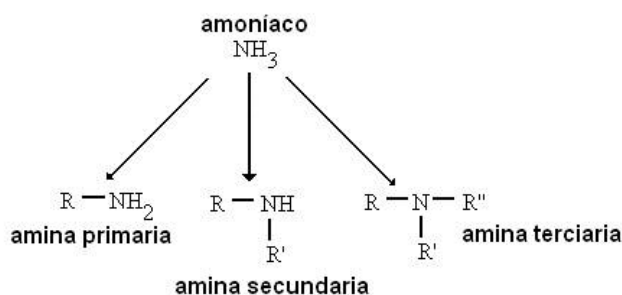


Figura I.2: Estructura de las aminas alifáticas a partir del amoníaco

Dicho de otra manera, el número de grupos orgánicos unidos al átomo de nitrógeno determina que la molécula sea clasificada como amina primaria (un grupo orgánico), secundaria (dos grupos) o terciaria (tres grupos). Si al menos uno de los grupos sustituyentes es un grupo arilo, entonces la amina independientemente de ser primaria, secundaria o terciaria, será aromática.

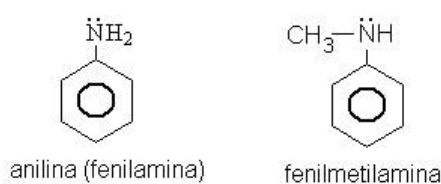


Figura I.3: Ejemplos de aminas aromáticas

El átomo de nitrógeno de la molécula de amoníaco contiene un par de electrones libres, de manera que la forma de esta molécula, considerando en ella al par de electrones no enlazantes, es tetraédrica ligeramente distorsionada (piramidal). El par aislado de electrones no enlazantes ocupa uno de los vértices del tetraedro.

El ángulo del enlace H-N-H del amoníaco es de 107° , y tanto la forma de la molécula como el valor anterior se pueden explicar admitiendo una hibridación sp^3 en

el átomo de nitrógeno. El par electrónico libre provoca una compresión del ángulo que forman entre sí los orbitales híbridos sp^3 , reduciéndolo de 109° a 107° .

En las aminas, como la trimetilamina $(CH_3)_3 N$, el ángulo del enlace C-N-C no está tan comprimido como en el amoníaco porque los grupos alquilo, más voluminosos que los átomos de hidrógeno, abren ligeramente el ángulo (efecto estérico), como se muestra a continuación.

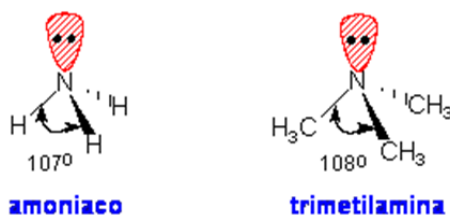


Figura I.4: Efecto estérico en la molécula de trimetilamina

Las aminas alifáticas al presentar una estructura piramidal con una hibridación sp^3 en el átomo de nitrógeno y ángulos de enlace de 108° , ocupando el par de electrones sin compartir uno de los orbitales sp^3 y pudiendo tener los tres grupos alquílicos diferentes daría lugar a una configuración donde el átomo de nitrógeno se convierte en centro de asimetría (quiral).

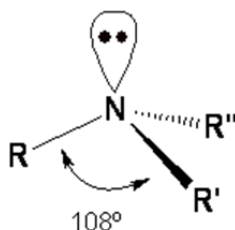


Figura I.5: Estructura de las aminas alifáticas

Esta configuración está en equilibrio con la invertida, a temperatura ambiente, con una pequeña barrera energética ($25.14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) por lo que su interconversión es muy rápida y no permite el aislamiento de los enantiómeros correspondientes.

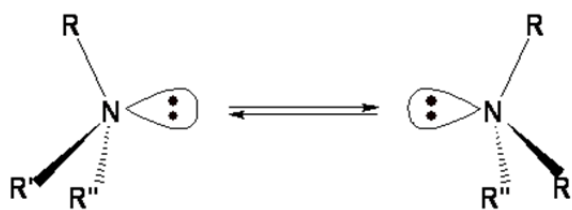


Figura I.6: Enantiómeros de una amina terciaria

Las aminas, al igual que el amoníaco, son polares. El momento dipolar es resultado de la contribución del par de electrones de enlace libres y de los restantes enlaces que forman la molécula, como los enlaces C-N y H-N. Debido a esta causa, el momento dipolar varía mucho de una amina a otra. Así, encontramos valores de $\mu = 1.4718 \text{ D}$ [37] en el amoníaco y $\mu = 0.612 \text{ D}$ [36] en la trimetilamina.

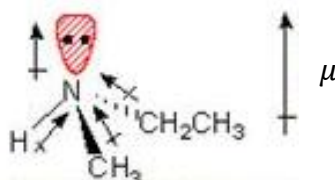


Figura I.7: Polaridad de etilmetilamina

Una de las principales características de las aminas es que pueden formar enlaces de puente de hidrógeno $\text{N} - \text{H} \cdots \text{X}$ ó $\text{N} \cdots \text{H} - \text{X}$ entre sus moléculas. En el primer tipo de enlace la amina actúa como un ácido protónico débil, y sólo se encuentra en las aminas primarias y secundarias. En el segundo tipo de enlace, la amina actúa como una base débil compartiendo su par de electrones libres, por lo que puede aparecer en aminas primarias, secundarias y terciarias. Los enlaces de puente de hidrógeno formados entre las aminas es la causante de gran parte de sus propiedades.

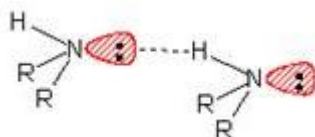


Figura I.8: Autoasociación por puentes de hidrógeno entre aminas

Debido a que el nitrógeno es menos electronegativo que el oxígeno, el enlace N-H está menos polarizado que el enlace O-H. Por esa causa, las aminas forman puentes de hidrógeno más débiles que los alcoholes de masas molares semejantes y por tanto tienen puntos de ebullición menores que los de los alcoholes análogos. Las aminas terciarias, que no pueden formar puentes de hidrógeno, tienen temperaturas de ebullición más bajas que los de las aminas primarias o secundarias de masas molares semejantes. No obstante las aminas poseen temperaturas de ebullición mayores que las de los hidrocarburos de masa molar semejante ya que estos últimos son apolares y las fuerzas de interacción intermoleculares son muy débiles.

En la tabla I.2 se comparan las temperaturas de ebullición de aminas, alcoholes y éteres de masas molares semejantes.

Compuesto	Tipo	$M/g \cdot mol^{-1}$	T_{eb}/K
$(CH_3)_3N$	amina terciaria	59.110	276.02
$CH_3-O-CH_2CH_3$	éter	60.095	280.55
$CH_3-NH-CH_2CH_3$	amina secundaria	59.110	309.35
$CH_3CH_2CH_2-NH_2$	amina primaria	59.110	320.37
$CH_3CH_2CH_2-OH$	alcohol	60.095	370.35

Tabla I.2: Temperaturas de ebullición de diferentes compuestos [34].

Todas las aminas, incluso las aminas terciarias, forman puentes de hidrógeno con el agua y los alcoholes. Por esta razón, las aminas de baja masa molar (hasta 6 átomos de carbono) son relativamente solubles en agua y en alcoholes.

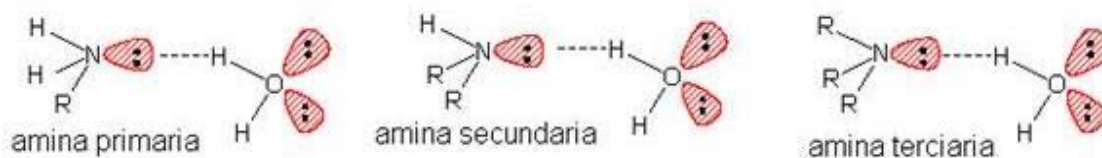


Figura I.9: Solubilidad de las aminas en agua

En las aminas aromáticas, el modelo más fiable sitúa al átomo de nitrógeno en el mismo plano de que el anillo aromático, mientras la posición de los dos átomos de hidrógeno, del grupo NH_2 , se desconoce. Para solucionar las discrepancias en el momento dipolar de diferentes moléculas de aminas aromáticas, se supone que el grupo amino y el anillo aromático no son coplanares en fase líquida y gaseosa, pero sí en fase sólida. Además, el par de electrones no compartido del nitrógeno sí puede deslocalizarse por el anillo bencénico.

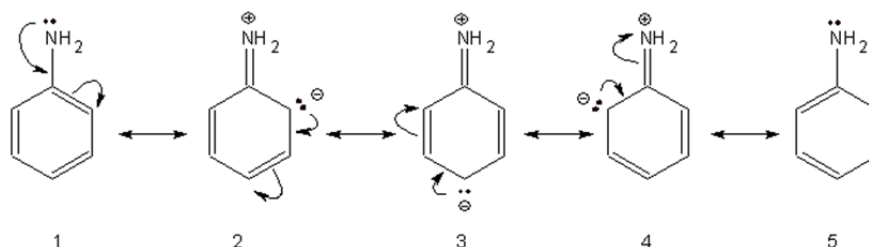


Figura I.10: Diferentes estructuras de la anilina

Las estructuras 1 y 5 son generales para cualquier derivado del benceno. Las estructuras 2, 3, y 4, sin embargo, deslocalizan el par de electrones sin compartir del nitrógeno en las posiciones orto y para del anillo. Esta deslocalización del par de electrones lo hace menos asequible al protón, y lo que es más importante, dicha deslocalización de electrones estabiliza a la amina aromática.

Una de las características más reseñable de las aminas es su basicidad, que se debe a la disponibilidad del par de electrones de enlace libres del nitrógeno. Cuanto mayor es la disponibilidad, más básica es la amina, por lo que, si dichos electrones se deslocalizan en la molécula están menos disponibles y disminuye su carácter básico.

La hibridación juega un papel muy importante en el carácter básico de las aminas. En las aromáticas, como la piridina, el átomo de nitrógeno posee hibridación sp^2 (33% de carácter s) y en las alifáticas, como la piperidina, hay una hibridación sp^3 (25% de carácter s) por lo que en las aminas aromáticas los electrones están más ligados al núcleo, (haciendo más difícil la posibilidad de ceder sus pares de electrones libres, teniendo por este motivo un carácter menos básico.

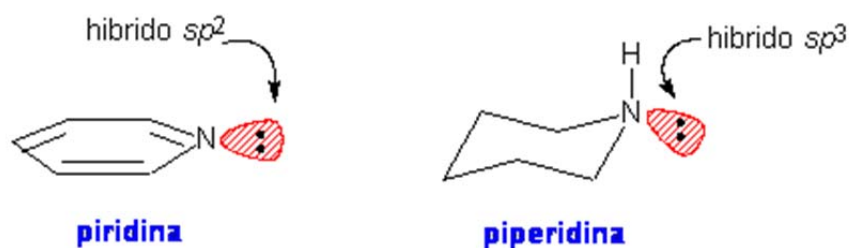


Figura I.11: Hibridación de la piridina y de la piperidina

La ciclohexilamina ($C_6H_{13}N$) es una amina primaria cuyo radical consiste en un anillo de ciclohexano. Es un compuesto polar, como todas las aminas, y debido a ese carácter polar, es completamente miscible en agua y en los disolventes orgánicos más comunes como los alcoholes, éteres, cetonas, ésteres y en los hidrocarburos alifáticos y aromáticos.

Una propiedad química importante es su fuerte carácter básico que hace que forme sales con todos los ácidos, incluido el dióxido de carbono que es absorbido rápidamente del aire. Las sales formadas a partir de ácidos inorgánicos son sólidos incoloros, no volátiles, solubles en agua e insolubles en disolventes orgánicos.

Con respecto a su estructura, los estudios realizados mediante difracción de rayos X a 293 K [30] indican que la configuración más estable de esta molécula consiste en una conformación de silla del anillo ciclohexano y una posición ecuatorial del enlace con el radical $-NH_2$ (figura I.12).

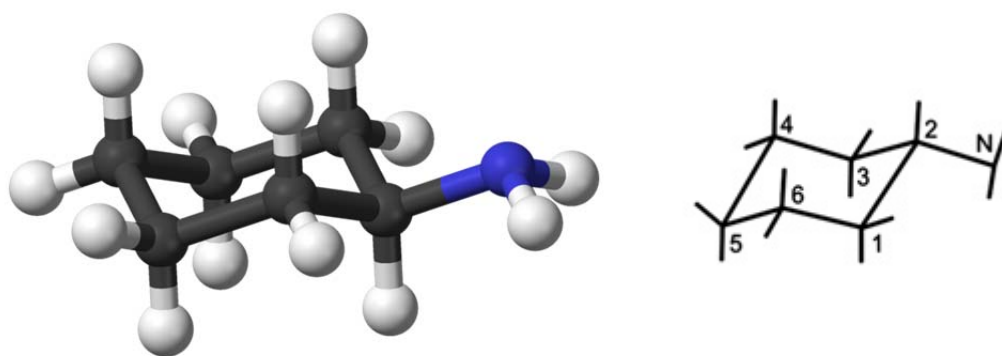


Figura I.12: Geometría de la molécula de ciclohexilamina

Mediante el cálculo función de distribución radial diferencial de densidad electrónica (DRDFs), a partir del diagrama de difracción de rayos-X, se puede obtener la distancia entre los átomos que componen la molécula (tabla I.3) [30], además de otros parámetros que definen la estructura intermolecular.

Átomos	$d/\text{Å}$
C(1) – H	1.10
C(1) – C(2)	1.54
C(1) – NH ₂	2.38
C(1) – C(4)	2.90
C(4) – NH ₂	3.52
C(5) – NH ₂	4

Tabla I.3: Distancia entre los átomos de una molécula de ciclohexilamina

La distancia media entre los centros de dos moléculas de ciclohexilamina, definida por el radio atómico de Van der Waals, correspondiente a un arreglo molecular plano-paralelo y con sus momentos dipolares moleculares en orientación antiparalela, es de $\bar{r} = 4.22 \text{ Å}$ y una distancia entre los nitrógenos atómicos de $R_{\text{NH}_2} = 7.30 \text{ Å}$ [30]. Este modelo de arreglo molecular depende del coeficiente de empaquetamiento, que en la fase líquida es muy complejo, por lo que los datos son aproximados.

Utilizando el método de Voigtlaender-Tetzner [31] y a partir del diagrama de difracción, se puede determinar la distancia media intermolecular más corta, que según los estudios realizados tiene un valor de $\bar{R} = 5.38 \text{ \AA}$ [30].

Dentro de los diferentes estudios termodinámicos llevados a cabo por los miembros del GETEF, la Dra. Cristina Alonso Tristán ha realizado medidas del equilibrio sólido-líquido de la ciclohexilamina usando un calorímetro de análisis térmico diferencial (DTA) TA instruments modelo Q2000. De las medidas realizadas, y del análisis posterior del termograma obtenido (figura I.13), se ha encontrado una transición sólido-sólido correspondiente a dos especies cristalinas diferentes y que concuerdan con los datos obtenidos por F. Hamann y A. Würflinger [33].

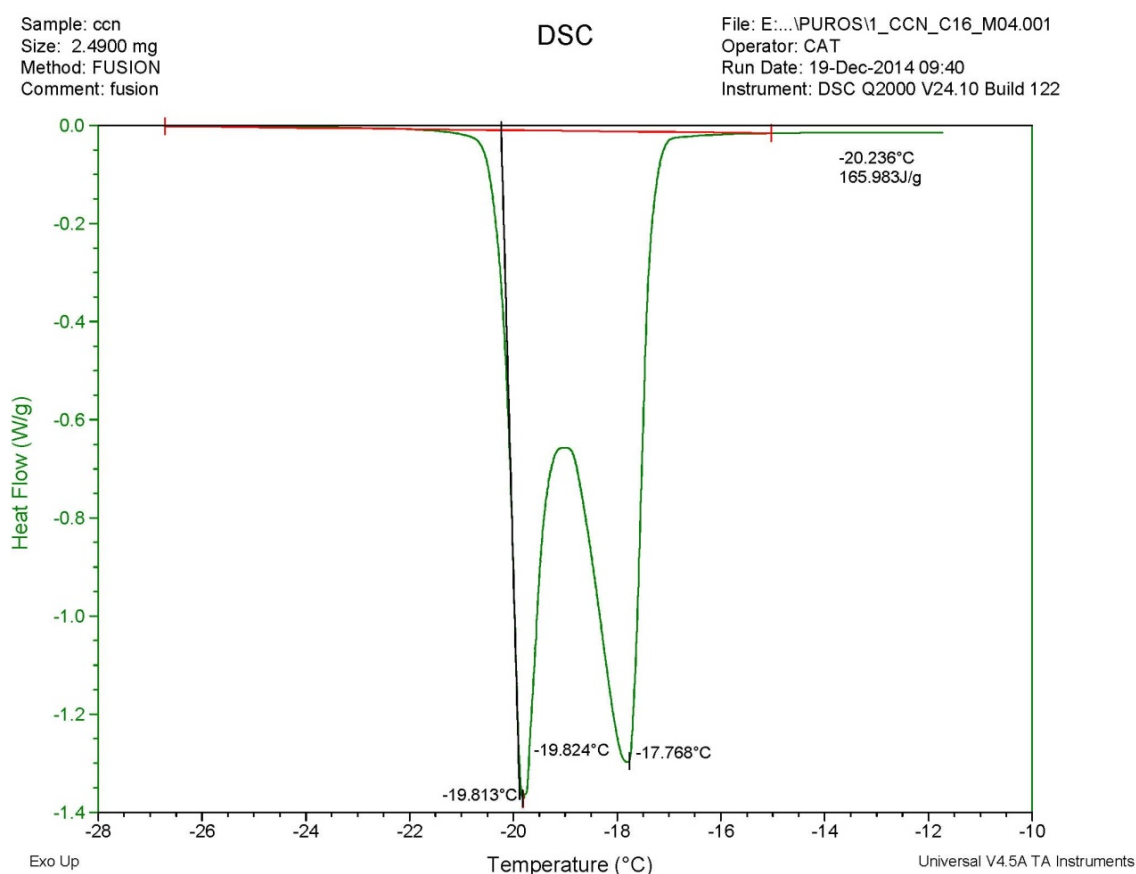


Figura I.13: Termograma equilibrio sólido-líquido de la ciclohexilamina

Como se puede observar las dos especies cristalinas poseen una temperatura de fusión de -19.81 °C y -17.77 °C respectivamente. Así mismo, a partir del área del termograma, se obtuvo un valor de la entalpía de fusión de $165.983 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$.

En la tabla I.4 se encuentran los valores de diferentes propiedades físico-químicas de la ciclohexilamina.

Temperatura de ebullición	407.65 K (134.5 °C)	[35]
Entalpía de vaporización (407.65 K)	36.14 kJ · mol ⁻¹	[34]
Momento dipolar	1.26 D	[38]
Constante de disociación básica pK_b (298.15 K)	3.23	[32]
Constante de disociación ácida pK_a (298.15 K)	10.77	[32]
Tensión superficial (298.15 K)	31.22 mN · m ⁻¹	[34]

Tabla I.4: Propiedades físico – químicas de la ciclohexilamina

Las aminas son muy importantes desde el punto de vista biológico, ya que muchas de ellas y sus derivados, son indispensables para la vida animal y vegetal tal como la conocemos. Como un ejemplo, podemos mencionar los aminoácidos, los péptidos, las proteínas y los alcaloides, cuya relevancia es suficientemente conocida en sistemas biológicos. Algunos de sus derivados, como por ejemplo los neurotransmisores, poseen potente actividad fisiológica.

En la industria farmacéutica las aminas cíclicas, en las que el nitrógeno forma parte del anillo, o los heterociclos nitrogenados son ampliamente utilizadas dado que aparecen en innumerables compuestos biológicos. En los organismos vivos este tipo de aminas funcionan como biorreguladores, neurotransmisores, en los mecanismos de defensa y en otras muchas más funciones vitales. Debido a esa importancia en el funcionamiento de los seres vivos, muchos de los componentes activos de los fármacos están basados en moléculas de aminas y sus derivados. Típicos ejemplos son los descongestionantes, anestésicos, sedantes y estimulantes.

Debido a su actividad biológica, no todos los efectos de las aminas son beneficiosos. En muchos estudios se han relacionado la aparición de varios tipos de cáncer a la ingestión, absorción o inhalación de determinadas aminas aromáticas y heterocíclicas. El mayor conocimiento de este tipo de compuesto es importante para que en un futuro se puedan obtener fármacos que reduzcan, o eliminen, la mortalidad debida a esta enfermedad.

Desde el punto de vista industrial son empleadas como lubricantes, surfactantes, disolventes, aditivos de combustibles, para la obtención de asfaltos, para la obtención de colorantes para la industria textil, herbicidas.... En fin, sus usos y aplicaciones, son muy extensas.

III. Propiedades físico-químicas de los alcoholes.

Llamamos alcoholes en general, a los derivados hidroxilados de los hidrocarburos alifáticos. Dicho de otra manera, un alcohol es un componente en el que uno de hidrógenos de un alcano alifático ha sido substituido por un grupo OH (grupo hidroxilo).

La geometría del oxígeno en un alcohol se asemeja a la del oxígeno en el agua. De hecho, una molécula de alcohol puede ser considerada estructuralmente como una molécula de agua en la que se ha substituido un hidrógeno por un grupo alquilo.

De los cuatro orbitales híbridos sp^3 del oxígeno en un alcohol, uno se solapa con un orbital sp^3 del carbono, otro se solapa con un orbital s del hidrógeno y los otros dos contienen un par de electrones no enlazantes cada uno.

Teniendo en cuenta la semejanza estructural del agua y de los alcoholes se puede hacer una comparación entre ellos. En el agua los orbitales híbridos sp^3 que se van a emplear en los enlaces con los átomos de hidrógeno tienen un menor carácter s , lo que explica la disminución del ángulo de enlace tetraédrico $H - O - H$ desde 109.5° a 104.5° . Por otra parte, los dos orbitales híbridos sp^3 , que contienen a los dos pares de electrones no enlazantes, tienen un mayor carácter s , lo que explica el aumento del ángulo de enlace desde 109.5° a 114° . El aumento del ángulo de enlace entre los pares de electrones no compartidos tiene un efecto estabilizante al disminuir la repulsión electrónica entre los mismos.

En el metanol, el ángulo del enlace $C - O - H$ es de 108.9° . Este ángulo es mayor que en el agua a causa de la presencia del grupo metilo, mucho más voluminoso que el átomo de hidrógeno, lo que contrarresta el efecto de compresión del ángulo de enlace provocado por los dos pares de electrones no enlazantes.

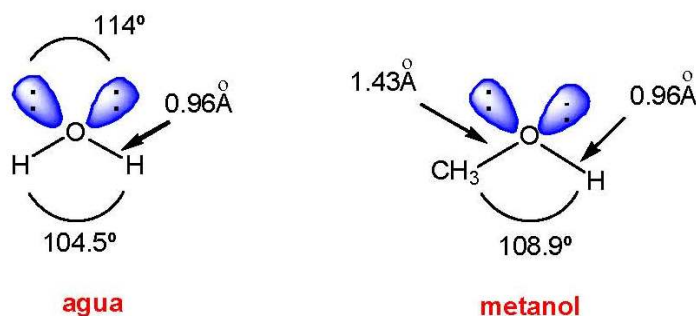


Figura I.14: Comparación entre la estructura del agua y del metanol

Los alcoholes se clasifican en primarios, secundarios o terciarios de acuerdo con el tipo de átomos de carbono enlazados al grupo OH. En la siguiente tabla se indican las estructuras de los alcoholes según su grado de sustitución:

Tipo	Estructura	Ejemplos
alcohol primario	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \text{ (etanol)} \\ \\ \text{H} \end{array}$
alcohol secundario	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}-\text{OH} \text{ (2-butanol)} \\ \\ \text{H} \end{array}$
alcohol terciario	$\begin{array}{c} \text{R}' \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}'' \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}-\text{OH} \text{ (2-metil-2-propanol)} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$

Tabla I.5: Tipos de alcoholes y sus estructuras.

Al igual que el protón del hidroxilo del agua, el protón del hidroxilo de un alcohol es débilmente ácido. Una base fuerte puede sustraer el protón del hidroxilo de un alcohol para generar un alcóxido. La constante de disociación ácida de los alcoholes varía según su estructura desde aproximadamente 10^{-16} para el metanol hasta aproximadamente 10^{-19} para la mayor parte de los alcoholes terciarios. La acidez de los alcoholes disminuye a medida que aumenta el grado de sustitución en el resto alquílico.

Los tres alcoholes primarios más sencillos (metanol, etanol y propanol) son solubles en agua, pero a medida que aumenta el número de átomos de carbono en la molécula, disminuye la solubilidad en agua. Esto es debido a que en la molécula de alcohol pierde importancia el papel de grupo hidroxilo frente al resto de los átomos, y a partir del 1-decanol la solubilidad en agua es prácticamente nula. La solubilidad también depende de la estructura del grupo alquilo. Así, alcoholes con grupos alquilo ramificados son más solubles en agua que los alcoholes con grupos alquilo no ramificados con el mismo número de carbonos. Esto es debido a que la ramificación minimiza la superficie de contacto de la porción no polar de la molécula.

En los alcoholes el punto de ebullición aumenta al aumentar el peso molecular y se produce una disminución al ramificarse la cadena. En este caso, hay que tener en cuenta que las moléculas de alcohol presentan entre sí enlaces por puente de hidrógeno y que la existencia de tales enlaces determina que los puntos de ebullición de los alcoholes primarios sean notablemente más altos que los correspondientes a los hidrocarburos de estructura similar y del mismo número de átomos de carbono.

De modo general, la temperatura de fusión de los alcoholes aumenta a medida que aumenta el peso molecular. De todas maneras, hay que considerar que la temperatura de fusión está influenciada por el empaquetamiento de las moléculas (su disposición espacial y distancia entre ellas) en su fase sólida.

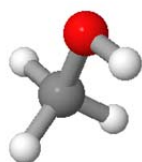
Los alcoholes son compuestos polares principalmente a causa de la mayor electronegatividad del oxígeno con respecto al hidrógeno y al carbono. Por lo tanto, los enlaces O – H y C – O contribuyen en mayor medida a la polaridad de los alcoholes que los restantes enlaces existentes en la molécula.

Como ya se describió anteriormente, la longitud del enlace covalente entre el oxígeno y el hidrógeno O – H es de 0.96 \AA , mientras que el enlace de puente de hidrógeno entre uno de los oxígenos de una molécula y un hidrógeno de otra $O - H \cdots O$ tienen una longitud de enlace de entre $(1.69 - 1.79) \text{ \AA}$. Así pues, un enlace de puente de hidrógeno no es tan fuerte como el enlace covalente. A causa de que el oxígeno de una molécula de alcohol posee dos orbitales con un par de electrones no enlazantes cada uno, estos pueden formar dos enlaces de puente de hidrógeno por molécula, aumentando así la energía de enlace.

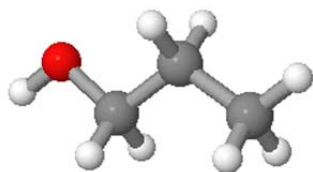
Alcohol	Metanol	1-Propanol	1-Butanol	1-Heptanol	1-Decanol
Temperatura de ebullición / K [34]	337.75	370.35	390.88	449.6	504.25
Temperatura de fusión / K [34]	175.62	148.76	184.55	239.95	280.05
Momento dipolar / D [39]	1.666	1.629	1.614	1.583	1.566
Tensión superficial (298.15 K) / $\text{mN} \cdot \text{m}^{-1}$	22.07 [34]	23.32 [34]	24.93 [34]	26.85 [40]	28.51 [34]

Tabla I.6: Diversas propiedades de alcoholes utilizados en este trabajo

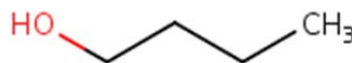
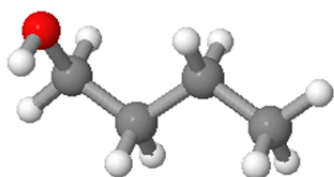
En los alcoholes la longitud del enlace O – H es de 0.96 Å, aproximadamente la misma que en el agua, mientras que en la energía de enlace es de 434.7 kJ/mol. En cuanto al enlace C – O posee una longitud de 1.4 Å, debido al mayor radio covalente del carbono en comparación con el del hidrógeno, y una energía de enlace de 384.6 kJ/mol. Por último, la longitud y la energía del enlace C – C y del C – H es de 1.54 Å y 377 kJ/mol, y 1.10 Å y 423 kJ/mol, respectivamente.



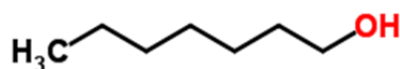
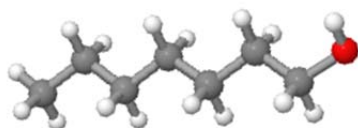
Metanol



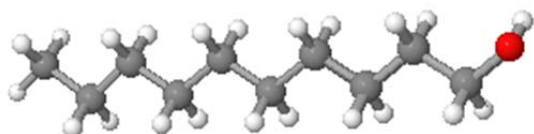
1-Propanol



1-Butanol



1-Heptanol



1-Decanol

Figura I.15: Estructuras químicas de los alcoholes utilizados en este trabajo

Los alcoholes son muy utilizados como productos químicos intermedios y disolventes en infinidad de aplicaciones industriales de sectores tan diversos como el textil, químico, alimentario, cosmético...etc. Como ejemplo de algunos usos podemos citar que son base de perfumes, bebidas, pinturas, cosméticos, desinfectantes...y otros muchos más.

El metanol es un disolvente de tintas, colorantes, resinas y adhesivos. Se utiliza en la fabricación de película fotográfica, plásticos, jabones textiles, tintes de madera, tejidos con capa de resina sintética, cristal inastillable y productos impermeabilizantes. Sirve como materia prima para la fabricación de muchos productos químicos y es un ingrediente de decapantes de pinturas y barnices, productos desengrasantes, líquidos embalsamadores y mezclas anticongelantes. Así mismo, puede ser utilizado como combustible alternativo para los automóviles. Se está estudiando reducir su alto costo de fabricación para poder así extender su uso.

Como la mayoría de los alcoholes, el 1-propanol también es utilizado como disolvente y en lacas, cosméticos, lociones dentales, tintas de impresión, lentes de contacto y líquidos de frenos. También sirve como antiséptico, aromatizante sintético de bebidas no alcohólicas y alimentos, producto químico intermedio y desinfectante.

El 1-butanol es empleado como disolvente de pinturas, lacas, barnices, resinas naturales y sintéticas, gomas, aceites vegetales, tintes y alcaloides. Se utiliza como sustancia intermedia en la fabricación de productos químicos y farmacéuticos, y en las industrias de cuero artificial, textiles, gafas de seguridad, pastas de caucho, barnices de laca, impermeables, películas fotográficas y perfumes.

Por su agradable olor el 1-heptanol es utilizado en la industria cosmética así como disolvente y sustancia intermedia en las reacciones. El 1-decanol también es utilizado en la obtención de cosméticos así como en los procesos de fabricación de plásticos, lubricantes y productos de limpieza.

Referencias

- [1] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviation from Raoult's law. Part 1. Application of the DISQUAC model to mixtures of alkan-1-ols and propanal or linear alkanones and trichloromethane. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, (1997), 3773-3780.
- [2] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 2. Application of the DISQUAC model to mixtures of CHCl_3 or CH_2Cl_2 with oxaalkanes. Comparison with Dortmund UNIFAC results. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 1, (1999), 275- 283.
- [3] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 3. Application of the DISQUAC model to mixtures of triethylamine with alkanols. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results. *Can. J. Chem.* 78, (2000), 1272-1284.
- [4] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 4. Application of the DISQUAC model to mixtures of 1-alkanols with primary or secondary linear amines. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results. *Fluid Phase Equilib.* 168, (2000), 31-58.
- [5] S. Villa, N. Riesco, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 5. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanol + dipropylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model. *Fluid Phase Equilib.* 190, (2001), 113-125.
- [6] S. Villa, N. Riesco, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 6. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanol + dibutylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model. *Fluid Phase Equilib.* 198, (2002), 313-329.
- [7] S. Villa, N. Riesco, I. García de la Fuente, J.A. González and J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. VII. Excess molar volumes at 25 °C for 1-alkanol + *n*-methylbutylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model. *J. Solution Chem.* 32, (2003), 179-194.
- [8] S. Villa, N. Riesco, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 8. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanol + isomeric amine ($\text{C}_6\text{H}_{15}\text{N}$). Characterization in terms of the ERAS model. *Fluid Phase Equilib.* 216, (2004), 123-133.
- [9] S. Villa, R. Garriga; P. Pérez, M. Gracia, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 9. Vapor-liquid equilibria for the system 1-propanol plus di-*n*-propylamine at

six temperatures between 293.15 and 318.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 231, (2005), 211-220.

[10] J.A. González, I. Mozo, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of binary mixtures with strongly negative deviations from the Raoult's law. X. Linear alkanolate + CHCl_3 , o 1,1,2,2-tetrachlorethane. *Phys. Chem. Liq.* 43, (2005), 317-332.

[11] J. Fernández, M.I. Paz Andrade, M. Pintos, F. Sarmiento, R. Bravo. Excess enthalpies of (secondary amine + alcohol) at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 15, (1983), 581-584.

[12] F. Sarmiento, M.I. Paz Andrade, J. Fernández, R. Bravo, M. Pintos. Excess enthalpies of 1-heptanol + *n*-alkane and di-*n*-propylamine + normal alcohol mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 30, (1985), 321-323.

[13] H. Funke, M. Wetzel, A. Heintz. New applications of the ERAS model. Thermodynamics of amine + alkane and alcohol + amine mixtures. *Pure Appl. Chem.* 61, (1989), 1429-1439.

[14] R. Reimann, A. Heintz. Thermodynamic excess properties of alkanol + amine mixtures and application of the ERAS model. *J. Solution Chem.* 20, (1991), 29-37.

[15] A. Heintz, P.K. Naicker, S.P. Verevkin, R. Pfestorf. Thermodynamics of alkanol+amine mixtures. Experimental results and ERAS model calculation of the heat of mixing. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 102, (1998), 953-959.

[16] A. Heintz, D. Papaioannou. Excess enthalpies of alcohol + amine mixtures. Experimental results and theoretical description using the ERAS model. *Thermochim. Acta* 310, (1998), 69-76.

[17] A. Chand, D.V. Fenby. Thermodynamic properties of alcohol-amine mixtures: excess enthalpies of methanol-triethylamine and ethanol-triethylamine. *J. Chem. Eng. Data* 22, (1977), 289-290.

[18] T.J.V. Findlay. The heat of mixing for binary mixtures of triethylamine with alcohols. *Aust. J. Chem.* 14, (1961), 520-526.

[19] M. Bender, J. Hauser, A. Heintz. Thermodynamics of the ternary mixture propan-1-ol + triethylamine + *n*-heptane and ERAS-model calculations of H^E and V^E . *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 95, (1991), 801-811.

[20] K. Nakanishi, H. Touhara, N. Watanabe. Studies on associated solutions. II. Heat of mixing of methanol with aliphatic amines. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 43, (1970), 2671-2676.

[21] J.S. Rowlinson. *Liquids and Liquid Mixtures*, 1st. ed., Butterworths, GB, 1959.

- [22] R. Thacker, J.S. Rowlinson. The physical properties of some polar solutions. Part 1. Volumes and heats of mixing. *Trans. Faraday Soc.* 50, (1954), 1036-1042.
- [23] A. Heintz. A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol/alkane mixtures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* 89, (1985), 172-181.
- [24] U. Domanska, M. Gloskowska. Experimental solid + liquid equilibria and excess molar volumes of alkanol + hexylamine mixtures: Analysis in terms of the ERAS, DISQUAC and Mod. UNIFAC. *Fluid Phase Equilib.* 216, (2004), 135-145.
- [25] U. Domanska, M. Gloskowska. Experimental solid + liquid equilibria and excess molar volume of alkanol + octylamine mixtures. Analysis in terms of ERAS, DISQUAC, and modified UNIFAC. *J. Chem. Eng. Data* 49, (2004), 101-108.
- [26] I. R. Radović, M. Lj. Kijevčanin, A. Ž. Tasić, B. D. Djordjević, S.P. Šerbanović. Densities and excess molar volumes of alcohol + cyclohexylamine mixtures. *J. Serb. Chem. Soc.* 74, (2009), 1303-1318.
- [27] M. Lj. Kijevčanin, I. R. Radović, S.P. Šerbanović, A. Ž. Tasić, B. D. Djordjević. Experimental determination and modelling of densities and excess molar volumes of ternary system (1-butanol + cyclohexylamine + *n*-heptane) and corresponding binaries from 288.15 to 323.15 K. *Thermochim. Acta* 496, (2009), 71-86.
- [28] L. Sarkar, M.N. Roy. Investigation on viscous synergism and antagonism prevailing in binary mixtures of cyclohexylamine with isomeric butanols by volumetric, viscometric, refractive index and ultrasonic speed measurements. *Phys. Chem. Liq.* 49, (2011), 218-236.
- [29] G. Dharmaraju, G. Narayanaswamy, G. K. Raman. Excess volumes of (cyclohexylamine + an alkanol) at 303.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 23, (1981), 249-251.
- [30] H. Drozdowski, K. Nowakowski, Z. Blaszcak. X-ray diffraction investigation of cyclohexane derivatives at 293 K. *Radiation physics and chemistry* 80, (2011), 1058-1063.
- [31] A. Mikusinska-Planner. The application of X-ray investigation of liquid structure in determination of packing coefficient of molecules in liquid 2- methyl- 2- propanol. *J. Mol. Liq.* 31, (1986), 203-212.
- [32] A.G. Grechin, H.J. Buschmann, E. Schollmeyer. Complexation of gaseous guests by solid host: I. Quantitative thermodynamic approach for the reactions of β -cyclodextrin with amines using data in aqueous solution. *Thermochim. Acta* 449, (2006), 67-72.
- [33] F. Hamann, A. Würflinger. DTA Measurements on fluoro- and amino-cyclohexane under high pressure. *Z. Phys. Chem. Bd.* 211, (1999), 85-89.

- [34] David R. Lide, ed., CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [35] Y. Thewalin, O. Bruno, A. Colmsjö. Study of the gas chromatographic behavior of selected alcohols and amines. *Anal. Bioanal. Chem* 399, (2011), 1335–1345.
- [36] R. D. Nelson, D. R. Lide, A.A. Maryott. Selected Values of Electric Dipole Moments for Molecules in the Gas Phase, *Natl. Stand. Ref. Data Ser. — Nat. Bur. Stnds.* 10, 1967.
- [37] Landolt-Börnstein. Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology, New Series, II/19c (1992), Springer-Verlag, Heidelberg.
- [38] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.* (Fourth edition). John Wiley & Sons, 1986.
- [39] M. El-Hefnawy, K. Sameshima, T. Matsushita and R. Tanaka. Apparent dipole moments of 1-alkanols in cyclohexane and *n*-heptane, and excess molar volumes of (1-alkanol+cyclohexane or *n*-heptane) at 298.15 K. *J. Solution Chem.* 34, (2005), 43-69.
- [40] A. Bateni, S. Laughton, H. Tavana, S.S. Susnar, A. Amirfazli, A.W. Neumann. Effect of electric fields on contact angle and surface tension of drops. *J. Coll. Int. Sci.* 283, (2005), 215–222.

Capítulo 1

Equipos de Medida

En este primer capítulo se pretende describir los diferentes equipos utilizados, su funcionamiento y el principio de medida que les sustenta. Además, se exponen los calibrados y los sistemas test realizados previos a la realización de las medidas. El calibrado es un proceso que es necesario realizar para cualquier técnica de medida. Su calidad es garantía de un rendimiento óptimo del equipo utilizado y dará seguridad a las medidas realizadas. Una vez realizado el calibrado, es conveniente verificar que se ha efectuado correctamente, por lo que se han llevado a cabo medidas de sistemas descritos en la literatura como patrones o que sean adecuados para una determinada técnica de medida.

1. Viscosímetro

De las diferentes técnicas de medida de la viscosidad, se ha utilizado los viscosímetros de capilar de tipo de nivel suspendido, y en concreto, los viscosímetros micro- Ubbelohde y Ubbelohde. Las ventajas a la hora de utilizar este tipo de viscosímetros son la sencillez de su construcción, el pequeño volumen de muestra, la rapidez de la medida, la exactitud y el bajo coste relativo. Existen 16 tipos de viscosímetros Ubbelohde que cubren un rango de viscosidad cinemática de 0.3 a 10⁵ cSt.

1.1 Viscosímetros de capilar. Principios de medida

Los viscosímetros de capilar son los más utilizados en la medida de la viscosidad de líquidos. Tienen la ventaja de ser instrumentos simples, de fácil manejo y necesitan un pequeño volumen de muestra.

Su funcionamiento se basa en la ecuación de Hagen–Poiseuille de dinámica de fluidos, que relaciona la viscosidad de un líquido que fluye a través de un tubo

cilíndrico (normalmente un capilar), con el tiempo que tarda en pasar entre dos marcas fijas.

Si consideramos un líquido newtoniano que fluye a través de un capilar cilíndrico de radio R , longitud L y una diferencia de presión ΔP entre los extremos del capilar, tendremos que

$$\tau_{rx} = \eta \frac{du_x}{dr} \quad (1.1)$$

donde $\tau_{rx} = \lim_{dA_r \rightarrow 0} \frac{dF_x}{dA_r}$ es el esfuerzo de cizalladura de un líquido que fluye en la dirección del eje x , causada por la fuerza de fricción F_x que posee la misma dirección y sentido contrario y que actúa sobre una superficie A_r cuyo vector director tiene dirección radial.

En la ecuación (1.1) η es la viscosidad dinámica, u_x la velocidad del líquido en la dirección del eje x , y la r distancia radial

Si utilizamos un volumen de control del líquido y sumamos todas las fuerzas que actúan sobre él, podemos llegar a:

$$\eta \frac{du_x}{dr} = \frac{r}{2} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (1.2)$$

Integrando obtenemos:

$$u_x = \frac{r^2}{4\eta} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) (r^2 - R^2) \quad (1.3)$$

Esta expresión muestra que la velocidad del líquido tiene una distribución parabólica en la dirección radial

El caudal del líquido que fluye a través del capilar se obtiene mediante:

$$Q = \int \vec{u} d\vec{A} = \int_0^R u_x 2\pi r dr = - \frac{\pi R^4}{8\eta} \left(\frac{\partial P}{\partial x} \right) \quad (1.4)$$

También se puede expresar como:

$$Q = \frac{V}{t} \quad (1.5)$$

donde V es el volumen del líquido que pasa a través del capilar entre las marcas y t el tiempo de fluencia del líquido entre las marcas

Si se acepta que el gradiente de presión es constante a lo largo del capilar entonces:

$$\left(\frac{\partial P}{\partial x}\right) = -\frac{\Delta P}{L} \quad (1.6)$$

Para un viscosímetro de capilar, en posición vertical, la diferencia de presión entre los extremos del capilar es debida a la presión hidrostática

$$\Delta P = \rho g h \quad (1.7)$$

siendo ρ la densidad, g la aceleración de la gravedad y h la altura media efectiva de la columna del líquido. O también, la altura donde el caudal real se hace igual a la media del caudal definida por la relación V/t

Con todos estos resultados se llega finalmente a la ecuación de Hagen–Poiseuille:

$$\frac{\eta}{\rho} = \nu = \left(\frac{\pi g R^4 h}{8 V L}\right) t \quad (1.8)$$

donde ν es la viscosidad cinemática

La ecuación de Hagen–Poiseuille supone una velocidad constante a lo largo del eje del capilar y una distribución parabólica de la velocidad en la dirección radial. Sin embargo, en la entrada y en la salida del capilar se producen cambios bruscos de diámetro y, por lo tanto, un estrechamiento o una expansión de las líneas de flujo. Esto provoca que en dichas zonas aparezcan fenómenos de turbulencia, y en consecuencia, que no se cumplan las suposiciones iniciales de la ecuación. Además, la aparición de diferencias de presión adicionales, por la misma causa, hace necesario realizar correcciones en la ecuación. Kestin publicó un riguroso artículo [21] donde revisó la teoría de los viscosímetros de capilar considerando estos efectos.

Una vez realizadas las correcciones que tienen en cuenta los efectos descritos anteriormente, la ecuación de Hagen–Poiseuille queda de la siguiente manera:

$$\frac{\eta}{\rho} = \nu = \left(\frac{\pi g R^4 h}{8 V (L + n R)} \right) t - \left(\frac{m V}{8 \pi (L + n R)} \right) \frac{1}{t} \quad (1.9)$$

donde m es el factor de corrección de energía cinética y n el factor de corrección debido a los efectos que se producen en el fluido en el extremo final del tubo.

El factor m depende del número de Reynolds y, en consecuencia, de la viscosidad de cada fluido.

El número de Reynolds se define como:

$$Re = \frac{\rho \bar{v} R}{\eta} \quad (1.10)$$

siendo \bar{v} la velocidad media del fluido en el capilar

En el rango del número de Reynolds $0.5 \leq Re \leq 100$, m puede correlacionarse mediante la ecuación:

$$m = m_0 + \frac{8 n}{Re} \quad (1.11)$$

donde los valores teóricos de las constantes y sus incertidumbres son:

$$m_0 = 1.17 \pm 0.03$$

$$n = 0.69 \pm 0.04$$

Se puede reducir la ecuación de Hagen–Poiseuille a una expresión más sencilla:

$$\nu = K t - \frac{B}{t} \quad (1.12)$$

donde K es la constante del viscosímetro y B es un factor de corrección que depende del número de Reynolds y que no puede considerarse como constante.

Existen otro tipo de correcciones que tienen en cuenta la tensión superficial y el efecto de la temperatura. Si la tensión superficial de la muestra difiere sustancialmente de la de los líquidos de calibración, es necesario realizar una corrección de la tensión superficial [48]. La mayor corrección se encuentra,

normalmente, en viscosímetros calibrados con agua ($\gamma(298.15 \text{ K}) = 71.99 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$) [50] y utilizados con aceites ($\gamma \approx 30 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$).

La tensión superficial de los líquidos utilizados en el calibrado de los diferentes viscosímetros varía entre $\gamma(297.11 \text{ K}) = 28.5 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [49] del dimetil carbonato y los $\gamma(298.15 \text{ K}) = 19.66 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [50] del heptano. Mientras que, los líquidos cuya viscosidad se quiere determinar poseen valores de tensión superficial entre $\gamma(298.15 \text{ K}) = 31.22 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [50] de la ciclohexilamina y los $\gamma(298.15 \text{ K}) = 22.07 \text{ mN} \cdot \text{m}^{-1}$ [50] del metanol. Los valores de tensión superficial se encuentran lo suficientemente próximos para que la corrección por esta causa sea insignificante e innecesaria. Además, la constante del viscosímetro K , es independiente de la temperatura para todos aquellos viscosímetros para los que el volumen de muestra se ajusta a la temperatura del baño, y para todos los viscosímetros de nivel suspendido, como es en nuestro caso.

Cannon [22] consideró que para fluidos con un número de Reynolds entre 80 y 500, el factor de energía cinética pueda sustituirse por la expresión:

$$m = 0.037 (Re)^{0.5} \quad (1.13)$$

Además, si la corrección de la energía cinética está por debajo del 3 % de la viscosidad cinemática, el término del número de Reynolds puede ser sustituido por el producto $K \cdot t$ sin introducir errores en la viscosidad mayores de, aproximadamente, un 0.09 % [22].

Aplicando las simplificaciones anteriormente descritas, llegamos a la ecuación:

$$v = K t - \frac{E}{t^2} \quad (1.14)$$

donde K es la constante del viscosímetro, que se determina experimentalmente usando un viscosímetro patrón y líquidos de referencia estándar con viscosidades suficientemente altas para que el término E/t^2 se pueda despreciar.

La ecuación empleada para determinar de la constante de un viscosímetro a partir de la medida de otro viscosímetro considerado como patrón es:

$$K = K_{Ref} \frac{t_{Ref}}{t} \quad (1.15)$$

donde K es la constante del viscosímetro, K_{Ref} la constante del viscosímetro de referencia, t el tiempo de fluencia del líquido y t_{Ref} el tiempo de fluencia del líquido en el viscosímetro de referencia.

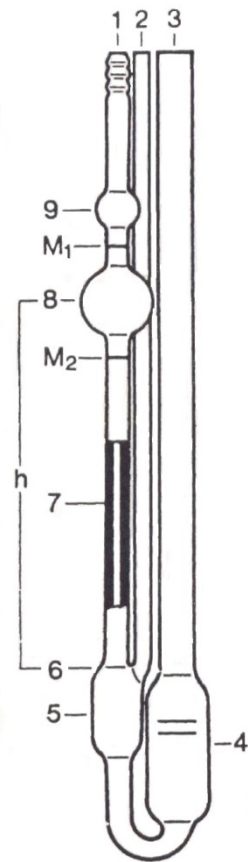
Bajo las condiciones anteriormente mencionadas, E se puede considerar como una constante que se determina experimentalmente después de haber obtenido K . Cannon [22] obtiene experimentalmente esta constante suponiendo el caso más desfavorable, es decir, cuando el término E/t^2 tiene más peso en la ecuación lo que sucede en la situación de bajos tiempos de fluencia.

La ecuación fue adoptada como estándar internacional en ISO 3105-1976. Posteriormente se adoptó en la norma internacional ISO 3105:1994, y se ha transpuesto a la norma española UNE 400313.

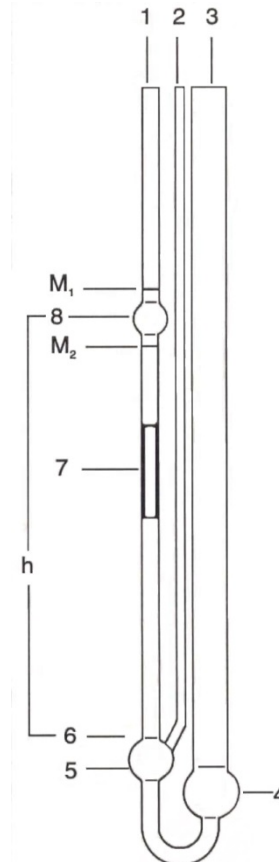
1.2 Viscosímetros Ubbelohde. Medida de la viscosidad

Para la medida de la viscosidad de líquidos orgánicos y sus mezclas se ha utilizado viscosímetros de tipo micro- Ubbelohde y Ubbelohde. Estos viscosímetros son del tipo de nivel suspendido. Su rasgo característico es que el líquido suspende del capilar, al que llena por completo. Esta suspensión garantiza una presión hidrostática uniforme, independientemente de la cantidad de muestra introducida, que hace que la constante del viscosímetro sea independiente de la temperatura. Los viscosímetros de nivel suspendido se utilizan para medir la viscosidad cinemática de líquidos newtonianos transparentes de hasta $10^5 \text{ mm}^2/\text{s}$.

Los viscosímetros Ubbelohde y micro- Ubbelohde, están compuestos por un tubo capilar (1), un tubo de ventilación (2), un tubo de llenado (3) del capilar (7), reservorio (4), bola de medición (8), bola de entrada (9) y bola de nivel (5). Las marcas superior e inferior de medida (M_1 y M_2) se hallan sobre el tubo capilar. A través de ellas, se delimita no sólo el volumen de paso de líquido de la medida, sino también queda fijada la presión hidrostática media. El capilar (7) termina en la cúpula esférica (6) de la bola de nivel (5). Por encima de esta cúpula esférica el líquido utilizado recorre el capilar en forma de una estrecha película (nivel esférico suspendido).



Viscosímetro Ubbelohde



Viscosímetro micro-Ubbelohde

El viscosímetro se sitúa en un soporte de medición que dispone de dos fotocélulas separadas una distancia igual a la existente entre las marcas M1 y M2. Cuando el líquido activa la fotocélula situada en la parte superior comienza el conteo, mientras que cuando el líquido activa la fotocélula situada en la parte inferior, el sistema de cronometraje se detiene.



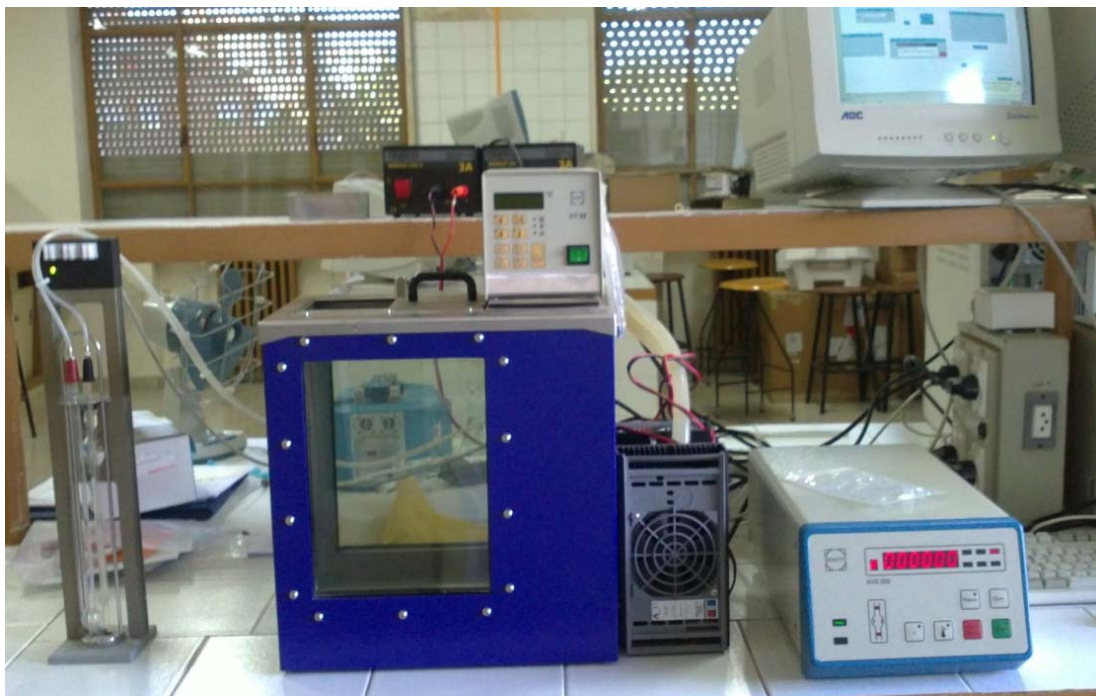
Viscosímetro en el soporte de Medición

El soporte de medición se conecta a una unidad de medida de viscosidad automático AVS-350 de la marca Schott. Esta unidad controla, mediante una bomba de presión, la ascensión del líquido por el viscosímetro hasta situarse en la posición adecuada para comenzar la medida. Una vez alcanzada dicha posición, la bomba de presión se detiene y el líquido comienza a fluir por el capilar sólo debido a la presión hidrostática. Las fotocélulas y el cronómetro integrado en el sistema, determinan el

tiempo de fluencia del líquido entre las dos marcas del viscosímetro. El error de escala en la medida del tiempo es ± 0.01 s.

Para asegurar que la muestra permanece a una temperatura constante, el viscosímetro se introduce en un baño termostático de la marca Schott modelo CT 52, que no dispone de unidad de refrigeración. Para mejorar la estabilidad y poder alcanzar temperaturas por debajo del ambiente, se utilizaron dos sistemas de refrigeración diferentes. Inicialmente, se instalaron dos módulos Peltier de la marca Supercool, que mejoraron notablemente la estabilidad, pero con una baja velocidad de enfriamiento. Posteriormente, se utilizó un sistema de refrigeración de la marca Grant, que mejoró la rapidez alcanzando una estabilidad de ± 0.02 K.

El sistema de medida y el baño termostático se conectan mediante una interface RS-232-C a un PC, que a través de un programa realizado en el sistema Hp VEE de Agilent, permite el control y la obtención de las medidas que posteriormente se exportan a una hoja Excel.



Sistema de medición de viscosidad Schott AVS-350 y baño termostático Schott CT 52

1.3 Calibrado de los viscosímetros

Para la determinación de la viscosidad cinemática se ha utilizado la ecuación propuesta por Cannon [22] y que se adoptó en la norma internacional ISO 3105:1994, y posteriormente se ha transpuesto a la norma española UNE 400313.

$$v = K t - \frac{E}{t^2} \quad (1.16)$$

donde K es la constante del viscosímetro en mm^2/s^2 y E factor de corrección en $\text{mm}^2 \cdot \text{s}$.

La viscosidad dinámica se define como

$$\eta = v \cdot \rho \quad (1.17)$$

donde v y ρ son la viscosidad cinemática y la densidad respectivamente. Las medidas de densidad se han obtenido mediante el densímetro Anton Paar DMA 602, que será tratado más adelante.

La constante del viscosímetro K y el factor de corrección E que aparecen en la ecuación (1.16), se obtienen mediante una regresión por el método de mínimos cuadrados utilizando líquidos puros de viscosidad perfectamente conocida y dentro del rango de medida de cada viscosímetro. Como se podrá observar, el resultado de la incertidumbre del factor de corrección E es del orden de la magnitud. Ello se debe a que en este método de calibrado E no es considerado como una constante, por lo que, cada líquido tiene un factor diferente.

Se han calibrado dos viscosímetros micro- Ubbelohde (tipo I y Ic) y un Ubbelohde (tipo 0), con diferente rango de medida, para poder abarcar todas las viscosidades de las mezclas que vamos a estudiar.

- I. Viscosímetro con capilar de tipo I. Con un rango de medición de viscosidad cinemática de $0.4 - 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ (cSt).

Los líquidos utilizados para el calibrado han sido: 1-pentanol (Fluka GC $\geq 99\%$), 1-butanol (Fluka GC $\geq 99.5\%$), 1-propanol (Fluka GC $\geq 99.5\%$), decano (Fluka GC $\geq 98\%$), octano (Fluka GC $\geq 99\%$), heptano (Fluka GC $\geq 99.5\%$).

En la tabla 1.1 se muestran los datos extraídos de la bibliografía y utilizados en el calibrado. La constante del viscosímetro K , el factor de corrección E y el coeficiente

de correlación r obtenidos del ajuste de la ecuación 1.16, a las diferentes temperaturas de trabajo, se encuentran en la tabla 1.2.

	T/K	t/s	$\eta/mPa \cdot s$	$\rho/g \cdot cm^3$	$\nu/mm^2 \cdot s^{-1}$
	293.15	495.23	4.025[1]	0.81463[1]	4.941
1-Pentanol	298.15	430.36	3.497[1]	0.81096[1]	4.312
	303.15	375.69	3.022[1]	0.80726[1]	3.743
	293.15	365.36	2.941[2]	0.80956[3]	3.633
1-Butanol	298.15	321.77	2.571[3]	0.80575[3]	3.191
	303.15	284.47	2.271[3]	0.801995[4]	2.832
	293.15	274.91	2.202[1]	0.80352[1]	2.740
1-Propanol	298.15	244.88	1.973[1]	0.79945[1]	2.468
	303.15	218.82	1.733[1]	0.79547[1]	2.178
	293.15	126.58	0.9284[3]	0.73012[3]	1.272
Decano	298.15	118.05	0.8614[3]	0.72635[3]	1.186
	303.15	110.45	0.787[6]	0.7223[6]	1.090
	293.15	77.73	0.5466[3]	0.70267[3]	0.778
Octano	298.15	73.61	0.5151[3]	0.69862[3]	0.737
	303.15	69.86	0.478[6]	0.6945[6]	0.688
	293.15	60.74	0.4181[3]	0.68375[3]	0.612
Heptano	298.15	57.91	0.3967[3]	0.67946[3]	0.584
	303.15	55.30	0.369[5]	0.67528[5]	0.546

Tabla 1.1: Tiempos de fluencia experimentales t , viscosidades dinámicas η , densidades ρ y viscosidades cinemáticas ν obtenidos de la bibliografía a temperatura T .

T/K	$K/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$E/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$	r
293.15	$(9.974 \pm 0.011) \cdot 10^{-3}$	-20 ± 20	0.999998
298.15	$(1.000 \pm 0.003) \cdot 10^{-2}$	-20 ± 50	0.9999
303.15	$(9.950 \pm 0.013) \cdot 10^{-3}$	23 ± 17	0.99999

Tabla 1.2: Constante del viscosímetro K , factor de corrección E y coeficiente de correlación r obtenidos del ajuste de la ecuación 1.16 a temperatura T .

En las figuras 1.1 a 1.3, se encuentran representados los datos utilizados en el calibrado así como, la curva del ajuste a las correspondientes temperaturas.

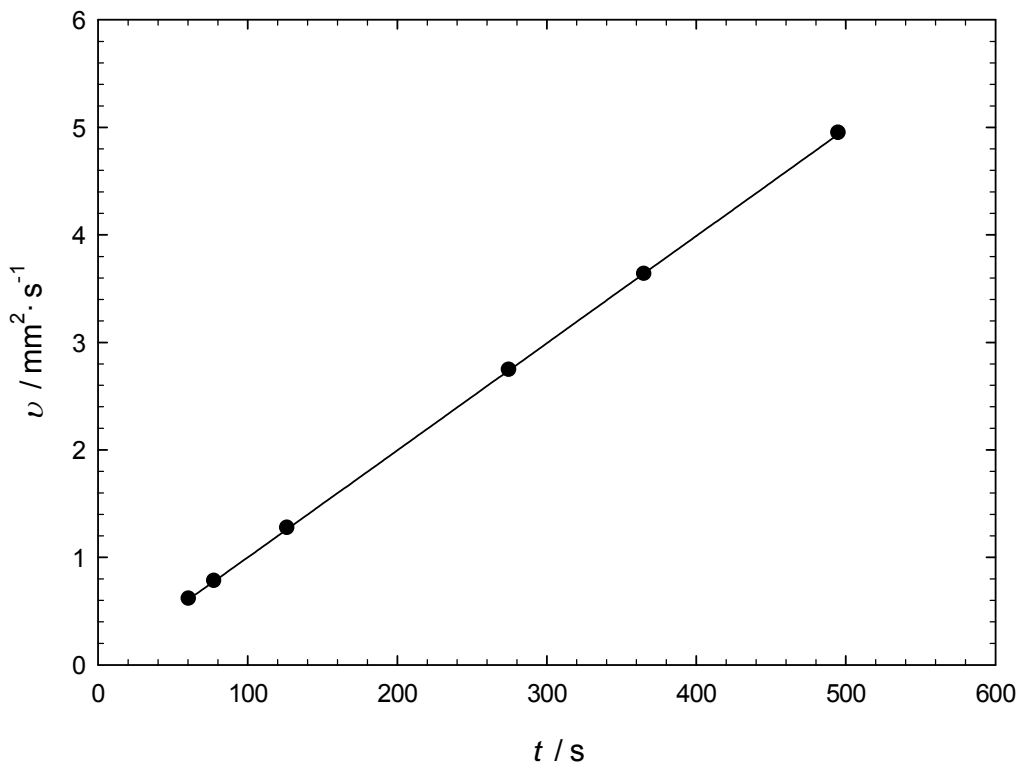


Figura 1.1: Calibrado a temperatura $T=293.15$ K.

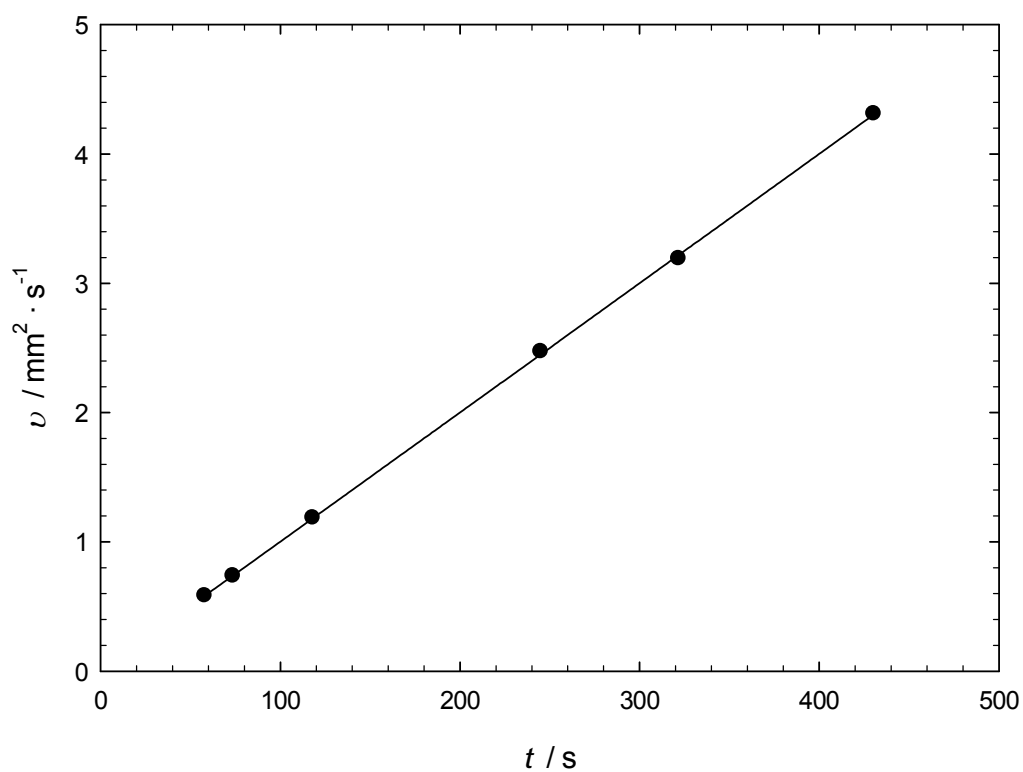


Figura 1.2: Calibrado a temperatura $T=298.15 \text{ K}$.

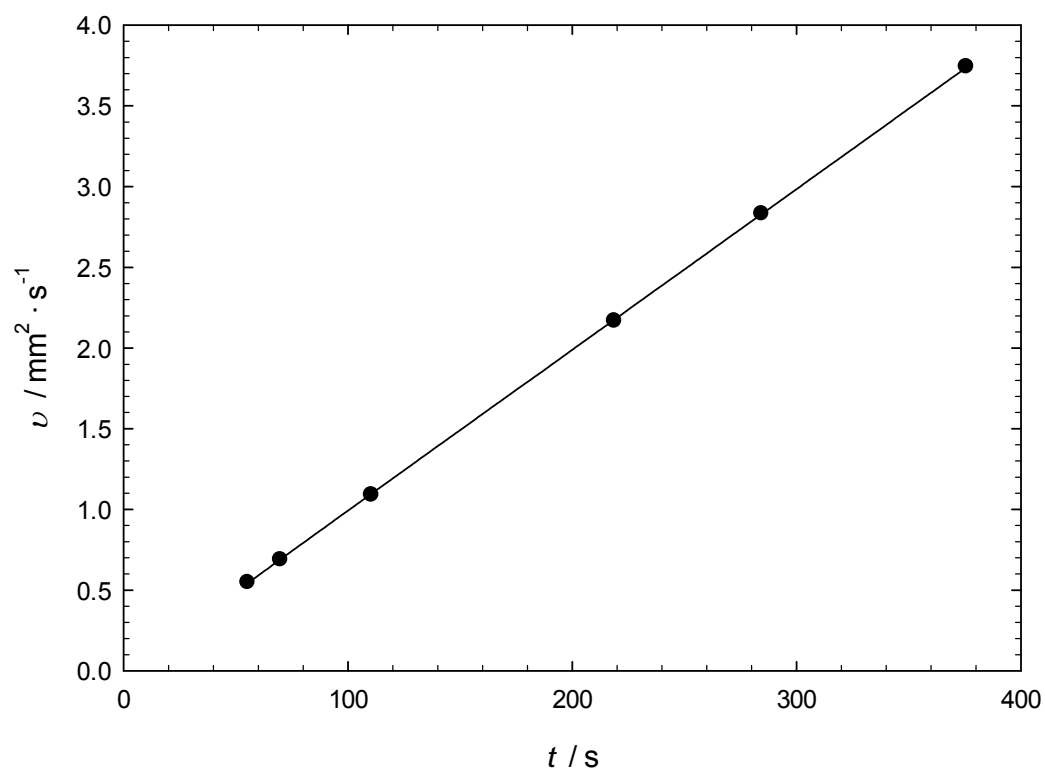


Figura 1.3: Calibrado a temperatura $T=303.15 \text{ K}$.

II. Viscosímetro con capilar de tipo Ic. Con un rango de medición de viscosidad cinemática de 1.2 – 18 mm²/s (cSt).

	T/K	t/s	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^3$	$\nu/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
	293.15	84.65	2.202[1]	0.80352[1]	2.740
1-Propanol	298.15	75.29	1.973[1]	0.79945[1]	2.468
	303.15	67.30	1.733[1]	0.79547[1]	2.178
	293.15	112.58	2.941[2]	0.80956[3]	3.633
1-Butanol	298.15	99.07	2.571[3]	0.80575[3]	3.191
	303.15	87.62	2.2568 [10]	0.80190[10]	2.814
	293.15	152.67	4.025[1]	0.81463[1]	4.941
1-Pentanol	298.15	132.65	3.497[1]	0.81096[1]	4.312
	303.15	115.82	2.926[11]	0.80760[11]	3.623
	293.15	203.52	5.3614[7]	0.81882[7]	6.548
1-Hexanol	298.15	174.74	4.592[3]	0.81534[3]	5.632
	303.15	150.75	3.7635[23]	0.81195[23]	4.635
	293.15	266.17	7.0793[7]	0.82236[7]	8.609
1-Heptanol	298.15	225.39	5.942[8]	0.8187[8]	7.258
	303.15	192.32	4.7853[23]	0.81530[23]	5.869
	293.15	342.98	9.161[1]	0.82520[1]	11.102
1-Octanol	298.15	286.99	7.5981[7]	0.82182[7]	9.245
	303.15	242.38	6.1023[9]	0.81831[9]	7.457
	293.15	539.06	14.4878[7]	0.83028[7]	17.449
1-Decanol	298.15	442.75	11.7968[7]	0.82698[7]	14.265
	303.15	367.25	9.342[13]	0.82314[13]	11.349

Tabla 1.3: Tiempos de fluencia experimentales t , viscosidades dinámicas η , densidades ρ y viscosidades cinemáticas ν obtenidos de la bibliografía a temperatura T .

Los líquidos y los datos extraídos de la bibliografía utilizados para el calibrado de este viscosímetro se encuentran en la tabla 1.3. La procedencia y pureza de los líquidos utilizados es la siguiente: 1-propanol (Fluka GC $\geq 99.5\%$), 1-butanol (Fluka GC $\geq 99.5\%$), 1-hexanol (Fluka GC $\geq 99\%$), 1-pentanol (Fluka GC $\geq 99\%$), 1-heptanol (Fluka GC $\geq 99\%$), 1-octanol (Fluka GC $\geq 99.5\%$).

La constante del viscosímetro K , el factor de corrección E y el coeficiente de correlación r obtenidos del ajuste de la ecuación 1.16, a las diferentes temperaturas de trabajo, se encuentran en la tabla 1.4.

T/K	$K/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$E/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$	r
293.15	$(3.235 \pm 0.002) \cdot 10^{-2}$	40 ± 110	0.999995
298.15	$(3.221 \pm 0.003) \cdot 10^{-2}$	-230 ± 80	0.999993
303.15	$(3.078 \pm 0.009) \cdot 10^{-2}$	-570 ± 170	0.99992

Tabla 1.4: Constante del viscosímetro K , factor de corrección E y coeficiente de correlación r obtenidos del ajuste de la ecuación 1.16 a temperatura T .

En las figuras 1.4 a 1.6, se encuentran representados los datos utilizados en el calibrado así como, la curva del ajuste a las correspondientes temperaturas.

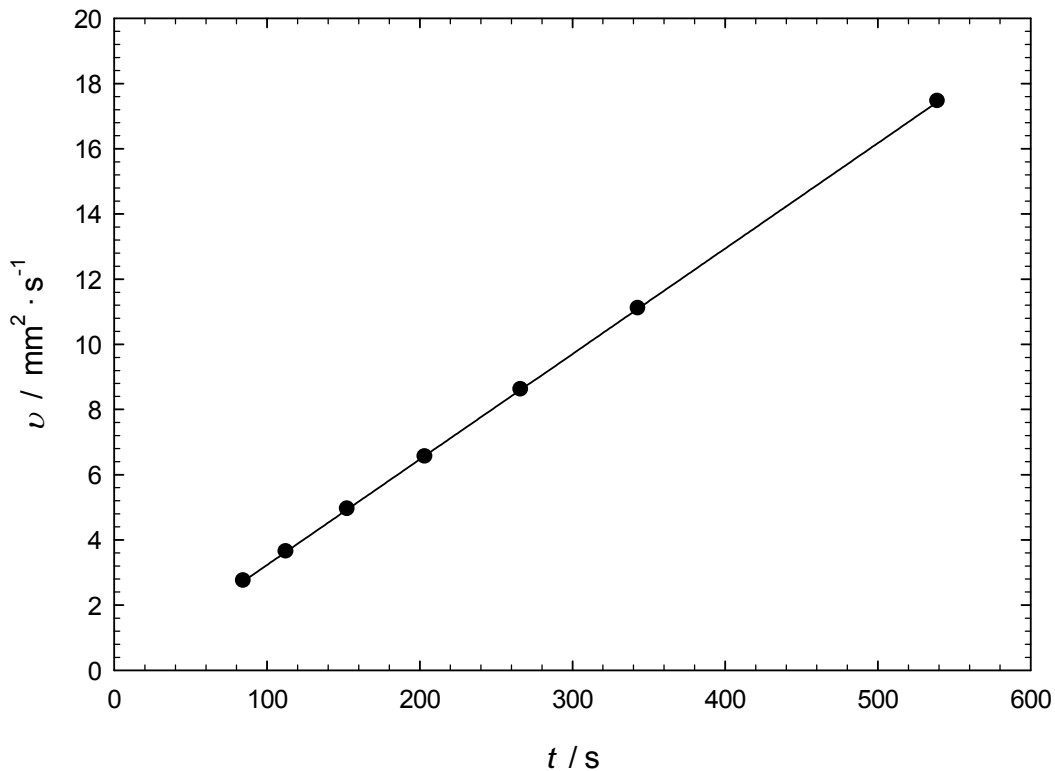


Figura 1.4: Calibrado a temperatura $T=293.15 \text{ K}$.

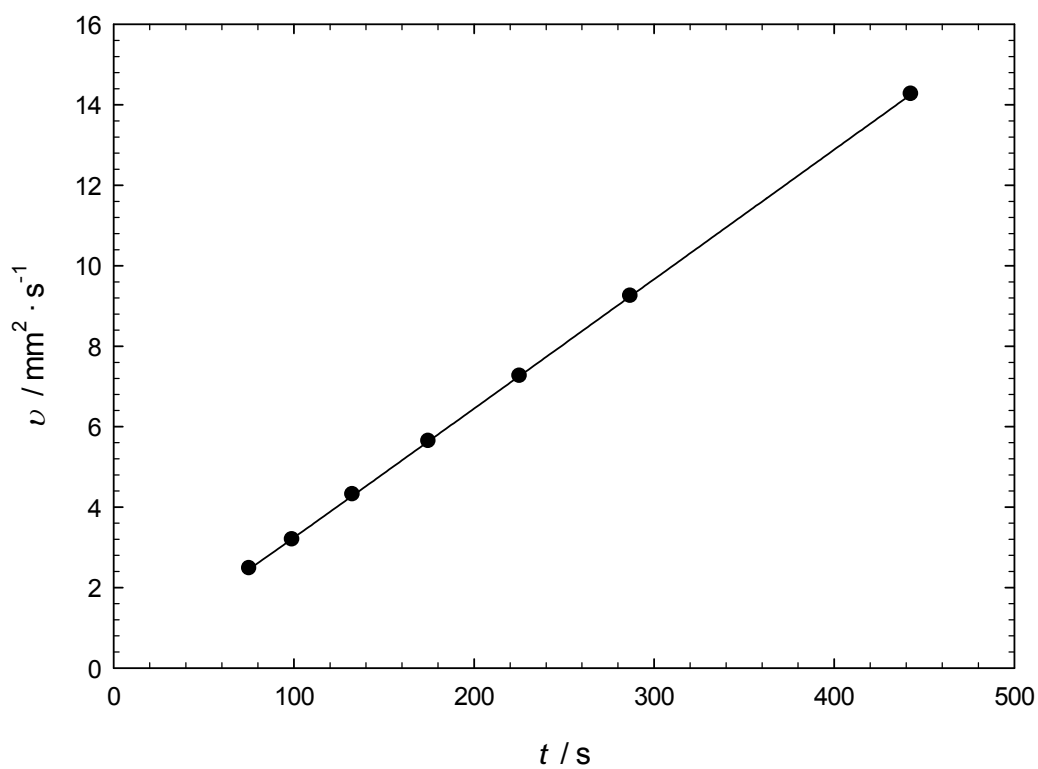


Figura 1.5: Calibrado a temperatura $T=298.15$ K.

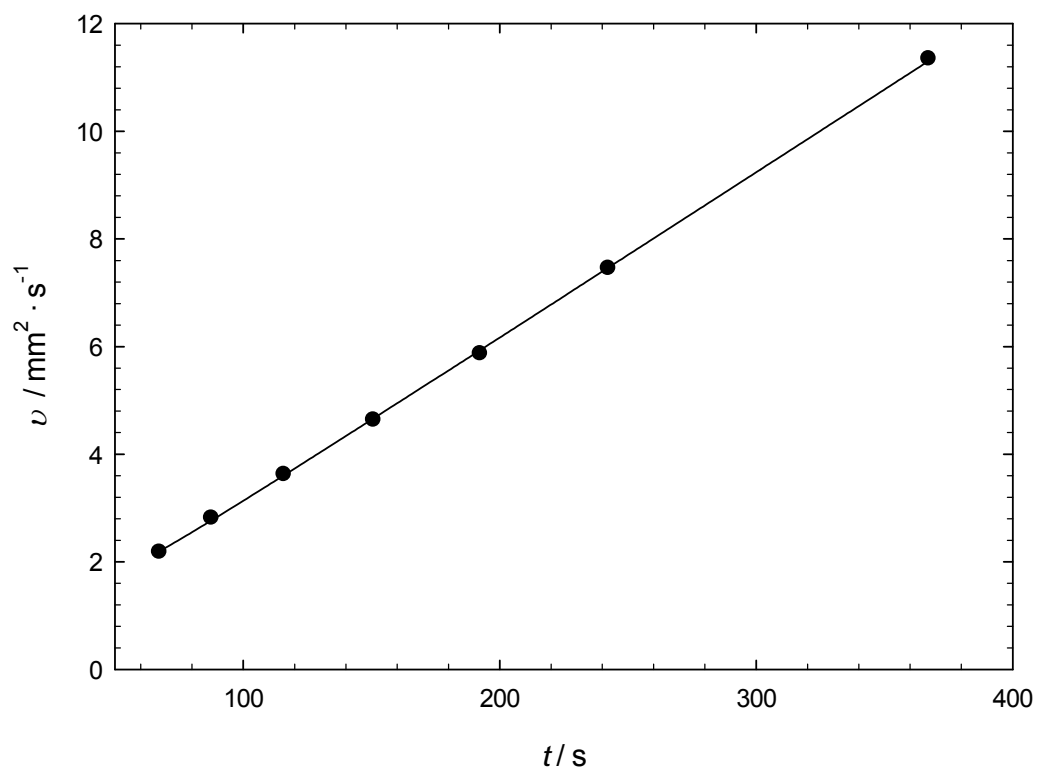


Figura 1.6: Calibrado a temperatura $T=303.15$ K.

III. Viscosímetro con capilar de tipo 0, con valores de medición de 0.2 – 1.2 mm²/s (cSt).

Los líquidos y los datos extraídos de la bibliografía utilizados para el calibrado de este viscosímetro se encuentran en la tabla 1.5. La procedencia y pureza de los líquidos utilizados es la siguiente: 2-propanona (Sigma – Aldrich GC ≥ 99.8%), 2-butanona (Fluka GC ≥ 99.5%), 2-pentanona (Fluka GC ≥ 99%), 2-heptanona (Fluka GC ≥ 98%) y dimetilcarbonato (Fluka GC ≥ 99%).

	T/K	t/s	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^3$	$\nu/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
	293.15	376.31	0.320[14]	0.79111[14]	0.404
2-Propanona	298.15	361.82	0.306[14]	0.78541[14]	0.390
	303.15	348.04	0.292[14]	0.77966[14]	0.375
	293.15	465.70	0.398[14]	0.80495[14]	0.494
2-Butanona	298.15	447.21	0.378[14]	0.79974[14]	0.473
	303.15	427.65	0.360[14]	0.79448[14]	0.453
	293.15	572.00	0.496[14]	0.80626[14]	0.615
2-Pentanona	298.15	543.86	0.469[14]	0.80142[14]	0.585
	303.15	518.16	0.444[14]	0.79658[14]	0.557
	293.15	907.42	0.815[3]	0.81537[3]	1.000
2-Heptanona	298.15	850.83	0.714[15]	0.81123[3]	0.880
	303.15	800.06	0.709[3]	0.806827[16]	0.879
	293.15	543.56	0.623[1]	1.06969[1]	0.582
Dimetilcarbonato	298.15	505.65	0.579[1]	1.06311[1]	0.545
	303.15	485.20	0.548[1]	1.05635[1]	0.519

Tabla 1.5: Tiempos de fluencia experimentales t , viscosidades dinámicas η , densidades ρ y viscosidades cinemáticas ν obtenidos de la bibliografía a temperatura T .

La constante del viscosímetro K , el factor de corrección E y el coeficiente de correlación r obtenidos del ajuste de la ecuación 1.16, a las diferentes temperaturas de trabajo, se encuentran en la tabla 1.6.

T/K	$K/\text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-2}$	$E/\text{mm}^2 \cdot \text{s}$	r
293.15	$(1.097 \pm 0.009) \cdot 10^{-3}$	2300 ± 1300	0.9994
298.15	$(1.040 \pm 0.012) \cdot 10^{-3}$	-2400 ± 1500	0.998
303.15	$(1.095 \pm 0.009) \cdot 10^{-3}$	2000 ± 1000	0.9994

Tabla 1.6: Constante del viscosímetro K , factor de corrección E y coeficiente de correlación r obtenidos del ajuste de la ecuación 1.16 a temperatura T .

En las figuras 1.7 a 1.9, se encuentran representados los datos utilizados en el calibrado así como, la curva del ajuste a las correspondientes temperaturas.

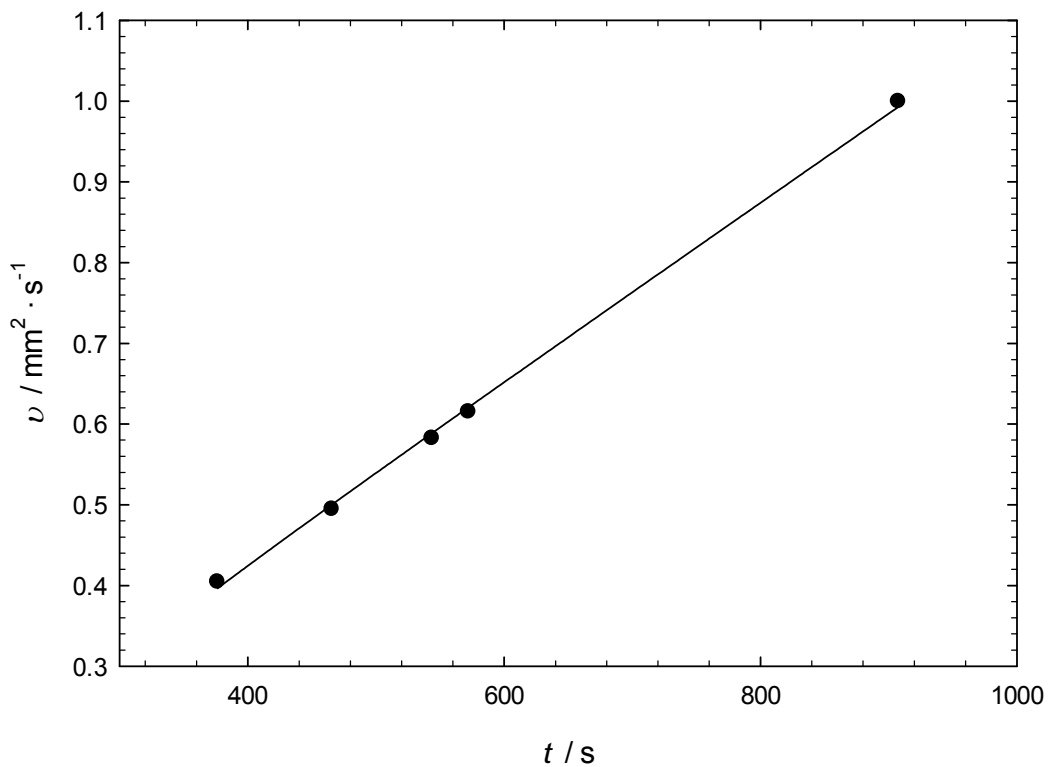


Figura 1.7: Calibrado a temperatura $T=293.15$ K.

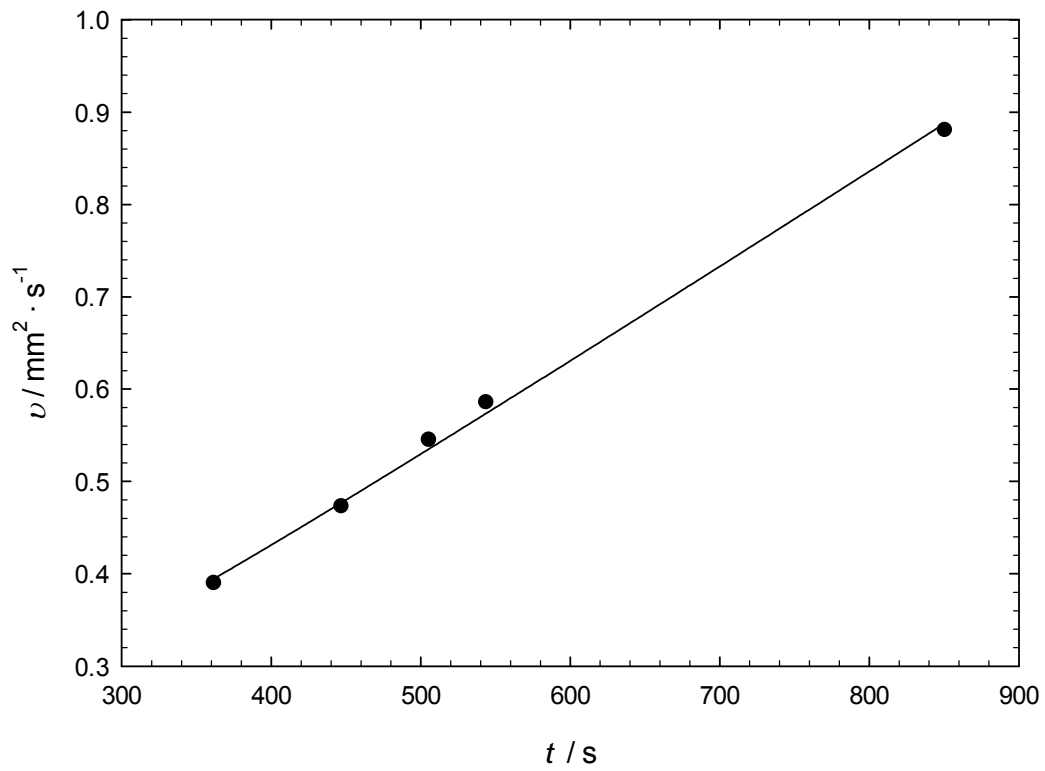


Figura 1.8: Calibrado a temperatura $T=298.15$ K.

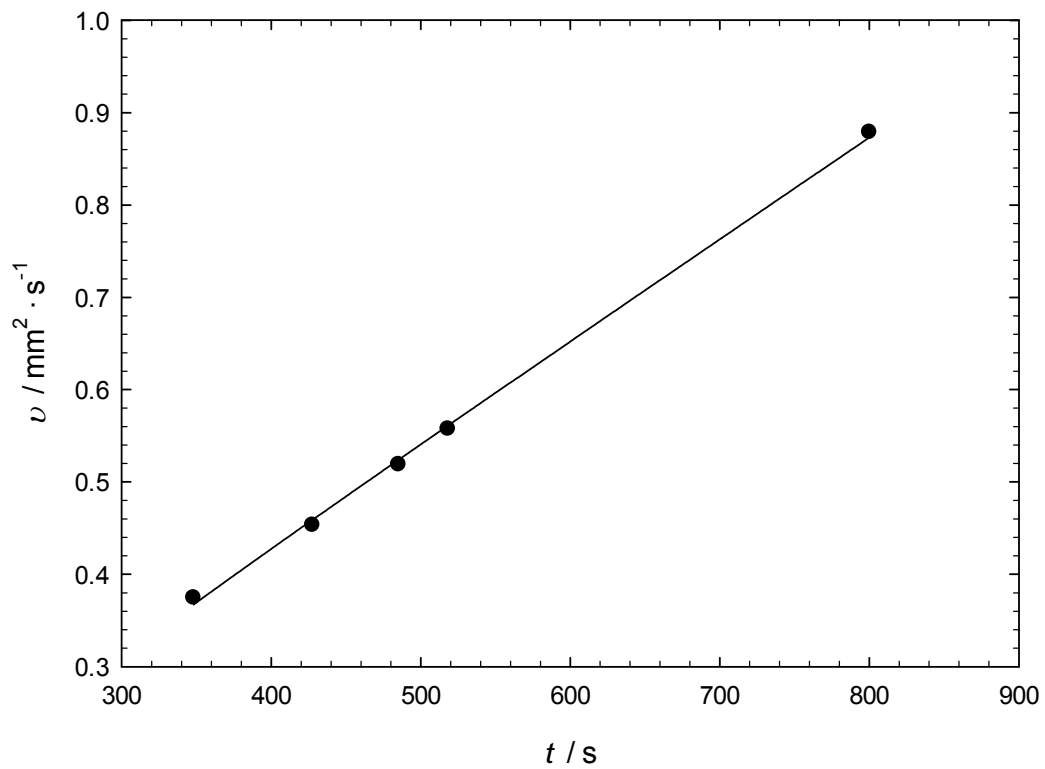


Figura 1.9: Calibrado a temperatura $T=303.15$ K.

Se define la desviación estándar σ de una regresión por la relación:

$$\sigma(F) = \left[\frac{1}{n - k} \sum (F_{cal} - F_{exp})^2 \right]^{1/2} \quad (1.18)$$

Así mismo la desviación relativa σ_r se obtiene mediante la expresión:

$$\sigma_r(F) = \left[\frac{1}{n - k} \sum \left(\frac{F_{cal} - F_{exp}}{F_{exp}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (1.19)$$

Donde $n - k$ nos da cuenta del número de grados de libertad de los datos a ajustar. En este caso como se realiza una regresión a una ecuación con dos parámetros $k = 2$.

En la tabla 1.7 se muestran los valores de σ y σ_r , donde $F = \nu$, de los ajustes de calibrado de los viscosímetros.

	capilar de tipo I	capilar de tipo Ic	capilar de tipo 0
T/K = 293.15			
$\sigma / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.008	0.017	0.008
σ_r	0.013	0.006	0.02
T/K = 298.15			
$\sigma / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.019	0.017	0.010
σ_r	0.03	0.007	0.03
T/K = 303.15			
$\sigma / \text{mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$	0.007	0.04	0.007
σ_r	0.013	0.018	0.019

Tabla 1.7: Desviación estándar y relativa correspondiente al calibrado de los viscosímetros a las diferentes temperaturas de trabajo.

1.4 Sistema test

Una vez calibrados los viscosímetros, se ha realizado un sistema test para comprobar la calidad de la técnica de medida y poder asegurar la bondad de nuestro equipo.

El sistema test elegido ha sido el dimetilcarbonato (Fluka GC \geq 99%) + 1-propanol (Fluka GC \geq 99.5%) a 293.15 K y 303.15 K, comparándose los datos obtenidos con los de la referencia [1]. Para realizar las medidas se han utilizado los viscosímetros de tipo I ($0.4 - 6 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (cSt)) y del tipo 0 ($0.2 - 1.2 \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (cSt)).

En primer lugar, se determina la viscosidad cinemática ν de la mezcla utilizando el viscosímetro adecuado. A continuación, se obtiene la viscosidad dinámica η utilizando la expresión (1.17). Posteriormente, se determina la desviación con respecto a la situación ideal de la viscosidad dinámica mediante la expresión:

$$\Delta\eta = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \quad (1.20)$$

donde x_1, x_2 son las fracciones molares de cada componente, y η_1, η_2 la viscosidad dinámica de los componentes puros.

Los datos de $\Delta\eta$ obtenidos se ajustaron por el método de mínimos cuadrados a una ecuación polinómica de tipo Redlich-Kister:

$$\Delta\eta = x_1(1 - x_1) \left[\sum_{i=0}^{k-1} A_i (2x_1 - 1)^i \right] \quad (1.21)$$

En este ajuste se supone que las fracciones molares están libres de error y que los datos experimentales utilizados para la obtención de $\Delta\eta$ poseen igual peso estadístico.

En las figuras 1.10 y 1.11 se encuentran representados los datos y las curvas del ajuste tanto de los datos experimentales como los de la referencia [1].

1. Temperatura $T = 293.15 \text{ K}$

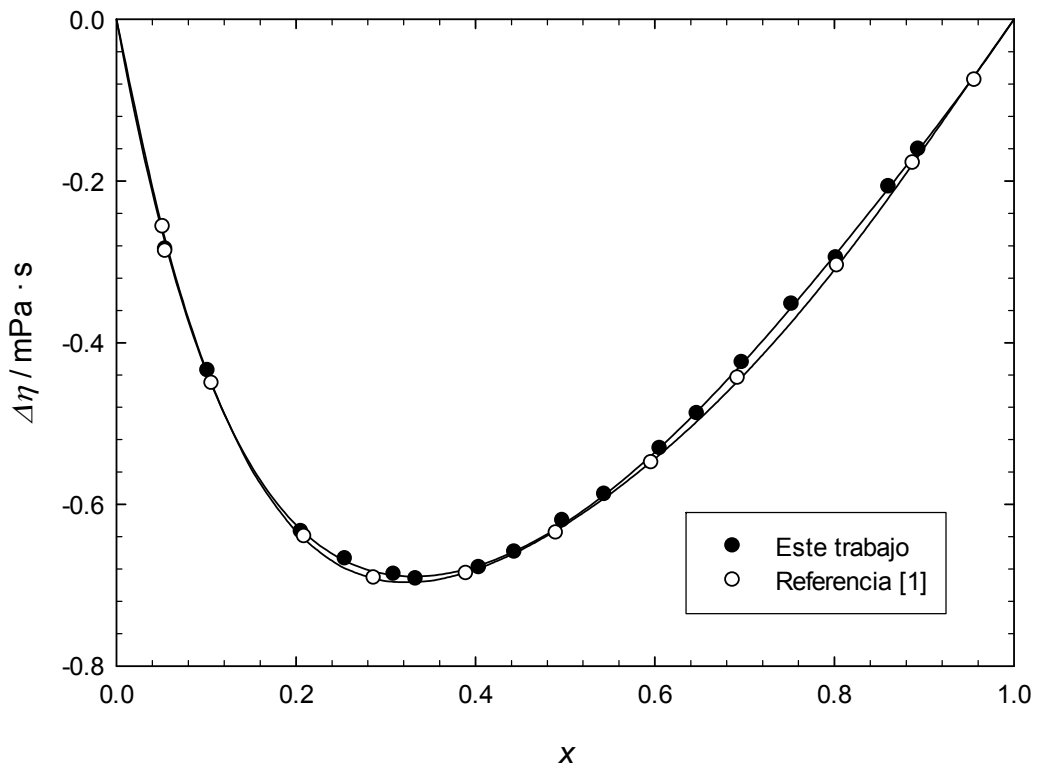


Figura 1.10: Comparación de los datos del sistema dimetilcarbonato (x) + 1-propanol ($1-x$) a 293.15 K con respecto a la referencia [1].

Los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister y la desviación estándar obtenidos de la regresión son los siguientes:

$$A_0 = -2.492 \pm 0.007 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_1 = 1.44 \pm 0.02 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_2 = -0.83 \pm 0.08 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_3 = 0.82 \pm 0.06 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_4 = -0.59 \pm 0.14 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\sigma = 0.004 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

A composición equimolar la diferencia entre los datos de la literatura [1] y los obtenidos en este trabajo es de un 0.4 %.

2. Temperatura $T = 303.15 \text{ K}$

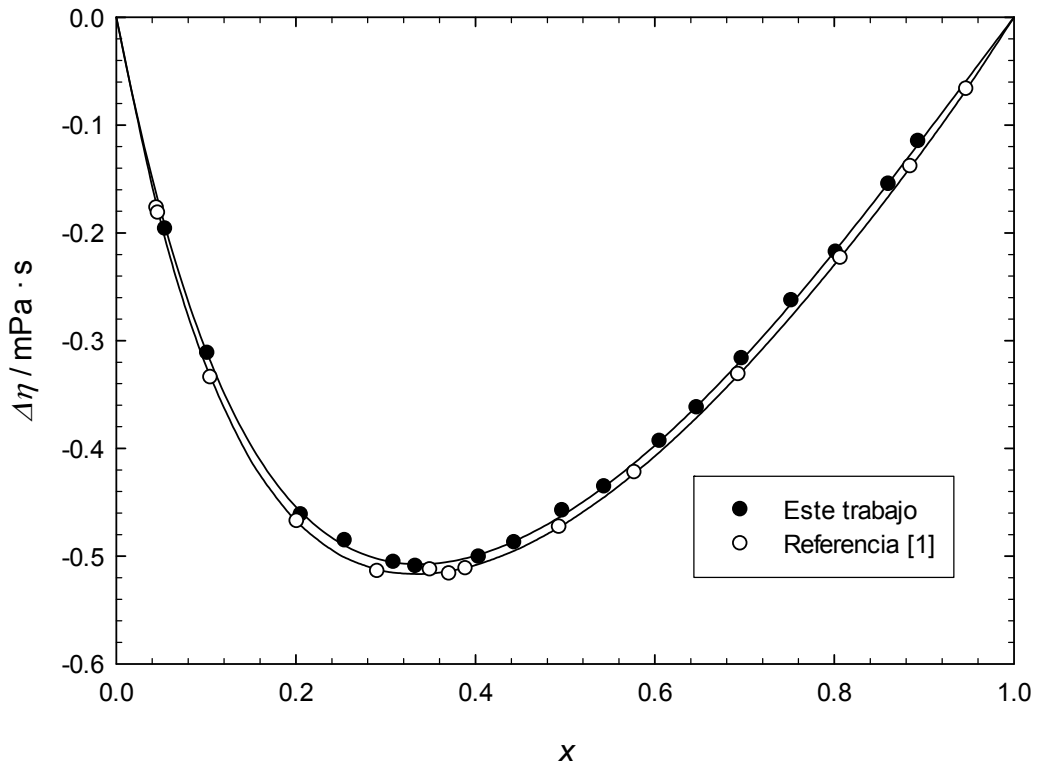


Figura 1.11: Comparación de los datos del sistema dimetilcarbonato (x) + 1-propanol ($1-x$) a 303.15 K con respecto a la referencia [1].

Del ajuste obtenemos los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister, así como sus errores y la desviación estándar.

$$A_0 = -1.842 \pm 0.005 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_1 = 1.044 \pm 0.016 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_2 = -0.64 \pm 0.05 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_3 = 0.53 \pm 0.04 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$A_4 = -0.19 \pm 0.09 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$\sigma = 0.002 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

A composición equimolar la diferencia entre los datos de la literatura [1] y los obtenidos en este trabajo es de un 2 %.

2. Densímetro

La medida de la densidad de un líquido suele realizarse con respecto a la de otro líquido que se ha recomendado o adoptado como referencia. Estos líquidos de referencia deben de poseer ciertas características como su no toxicidad, que sus propiedades no varíen en el tiempo, su fácil obtención y, por supuesto, que su densidad sea conocida con gran exactitud. Los patrones recomendados por la IUPAC [17] son el agua, mercurio, ciclohexano y 2,2,4-trimetilpentano.

2.1 Densímetros de tubo vibrante. Principios de medida.

Un densímetro de tubo vibrante consiste esencialmente en un tubo en forma de diapasón, construido de un material lo más químicamente inerte posible (acero o vidrio), al que se hace vibrar en un plano bien definido para evitar la aparición de posibles vibraciones elípticas cuya frecuencia de resonancia es ambigua.

El sistema mecánico así diseñado, se excita exteriormente y se lleva a la resonancia en amplitud para que los fenómenos disipativos, que pudieran existir, dejen de tener influencia. El modelo físico del oscilador armónico forzado y amortiguado relaciona la frecuencia de oscilación resonante ω_R con la frecuencia natural del oscilador libre ω_0 por medio de la expresión:

$$\omega_R^2 = \frac{\omega_0^2}{1 + \frac{1}{2Q^2}} \quad (1.22)$$

donde Q es el factor de calidad del sistema.

Para valores tan bajos como $Q = 3$, la diferencia entre ambas frecuencias es inferior al 3%. Los valores usuales del factor de calidad son de dos órdenes de magnitud superior por lo que, estos sistemas mecánicos nos permiten aproximar ω_R por ω_0 y así, analizar su movimiento con gran precisión.

Del análisis mecánico se deduce que puede relacionarse la densidad del líquido que hay en el interior del tubo con el cuadrado del periodo de resonancia del conjunto. A la temperatura de trabajo, se determinan las constantes de proporcionalidad para fluidos de densidad conocida y con ellas determinamos la densidad del líquido problema. De esta forma pueden conseguirse precisiones en la densidad de $5 \cdot 10^{-6} \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$

El diapasón puede asimilarse a una varilla delgada desde el punto de vista de su descripción mecánica, y su frecuencia de resonancia depende de su masa por unidad

de longitud y de una constante de fuerza. En nuestro caso, el tubo y el líquido que se encuentra en su interior, constituyen dicho diapasón. La masa efectiva del oscilador m es la suma de la masa desconocida m_0 del tubo que vibra y de la del líquido, m_e .

Ahora bien, a una temperatura fija el tubo del oscilador contiene un volumen V perfectamente determinado del líquido problema, por lo que podemos escribir:

$$m = m_0 + \rho V \quad (1.23)$$

El modo de vibración del oscilador puede asemejarse al de un muelle de constante elástica K , donde se engloban las constantes elásticas del tubo y del líquido.

El sistema mecánico llevado a la resonancia, oscilará con una frecuencia que puede aproximarse a la frecuencia natural y la amplitud de las oscilaciones no se verá amortiguada por ningún proceso disipativo, pudiendo expresar la frecuencia de oscilación f como:

$$2\pi f = \left(\frac{k}{m}\right)^{1/2} = \left(\frac{k}{m_0 + \rho V}\right)^{1/2} \quad (1.24)$$

Despejando la densidad de esta expresión, se obtiene:

$$\rho = -\frac{m_0}{V} + \frac{k}{4\pi^2 V f^2} = -\frac{m_0}{V} + \frac{k}{4\pi^2 V} T^2 \quad (1.25)$$

donde T es el periodo de resonancia del sistema.

Si suponemos que la constante elástica K del conjunto tubo-muestra es independiente del líquido considerado (lo cual es lógico, puesto que el módulo de compresibilidad de los líquidos es varios órdenes de magnitud inferior al de los sólidos), podemos reescribir la ecuación de la forma:

$$\rho = A + B \tau^2 \quad (1.26)$$

Siendo ahora A y B constantes características del aparato para un sistema mecánico dado (independientes del líquido considerado) y para una temperatura determinada.

Para la determinación de la densidad, se utiliza un líquido de referencia, usualmente el iso-octano (2,2,4-trimetilpentano), por lo que se aplica un método de densidad relativa. La densidad del líquido de referencia se puede expresar como:

$$\rho_{ref} = A + B \tau_{ref}^2 \quad (1.27)$$

Si restamos las dos ecuaciones anteriores se obtiene:

$$\rho = \rho_{Ref} + B (\tau^2 - \tau_{Ref}^2) \quad (1.28)$$

donde ρ y τ son la densidad y el periodo del líquido problema mientras que, ρ_{Ref} y τ_{Ref} son la densidad y el periodo del líquido de referencia, en este caso el 2,2,4-trimetilpentano.

El criterio de selección del 2,2,4-trimetilpentano como líquido de referencia, se debe a que es un líquido de densidad conocida y de gran pureza. Además, se ha observado que su periodo era el que menos fluctuaciones presentaba con la temperatura.

En cada sesión de medida y para cada temperatura es necesario realizar la medida del periodo del líquido de referencia y utilizar el dato de densidad obtenido de la literatura.

2.2 Medidas de Densidad

Las medidas de densidad a partir de las cuales se determinan diferentes propiedades de los sistemas estudiados, se han realizado con un densímetro de oscilación mecánica Anton Paar DMA-602.

El tubo en forma de U del densímetro está construido con borosilicato (Duran 50), un material sólido químicamente inerte que posee un volumen de 1.5 cm^3 y se encuentra inmerso en el interior de una célula cilíndrica de doble camisa de vidrio. El interior hermético de la célula contiene gas de una alta conductividad térmica, a fin de facilitar el equilibrio térmico entre el oscilador y el líquido termostático (agua en este caso) que fluye entre las dos paredes de la mencionada célula.

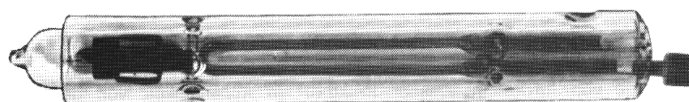


Figura 1.12: Celda de medida del densímetro Anton Paar DMA-602.

El dispositivo posee un sistema de control que lleva al oscilador a la resonancia para posteriormente, realizar la medida del periodo de la señal eléctrica que suministra el densímetro. El periodo de la señal de salida coincide con el periodo de resonancia de nuestro sistema mecánico de manera que, el problema experimental de la detección de la magnitud de interés, en nuestro caso, el periodo de resonancia, se reduce a medir una magnitud de tipo eléctrico. Esto facilita mucho la adquisición de datos, ya que las medidas eléctricas son susceptibles de un tratamiento digital. Por último y como equipo adicional, el densímetro posee iluminación que permite observar la célula de medida, y una pequeña bomba de aire cuya misión es conseguir una buena limpieza del interior del tubo.

Para el control de temperatura se ha utilizado un baño termostático LAUDA modelo RE 304, que además, dispone de una conexión para una sonda exterior y así poder controlar la temperatura en otro punto distinto al baño. Por esa razón, se ha instalado una sonda Pt 100 de clase A en el interior de la celda de medida del densímetro y conectada al baño termostático. Así, la temperatura de control está más próxima a la temperatura de la muestra. La estabilidad que se consigue es de ± 0.01 K.

Para la medida del periodo de la señal eléctrica que proporciona el densímetro, se utiliza un frecuencímetro Fluke PM 6669, que en nuestras condiciones de trabajo, tiene una resolución de 7 cifras significativas y una estabilidad de ± 0.5 ns. Además, este equipo dispone de una salida IEEE-488 que a través de un adaptador Agilent 82357 A transmite los datos a una entrada USB del PC.

El baño termostático dispone de un puerto RS-232 que permite el funcionamiento remoto del equipo. El control de éste, además de la adquisición de datos proveniente del frecuencímetro, está gestionado por un programa realizado con el sistema Hp VEE de Agilent. Una vez realizado el procesamiento de los datos, estos se exportan a un fichero Excel.

2.3 Calibrado del densímetro

El calibrado del densímetro se realiza a partir de la determinación del periodo de resonancia de líquidos puros de densidades bien conocidas a las tres temperaturas de trabajo: Iso-octano o 2,2,4-trimetilpentano (Fluka GC $\geq 99.5\%$), heptano (Fluka GC $\geq 99.5\%$), 1-propanol (Fluka GC $\geq 99.5\%$), benceno (Aldrich GC $\geq 99.9\%$), tolueno (Fluka GC $\geq 99.7\%$), ciclohexano (Fluka GC $\geq 99.8\%$) y agua. El agua utilizada es bidestilada y desionizada, realizándose el proceso de desionización con un equipo MiliQ después de la primera destilación.

Los resultados de las medidas de periodo de los líquidos utilizados en el calibrado, a las tres temperaturas de trabajo, se encuentran en la tabla 1.8.

	T/K	τ/ms	$\rho/g \cdot cm^{-3}$
	293.15	3.443848	0.69193[3]
2,2,4-trimetilpentano	298.15	3.438861	0.68781[3]
	303.15	3.433866	0.68368[19]
	293.15	3.436315	0.68375[3]
Heptano	298.15	3.431205	0.67946[3]
	303.15	3.426075	0.67519[3]
	293.15	3.547706	0.80361[3]
1-Propanol	298.15	3.542902	0.79960[3]
	303.15	3.538086	0.79547[1]
	293.15	3.616150	0.87900[3]
Benceno	298.15	3.610196	0.87360[3]
	303.15	3.604241	0.86829[3]
	293.15	3.721829	0.998206[3]
Agua	298.15	3.719613	0.997047[3]
	303.15	3.717209	0.99565[3]
	293.15	3.524770	0.778550[3]
Ciclohexano	298.15	3.519314	0.773890[3]
	303.15	3.513845	0.769172[17]
	293.15	3.605274	0.866830[3]
Tolueno	298.15	3.599931	0.862190[3]
	303.15	3.594590	0.857540[3]

Tabla 1.8: Periodo medido y densidad obtenida de la bibliografía temperatura T .

Para obtener las constantes características del densímetro, se realiza una regresión por el método de mínimos cuadrados de la ecuación (1.26), para cada temperatura de trabajo. Los valores de las constantes obtenidas así como la desviación estándar se encuentran en la tabla 1.9.

T/K	$A/g \cdot cm^{-3}$	$B/g \cdot cm^{-3} \cdot s^{-2}$	$\sigma/g \cdot cm^{-3}$
293.15	-1.1325 ± 0.0006	153820 ± 50	0.00008
298.15	-1.1326 ± 0.0006	153930 ± 50	0.00009
303.15	-1.1327 ± 0.0006	154030 ± 50	0.00008

Tabla 1.9: Periodo medido y densidad obtenida de la bibliografía a temperatura T .

En las figuras 1.12 a 1.14, se encuentran representados los datos utilizados en el calibrado así como, la curva del ajuste a las correspondientes temperaturas.

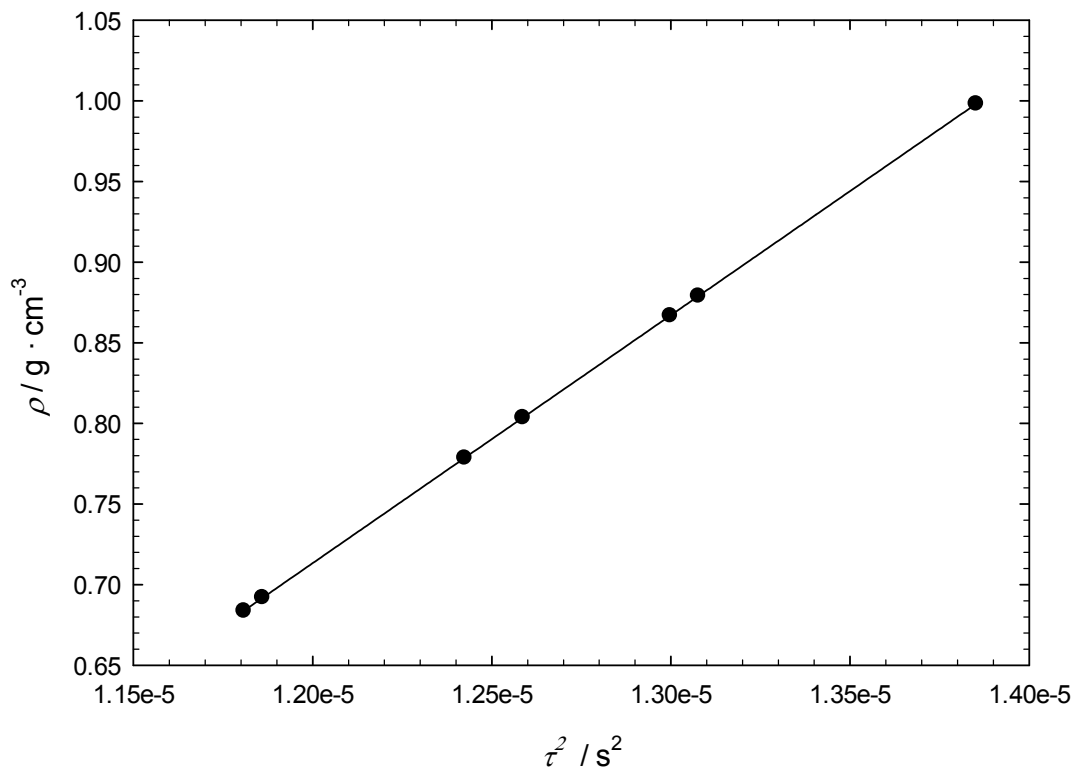


Figura 1.13: Calibrado a temperatura $T=293.15$ K.

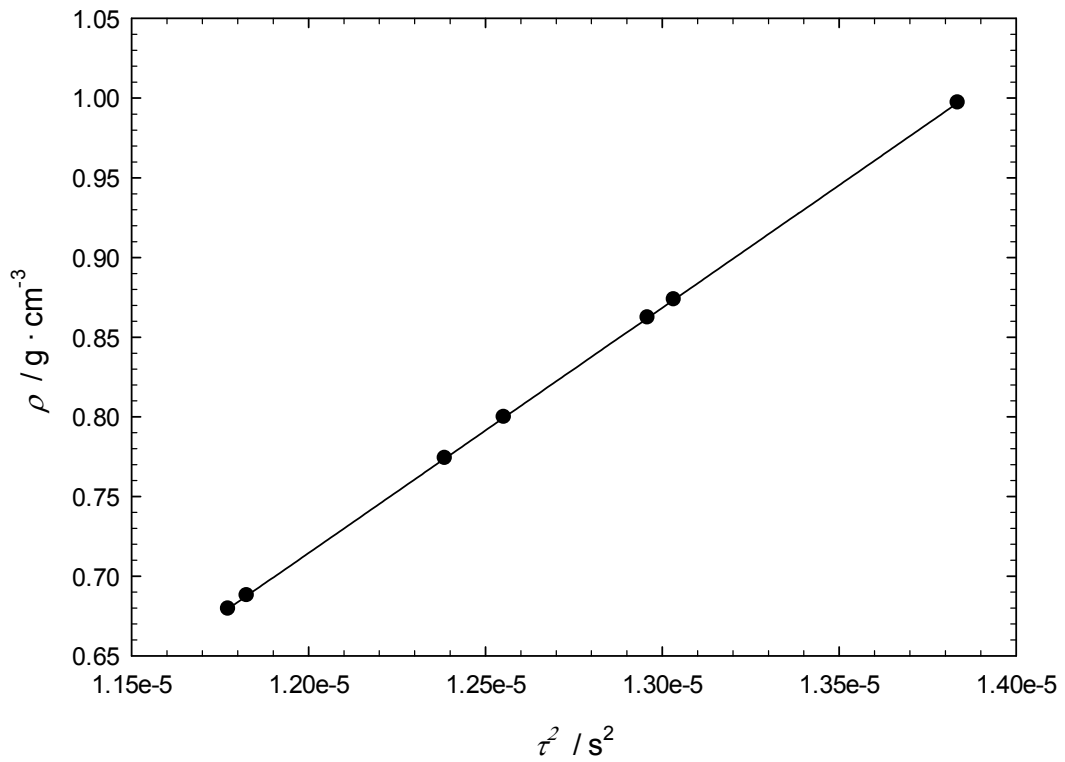


Figura 1.14: Calibrado a temperatura $T=298.15 \text{ K}$.

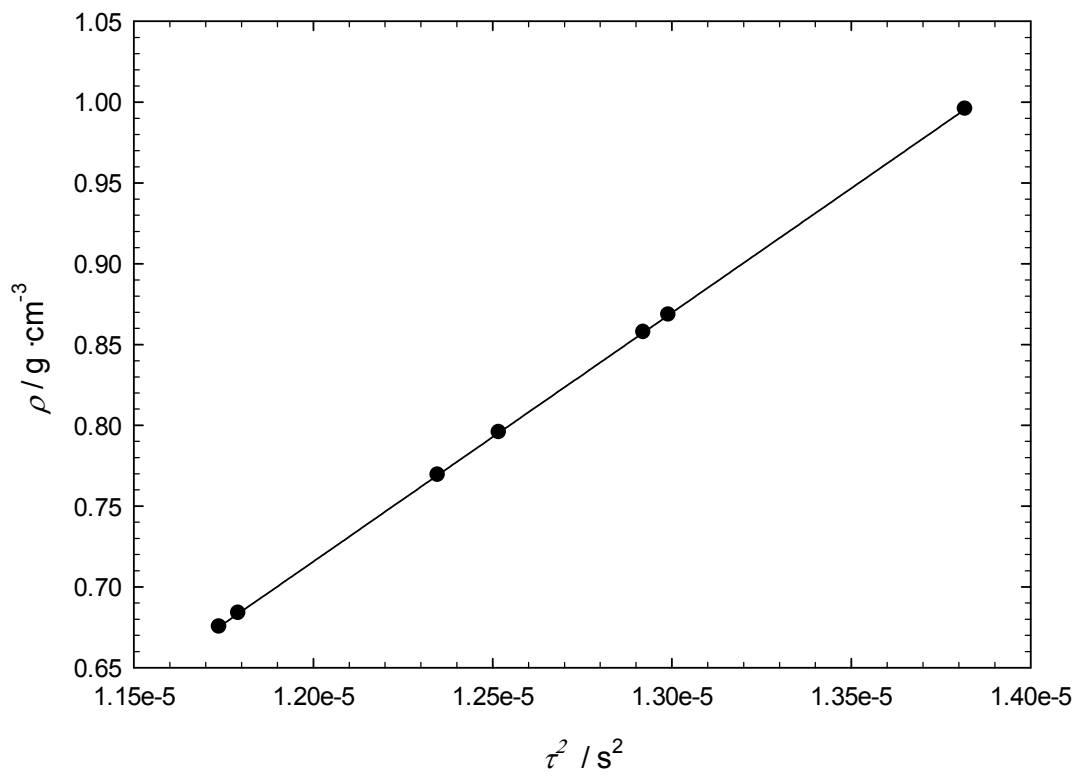


Figura 1.15: Calibrado a temperatura $T=303.15 \text{ K}$.

2.4 Sistema test

Como sistema test se ha medido el volumen molar de exceso del sistema ciclohexano (Fluka GC $\geq 99.5\%$) + benceno (Aldrich GC $\geq 99.9\%$) a 298.15 K, y se ha comparado con la literatura [20].

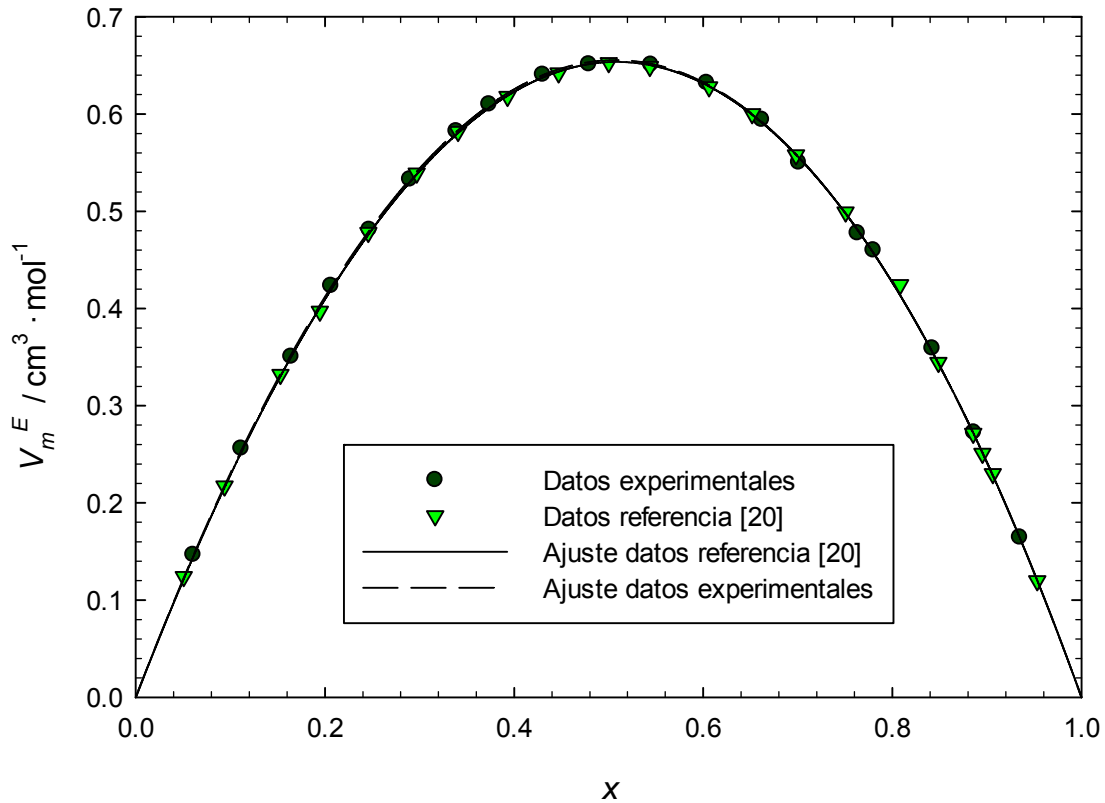


Figura 1.16: Sistema test (x) ciclohexano + (1-x) benceno a 298.15 K.

Del ajuste obtenemos los coeficientes de la ecuación de Redlich-Kister, así como sus errores y la desviación estándar.

$$A_0 = 2.621 \pm 0.003 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$A_1 = 0.076 \pm 0.007 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\sigma = 0.002 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

Comparando los resultados obtenidos con los proporcionados por la referencia [20], a composición equimolar, se ha observado una diferencia de un 0.3 %.

Para este sistema, Handa y Benson [51], realizaron el ajuste de un total de 164 puntos de V_m^E a 298.15 K y a presión atmosférica, correspondientes a las determinaciones

de Stokes et al. [52], Tanaka et al. [53], Kumaran y McGlashan [54], estableciendo los valores del mismo que se aceptan como patrón.

En la figura 1.16, se presentan las diferencias entre los datos medidos y los puntos patrón del ajuste realizado por Handa y Benson. Como puede verse, el acuerdo de nuestros resultados con la literatura es muy bueno, ya que la mayoría de las medidas efectuadas se desvían menos de un 1% con respecto a los datos de referencia.

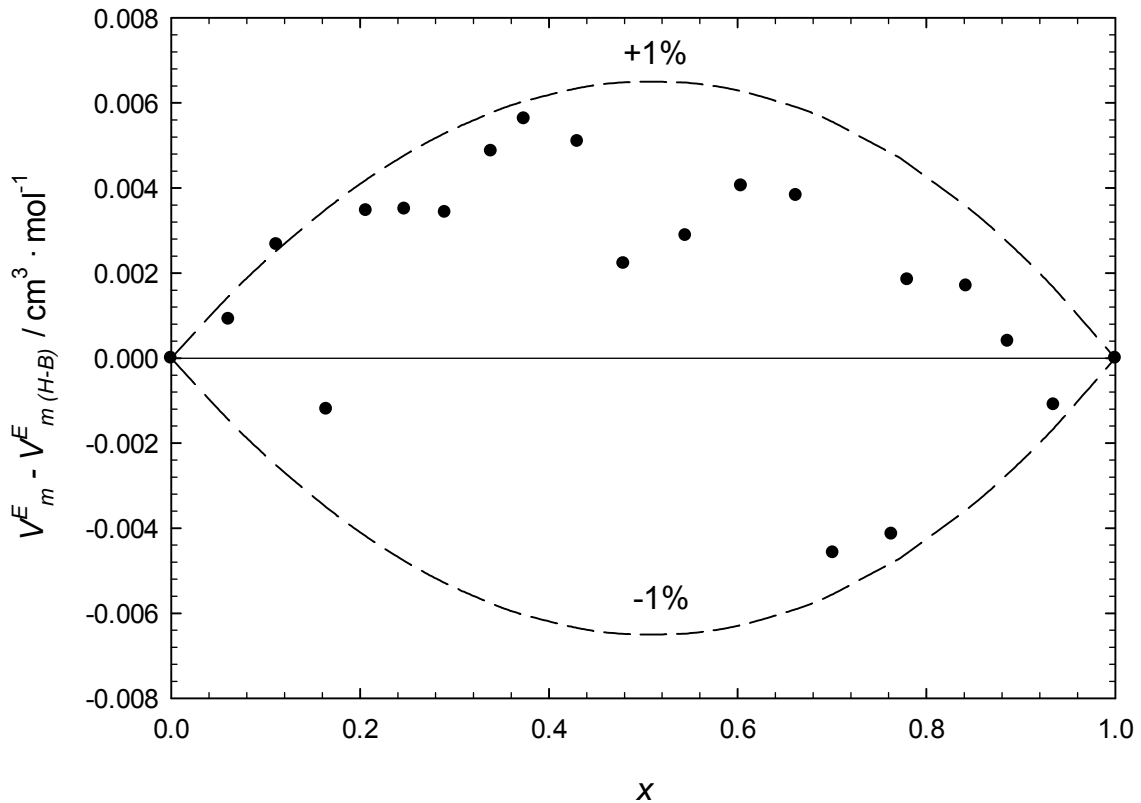


Figura 1.17: Diferencias entre los datos experimentales y los provenientes del ajuste efectuado por Handa-Benson ($V_m^{E(H-B)}$).

3. Refractómetro

El índice de refracción (n) es una magnitud que puede ser medida con una gran resolución, por lo es interesante relacionar esta magnitud con las interacciones que se producen en las mezclas. No se debe de olvidar que el índice de refracción es una propiedad que da cuenta de la interacción de la radiación electromagnética, en el rango de frecuencia del ultravioleta al infrarrojo, con la materia. Para indicar que la medida del índice de refracción se realiza utilizando la longitud de onda de la línea D del sodio ($\lambda = 589.26 \text{ nm}$), se añade el subíndice D al símbolo del índice de refracción (n_D). Teniendo en cuenta la teoría electromagnética, se define el índice de refracción como:

$$n = \sqrt{\varepsilon_r} \quad (1.29)$$

donde ε_r es la permitividad dieléctrica relativa.

En la región del espectro electromagnético donde se define el índice de refracción se encuentran las frecuencias de vibración de los iones y de los electrones y por lo tanto, de los fenómenos de dispersión de la constante dieléctrica asociados a la polarización inducida.

3.1 Refractómetro. Principios de medida

El refractómetro utilizado es el modelo RFM970 de la casa Bellingham + Stanley. Este refractómetro tiene un rango de medida del índice de refracción de 1.30 a 1.70, con una precisión de ± 0.00002 . El índice de refracción es función de la longitud de onda por lo tanto, es necesario especificar este parámetro. En este caso, se realizaron las medidas utilizando la longitud de onda constante de la línea D del sodio ($\lambda = 589.26 \text{ nm}$) que es la que dispone este equipo. Para el control de temperatura de la muestra, dispone de módulos Peltier que le permite una estabilidad de $\pm 0.02 \text{ K}$.

El principio de medida de este refractómetro se basa en el concepto de ángulo límite. La ley de la refracción se expresa de la siguiente manera:

$$n_p \text{ sen}\theta_i = n_m \text{ sen}\theta_r \quad (1.30)$$

donde n_p es el índice de refracción del prisma y n_m el índice de refracción de la muestra a medir. Como $n_p > n_m$, existe un cierto ángulo de



incidencia, llamado ángulo límite, al que corresponde un ángulo de refracción de $\theta_r = \pi/2$. Si un rayo incidente tiene un ángulo de incidencia mayor que el límite no se produce refracción sino que, se refleja en la superficie de separación de los dos medios siguiendo la ley de la reflexión, o en otras palabras, la superficie de separación en este caso se comporta como si fuese un espejo. A este efecto se le denomina reflexión total.

En el refractómetro, la muestra se sitúa en una de las caras de un prisma de zafiro que posee un índice de refracción de 1.7681 por lo que, el ángulo límite dependerá del índice de refracción de la muestra. El aparato dispone de un sistema óptico que hace variar automáticamente el ángulo de incidencia del haz luminoso que llega a la superficie de separación entre el prisma de zafiro y la muestra. Por medio de una serie de sensores se detecta cuando se produce reflexión total y conociendo el ángulo límite, se puede obtener fácilmente el índice de refracción de la muestra.

3.2 Calibrado del refractómetro

El calibrado es esencial para asegurar la precisión de las medidas y debe llevarse a cabo tanto en el extremo inferior (cero), como en extremo superior del rango de medición. Por lo tanto, en cada sesión de medidas y a cada temperatura se debe proceder a realizar el calibrado.

Para los sistemas medidos, se han utilizado el 2,2,4 trimetilpentano (Fluka GC \geq 99.5%) como líquido de calibrado del extremo inferior, y el tolueno (Fluka GC \geq 99.7%) como referencia para el extremo superior. Estos líquidos de calibración están recomendados por la referencia [17]. La elección de estos líquidos se ha debido tanto por su gran pureza, como por sus índices de refracción, que hace que dispongamos de un rango aceptable de medida.

Los valores del índice de refracción de los líquidos de calibrado a las tres temperaturas en las que se van a realizar las medidas y a la longitud de onda de $\lambda = 589.26$ nm, son las siguientes:

<i>T</i>/K	293.15	298.15	303.15
2,2,4 Trimetilpentano	1.39145[17]	1.38898[17]	1.38650[17]
Tolueno	1.49693[17]	1.49413[17]	1.49126[17]

Tabla 1.10: Índice de refracción n_D utilizados en el calibrado.

3.3 Sistema test

Se ha realizado un sistema test para comprobar la calidad de la técnica empleada. El sistema elegido es el metilciclohexano (Fluka GC $\geq 98\%$) + heptano (Fluka GC $\geq 99.5\%$) a 298.15 K. En la siguiente figura se compara el índice de refracción medido con los valores de la literatura [18].

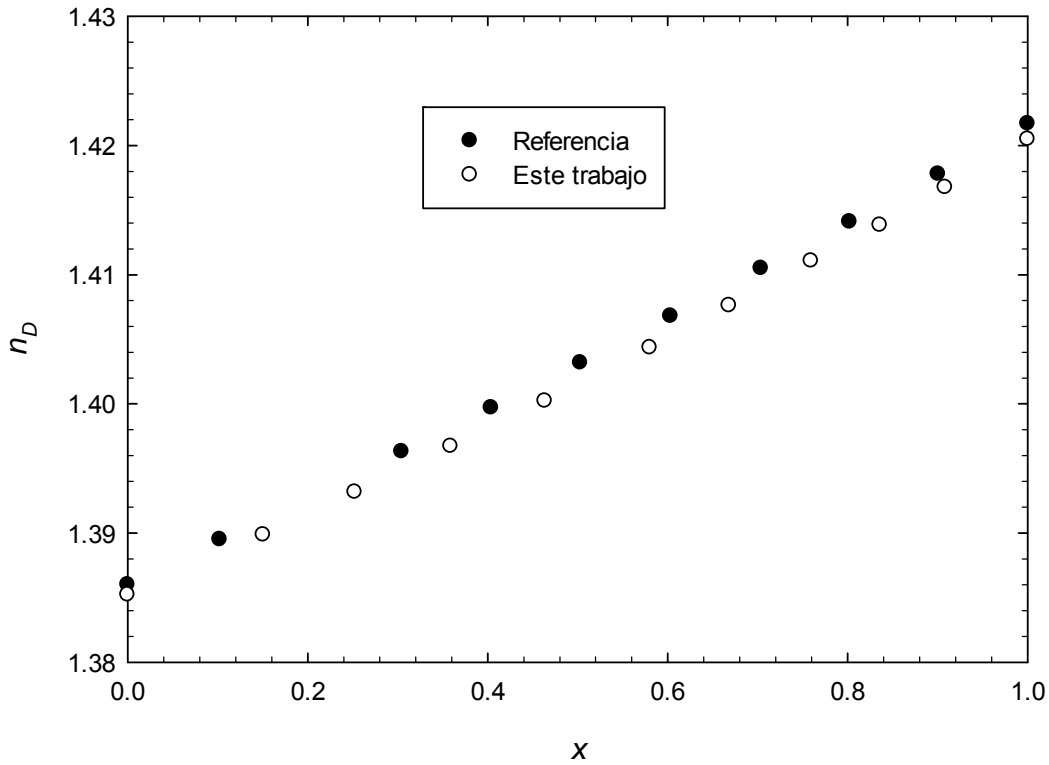


Figura 1.18: Sistema test (x) metilciclohexano + (1-x) heptano a 298.15 K.

Si se define el índice de refracción de exceso de una mezcla ideal [56] como:

$$n_D^{id} = [\phi_1 n_{D1}^2 + \phi_2 n_{D2}^2]^{1/2} \quad (1.31)$$

El índice de refracción de exceso n_D^E se obtiene mediante la expresión:

$$n_D^E = n_D - [\phi_1 n_{D1}^2 + \phi_2 n_{D2}^2]^{1/2} \quad (1.32)$$

siendo n_{Di} y n_D el índice de refracción del componente i y de la mezcla, respectivamente, a la longitud de onda de la línea D del sodio. ϕ_i es la fracción en volumen del componente i que se expresa como:

$$\phi_i = \frac{x_i V_{mi}}{\sum_{i=1}^2 x_i V_{mi}} \quad (1.33)$$

A composición equimolar la diferencia entre el índice de refracción de exceso n_D^E de la referencia [18] y de las medidas realizadas es de $6.21 \cdot 10^{-4}$.

4. Analizador de Impedancias

Para obtener las medidas de permitividad relativa de las diferentes mezclas, se ha utilizado un analizador de impedancias cuyo método de medida es el puente auto balanceado. Esencialmente, el sistema consta de una celda donde el líquido a estudiar es el dieléctrico de un condensador. Para controlar la temperatura de la celda de medida, y por lo tanto de la mezcla, se introduce en un baño termostático. Con las medidas de impedancia obtenemos la capacidad y la resistencia del condensador. A partir de dichas medidas se determina la permitividad relativa compleja del líquido en función de la frecuencia y de la temperatura.

4.1 Puente auto balanceado. Principios de Medida

El método del puente auto balanceado es el sistema más utilizado por los instrumentos de medida en baja frecuencia. Con este método podemos medir impedancias hasta una frecuencia de 110 MHz.

El objetivo del puente es conseguir que el potencial del punto L sea nulo. Para conseguir esto se debe equilibrar la corriente que pasa a través de la resistencia R con la corriente de la impedancia que se desea medir Z_x . La impedancia es calculada usando la medida de potencial en el punto H y el voltaje V.

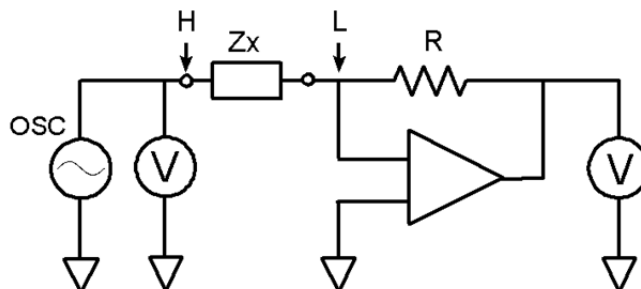


Figura 1.19: Diagrama simplificado del puente auto balanceado.

Mediante el siguiente diagrama de bloques simplificado de la sección analógica [24], vamos a analizar con más detalle el funcionamiento del analizador.

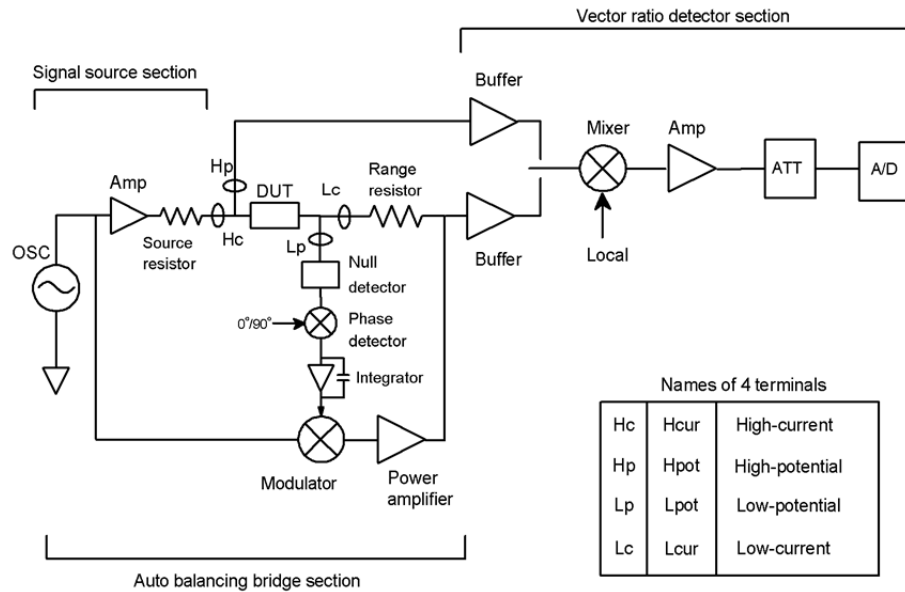


Figura 1.20: Diagrama de bloques de la sección analógica del puente de impedancias.

Como podemos observar, el circuito de medición se puede dividir en tres partes:

Fuente de señal

En esta sección se genera la señal que se aplica a la impedancia que se desea medir. La frecuencia de la señal varía entre 40 Hz a 110 MHz, con una resolución máxima de 1mHz. Para generar la señal con alta resolución se utiliza un sintetizador de frecuencias controlado por un microprocesador. Además de generarse la señal que alimenta a la impedancia se generan también las señales de referencia que se utilizan en el instrumento.

Puente auto balanceado.

El objetivo del puente es que el potencial en el terminal bajo (Lc, Lp) sea nulo. Para conseguir esto equilibra la corriente en la resistencia de rango con la corriente de la impedancia. En esta situación, el valor de la impedancia viene dado por:

$$Z_X = R_r \left(\frac{E_{DUT}}{E_{rr}} \right) \quad (1.34)$$

donde Z_X es la impedancia a medir, R_r la resistencia de rango conocida, E_{DUT} la tensión en la impedancia y E_{rr} la tensión en la resistencia

Cuando el puente está desequilibrado (la corriente que pasa por la resistencia y la corriente que pasa por la impedancia no son iguales), el detector de cero detecta una corriente de error. El detector de cero consiste básicamente en un convertidor corriente – tensión. Los detectores de fase de la etapa siguiente separan la tensión de error en componentes perpendiculares (0° y 90°). Las señales de salida del detector de fase pasan por un integrador que actúa de filtro, y se aplican al modulador para obtener las componentes de señal a 0° y 90° . La señal resultante se amplifica y realimenta a la resistencia de rango para cancelar la corriente a través de la impedancia, por lo que no circulará corriente por el detector de cero, estando por lo tanto, el puente equilibrado.

Detector vectorial

En esta sección, se mide la tensión E_{dut} de la impedancia y E_{rr} de la resistencia. Dado que se conoce el valor de la resistencia de rango, se puede obtener el valor de la impedancia. Los Buffers actúan como adaptadores de impedancia ya que tienen una alta impedancia de entrada (como los voltímetros). En la siguiente etapa, las señales son acondicionadas para convertirlas a formato digital mediante el convertidor analógico/digital. Una vez digitalizadas las tensiones pasan a la sección digital para ser tratadas.

4.2 Método Capacitivo. Principios de Medida.

La celda de medida utilizada es, en realidad, un condensador plano - paralelo cuyo dieléctrico es el líquido cuya constante dieléctrica relativa queremos obtener. Para llegar a ese objetivo, debemos medir la capacidad del condensador que se forma.

La constante dieléctrica relativa se define como la relación entre la constante dieléctrica del material y la del vacío. También hay que tener en cuenta que es una magnitud compleja.

$$\epsilon_r = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} = \epsilon_r' - i \epsilon_r'' \quad (1.35)$$

Tanto la parte real, como la parte imaginaria de ϵ_r se pueden obtener mediante las medidas de las dimensiones del condensador y la capacidad del mismo.

$$\epsilon_r' = \frac{d C_p}{S \epsilon_0} \quad (1.36)$$

$$\varepsilon_r'' = \frac{\sigma}{\omega \varepsilon_0} = \frac{d}{\omega \varepsilon_0 S R_p} \quad (1.37)$$

donde S es el área de las placas del condensador, d la distancia entre las placas, σ la conductividad, ω la frecuencia angular, C_p la capacidad del condensador, R_p la resistencia equivalente en paralelo y ε_0 la constante dieléctrica del vacío.

La constante dieléctrica del vacío se puede obtener, aproximadamente, a partir de las medidas de capacidad del condensador utilizando aire como dieléctrico.

$$\varepsilon_0 = \frac{d C_0}{S} \quad (1.38)$$

siendo C_0 la capacidad del condensador utilizando aire como dieléctrico

Con todas las expresiones anteriores se llega a relacionar la constante dieléctrica relativa con los parámetros eléctricos del condensador.

$$\varepsilon_r = \frac{C_p}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_p} \quad (1.39)$$

Debido a las capacidades parásitas, se hace necesario realizar correcciones en la ecuación. Para ello, se multiplica por un coeficiente de corrección que se obtiene mediante la siguiente expresión suministrada por el fabricante de la celda de medida (Agilent).

$$\alpha = \frac{100 |\varepsilon_r|}{97.0442 |\varepsilon_r| + 2.9558} \quad (1.40)$$

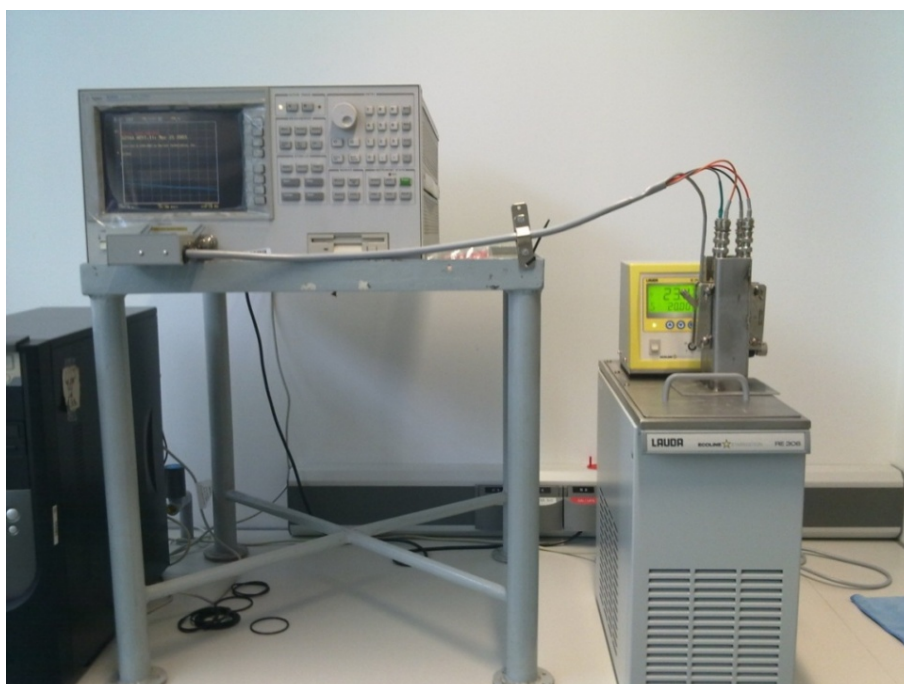
$$|\varepsilon_r| = \sqrt{\left(\frac{C_p}{C_0}\right)^2 + \frac{1}{(\omega C_0 R_p)^2}} \quad (1.41)$$

Una vez tenida en cuenta la corrección anteriormente citada, la ecuación para el cálculo de la permitividad dieléctrica relativa queda de la siguiente manera:

$$\dot{\varepsilon}_r = \alpha \varepsilon_r = \alpha \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_p} \right) \quad (1.42)$$

4.3 Medida de Permitividad Dieléctrica

El analizador empleado en las medidas es un Agilent 4294 A que se conecta, a través de 4 cables coaxiales de 1 m de longitud Agilent 16048G, con la celda de medida de permitividades de líquidos Agilent 16452A cuyo rango de frecuencia de medida es de 20 Hz – 30 MHz . La celda se introduce en un baño termostático LAUDA RE 306 para el control de temperatura, que posee una estabilidad de ± 0.01 K. Tanto el analizador como el baño termostático se han conectado a un PC, como en los anteriores equipos de medida ya descritos, y mediante un programa realizado en el sistema Hp VEE de Agilent se controla el sistema y se procesan las medidas, que posteriormente se exportan a un fichero Excel.



Analizador Agilent 4294A, celda de medida Agilent 16452A y baño termostático Lauda RE306

Las características más importantes del analizador Agilent 4294 A son las siguientes:

Señal de Prueba	Frecuencia: 40 Hz a 110 MHz, resolución 1 mHz Nivel de señal: 5 mV a 1 V rms
Parámetros de impedancia	Módulo de la impedancia $ Z $, fase θ , módulo de la admitancia $ Y $, resistencia R , reactancia X , admitancia G , susceptancia B , inductancia L , capacitancia C , factor de calidad Q y factor de disipación D
Rango de medición de impedancia	3 m Ω a 500 M Ω
Exactitud de la medida	0.08% de la lectura
Nivel de corriente continua	0 V a ± 40 V, 0 mA a ± 100 mA

4.4 Calibrado y Compensación del analizador de impedancias.

La realizar la calibración es necesario definir el plano de calibración y que coincida con el plano de medida, entonces se puede obtener la máxima precisión del analizador. En este caso, el plano de calibración y de medida está situado en los conectores de medida BNC situados en el equipo.

Para calibrar el instrumento, se conectan en el plano de calibración diferentes cargas estándar, y mediante el programa implementado en el instrumento, se realizan automáticamente los ajustes necesarios. Para estos equipos se suelen utilizar tres cargas: cortocircuito 0Ω , circuito abierto $0 S$ y carga conocida cuyo valor es de 50Ω . Normalmente el aparato de medida llega al usuario con la calibración ya realizada en el plano de medida anteriormente citado.

La compensación, en cambio, pretende reducir los efectos de las diferentes fuentes de error existentes entre la carga (impedancia residual, longitud eléctrica, admitancia...) y el plano de calibración del instrumento, mejorando así la precisión de la medida. Sin embargo, no siempre es posible eliminar por completo el error introducido por lo que, la precisión de la medida obtenida después de la compensación no es tan buena como la obtenida en el plano de calibración. Como la compensación no puede sustituir a la calibración, las medidas necesarias para realizar la compensación dependerán de la precisión de la calibración del instrumento. La compensación deberá realizarse después de que la calibración se haya completado.

En nuestro caso los cables de conexión y la celda de medida serán los elementos que nos generen error, por lo que será necesario realizar tanto la compensación de los cables, como una calibración en el nuevo plano de medida que se situará en el interior de la celda. Los cables utilizados en nuestras medidas tienen una configuración de par de cuatro terminales. Esta configuración consiste en 4 cables coaxiales cuyos blindajes se conectan entre ellos en el extremo de la carga, y a tierra en el extremo del equipo, como vemos en la siguiente figura:

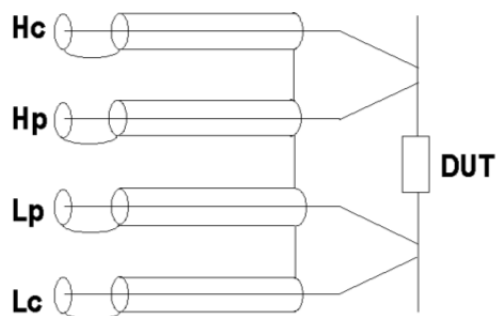


Figura 1.21: Diagrama de la configuración de par de cuatro terminales.

La conexión del conductor externo, o blindaje, a tierra produce el aislamiento de la señal que transporta el cable interno frente a tensiones parásitas. Mientras que, la corriente de retorno que circula por el blindaje anula el flujo magnético generado por la corriente que circula por el conductor interno. Esta configuración es la mejor solución para la medida de impedancias en un amplio rango. Sin embargo, la longitud del cable está limitada por la frecuencia ya que, la longitud del cable debe ser mucho menor que la longitud de onda de la señal de medida. El cable utilizado tiene 1 m de longitud por lo tanto, se pueden medir señales de hasta aproximadamente 15 MHz. Sin embargo, podemos ampliar la frecuencia de medida con nuestro analizador puesto que, es posible adaptar la impedancia de salida con la impedancia característica de los cables a alta frecuencia. Por supuesto esto es posible a causa de que los cables son del mismo fabricante que el equipo y conocen detalladamente sus características.

La utilización de los cables genera errores en la medida y pueden llegar a desequilibrar el puente. El instrumento es capaz de compensar los errores en la medida ya que son conocidas la longitud y las constantes de propagación del cable. En el caso del desequilibrio del puente, este se compensa haciendo un desplazamiento de fase. Para realizar las correcciones necesarias, y así realizar medidas de forma fiable, hay establecido un procedimiento de compensación de fase y de carga utilizando una resistencia de 100 Ω suministrada por el fabricante. La técnica de compensación más utilizada es modelar un circuito equivalente que represente todos los errores parásitos y residuales utilizando una carga en tres situaciones: cortocircuito, circuito abierto y carga conocida. El analizador realiza las mediciones en las tres situaciones y calcula las correcciones que debe de aplicar. Para realizar la calibración en el interior de la celda, que es el nuevo plano de medida, se utiliza únicamente la situación en cortocircuito ya que, el circuito abierto es utilizado para realizar la medida de la capacidad en vacío, y así obtener la permitividad relativa, y la estructura de la celda impide realizar la compensación utilizando una carga conocida.

Como no se pueden realizar dos de las tres técnicas de compensación se puede observar un error en las medidas a partir de unos 5 MHz. A causa de esto, se produce una discontinuidad y un error excesivo en la medida del ángulo de fase. Existe un procedimiento no oficial desarrollado por los ingenieros de Agilent que minimiza este fenómeno y que será explicado en el Apéndice B.

4.5 Medidas de comprobación.

Para comprobar que después de haber realizado las compensaciones correspondientes el equipo realiza las medidas de forma satisfactoria, se han realizado medidas de permitividad relativa estática de líquidos puros y se han comparado con la bibliografía:

Líquido	T/K	ϵ_r	
		Exp.	Lit.
Metanol	293.15	33.60	33.64 [26]
			33.58 [25]
	298.15	32.62	32.66 [26]
			32.7 [39]
	303.15	31.67	31.69 [26]
			31.62 [40]
1-Propanol	293.15	21.23	21.15 [26]
			21.24 [25]
	298.15	20.54	20.42 [26]
			20.44 [30]
	303.15	19.84	20.33 [32]
			19.75 [26]
303.15	19.84	19.27 [31]	
		19.86 [25]	
Etanol	298.15	24.34	24.35 [41]
			24.25 [33]
1-Butanol	293.15	18.21	18.28 [27]
			18.13 [34]
	298.15	17.58	17.58 [27]
			17.54 [30]
	303.15	16.95	17.43 [32]
			16.91 [27]
303.15	16.95	16.96 [25]	

	293.15	11.97	11.906 [42]
			11.75 [34]
1-Heptanol	298.15	11.47	11.45 [28]
			11.53 [29]
	303.15	10.98	10.8724 [43]
			10.7 [35]
	293.15	8.41	8.38 [29]
			7.93 [36]
1-Decanol	298.15	8.01	8.03 [30]
			7.790 [38]
	303.15	7.63	7.306 [44]
			7.10 [36]
	293.15	2.31	2.28397 [45]
			2.2827 [37]
Benceno	298.15	2.30	2.27401 [45]
			2.2736 [37]
	303.15	2.29	2.26404 [45]
			2.2645 [37]
	293.15	2.043	2.02431 [45]
			2.0229 [47]
Ciclohexano	298.15	2.034	2.01714 [46]
			2.01652 [45]
	303.15	2.031	2.0119 [25]
			2.00852 [45]

Referencias.

- [1] E. Romano, J.L. Trenzado, E. González, J.S. Mateos, L. Segade, E. Jiménez. Thermophysical properties of four binary dimethyl carbonate + 1-alcohol systems at (288.15-313.15) K. *Fluid Phase Equilib.* 211, (2003), 219-240.
- [2] A. Rodriguez, J. Canosa, A. Domínguez, J. Tojo. Viscosities of dimethyl carbonate with alcohols at several temperatures UNIFAC-VISCO interaction parameters (-OCOO-/alcohol). *Fluid Phase Equilib.* 216, (2004), 167-174.
- [3] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. *Organic Solvents, Physical Properties and Methods of Purification. Techniques of Chemistry. Volume II. Fourth edition.* New York, John Wiley and sons, 1986.
- [4] I. Mozo, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, N. Riesco. Thermodynamics of mixtures containing alkoxyethanols. Part XXV. Densities, excess molar volumes and speeds of sound at 293.15, 298.15 and 303.15 K, and isothermal compressibilities at 298.15 K for 2-alkoxyethanol+1-butanol system. *J. Mol. Liq.* 140, (2008), 87-100.
- [5] J. S. Matos, J. L. Trenzado, E. González, R. Alcalde. Volumetric properties and viscosities of the methylbutanoate + *n*-heptane + octane ternary system and its binary constituents in the temperature range from 283.15 to 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 186, (2001), 207-234.
- [6] B. González, A. Domínguez, J. Tojo. Dynamic viscosities of 2-butanol with alkanes (C_8 , C_{10} , and C_{12}) at several temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 36, (2004), 267-275.
- [7] Adel S. Al-Jimaz, Jasem A. Al-Kandary, Abdul-Haq M. Abdul-Latif. Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol and 1-decanol at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 218, (2004), 247-260.
- [8] Z. Shan, A.-F.A. Asfour. Viscosities and densities of nine binary 1-alkanol systems at 293.15 K and 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 44, (1999), 118-123.
- [9] S. L. Oswal, H. S. Desai. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures 4. 1-alkanol+tri-*n*-butylamine mixtures at 303.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 204, (2003), 281-294.
- [10] S. L. Oswal, K.D. Prajapati, P. Oswal, N.Y. Ghael, S.P. Ijardar. Viscosity of binary mixtures of 1-alkanol+cyclohexane, 2-alkanol+cyclohexane and 1-alkanol+methylcyclohexane at 303.15 K. *J. Mol. Liq.* 116, (2005), 73-82.

- [11] M.N.M. Al-Hayan, Abdul-Haq M. Abdul-latif. Excess molar volumes and viscosities of (1,1,2,2-tetrabromoethane+1-alkanols) at $T=(293.15$ and $303.15)$ K. J. Chem. Thermodyn. 38, (2006), 68-74.
- [12] S. L. Oswal, H. S. Desai. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures 3. 1-alkanol+di-*n*-propylamine, and di-*n*-butylamine mixtures at 303.15 and 313.15 K. Fluid Phase Equilib. 186, (2001), 81-102.
- [13] I-Chin Pan, Muoi Tang, Yan-Ping Chen. Densities and viscosities of binary liquid mixtures of vinyl acetate, diethyl oxalate and dibutyl phthalate with normal alkanols at 303.15 K. J. Chem. Eng. Data 45, (2000), 1012-1015.
- [14] B. González, A. Domínguez, J. Tojo. Physical properties of the binary systems methylcyclopentane with ketones (acetone, butanone and 2-pentanone) at $T = (293.15, 298.15$ and $303.15)$ K. New UNIFAC-VISCO interaction parameters. J. Chem. Thermodyn 38, (2006), 707-716.
- [15] D.R. Lide, H.V. Kehiaian. CRC Handbook of Thermophysical and Thermochemical Data. CRC Press, 1994.
- [16] J. A. González, I. Alonso, I. Mozo, I. García, J.C. Cobos. Thermodynamics of (ketone+amine) mixtures. Part VI. Volumetric and speed of sound data at (293.15, 298.15, and 303.15) K for (2-heptanone+dipropylamine, +dibutylamine, or +triethylamine) systems. J. Chem. Thermodyn. 43, (2011), 1506-1514.
- [17] K. N. Marsh. Recommended Reference Materials for the Realitation of Physicochemical Properties. Blackwell Scientific Publications.
- [18] J.G. Baragi, M.I. Aralaguppi , M.Y. Kariduraganavar, S.S. Kulkarni, A.S. Kittur, T.M. Aminabhavi. Excess properties of the binary mixtures of methylcyclohexane + alkanes (C_6 to C_{12}) at $T=298.15$ K to $T=308.15$ K. J. Chem. Thermodyn. 38, (2006), 75-83.
- [19] J. Nath. Speed of sound in and isentropic compressibilities of (*n*-butanol + *n*-pentane) at $T=298.15$ K, and (*n*-butanol + *n*-hexane, or *n*-heptane, or *n*-octane, or 2,2,4-trimethylpentane) at $T=303.15$ K. J. Chem. Thermodyn. 30, (1998), 885-895.
- [20] S. Villa. Contribución Experimental y Teórica al Estudio de las Propiedades Termodinámicas de Mezclas Líquidas Formadas por Aminas y Alcanos o 1-Alcoholes. Tesis doctoral (2003). Universidad de Valladolid.
- [21] J. Kestin, M. Sokolov, W.A. Wakeham. Theory of capillary viscometers. Appl. Sci. Res. 27, (1973), 241-264.
- [22] M.R Cannon, R.E. Manning, J.D. Bell. Viscosity measurement kinetic energy correction and new viscometer. Anal. Chem. 32, (1960), 355-358

- [23] S.L. Oswal, H.S. Desai, Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures 2-Butylamine + 1-alkanol mixtures at 303.15 K and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 161, (1999), 191-204.
- [24] Impedance Measurement Handbook. 2003 Agilent Technologies.
- [25] M. Claudius. Diploma work. Merseburg. Germany. 1975. Cf [55].
- [26] A.P. Gregory, R.N. Clarke: Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range 5-50°C. *Meas. Sci. and Tech.* 16, (2005), 1506-1516.
- [27] D. Chęcińska-Majak, A. Bald, R. J. Sengwa. Static permittivities of *n*-propanol mixtures with ethanol, isomers of propanol, and butanol at temperature (288.15–308.15) K. *J. Mol. Liq.* 179, (2013), 72-77.
- [28] T. P. Iglesias, J. L. Legido, S. M. Pereira, B. de Cominges, M. I. Paz Andrade. Relative permittivities and refractive indices on mixing for (*n*-hexane + 1-pentanol, or 1-hexanol, or 1-heptanol) at $T = 298.15$ K. *J. Chem. Thermodyn.* 32, (2000), 923-930.
- [29] T. Shinomiya. Dielectric relaxation and intermolecular association for 1-decanol. Temperature and dilution dependences of monomer and three hydrogen-bonded species. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, (1989), 2258-2262.
- [30] T. Shinomiya. Dielectric dispersion and intermolecular association for 28 pure liquid alcohols. The position dependence of hydroxyl group in the hydrocarbon chain. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, (1989), 908-914.
- [31] V.A. Rana, A. D. Vyas. Dielectric relaxation study of mixtures of 1-propanol with aniline, 2-chloroaniline and 3-chloroaniline at different temperatures using time domain reflectometry. *J. Mol. Liq.* 102/ 1-3, (2002), 379-391.
- [32] A. D'Aprano, D. I. Donato, E. Caponett. The static dielectric constant of solutions of water in *n*-alcohols at 15, 25, 35, and 45 °C. *J. Solution Chem.* 8, (1979), 135-146.
- [33] L. Andrusov. *Z. Phys. Chem. Leipzig* 215 (1960) 372. Cf [55].
- [34] T.M. Usacheva, M.I. Shachparonov. *Viniti Depos. Doc.* 1977, 947-977. Cf [55].
- [35] P.I. Gold, R.I. Perrine. Dielectric behavior of some alcohol and carbon tetrachloride mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 12, (1967), 4-8.
- [36] M.T. Chimenko, N.N. Grizenko, V.V. Aleksandrov. Polarizability and radii of molecules of pure liquids. *Zh. Fiz. Khim.* 49, (1975), 2400-2402.
- [37] Credo U. Diploma work. Merseburg. Germany. 1974. Cf [55].

- [38] M.C. Mateos, P. Pérez, F.M. Royo, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Permittividad estática de mezclas de mono-alcoholes + dipropil-éter, + butanona, + butironitrilo. *Rev. Acad. Cienc. Exactas Fis. Quim. Nat. Zaragoza* 41, (1986), 73-82.
- [39] J. E. Dubois, H. Viellard. Propriétés dielectriques et polaires de Lhexametapol. *J. Chim. Phys. et de Phys- Chim. Biol.* 62, (1965), 699. Cf [55].
- [40] M.T. Chimenko, N.N. Grizenko, V.V. Aleksandrov. Polarizability and radii of molecules of some pure liquids. *Zh. Fiz. Khim.* 47, (1973), 2914. Cf [55].
- [41] M. W. Sagal. Dielectric relaxation in liquid alcohols and diols. *J. Chem. Phys.* 36, (1962), 2437. Cf [55].
- [42] J. K. Vij, G. Scaife, J. H. Calderwood. The pressure and temperature dependence of the static permittivity and density of heptanol isomers. *J. Phys. D* 11, (1978), 545-559. Cf [55].
- [43] N.V. Sastry, M.M. Raj. Densities, speeds of sound, viscosities, dielectric constants, and refractive indices for 1-heptanol + hexane and +heptane at 303.15 and 313.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 41, (1996), 612-618.
- [44] A. Watanabe, S. Sugiyama. *Rep. Gov. Ind. Res. Inst. Nagoya* 22, (1973), 67. Cf [55].
- [45] R. H. Stokes. Dielectric constants and molar polarizations of cycloalkanes, benzene, *n*-hexane, and carbon tetrachloride in the range 278 to 343 K. *J. Chem. Thermodyn.* 5, (1973), 379-385.
- [46] H. T. French, M. Koshia, K. N. Marsh. Dielectric constants and apparent dipole moments of (butan-1-ol or butan-2-ol + cyclohexane) at 298.15 and 318.15 K and of (2-methylpropan-2-ol + cyclohexane) at 299.15 and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 20, (1988), 1175-1182.
- [47] M. Matsumoto, S. Hondo. The dielectric properties of thiophene and furan. *Nippon Kagaku Zasshi* 83, (1962), 261. Cf [55].
- [48] Material de vidrio para laboratorio. Viscosímetros capilares de vidrio, de viscosidad cinemática. Especificaciones e instrucciones de uso. Norma española UNE 400313. Enero 1998. Equivalente a la norma internacional ISO 3105:1994.
- [49] F. Wang, J. Wu, Z. Liu. Surface tension of dimethyl carbonate. *Fluid Phase Equilibria* 220, (2004), 123-126.
- [50] David R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition (CD-ROM Version 2010). CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.

- [51] Y.P. Handa, G.C. Benson. Volume changes on mixing two liquids: a review of the experimental techniques and the literature data. *Fluid Phase Equilib.* 3, (1979), 185-249.
- [52] R.H. Stokes, B.J. Levien, K.N. Marsh. A continuous dilution dilatometer. The excess volume for the system cyclohexane + benzene. *J. Chem. Thermodyn.* 2, (1970), 43-52.
- [53] R. Tanaka, O. Kiyohara, P.J. D'arcy, G.C. Benson. A micrometer Syringe dilatometer: Application to the measurement of the excess volumes of some ethylbenzene systems at 298.15 K. *Can. J. Chem.* 53, (1975), 2262-2267.
- [54] M.K. Kumaran, M.L. Mc Glashan. Improved dilution dilatometer for measurements of excess volumes. *J. Chem. Thermodyn.* 9, (1977), 1213-1214.
- [55] Landolt – Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group IV: Macroscopic and technical properties of matter. Volume 6. Static dielectric constants of pure liquids and binary liquid mixtures. Springer. Verlag Berlin Heidelberg 1991.
- [56] J.C.R. Reis, I.M.S. Lampreia, A.F.S. Santos, M.L.C.J. Moita. Refractive index of liquid mixture: theory and experiment. *Chem. Phys. Chem.* 11, (2010), 3722-3733.

Capítulo 2

Datos Experimentales

A lo largo de este capítulo se muestran los datos obtenidos presentados mediante tablas y gráficas. Se han clasificado atendiendo principalmente a las propiedades. Por lo tanto, para cada propiedad se muestran los datos de los diferentes sistemas medidos a las tres temperaturas de trabajo.

Además de los datos obtenidos directamente de los equipos de medida se han calculado las correspondientes propiedades de exceso, o las desviaciones con respecto al comportamiento lineal, de acuerdo a la ecuación:

$$\Delta F = F - F^{id} \quad (2.1)$$

donde F^{id} es el valor de la propiedad para una mezcla ideal a una misma temperatura y presión que el sistema estudiado.

Las propiedades calculadas son las siguientes:

- I. Volumen molar $F = V_m$, la propiedad de exceso se obtiene mediante la expresión:

$$\Delta V_m = V_m^E = V_m - V_m^{id} = V_m - (x_1 V_{m1} + x_2 V_{m2}) \quad (2.2)$$

donde x_i y V_{mi} son la fracción molar y el volumen molar del componente i de la mezcla.

- II. Índice de refracción $F = n_D$ [13]:

$$n_D^E = n_D - (\phi_1 n_{D1}^2 + \phi_2 n_{D2}^2)^{1/2} \quad (2.3)$$

donde $\phi_i = x_i V_{mi} / V_m^{id}$ es la fracción en volumen del componente i .

- III. Permitividad relativa $F = \varepsilon_r$ [14]:

$$\varepsilon_r^E = \varepsilon_r - (\phi_1 \varepsilon_{r1} + \phi_2 \varepsilon_{r2}) \quad (2.4)$$

- IV. Viscosidad dinámica $F = \eta$, cuya desviación con respecto al comportamiento lineal viene dada por la ecuación [12]:

$$\Delta\eta = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (2.5)$$

Los datos de las diferentes propiedades de exceso y de la desviación con respecto al comportamiento lineal, se ajustaron mediante el método de mínimos cuadrados a la ecuación:

$$\Delta F = x(1-x) \sum_{i=0}^{k-1} A_i (2x-1)^i \quad (2.6)$$

donde F corresponde a las diferentes propiedades anteriormente citadas.

El número de coeficientes usados (k) en la ecuación (2.6) se determinó aplicando el F-test con un nivel de confianza del 99%.

La desviación estándar de la regresión se define mediante:

$$\sigma(\Delta F) = \left[\frac{1}{N-k} \sum (\Delta F_{cal} - \Delta F_{exp})^2 \right]^{1/2} \quad (2.7)$$

donde N es el número de valores experimentales.

1. Determinación de la densidad y los volúmenes de exceso.

En la tabla 3.1 están representados los valores de densidad de los cuerpos puros obtenidos experimentalmente y sus correspondientes comparaciones bibliográficas. De la tabla 3.2 a la 3.15 se encuentran los datos de los diferentes sistemas medidos. Los parámetros A_i obtenidos en la regresión a la ecuación (2.6) y su correspondiente desviación estándar se sitúan en la tabla 3.16.

En las gráficas de V_m^E frente a la fracción molar, la línea sólida corresponde al ajuste a la ecuación (2.6), mientras que, la línea sólida de las gráficas $V_m^E/x(1-x)$ corresponde a un ajuste a la expresión:

$$V_m^E/x(1-x) = \sum_{i=0}^{k-1} A_i (2x-1)^i \quad (2.8)$$

Tabla 2.1: Fuente comercial, pureza, contenido en agua y densidad ρ , de los compuestos puros a temperatura T .

Compuesto	Ciclohexilamina	Metanol	1-Propanol					
Fuente	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Fluka					
Pureza	$\geq 99\%$	$\geq 99.8\%$	$\geq 99.5\%$					
Contenido de agua	$446 \cdot 10^{-6}$	$117 \cdot 10^{-6}$	$42 \cdot 10^{-6}$					
Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.	
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	293.15	0.866860	0.866747 ^B	0.791414	0.7920 ^C 0.79155 ^G 0.79190 ^H	0.803815	0.80361 ^A	
	298.15	0.862315	0.862207 ^B	0.786716	0.78667 ^D 0.7869 ^F 0.78720 ^G 0.78720 ^H	0.799770	0.79960 ^A	
	303.15	0.857774	0.85782 ^A 0.857671 ^B	0.782032	0.7841 ^E 0.7821 ^F 0.78244 ^G 0.78248 ^H	0.795743	0.79547 ^J	
	Compuesto	1-Butanol	1-Heptanol	1-Decanol				
	Fuente	Fluka	Fluka	Sigma-Aldrich				
	Pureza	$\geq 99.5\%$	$\geq 99\%$	$\geq 99\%$				
	Contenido de agua	$292 \cdot 10^{-6}$	$92 \cdot 10^{-6}$	$105 \cdot 10^{-6}$				
	Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.
	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	293.15	0.809725	0.80956 ^A 0.809573 ^B	0.822525	0.82225 ^I	0.829968	0.82986 ^I
298.15		0.805901	0.80575 ^A 0.805762 ^B	0.818987	0.81875 ^I	0.826581	0.82644 ^I	
303.15		0.802075	0.80204 ^K 0.801923 ^B	0.815404	0.81525 ^I	0.823133	0.82306 ^I	

^A [1]; ^B [2]; ^C [3]; ^D [4]; ^E [5]; ^F [6]; ^G [7]; ^H [8]; ^I [9]; ^J [10]; ^K [11]

1.1 Sistema metanol + ciclohexilamina

Tabla 2.2: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=293.15$		
0	0.866860	0
0.0666	0.867932	-0.3697
0.1108	0.868284	-0.5639
0.2089	0.869337	-1.0160
0.3043	0.869454	-1.3432
0.4097	0.868830	-1.6313
0.4479	0.868248	-1.7056
0.4931	0.867202	-1.7675
0.5478	0.865137	-1.7868
0.5960	0.862688	-1.7703
0.6590	0.858061	-1.6725
0.7014	0.853915	-1.5607
0.7980	0.841114	-1.2016
0.8992	0.820891	-0.6616
0.9503	0.807371	-0.3416
1	0.791414	0

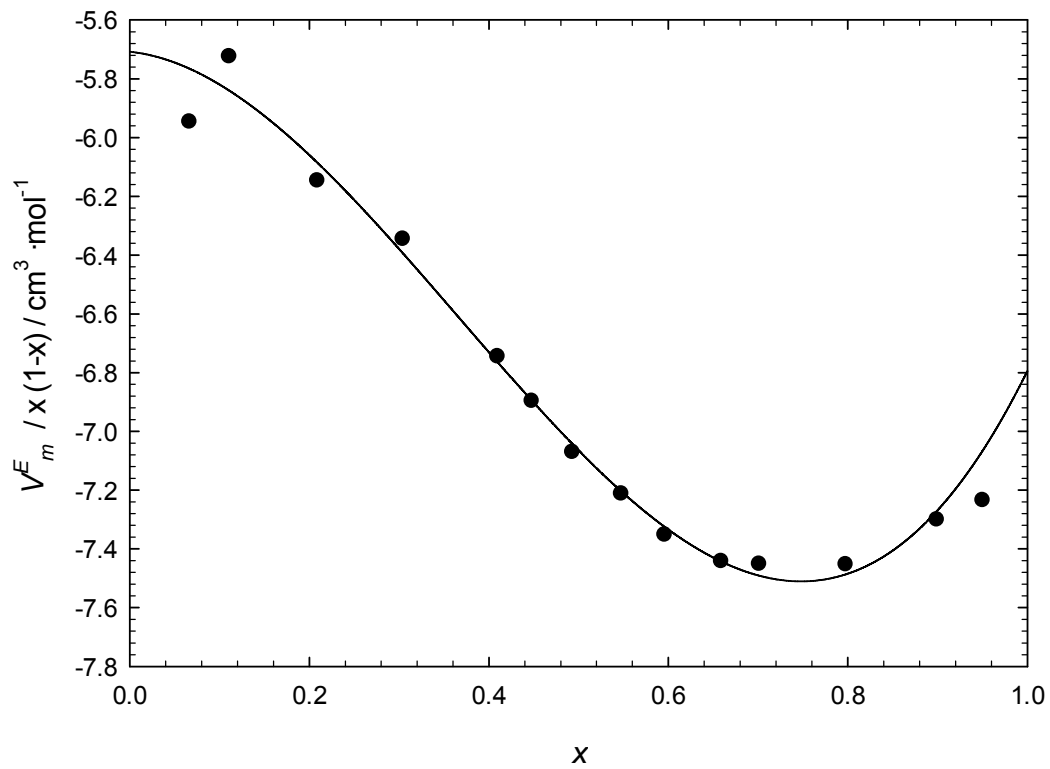
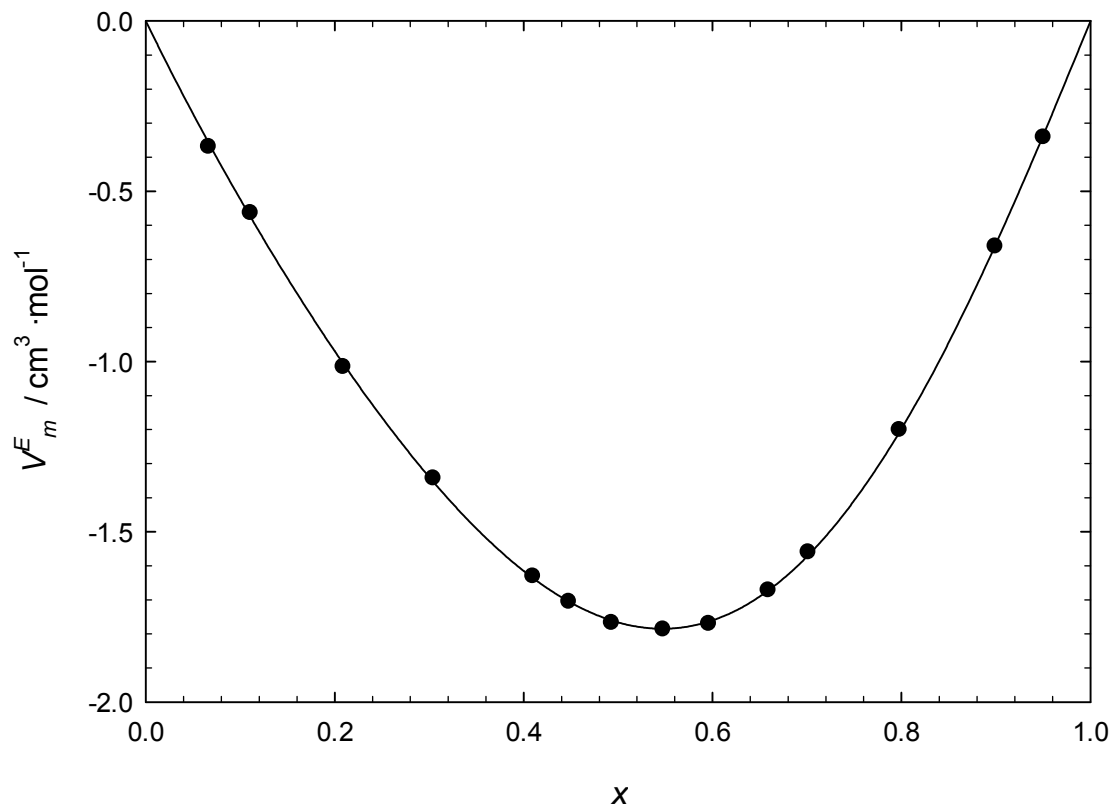


Figura 2.1: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema metanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 293.15 \text{ K}$.

Tabla 2.3: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=298.15$		
0	0.862315	0
0.0666	0.863427	-0.3793
0.1108	0.863705	-0.5667
0.2089	0.864848	-1.0352
0.3043	0.864932	-1.3628
0.4097	0.864276	-1.6516
0.4479	0.863674	-1.7253
0.4931	0.862605	-1.7863
0.5478	0.860518	-1.8048
0.5960	0.858069	-1.7889
0.6590	0.853437	-1.6905
0.7014	0.849321	-1.5804
0.7980	0.836513	-1.2181
0.8992	0.816251	-0.6711
0.9503	0.802691	-0.3459
1	0.786716	0

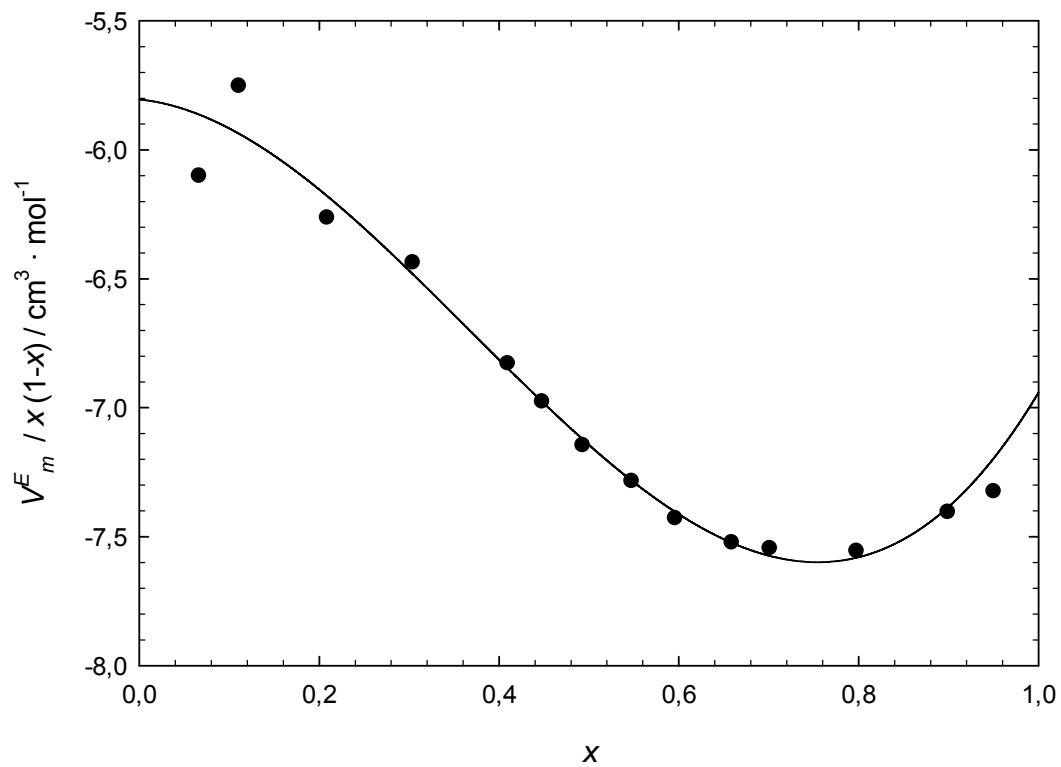
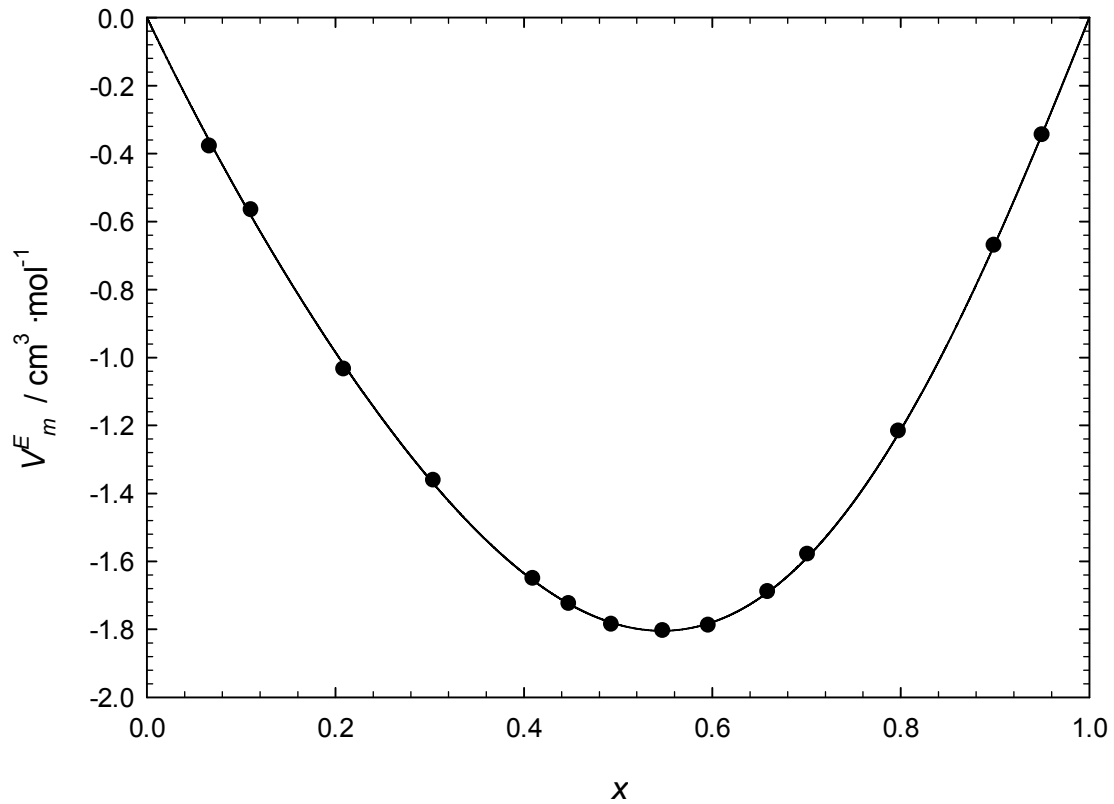


Figura 2.2: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema metanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 298.15 \text{ K}$.

Tabla 2.4: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	0.857774	0
0.0666	0.858919	-0.3881
0.1108	0.859196	-0.5777
0.2089	0.860385	-1.0571
0.3043	0.860420	-1.3831
0.4097	0.859728	-1.6722
0.4479	0.859094	-1.7441
0.4931	0.858005	-1.8046
0.5478	0.855900	-1.8225
0.5960	0.853451	-1.8071
0.6590	0.848818	-1.7087
0.7014	0.844723	-1.5995
0.7980	0.831905	-1.2338
0.8992	0.811617	-0.6803
0.9503	0.798008	-0.3493
1	0.782032	0

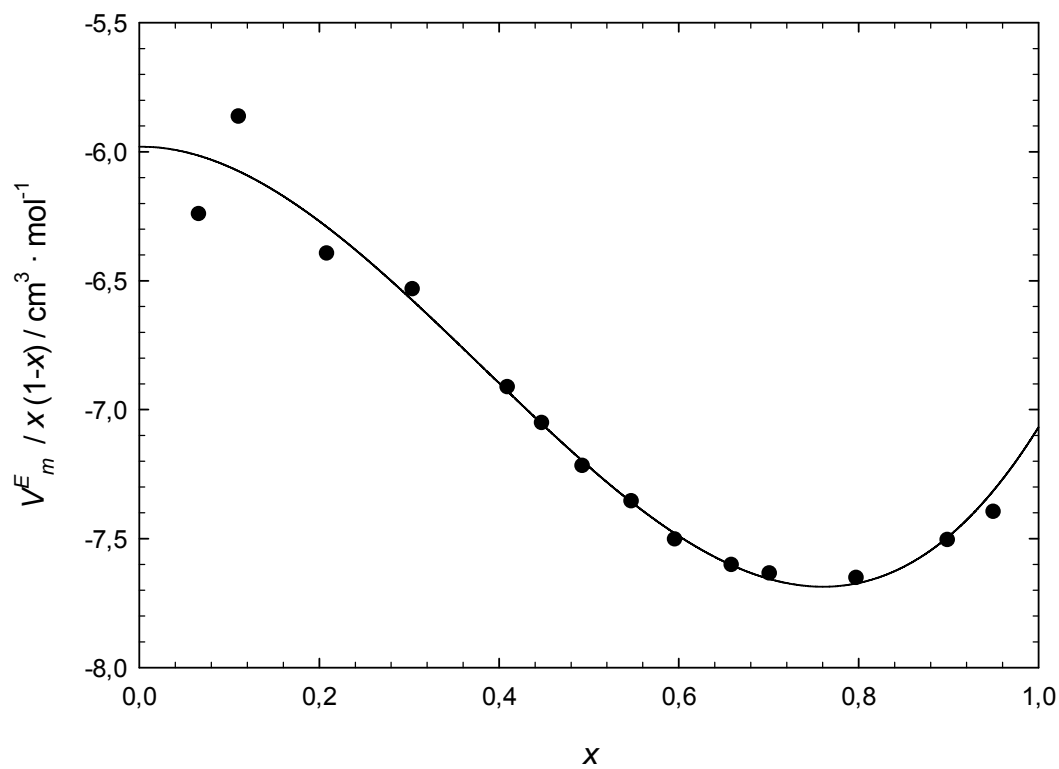
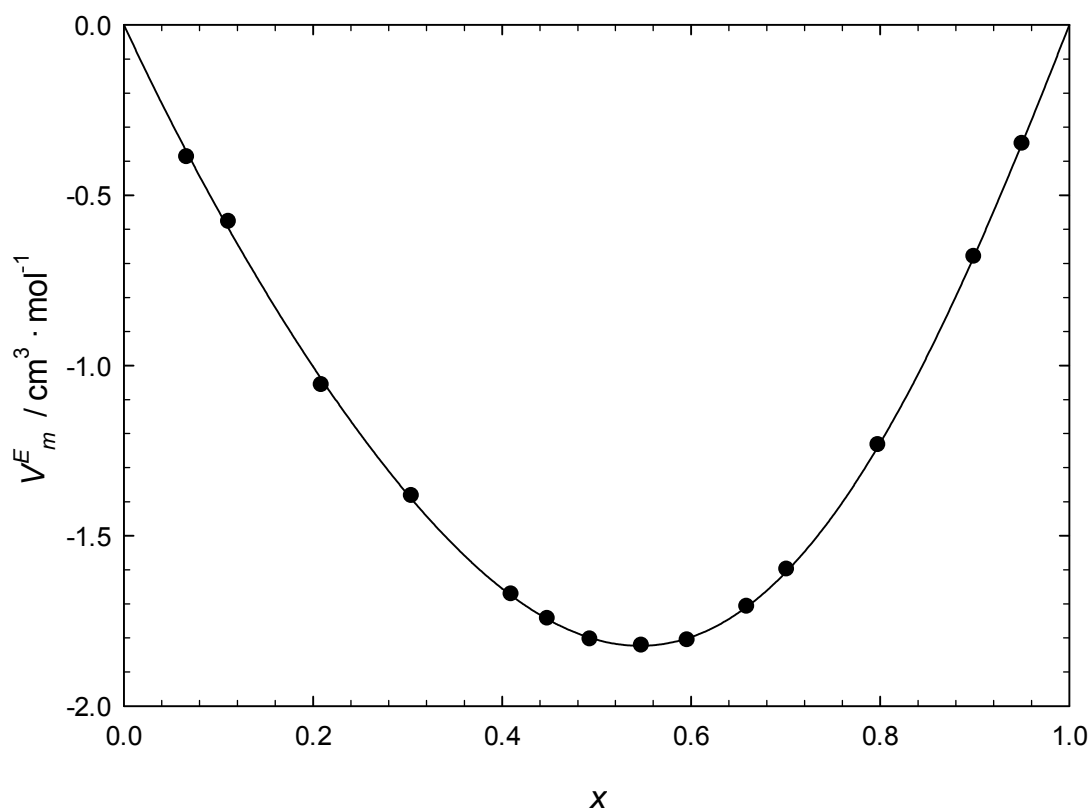


Figura 2.3: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema metanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 303.15 \text{ K}$.

1.2 Sistema 1-propanol + ciclohexilamina

Tabla 2.5: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	0.866884	0
0.0611	0.812017	-0.2896
0.1156	0.818497	-0.5141
0.2016	0.830299	-0.9123
0.2960	0.841557	-1.2347
0.3396	0.844991	-1.3113
0.3889	0.848723	-1.3742
0.4509	0.850997	-1.3894
0.5074	0.854109	-1.3908
0.5613	0.856841	-1.3497
0.5968	0.859380	-1.2695
0.6471	0.860816	-1.1486
0.6883	0.862123	-1.0518
0.8017	0.864264	-0.7774
0.8979	0.865434	-0.4458
0.9451	0.866511	-0.2841
1	0.803815	0

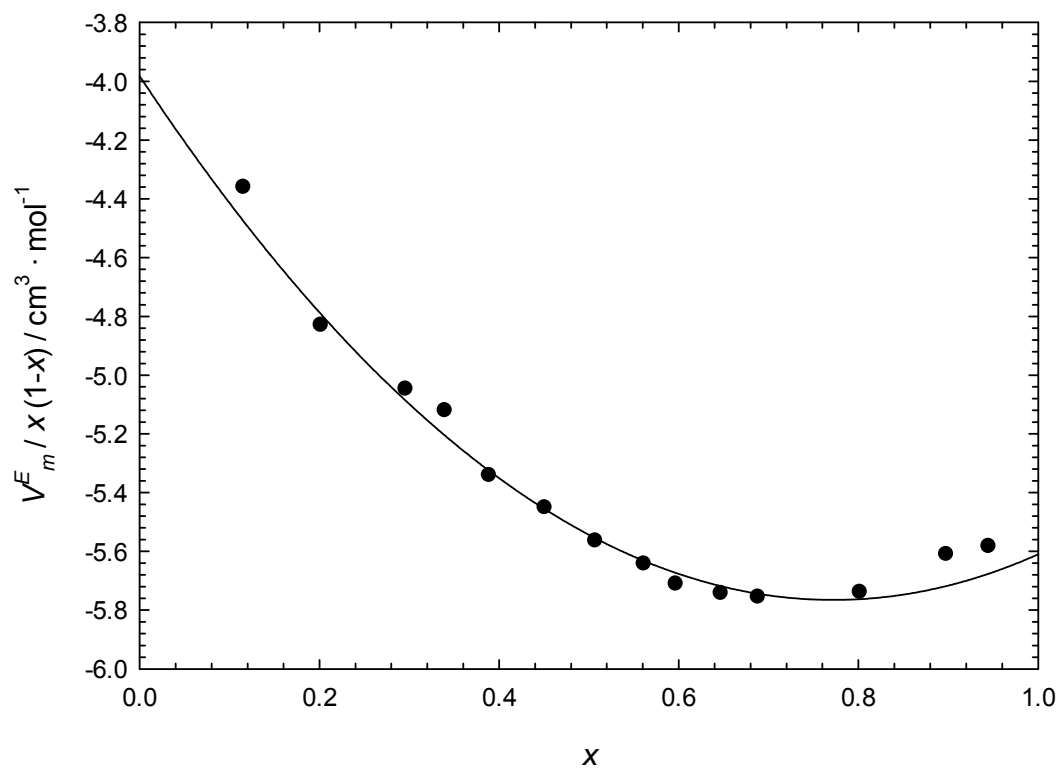
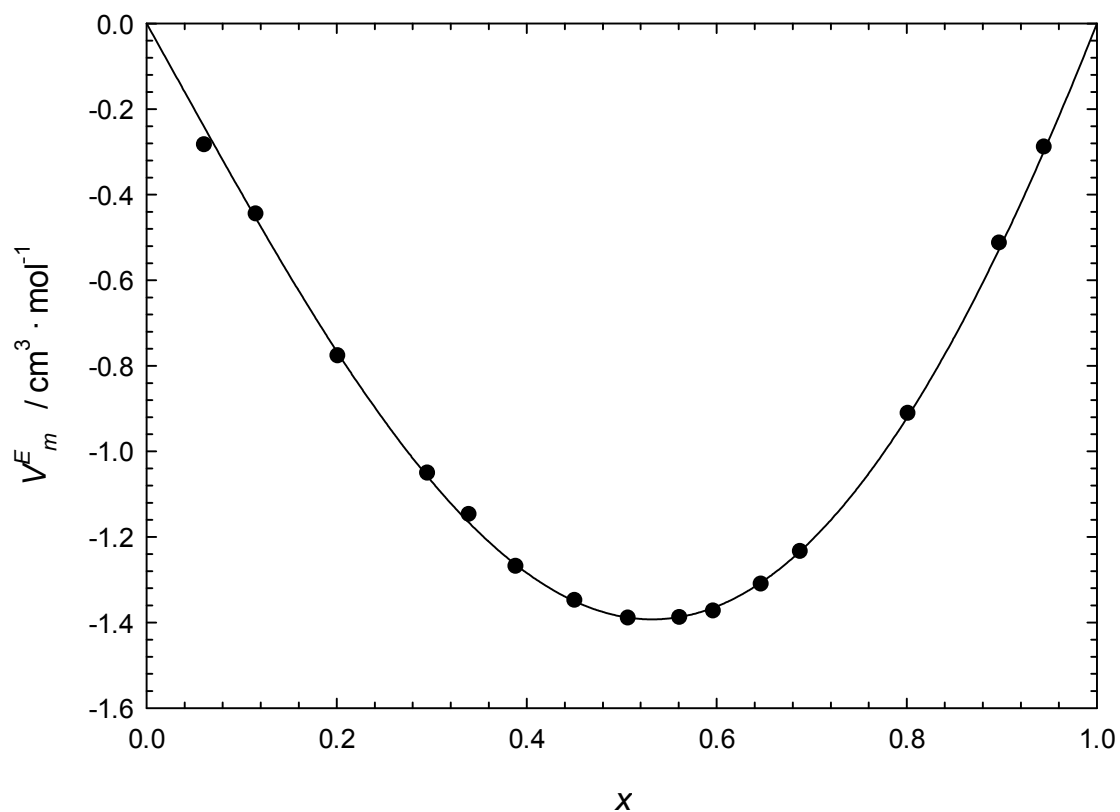


Figura 2.4: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.6: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15		
0	0.862337	0
0.0611	0.862008	-0.2901
0.1156	0.861213	-0.4869
0.2007	0.860166	-0.8266
0.3057	0.857657	-1.1148
0.3396	0.856465	-1.1684
0.3889	0.854976	-1.2818
0.4509	0.852420	-1.3578
0.5074	0.849733	-1.4013
0.5613	0.846607	-1.3956
0.5968	0.844353	-1.3805
0.6471	0.840663	-1.3187
0.6883	0.837272	-1.2435
0.8017	0.826087	-0.9184
0.8979	0.814395	-0.5208
0.9451	0.807977	-0.2967
1	0.799770	0

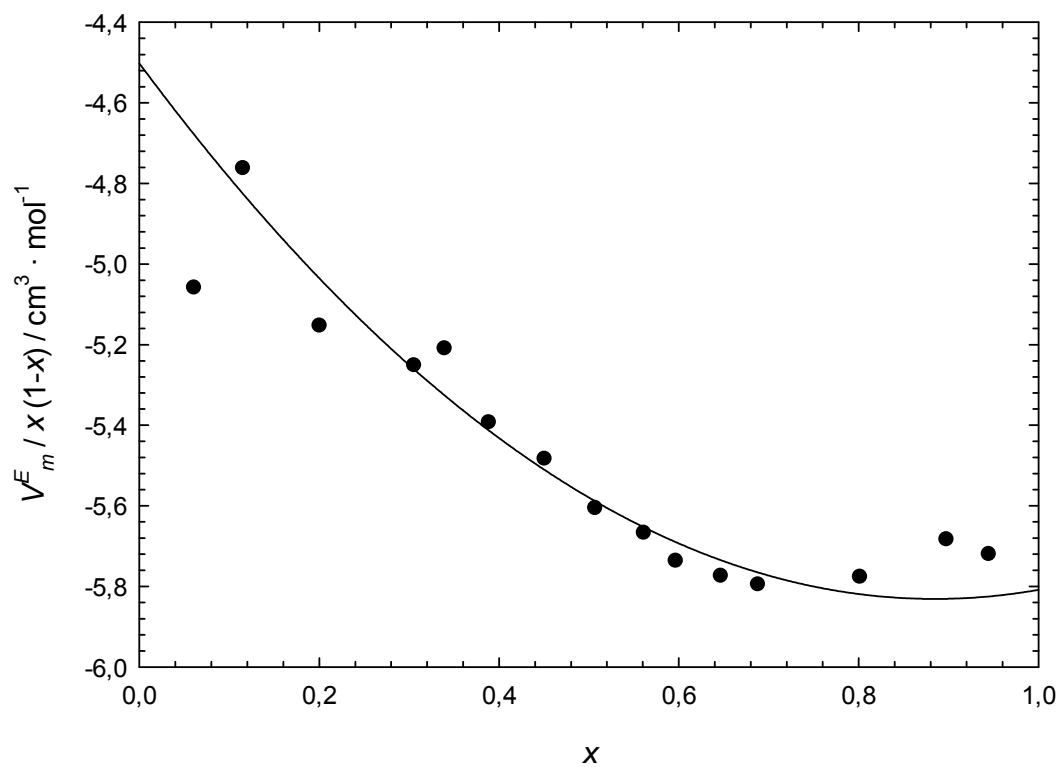
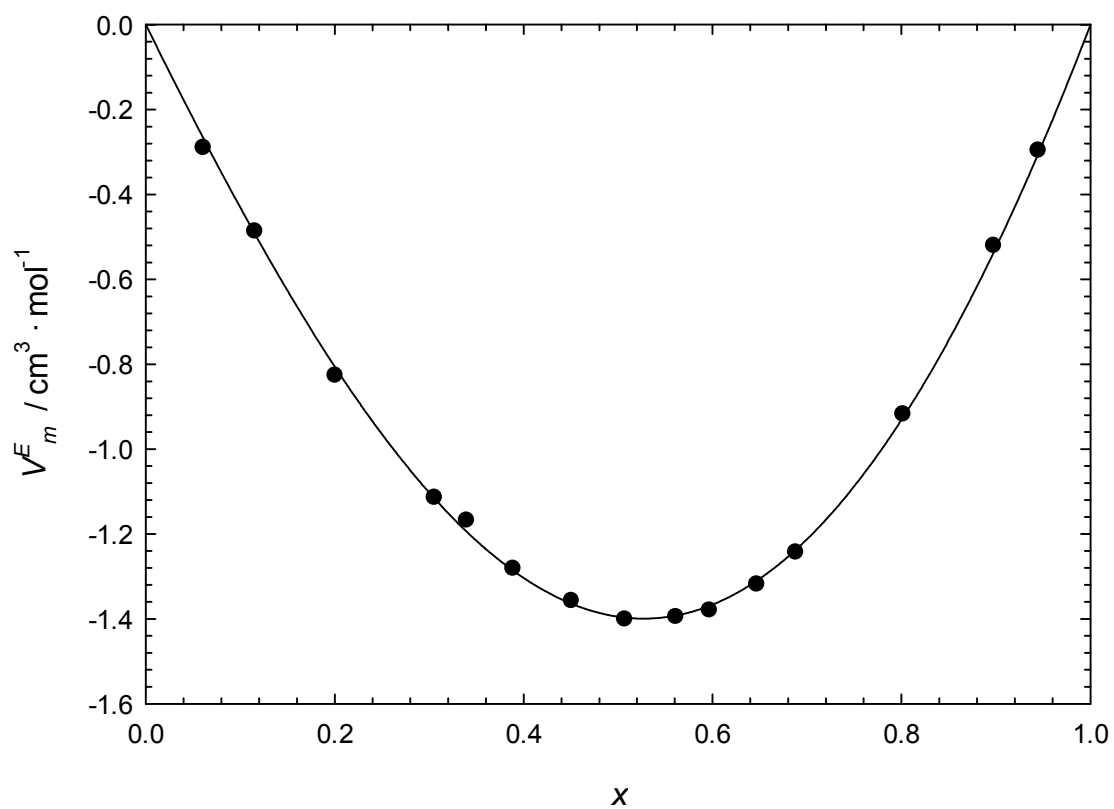


Figura 2.5: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1 - x)$ del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.7: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	0.857819	0
0.0611	0.857467	-0.2874
0.1156	0.856723	-0.4905
0.2007	0.855711	-0.8343
0.3057	0.853241	-1.1252
0.3396	0.852041	-1.1767
0.3889	0.850543	-1.2880
0.4509	0.848033	-1.3668
0.5074	0.845335	-1.4069
0.5613	0.842217	-1.3993
0.5968	0.839977	-1.3837
0.6471	0.836335	-1.3237
0.6883	0.832966	-1.2477
0.8017	0.821880	-0.9230
0.8979	0.810278	-0.5242
0.9451	0.803886	-0.2973
1	0.795743	0

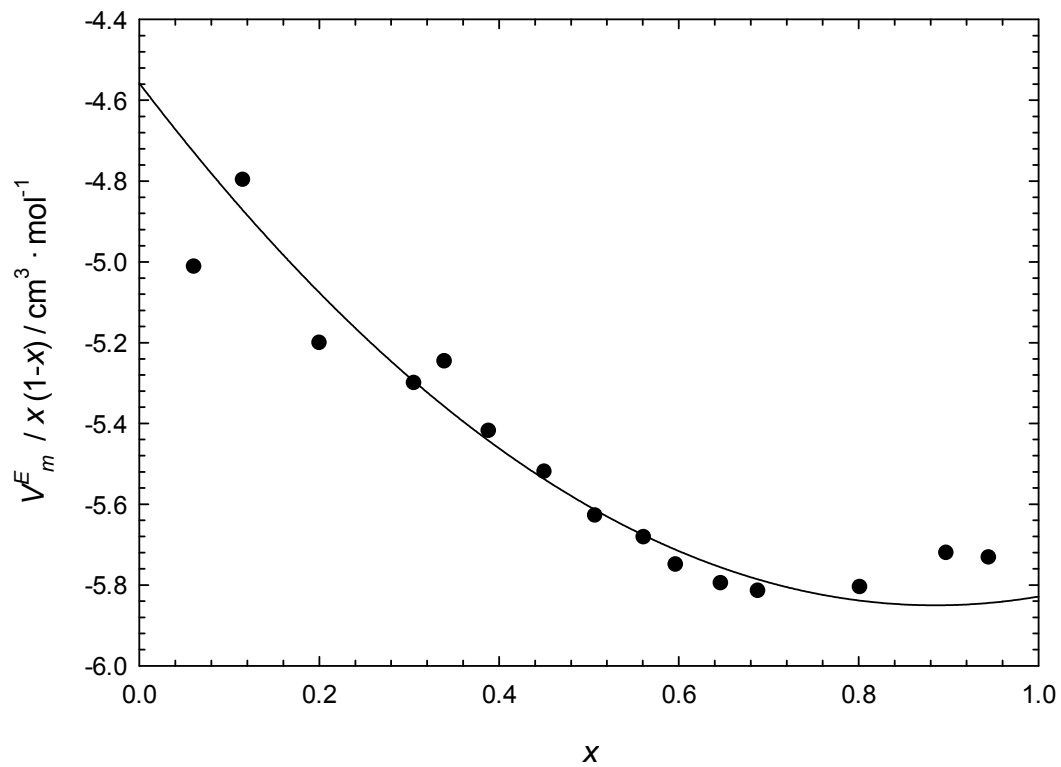
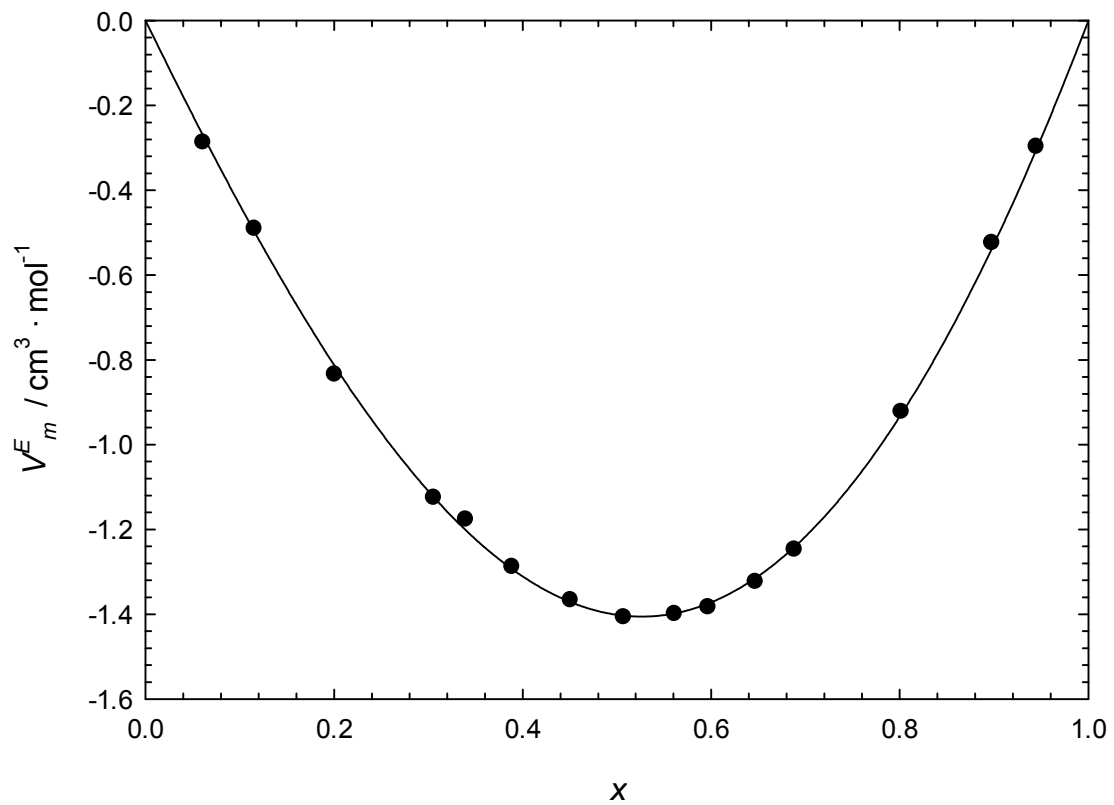


Figura 2.6: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15 \text{ K}$.

1.3 Sistema 1-butanol + ciclohexilamina

Tabla 2.8: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	0,867059	0
0,0616	0,865985	-0.2335
0,1121	0,864937	-0.4058
0,1540	0,863977	-0.5403
0,2059	0,862715	-0.7002
0,2949	0,860235	-0.9451
0,3922	0,856869	-1.1487
0,4579	0,854038	-1.2296
0,5029	0,851844	-1.2604
0,5525	0,849136	-1.2668
0,5993	0,846192	-1.2341
0,7008	0,838942	-1.0874
0,7996	0,830530	-0.8257
0,8530	0,825422	-0.6365
0,8992	0,820787	-0.4594
0,9485	0,815486	-0.2408
1	0,809725	0

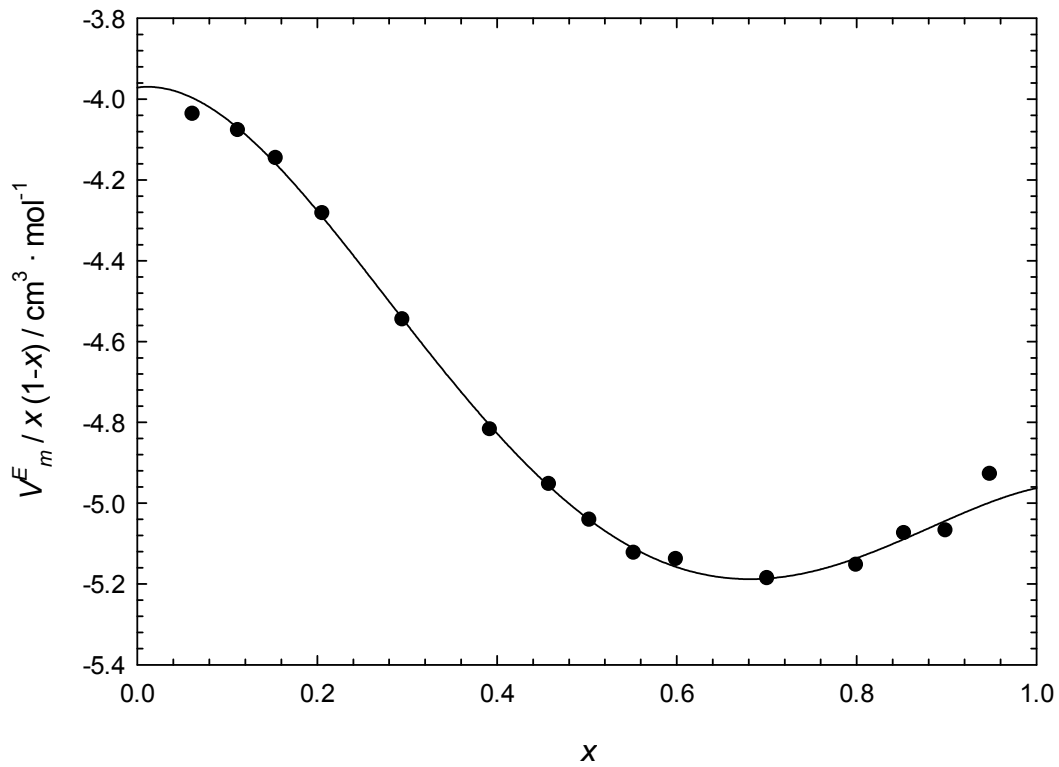
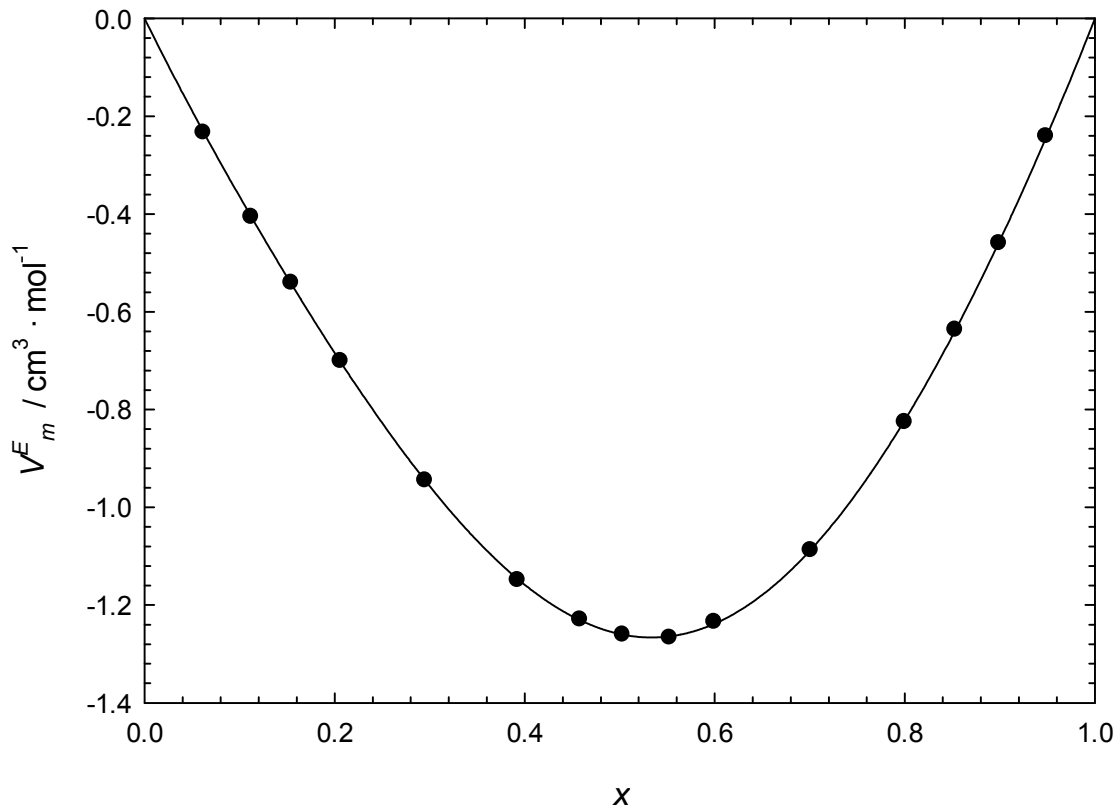


Figura 2.7: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15 \text{ K}$.

Tabla 2.9: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=298.15$		
0	0.862551	0
0,0616	0.861520	-0.2368
0,1121	0.860506	-0.4114
0,1540	0.859591	-0.5499
0,2059	0.858344	-0.7093
0,2949	0.855911	-0.9556
0,3922	0.852478	-1.1452
0,4579	0.849767	-1.2364
0,5029	0.847570	-1.2635
0,5525	0.844908	-1.2714
0,5993	0.841992	-1.2377
0,7008	0.834858	-1.0947
0,7996	0.826571	-0.8364
0,8530	0.821566	-0.6524
0,8992	0.816888	-0.4645
0,9485	0.811651	-0.2466
1	0.805901	0

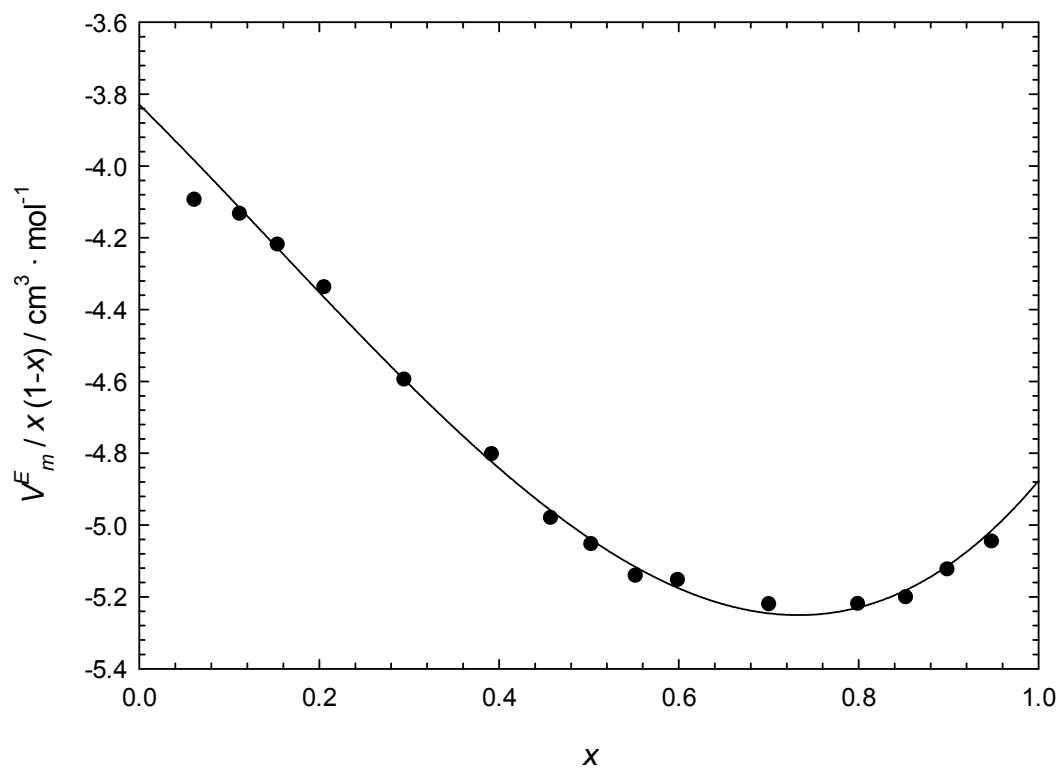
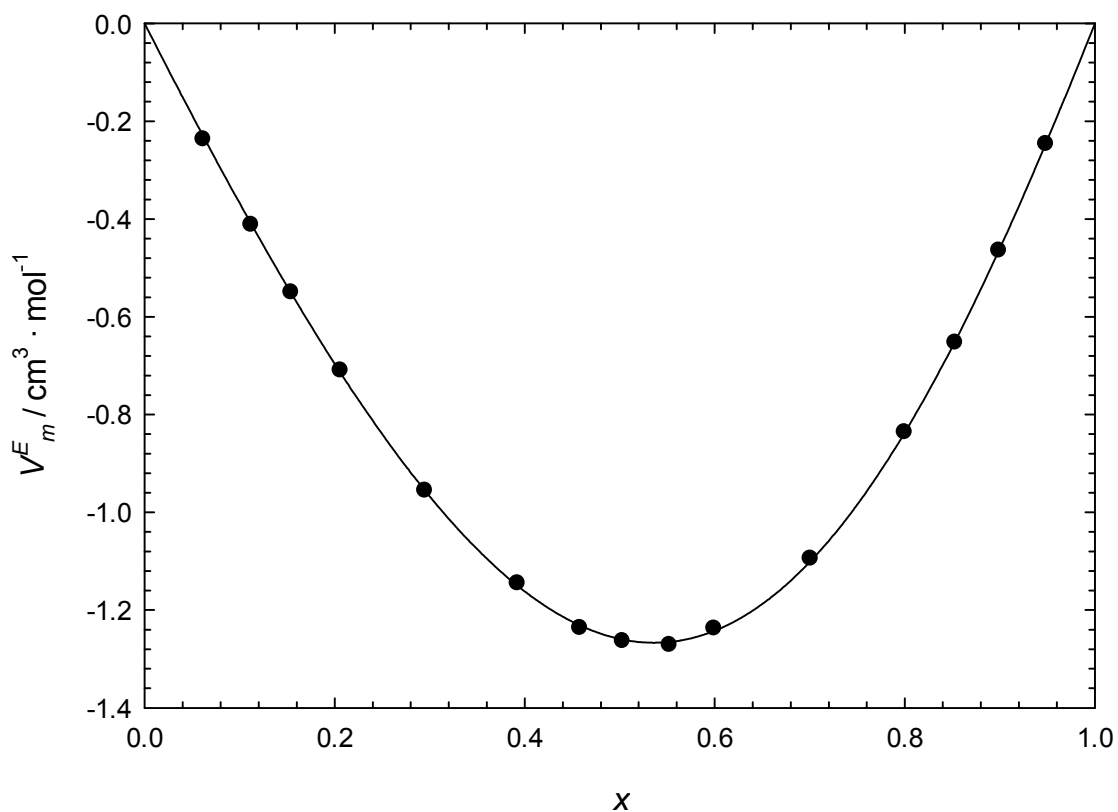


Figura 2.8: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 298.15 \text{ K}$.

Tabla 2.10: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	0.858012	0
0,0616	0.856999	-0.2368
0,1121	0.856057	-0.4187
0,1540	0.855167	-0.5583
0,2059	0.853946	-0.7185
0,2949	0.851549	-0.9645
0,3922	0.848182	-1.1562
0,4579	0.845456	-1.2407
0,5029	0.843264	-1.2649
0,5525	0.840650	-1.2744
0,5993	0.837765	-1.2400
0,7008	0.830729	-1.0983
0,7996	0.822540	-0.8399
0,8530	0.817592	-0.6558
0,8992	0.812966	-0.4677
0,9485	0.807760	-0.2465
1	0.802075	0

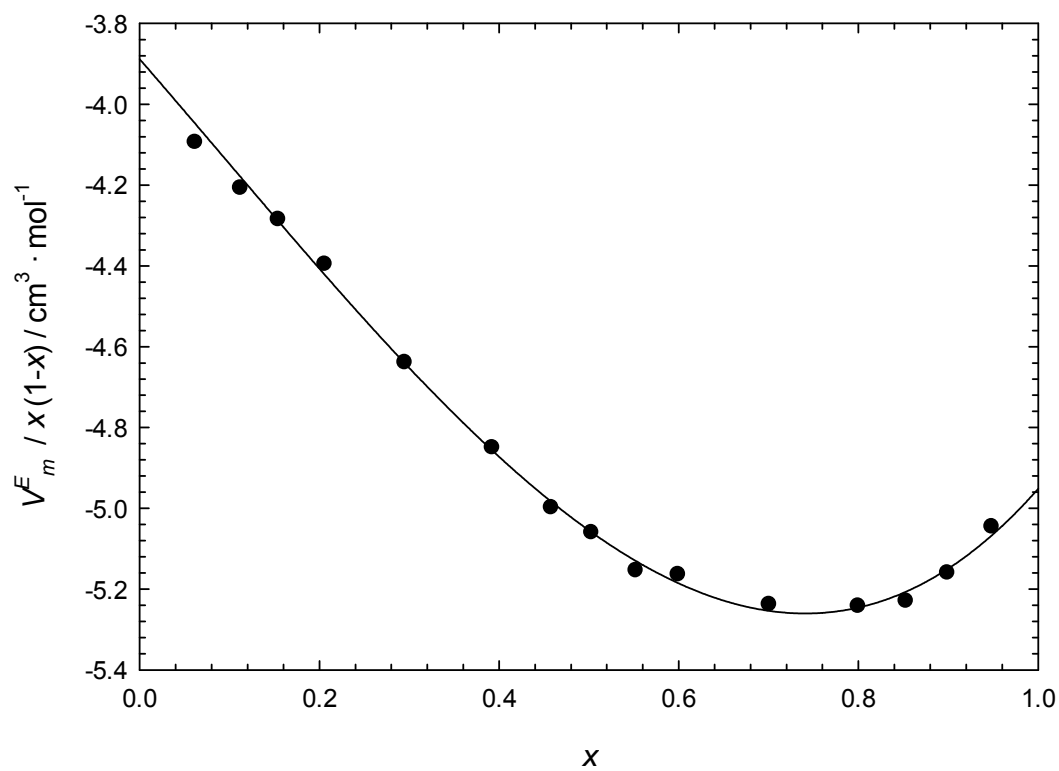
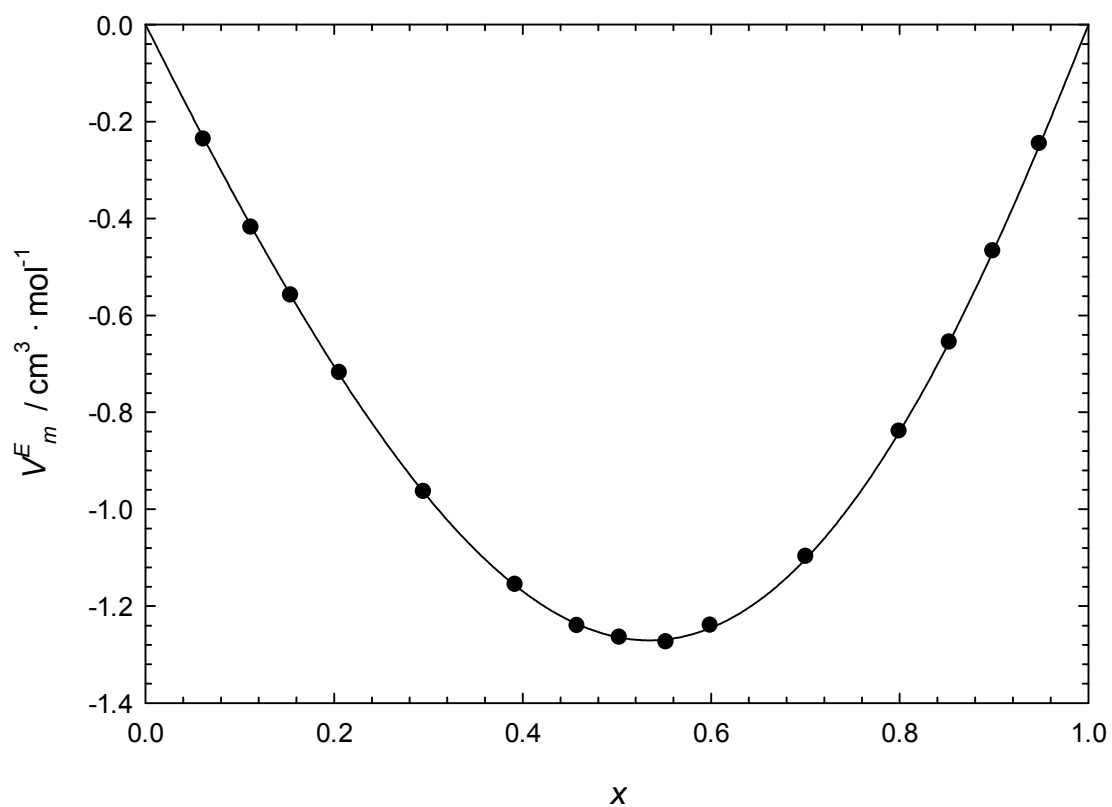


Figura 2.9: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 303.15$ K.

1.4 Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina

Tabla 2.11: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	0.867187	0
0.1018	0.863570	-0.2530
0.1499	0.861919	-0.3738
0.1996	0.860222	-0.4947
0.2982	0.856819	-0.7147
0.3979	0.853094	-0.8765
0.4465	0.851199	-0.9362
0.4931	0.849302	-0.9755
0.5432	0.847065	-0.9821
0.6008	0.844428	-0.9712
0.6598	0.841567	-0.9246
0.7019	0.839355	-0.8576
0.7479	0.836937	-0.7774
0.7967	0.834164	-0.6502
0.8466	0.831389	-0.5197
0.8935	0.828700	-0.3750
0.9432	0.825754	-0.1952
1	0.822525	0

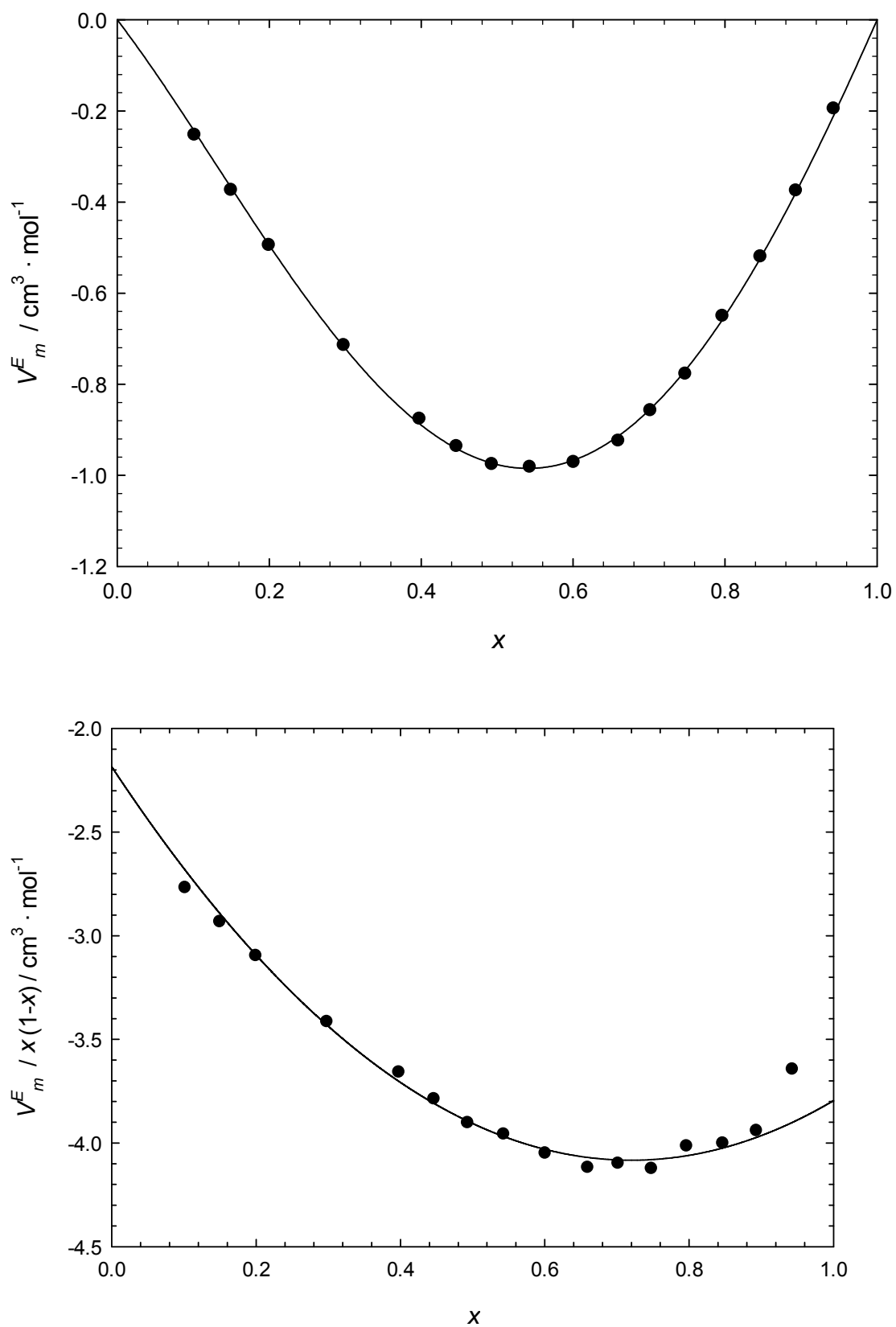


Figura 2.10: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.12: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15		
0	0.862633	0
0.1018	0.859274	-0.2733
0.1499	0.857640	-0.3897
0.1996	0.856011	-0.5132
0.2982	0.852709	-0.7339
0.3979	0.849063	-0.8934
0.4465	0.847209	-0.9520
0.4931	0.845342	-0.9893
0.5432	0.843141	-0.9938
0.6008	0.840566	-0.9837
0.6598	0.837760	-0.9366
0.7019	0.835587	-0.8691
0.7479	0.833224	-0.7902
0.7967	0.830494	-0.6620
0.8466	0.827777	-0.5330
0.8935	0.825115	-0.3850
0.9432	0.822211	-0.2039
1	0.818987	0

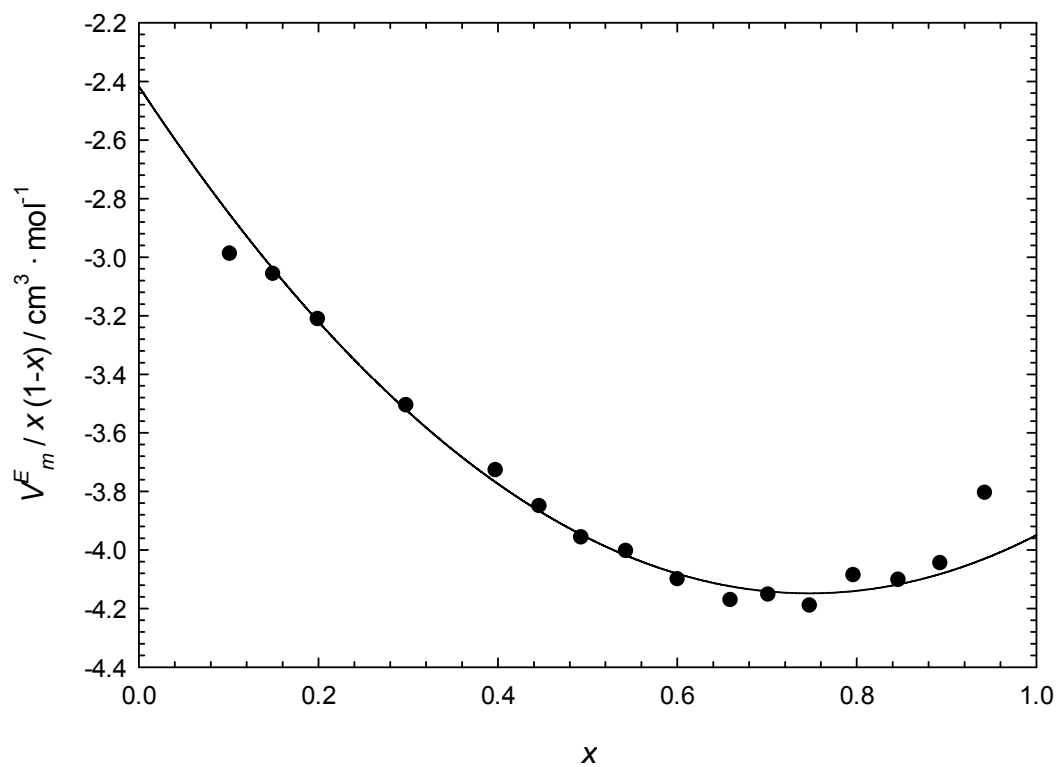
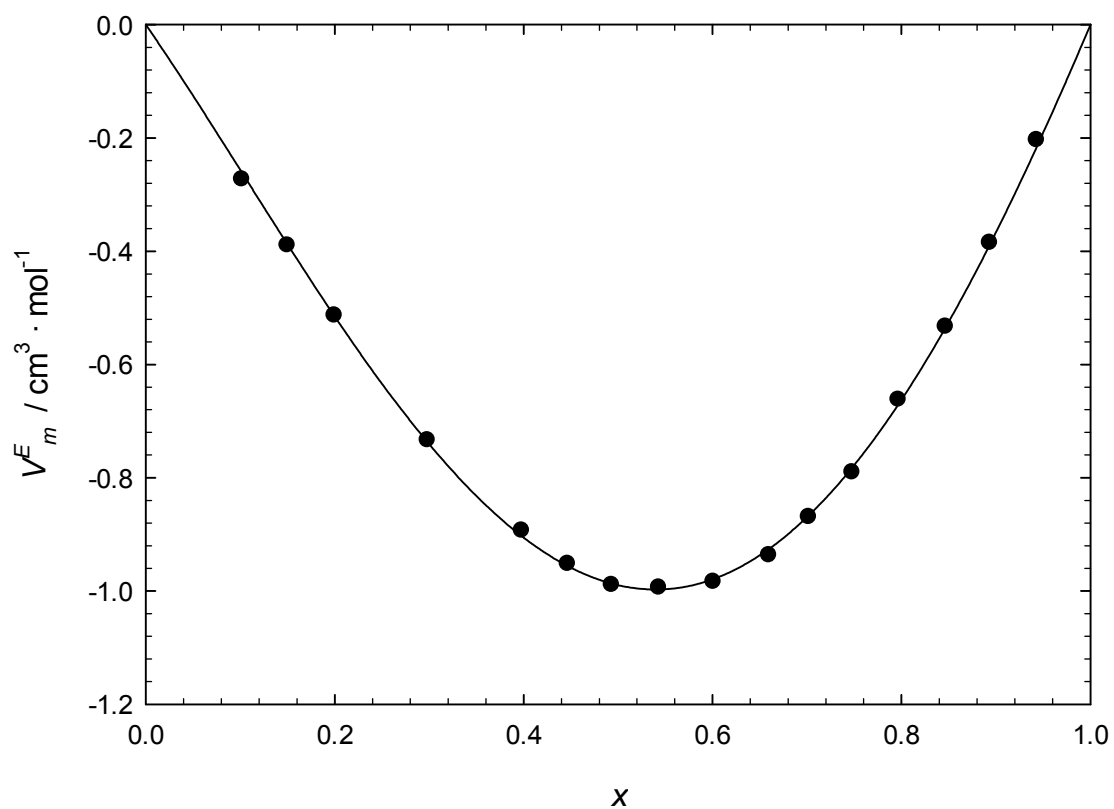


Figura 2.11: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.13: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	0.858054	0
0.1018	0.854899	-0.2868
0.1499	0.853327	-0.4052
0.1996	0.851739	-0.5277
0.2982	0.848548	-0.7509
0.3979	0.845000	-0.9108
0.4465	0.843196	-0.9701
0.4931	0.841350	-1.0038
0.5432	0.839175	-1.0049
0.6008	0.836677	0.8367
0.6598	0.833927	-0.9509
0.7019	0.831798	-0.8837
0.7479	0.829477	-0.8045
0.7967	0.826798	-0.6765
0.8466	0.824124	-0.5465
0.8935	0.821503	-0.3978
0.9432	0.818642	-0.2157
1	0.815404	0

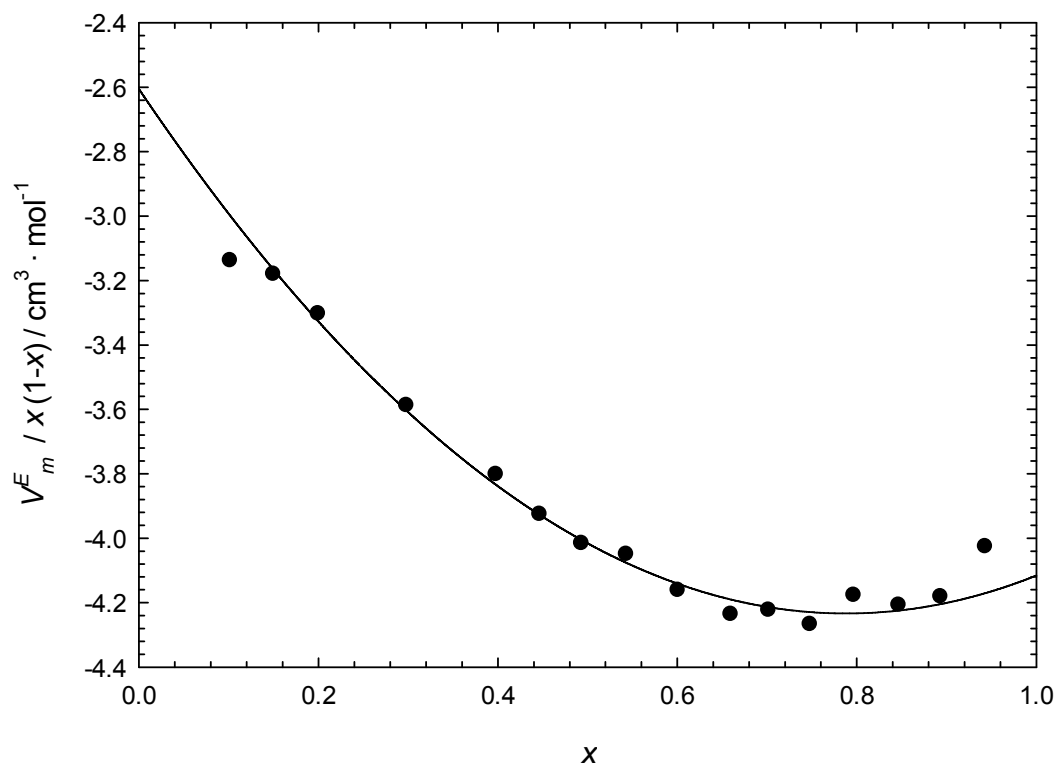
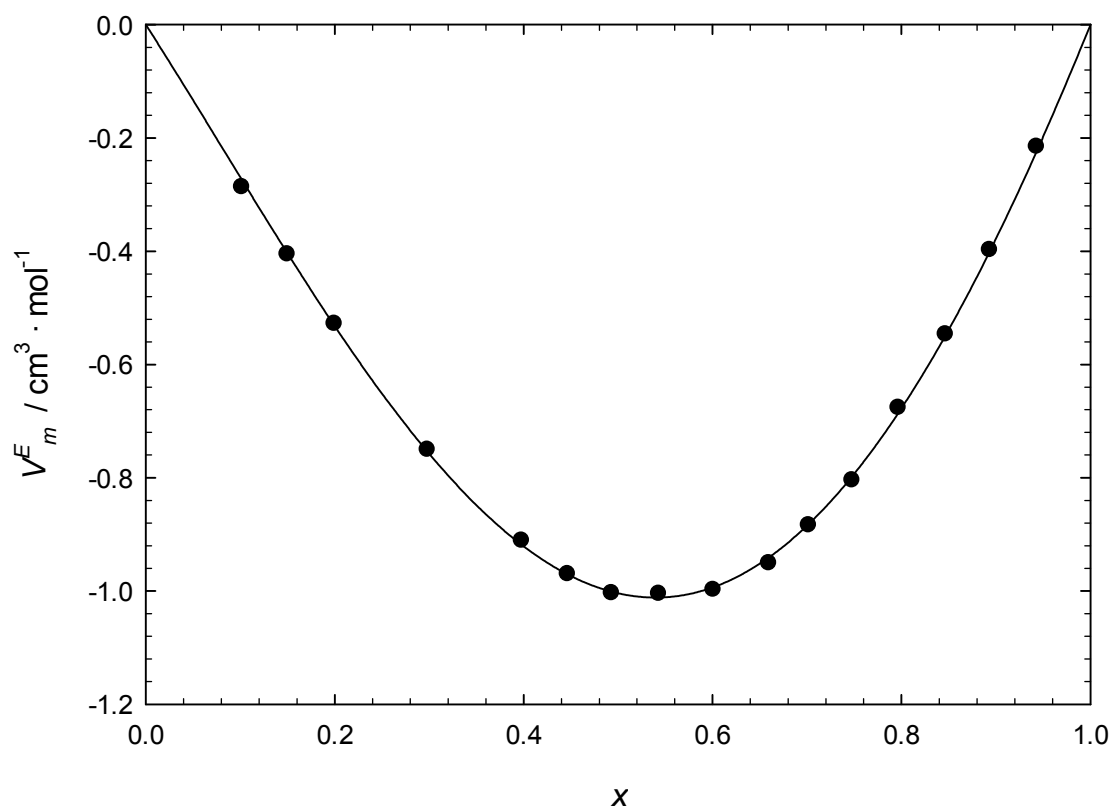


Figura 2.12: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 303.15$ K.

1.5 Sistema 1-decanol + ciclohexilamina

Tabla 2.14: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	0.867219	0
0.1530	0.860334	-0.2548
0.1956	0.858619	-0.3229
0.2939	0.855144	-0.5102
0.3417	0.853453	-0.5786
0.4077	0.851254	-0.6741
0.4581	0.849541	-0.7235
0.5059	0.847906	-0.7540
0.5401	0.846763	-0.7727
0.6042	0.844530	-0.7710
0.6538	0.842750	-0.7412
0.7021	0.840979	-0.6900
0.8084	0.837016	-0.5074
0.8868	0.834103	-0.3244
1	0.829968	0

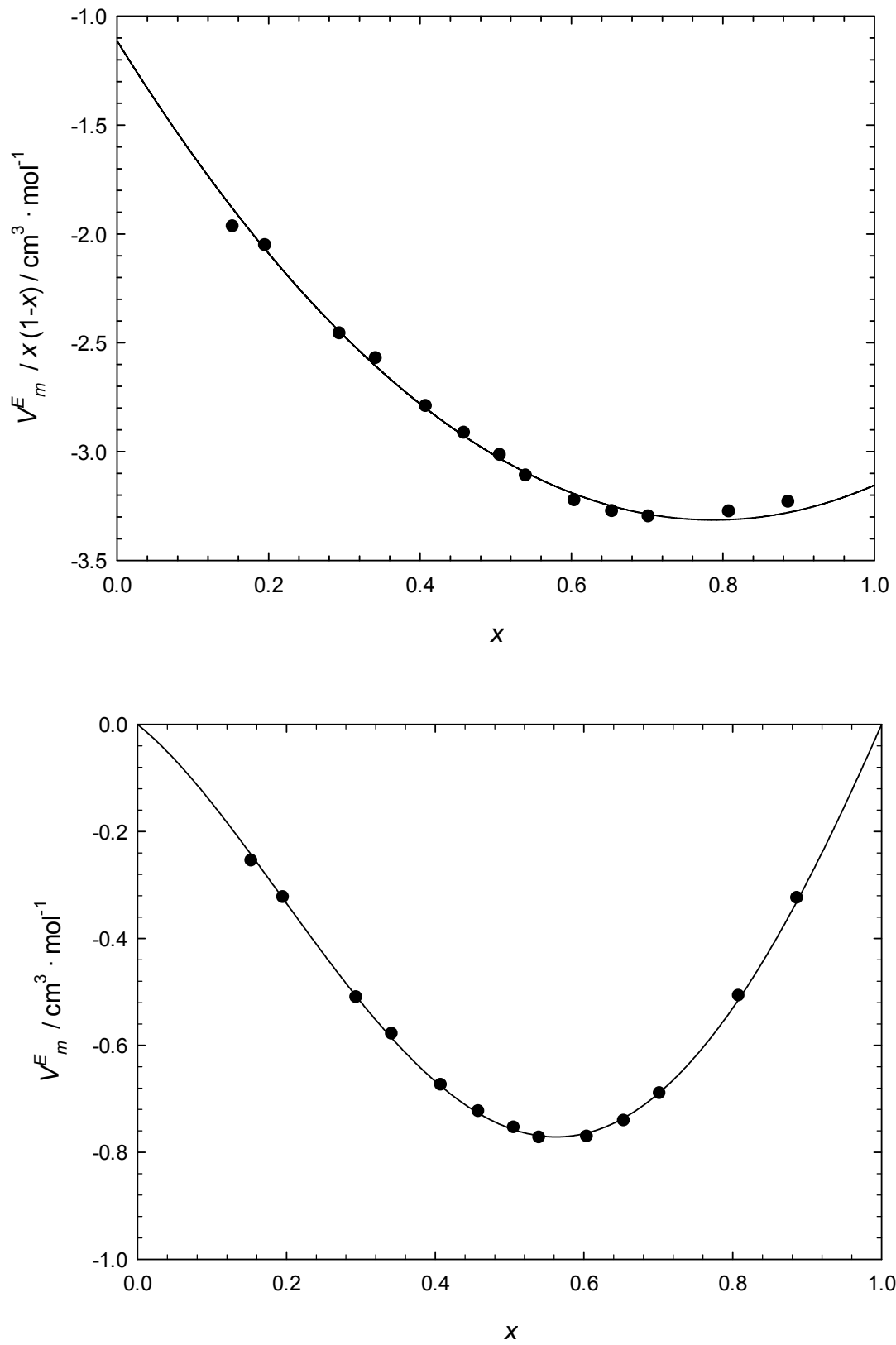


Figura 2.13: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.14: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=298.15$		
0	0.862740	0
0.1530	0.856195	-0.2692
0.1956	0.854543	-0.3384
0.2939	0.851198	-0.5273
0.3417	0.849564	-0.5962
0.4077	0.847423	-0.6897
0.4581	0.845761	-0.7392
0.5059	0.844169	-0.7689
0.5401	0.843045	-0.7850
0.6042	0.840863	-0.7816
0.6538	0.839128	-0.7520
0.7021	0.837391	-0.6988
0.8084	0.833528	-0.5182
0.8868	0.830660	-0.3311
1	0.826581	0

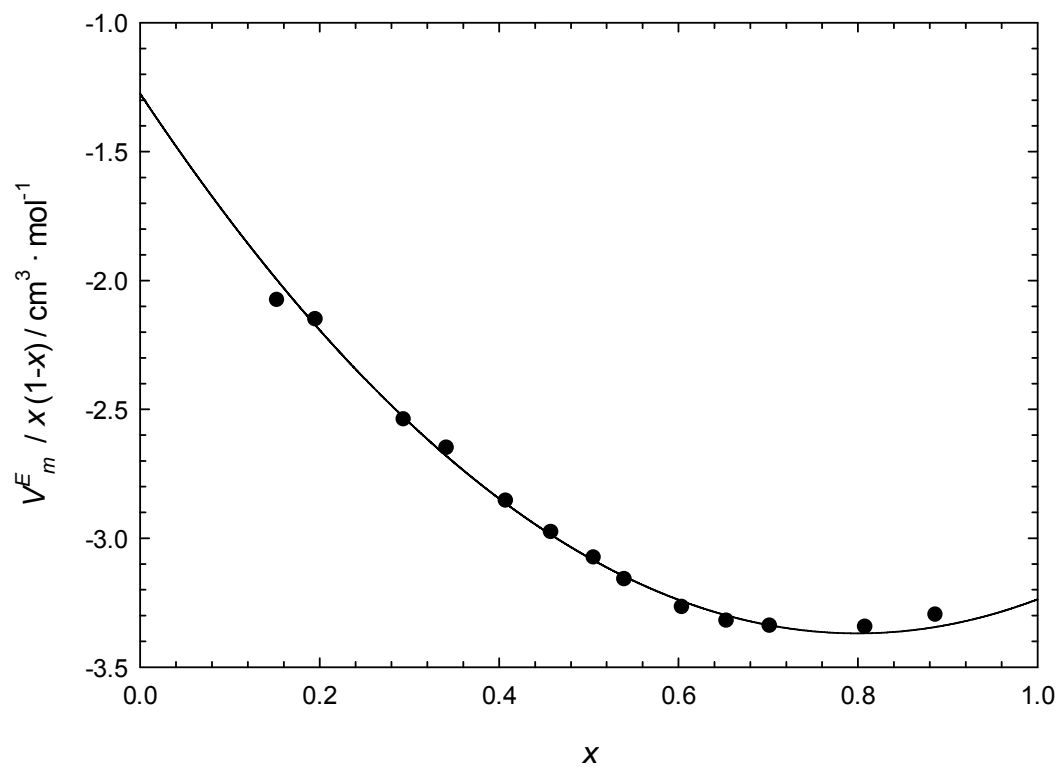
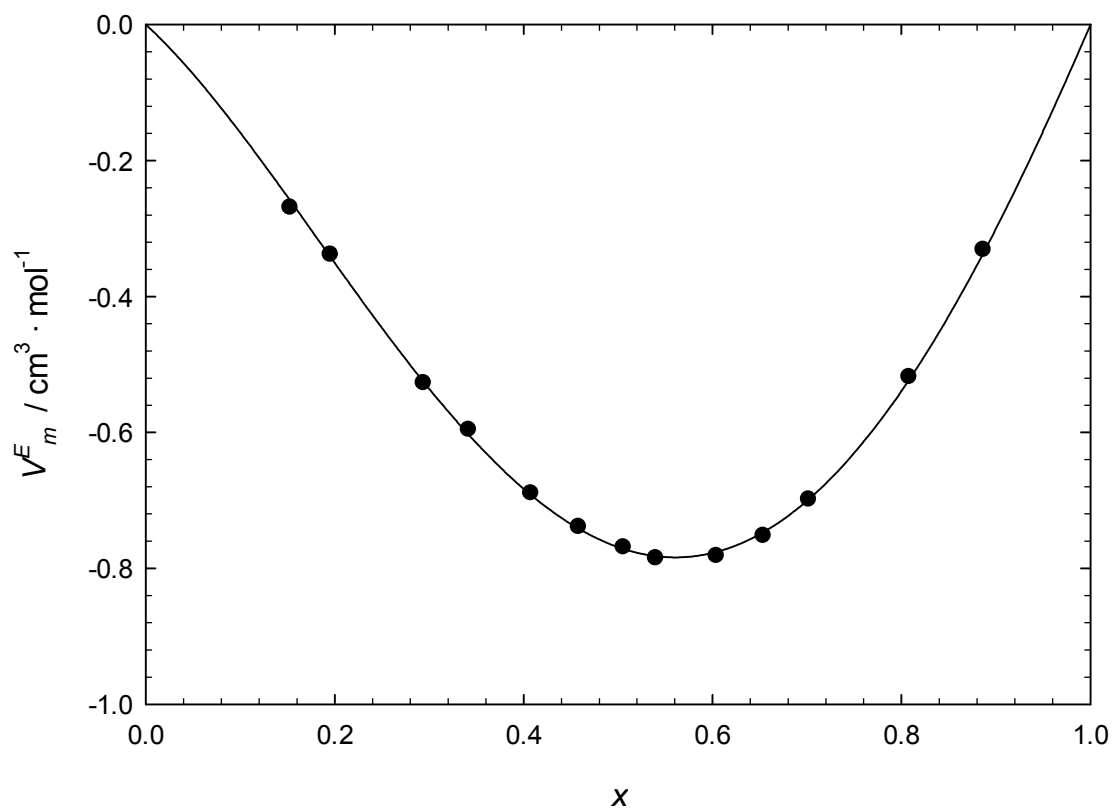


Figura 2.14: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.15: Densidad ρ y volumen molar de exceso V_m^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	0.858187	0
0.1530	0.851989	-0.2844
0.1956	0.850409	-0.3558
0.2939	0.847191	-0.5461
0.3417	0.845613	-0.6152
0.4077	0.843529	-0.7065
0.4581	0.841911	-0.7545
0.5059	0.840371	-0.7849
0.5401	0.839266	-0.7985
0.6042	0.837143	-0.7949
0.6538	0.835459	-0.7662
0.7021	0.833758	-0.7117
0.8084	0.829982	-0.5302
0.8868	0.827174	-0.3424
1	0.823133	0

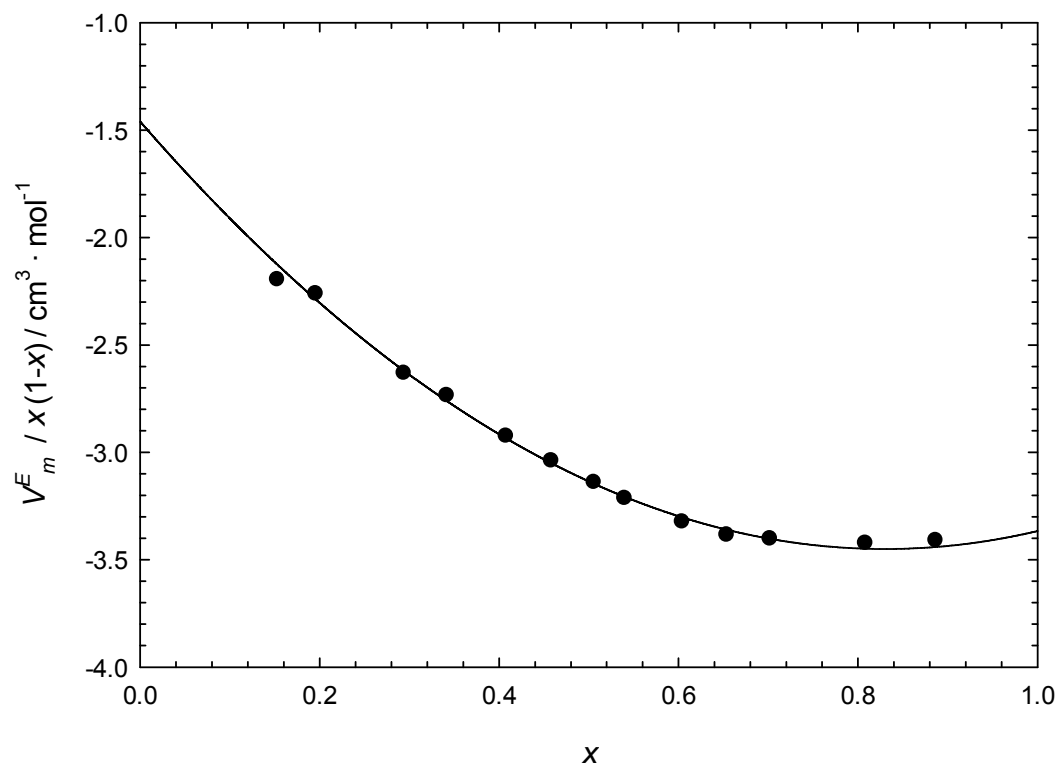
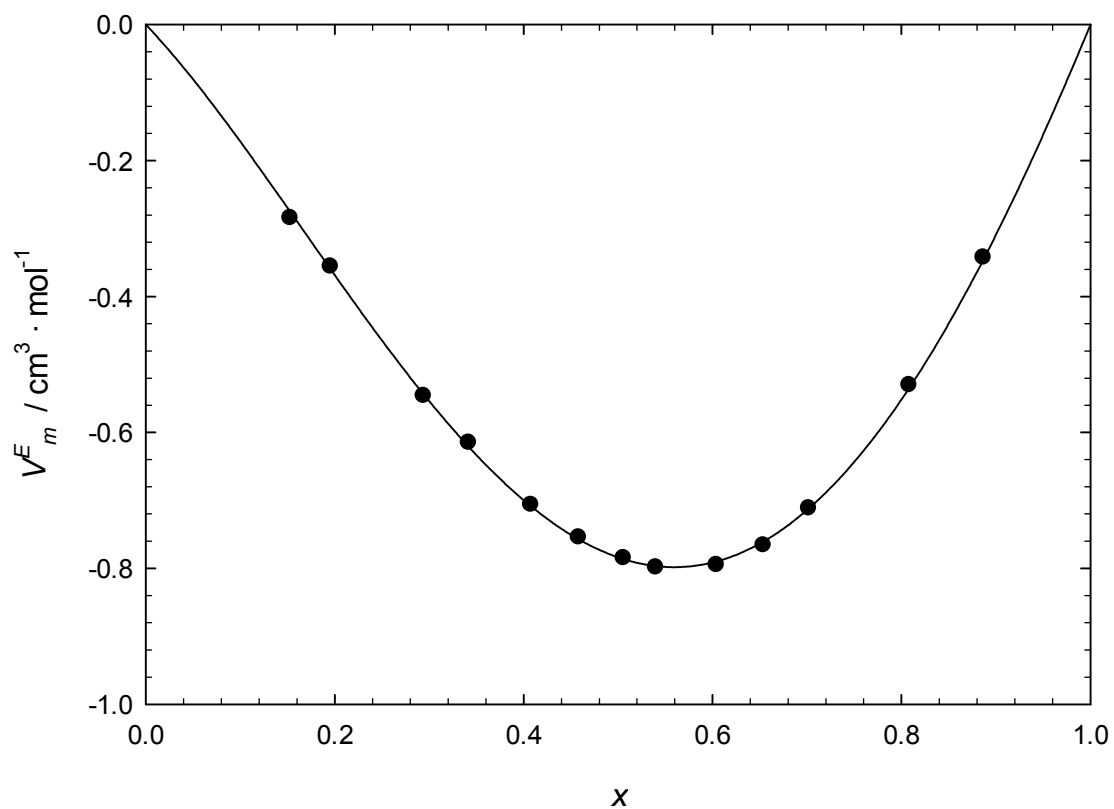


Figura 2.15: V_m^E y $V_m^E/x \cdot (1-x)$ del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

Tabla 2.16: Coeficientes A_i y desviación estándar $\sigma(V_m^E)$ [ecuación (2.7)] para la representación de la propiedad V_m^E a temperatura T , para sistemas 1-Alcohol (x) + ciclohexilamina ($1 - x$), utilizando la ecuación (2.6)

1-Alcohol	T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol	293.15	-7.065	-1.55	0.81	1.00		0.009
	298.15	-7.144	-1.54	0.77	0.97		0.010
	303.15	-7.221	-1.52	0.70	0.98		0.011
1-Propanol	293.15	-5.54	-0.81	0.75			0.014
	298.15	-5.58	-0.65	0.42			0.013
	303.15	-5.61	-0.64	0.41			0.012
1-Butanol	293.15	-5.037	-0.84	1.11	0.34	-0.55	0.003
	298.15	-5.036	-0.85	0.68	0.32		0.005
	303.15	-5.055	-0.79	0.63	-0.26		0.003
1-Heptanol	293.15	-3.906	-0.81	0.92			0.008
	298.15	-3.959	-0.77	0.78			0.008
	303.15	-4.016	-0.76	0.66			0.007
1-Decanol	293.15	-3.020	-1.02	0.89			0.006
	298.15	-3.075	-0.98	0.82			0.005
	303.15	-3.135	-0.95	0.72			0.005

2. Determinación de la viscosidad y la desviación con respecto al comportamiento lineal.

En la tabla 3.17 están representados los valores de la viscosidad dinámica de los cuerpos puros obtenidos experimentalmente y sus correspondientes comparaciones bibliográficas.

Tabla 2.17: Fuente comercial, pureza, contenido en agua y viscosidad dinámica η , de los compuestos puros a temperatura T .

Compuesto	Ciclohexilamina	Metanol	1-Propanol				
Fuente	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Fluka				
Pureza	$\geq 99\%$	$\geq 99.8\%$	$\geq 99.5\%$				
Contenido de agua	$446 \cdot 10^{-6}$	$117 \cdot 10^{-6}$	$42 \cdot 10^{-6}$				
Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.
$\eta/mPa \cdot s$	293.15	2.141	1.662 ^A	0.585	0.585 ^C	2.199	2.202 ^G
	298.15	1.908	1.753 ^B	0.545	0.545 ^E 0.544 ^F 0.545 ^C	1.955	1.943 ^A
	303.15	1.697		0.508	0.5174 ^D 0.510 ^E 0.508 ^C	1.729	1.725 ^A
Compuesto	1-Butanol	1-Heptanol	1-Decanol				
Fuente	Fluka	Fluka	Sigma-Aldrich				
Pureza	$\geq 99.5\%$	$\geq 99\%$	$\geq 99\%$				
Contenido de agua	$292 \cdot 10^{-6}$	$92 \cdot 10^{-6}$	$105 \cdot 10^{-6}$				
Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.
$\eta/mPa \cdot s$	293.15	2.970	2.941 ^H	7.106	7.0793 ^J	14.523	14.544 ^I
	298.15	2.611	2.571 ^A	5.966	5.97 ^K	11.824	11.829 ^L
	303.15	2.286	2.271 ^A	4.841	4.821 ^I	9.738	9.676 ^I
^A [1]; ^B [15]; ^C [8]; ^D [5]; ^E [6]; ^F [16]; ^G [10]; ^H [11]; ^I [17]; ^J [18]; ^K [19]; ^L [20]							

De la tabla 3.18 a la 3.32 se encuentran los datos de los diferentes sistemas medidos. Los parámetros A_i obtenidos en la regresión de la ecuación (2.6) y su correspondiente desviación estándar se sitúan en la tabla 3.33.

Como se podrá observar en el sistema 1-heptanol + ciclohexilamina la columna de los datos de $\Delta\eta$ está vacía. Esto es debido, a que la desviación de los datos de viscosidad de la mezcla con respecto a la mezcla ideal son del orden a la resolución de la técnica de medida utilizada para su determinación.

2.1 Sistema metanol + ciclohexilamina

Tabla 2.18: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); $T/\text{K}=293.15$		
0	2.141	0
0.0666	2.164	0.126
0.1108	2.171	0.202
0.2089	2.184	0.367
0.3043	2.191	0.523
0.4097	2.161	0.657
0.4479	2.132	0.688
0.4931	2.073	0.699
0.5478	1.989	0.700
0.5960	1.886	0.672
0.6590	1.701	0.585
0.7014	1.562	0.512
0.7980	1.218	0.318
0.8992	0.889	0.147
0.9503	0.723	0.060
1	0.585	0

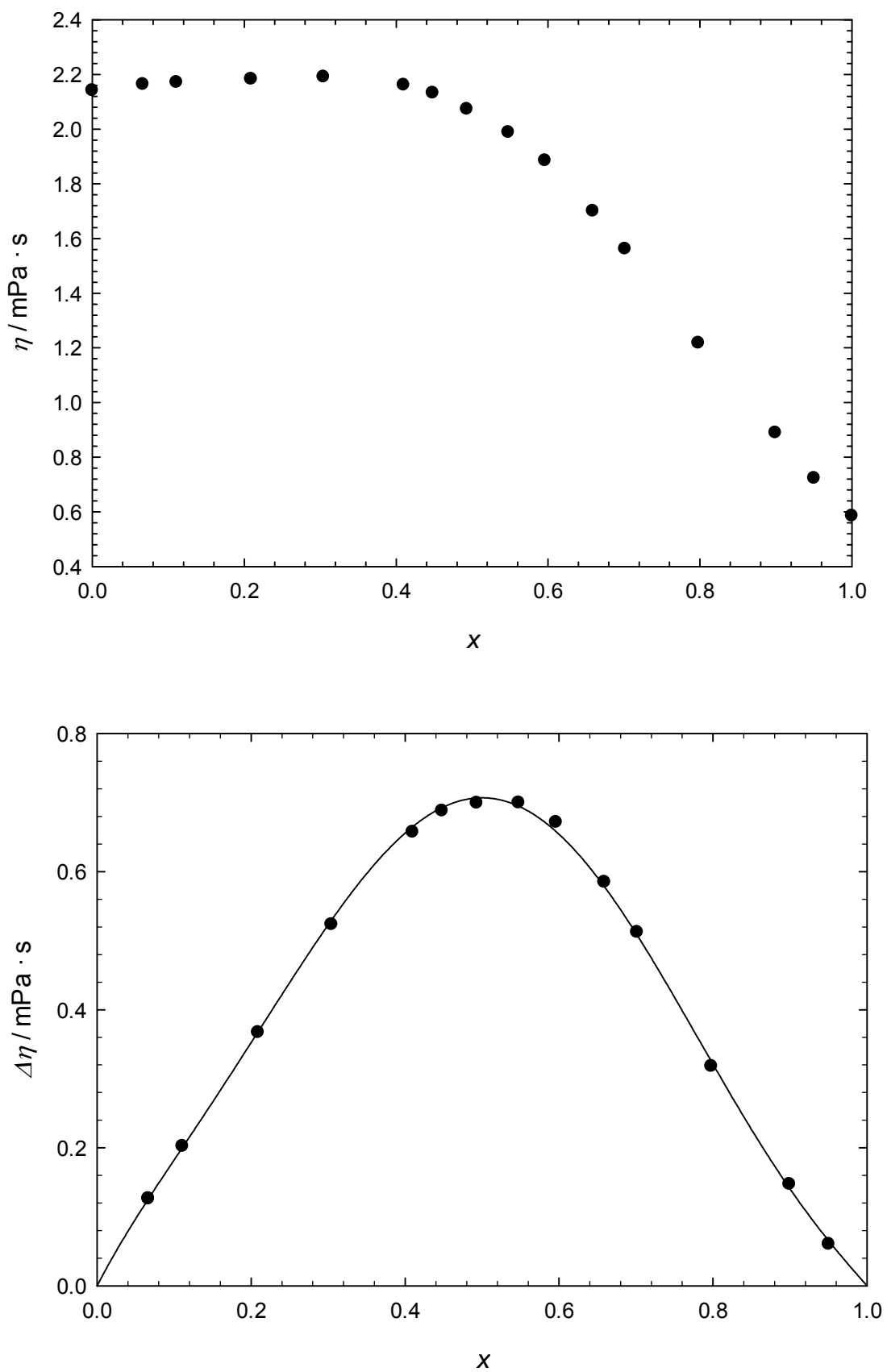


Figura 2.16: η y $\Delta\eta$ del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.19: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
Metanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=298.15$		
0	1.908	0
0.0666	1.925	0.108
0.1108	1.927	0.170
0.2089	1.938	0.315
0.3043	1.941	0.448
0.4097	1.910	0.561
0.4479	1.884	0.586
0.4931	1.832	0.597
0.5478	1.761	0.600
0.5960	1.674	0.578
0.6590	1.516	0.506
0.7014	1.404	0.452
0.7980	1.109	0.289
0.8992	0.779	0.097
0.9503	0.672	0.059
1	0.545	0

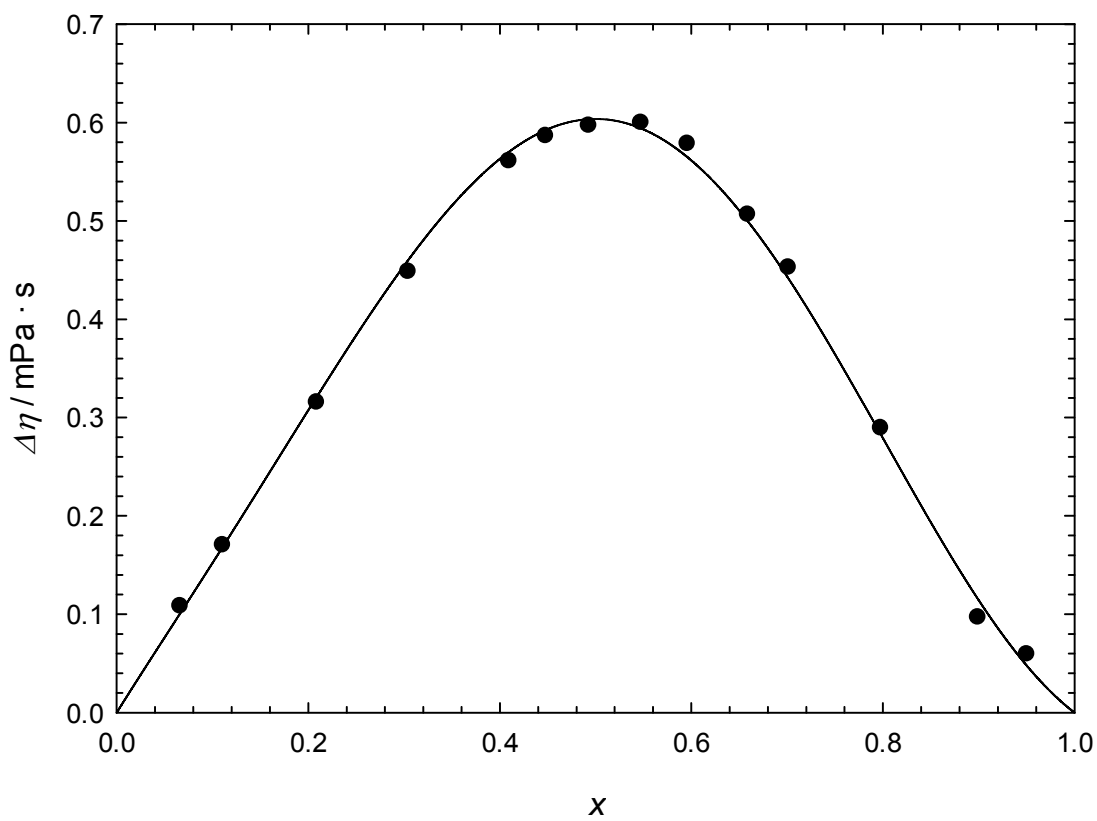
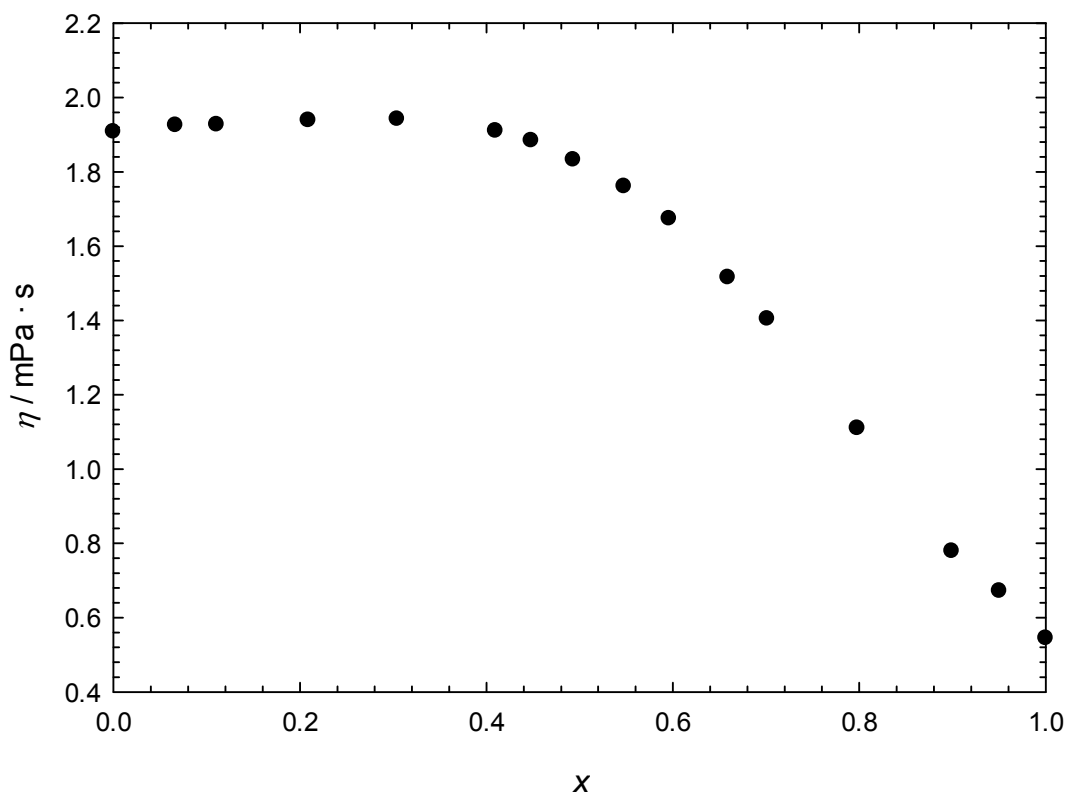


Figura 2.17: η y $\Delta\eta$ del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.20: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	1.697	0
0.0666	1.711	0.093
0.1108	1.709	0.143
0.2089	1.718	0.269
0.3043	1.717	0.381
0.4097	1.687	0.476
0.4479	1.663	0.498
0.4931	1.617	0.506
0.5478	1.556	0.510
0.5960	1.483	0.494
0.6590	1.347	0.433
0.7014	1.256	0.392
0.7980	1.004	0.255
0.8992	0.752	0.124
0.9503	0.616	0.048
1	0.508	0

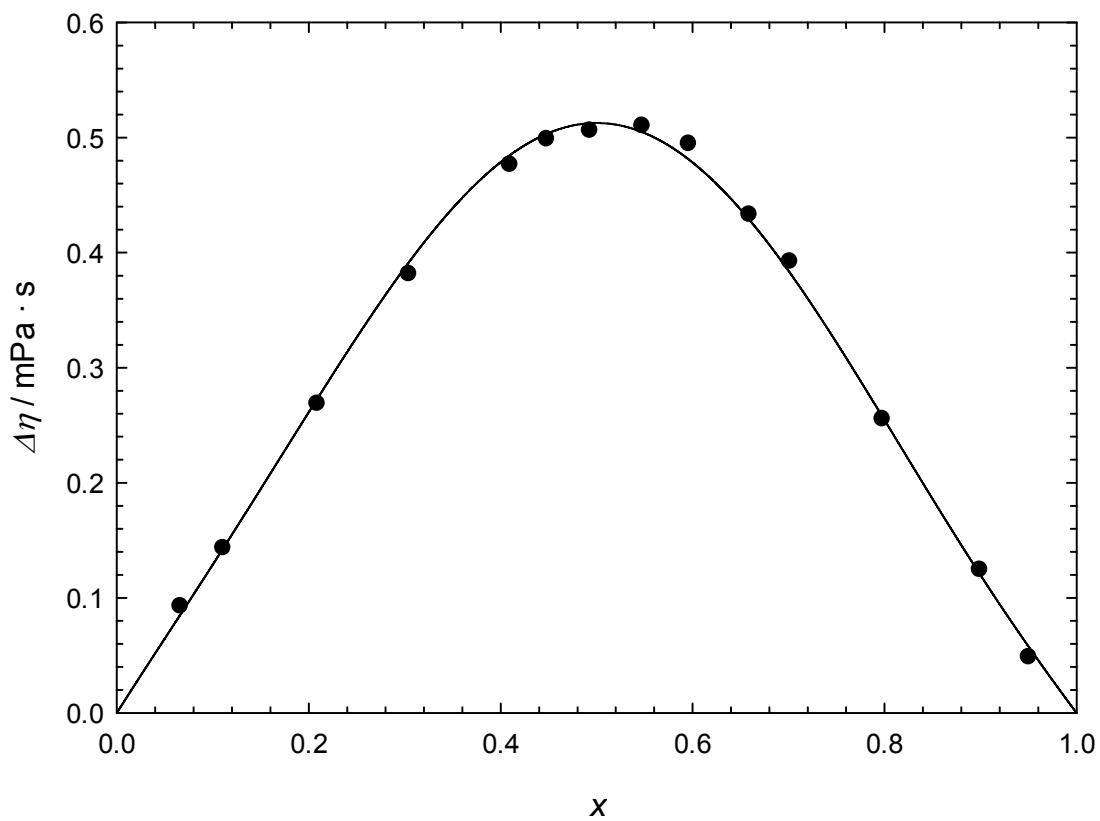
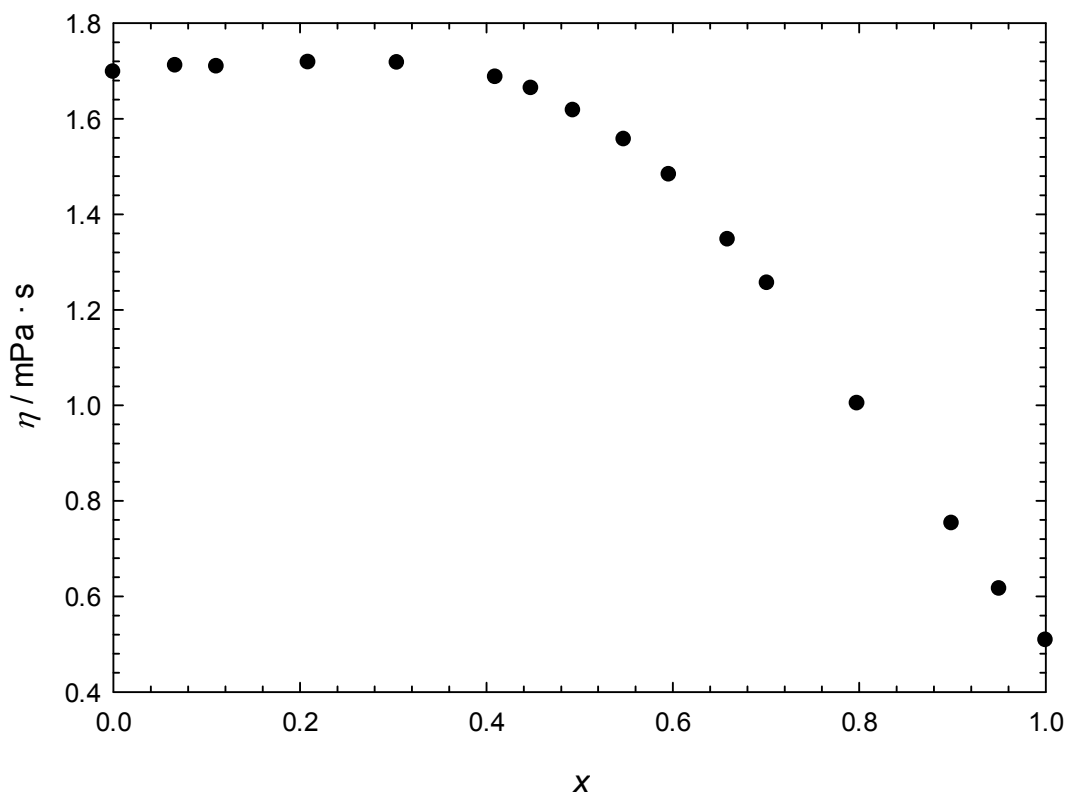


Figura 2.18: η y $\Delta\eta$ del sistema metanol (x) + ciclohexilamina (1-x) a $T = 303.15 \text{ K}$.

2.2 Sistema 1-propanol + ciclohexilamina

Tabla 2.21: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=293.15$		
0	2.123	0
0.0611	2.197	0.069
0.1156	2.240	0.109
0.2016	2.349	0.211
0.2960	2.454	0.308
0.3396	2.485	0.336
0.3889	2.534	0.382
0.4509	2.568	0.411
0.5074	2.589	0.427
0.5613	2.587	0.422
0.5968	2.578	0.410
0.6471	2.548	0.376
0.6883	2.512	0.337
0.8017	2.392	0.208
0.8979	2.290	0.099
0.9451	2.253	0.058
1	2.199	0

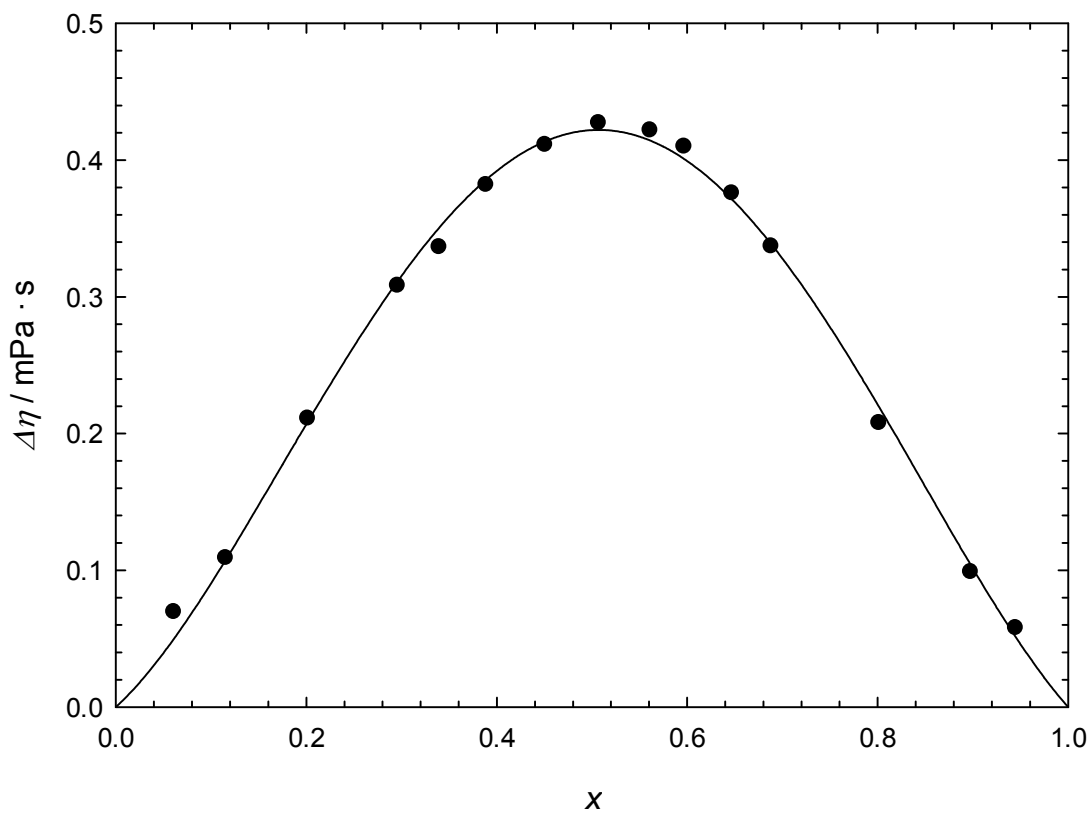
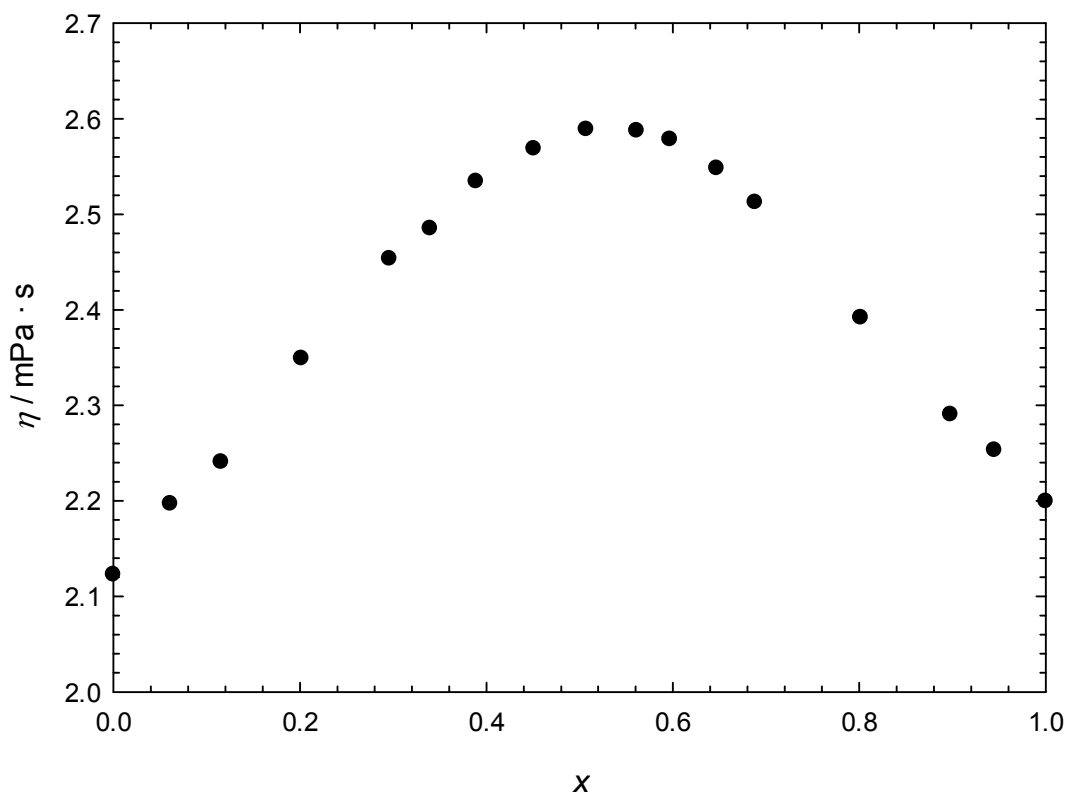


Figura 2.19: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15 \text{ K}$.

Tabla 2.22: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15		
0	1.893	0
0.0611	1.954	0.058
0.1156	1.990	0.090
0.2007	2.078	0.172
0.3057	2.167	0.255
0.3396	2.190	0.276
0.3889	2.229	0.311
0.4509	2.261	0.340
0.5074	2.271	0.346
0.5613	2.274	0.346
0.5968	2.265	0.335
0.6471	2.241	0.308
0.6883	2.213	0.277
0.8017	2.120	0.177
0.8979	2.036	0.087
0.9451	2.004	0.052
1	1.955	0

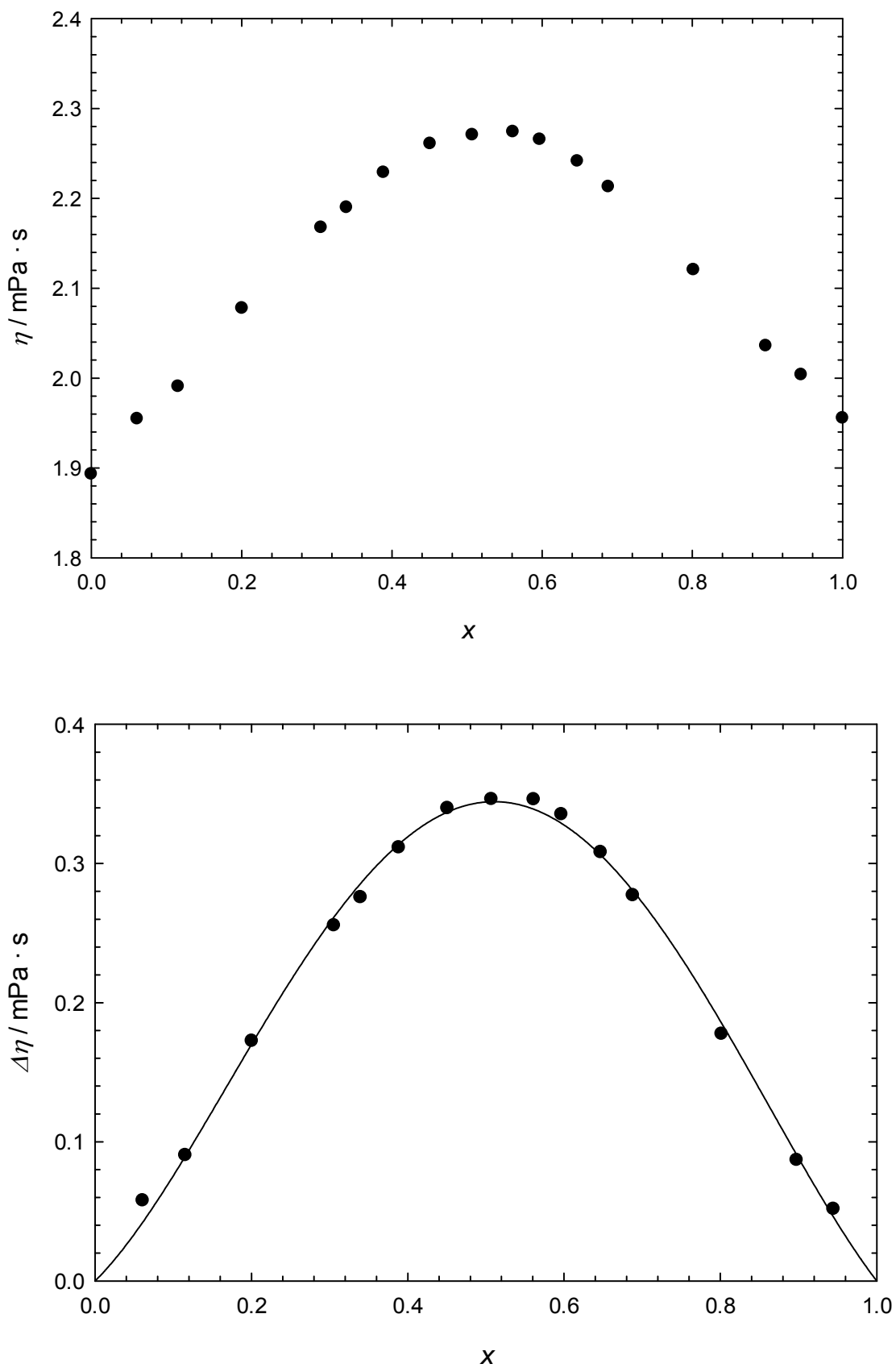


Figura 2.20: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.23: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=303.15$		
0	1.683	0
0.0611	1.735	0.049
0.1156	1.766	0.077
0.2007	1.837	0.145
0.3057	1.910	0.213
0.3396	1.928	0.229
0.3889	1.964	0.263
0.4509	1.992	0.288
0.5074	1.999	0.292
0.5613	1.996	0.288
0.5968	1.985	0.275
0.6471	1.968	0.256
0.6883	1.946	0.231
0.8017	1.871	0.152
0.8979	1.803	0.079
0.9451	1.773	0.047
1	1.729	0

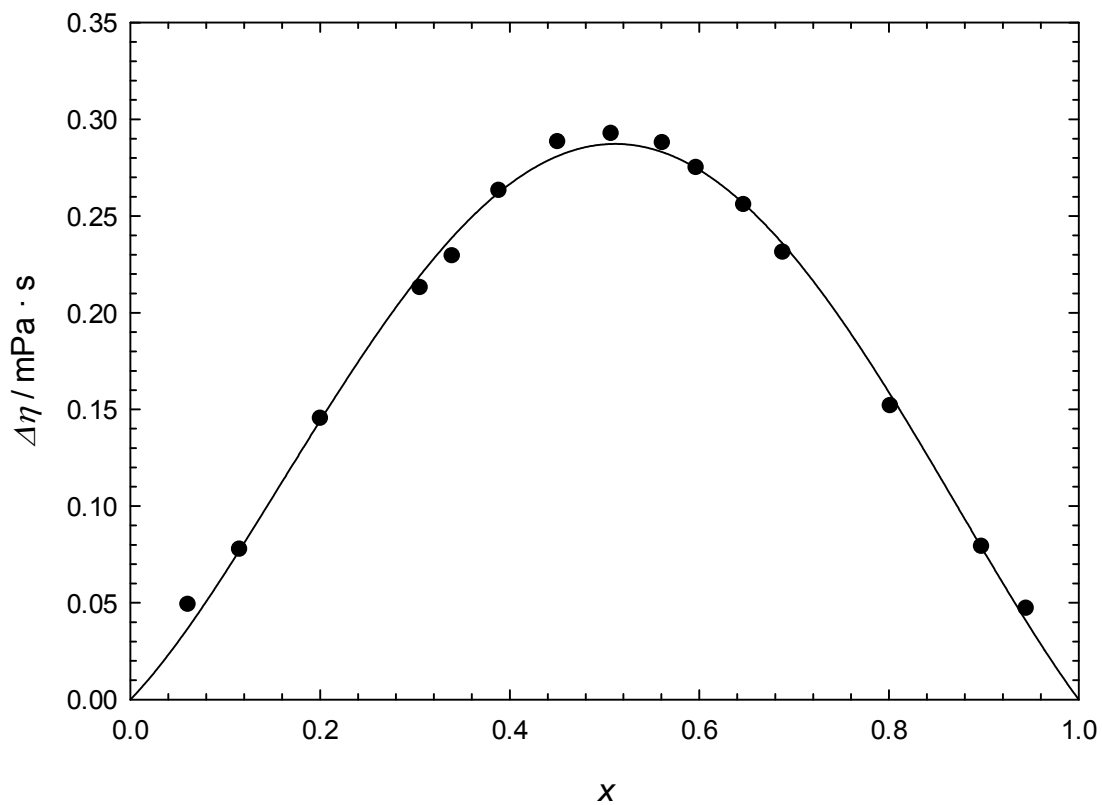
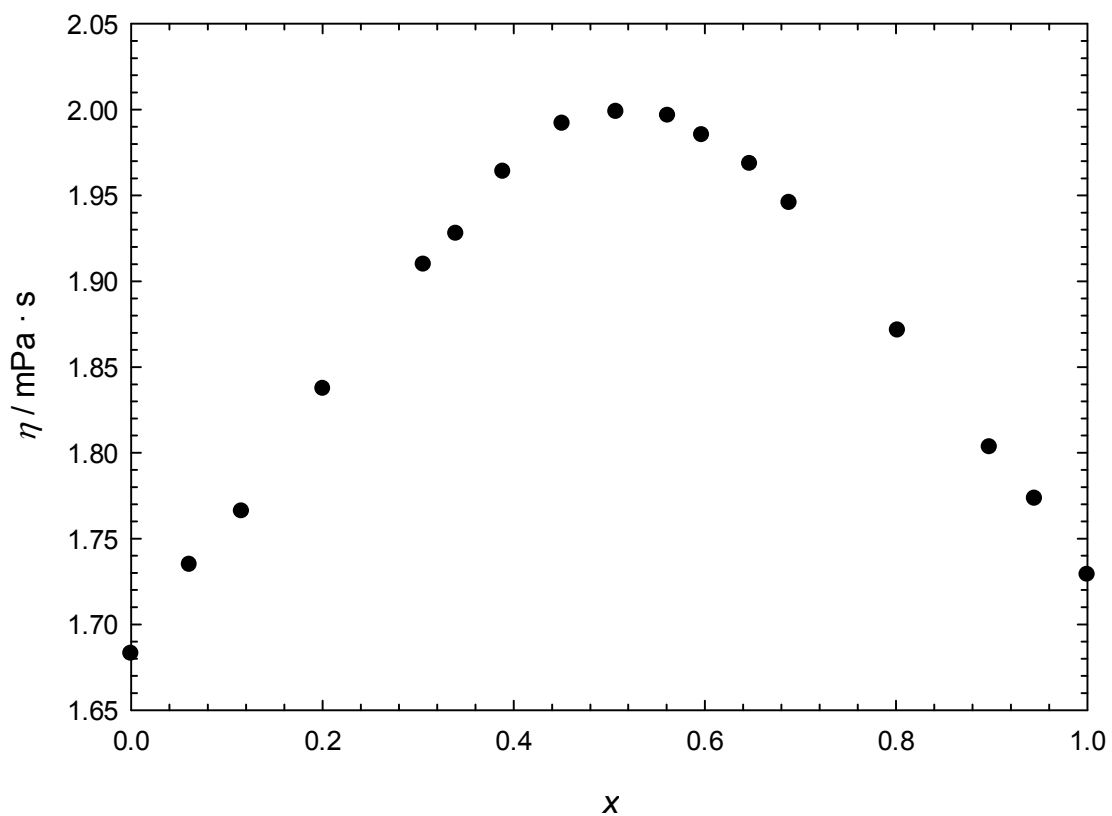


Figura 2.21: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15 \text{ K}$.

2.3 Sistema 1-butanol + ciclohexilamina

Tabla 2.24: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=293.15$		
0	2.141	0
0,0616	2.216	0.024
0,1121	2.295	0.061
0,1540	2.344	0.076
0,2059	2.418	0.107
0,2949	2.557	0.172
0,3922	2.701	0.235
0,4579	2.784	0.264
0,5029	2.829	0.271
0,5525	2.868	0.269
0,5993	2.882	0.244
0,7008	2.897	0.175
0,7996	2.886	0.082
0,8530	2.890	0.043
0,8992	2.906	0.020
0,9485	2.935	0.008
1	2.969	0

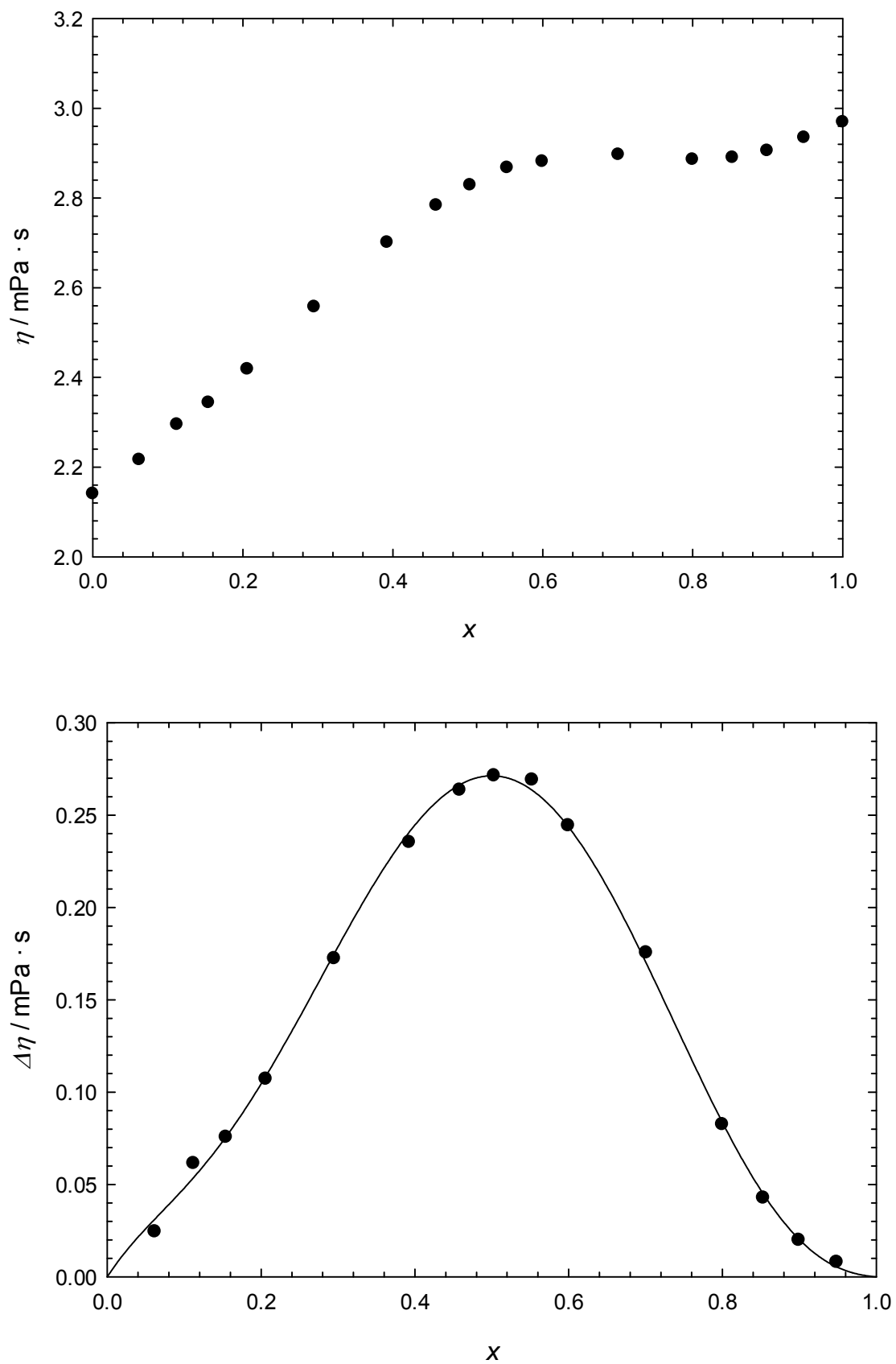


Figura 2.22: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.25: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=298.15$		
0	1.907	0
0,0616	1.973	0.022
0,1121	2.039	0.053
0,1540	2.080	0.064
0,2059	2.142	0.089
0,2949	2.259	0.144
0,3922	2.387	0.204
0,4579	2.442	0.212
0,5029	2.480	0.219
0,5525	2.523	0.227
0,5993	2.532	0.203
0,7008	2.547	0.147
0,7996	2.545	0.075
0,8530	2.549	0.041
0,8992	2.562	0.023
0,9485	2.587	0.012
1	2.611	0

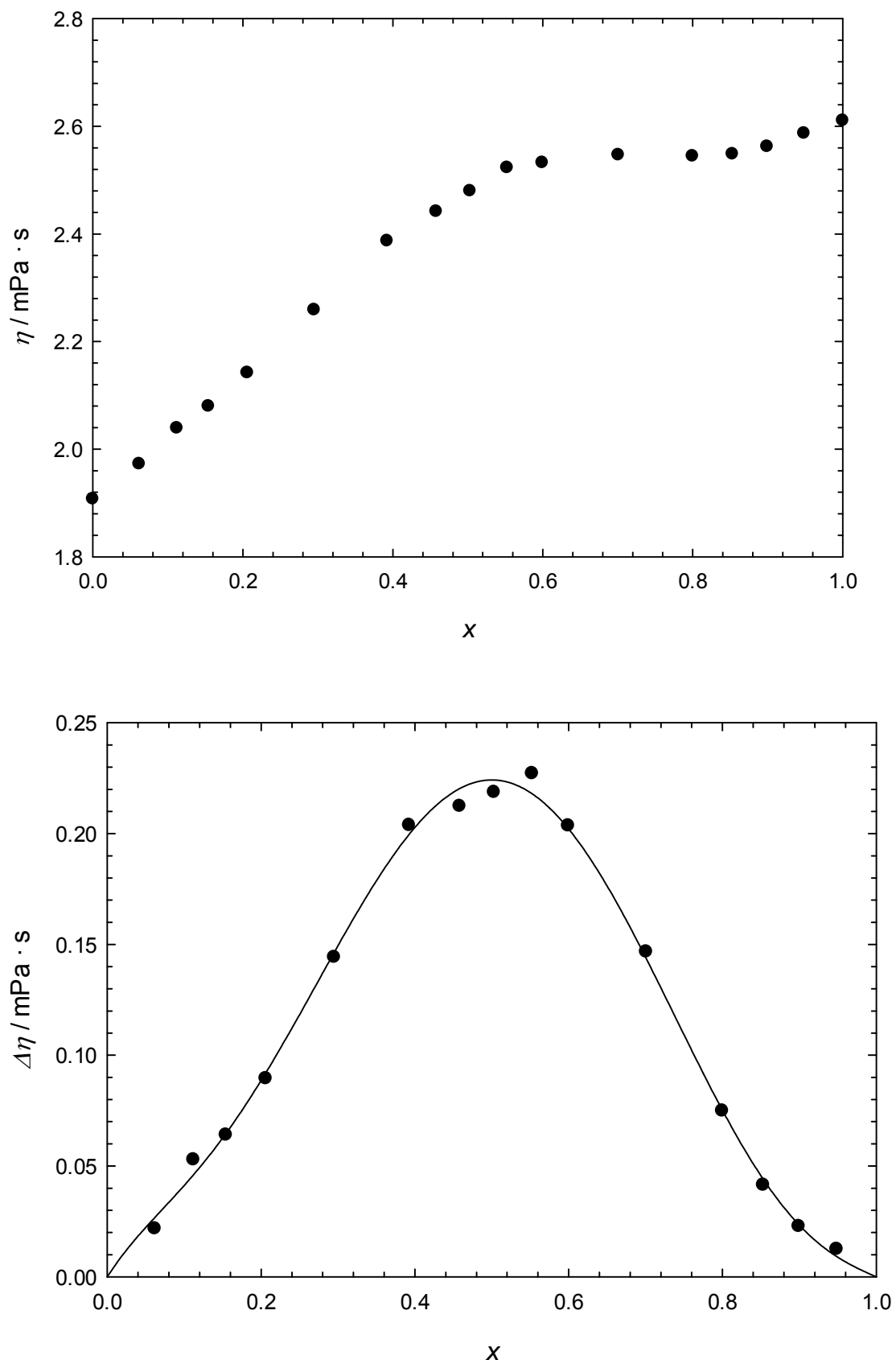


Figura 2.23: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.26: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=303.15$		
0	1.697	0
0,0616	1.751	0.018
0,1121	1.810	0.047
0,1540	1.842	0.054
0,2059	1.893	0.074
0,2949	1.991	0.120
0,3922	2.095	0.167
0,4579	2.142	0.175
0,5029	2.171	0.178
0,5525	2.214	0.192
0,5993	2.216	0.166
0,7008	2.233	0.123
0,7996	2.236	0.068
0,8530	2.240	0.041
0,8992	2.260	0.034
0,9485	2.270	0.015
1	2.286	0

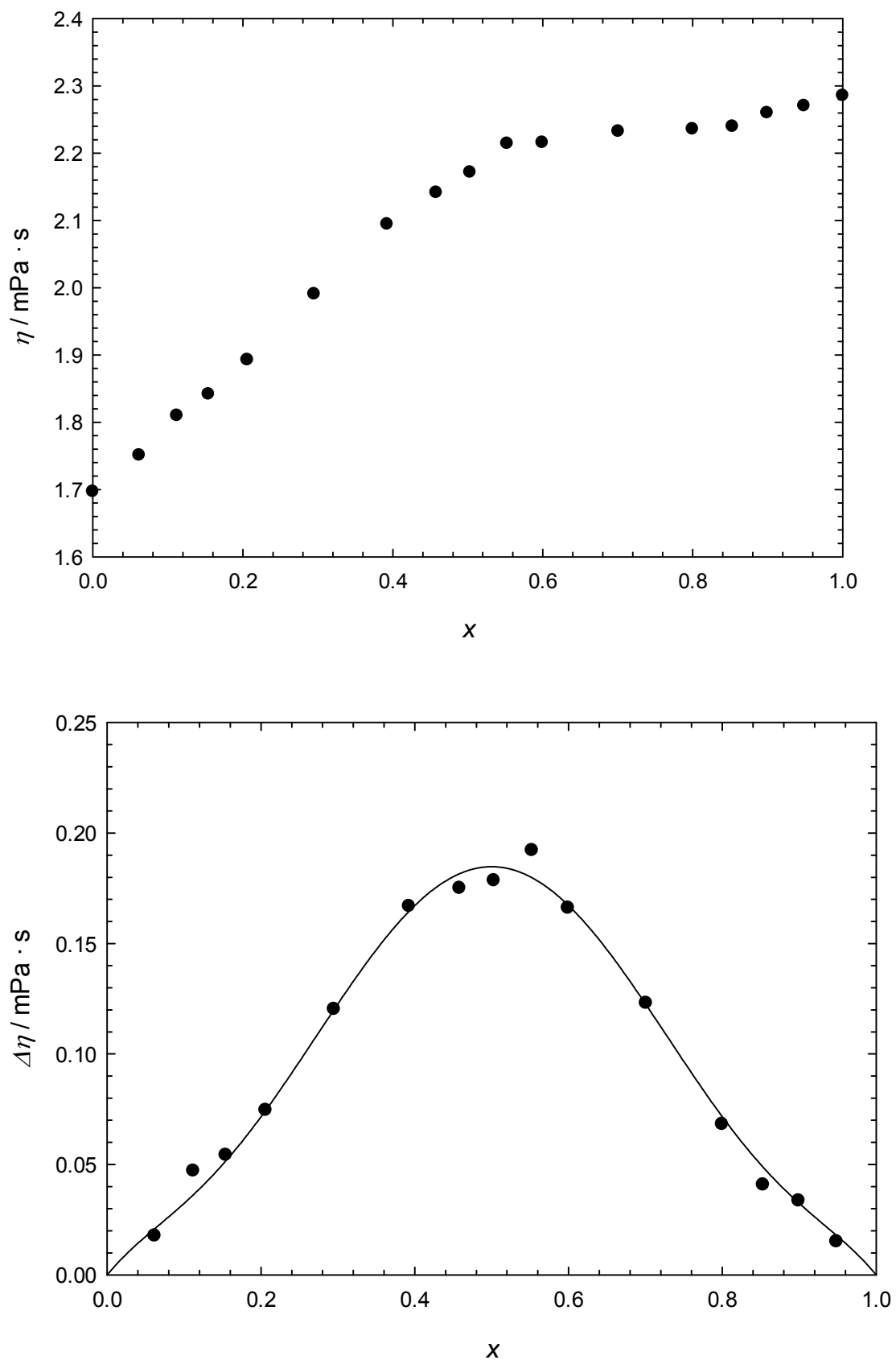


Figura 2.24: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

2.4 Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina

Tabla 2.27: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	2.145	
0.1018	2.454	
0.1499	2.635	
0.1996	2.838	
0.2982	3.308	
0.3979	3.844	
0.4465	4.118	
0.4931	4.381	
0.5432	4.660	
0.6008	4.980	
0.6598	5.267	
0.7019	5.475	
0.7479	5.687	
0.7967	5.916	
0.8466	6.158	
0.8935	6.421	
0.9432	6.717	
1	7.106	

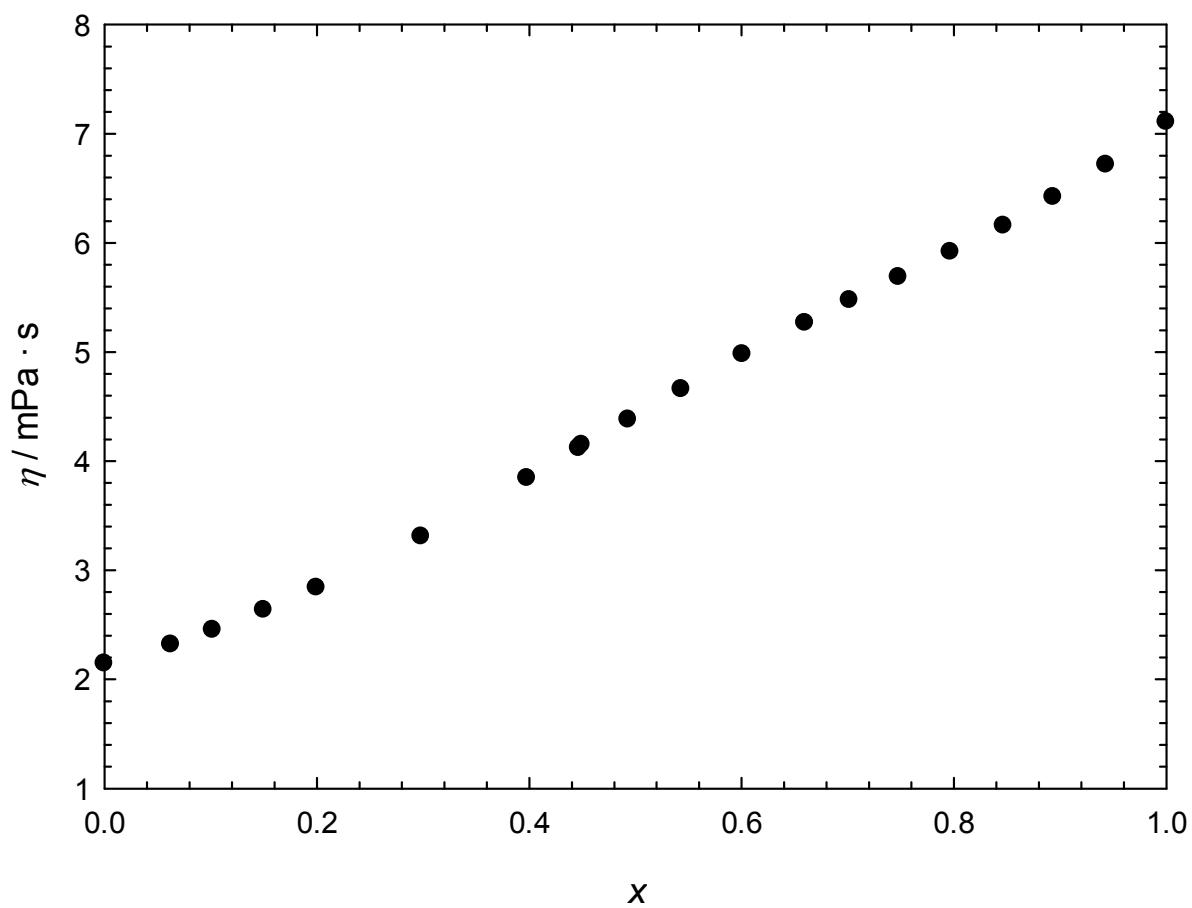


Figura 2.25: η del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15 \text{ K}$.

Tabla 2.28: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15		
0	1.911	
0.1018	2.178	
0.1499	2.338	
0.1996	2.502	
0.2982	2.892	
0.3979	3.334	
0.4465	3.558	
0.4931	3.776	
0.5432	4.007	
0.6008	4.267	
0.6598	4.478	
0.7019	4.682	
0.7479	4.828	
0.7967	5.057	
0.8466	5.232	
0.8935	5.430	
0.9432	5.673	
1	5.966	

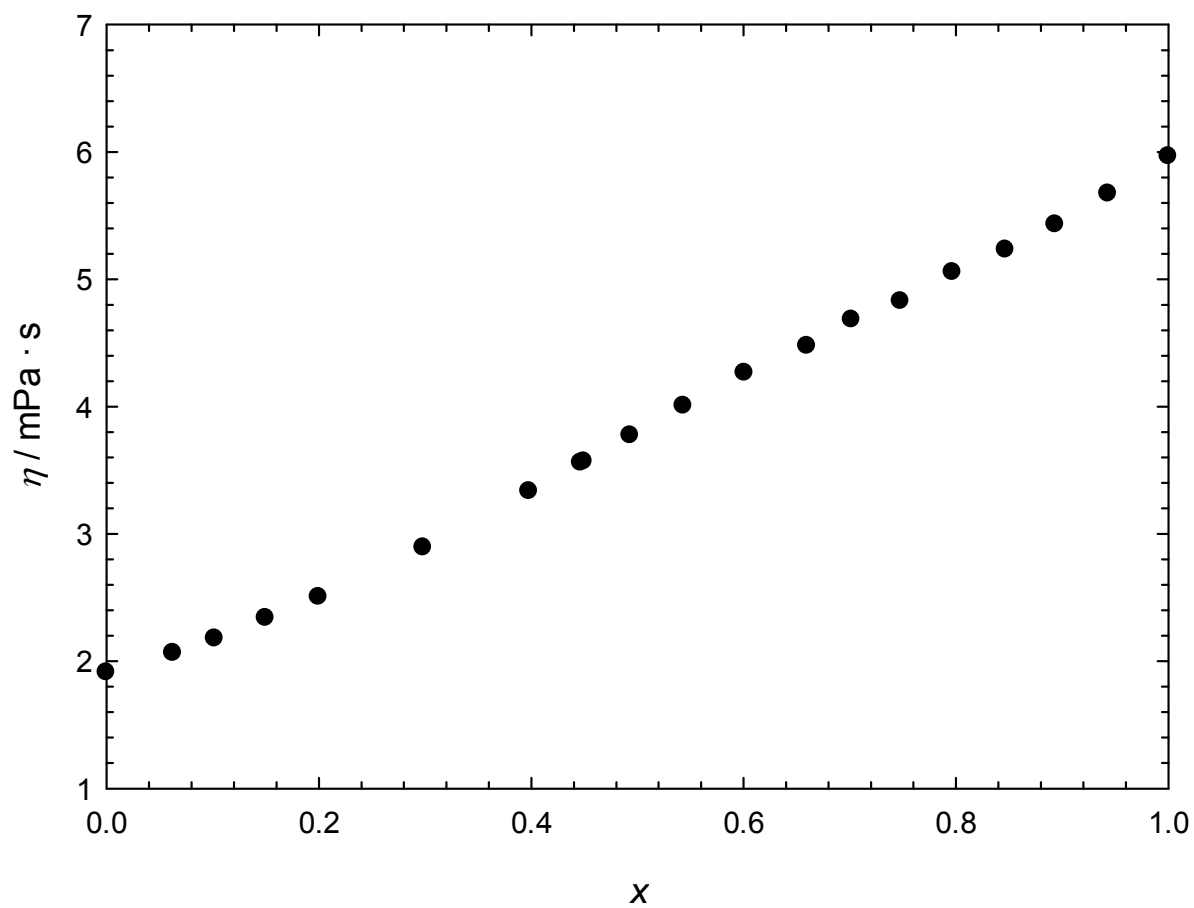


Figura 2.26: η del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15 \text{ K}$.

Tabla 2.29: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=303.15$		
0	1.701	
0.1018	1.931	
0.1499	2.059	
0.1996	2.204	
0.2982	2.531	
0.3979	2.895	
0.4465	3.079	
0.4931	3.258	
0.5432	3.443	
0.6008	3.658	
0.6598	3.694	
0.7019	4.005	
0.7479	3.974	
0.7967	4.317	
0.8466	4.283	
0.8935	4.444	
0.9432	4.626	
1	4.841	

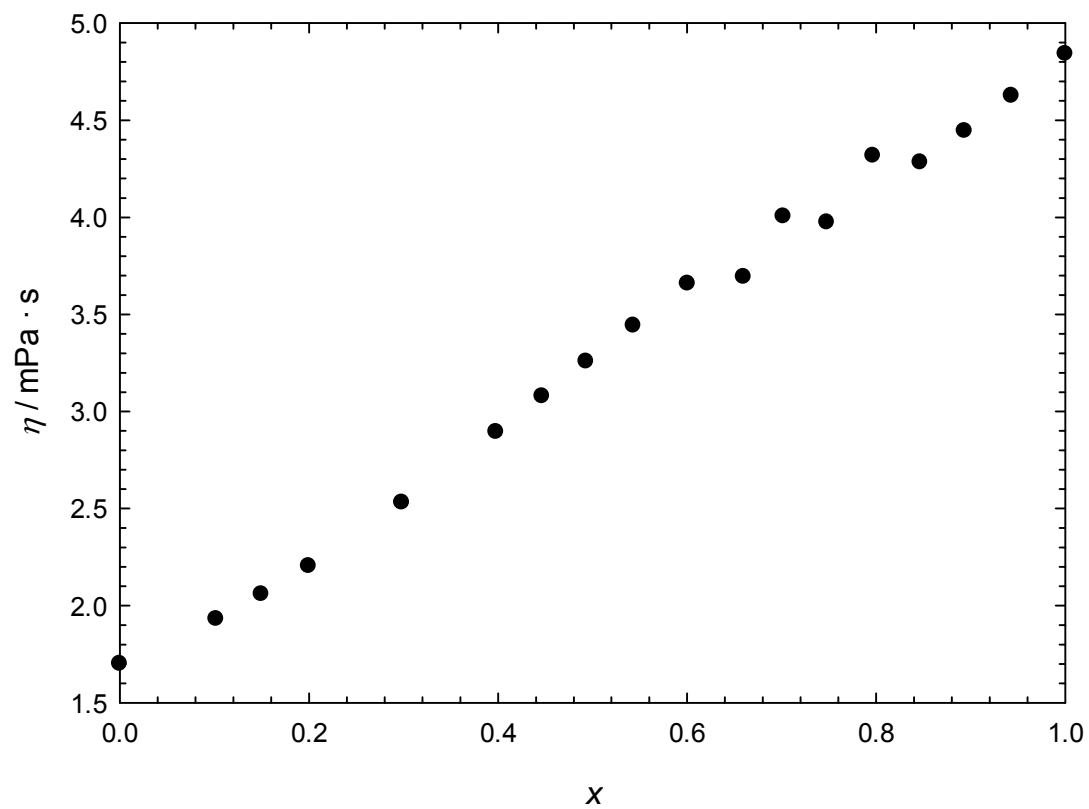


Figura 2.27: η del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15 \text{ K}$.

2.5 Sistema 1-decanol + ciclohexilamina

Tabla 2.30: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 293.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	2.138	0
0.1530	3.133	-0.900
0.1956	3.480	-1.079
0.2939	4.452	-1.326
0.3417	5.014	-1.355
0.4077	5.810	-1.378
0.4581	6.480	-1.322
0.5059	7.159	-1.244
0.5401	7.628	-1.199
0.6042	8.558	-1.063
0.6538	9.276	-0.959
0.7021	9.963	-0.869
0.8084	11.521	-0.628
0.8868	12.693	-0.428
1	14.523	0

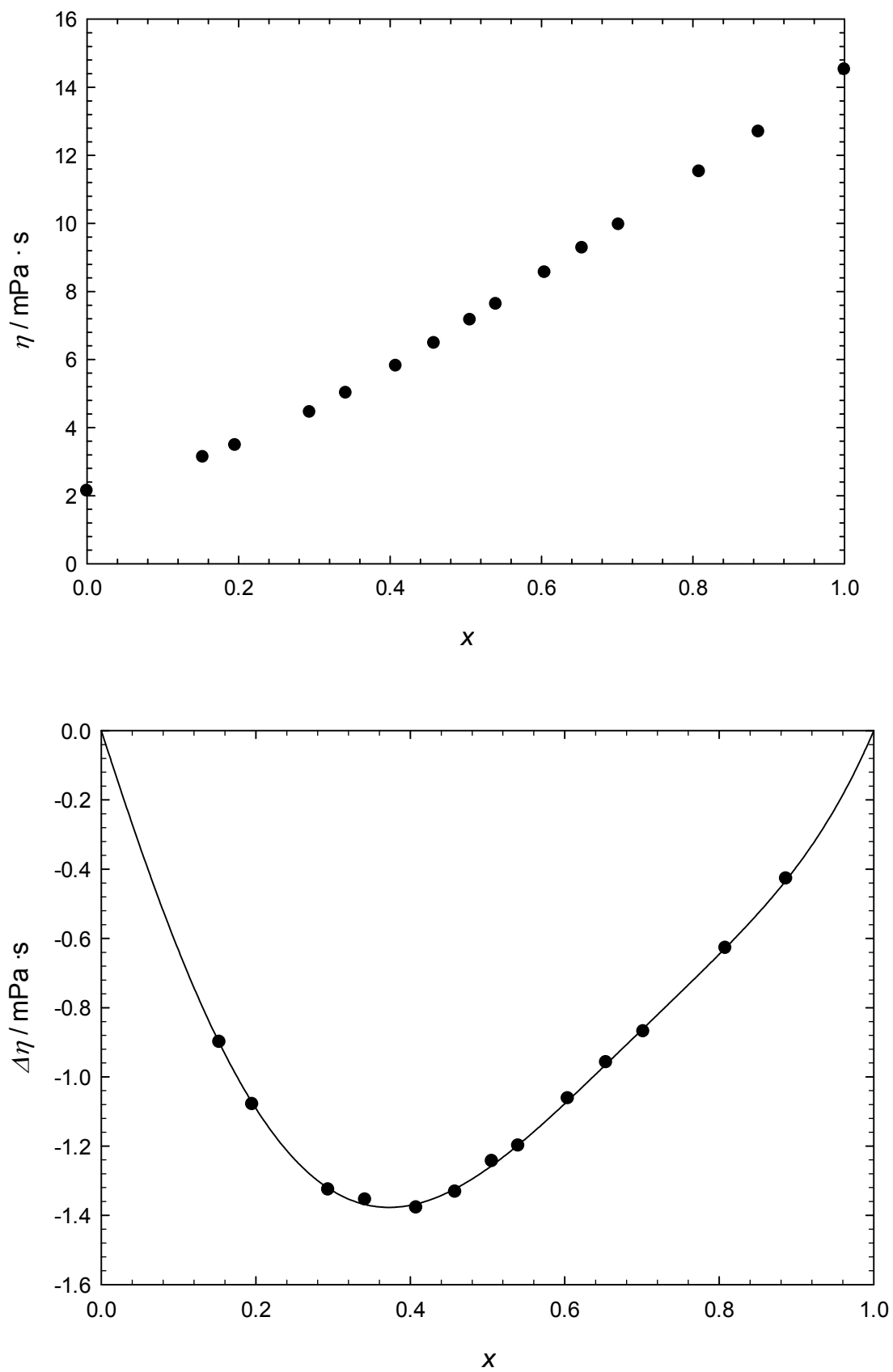


Figura 2.28: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.31: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 298.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=298.15$		
0	1.907	0
0.1530	2.749	-0.676
0.1956	3.049	-0.797
0.2939	3.853	-0.969
0.3417	4.308	-0.987
0.4077	4.923	-1.028
0.4581	5.456	-0.994
0.5059	5.991	-0.933
0.5401	6.380	-0.883
0.6042	7.124	-0.776
0.6538	7.689	-0.701
0.7021	8.240	-0.629
0.8084	9.512	-0.412
0.8868	10.411	-0.290
1	11.824	0

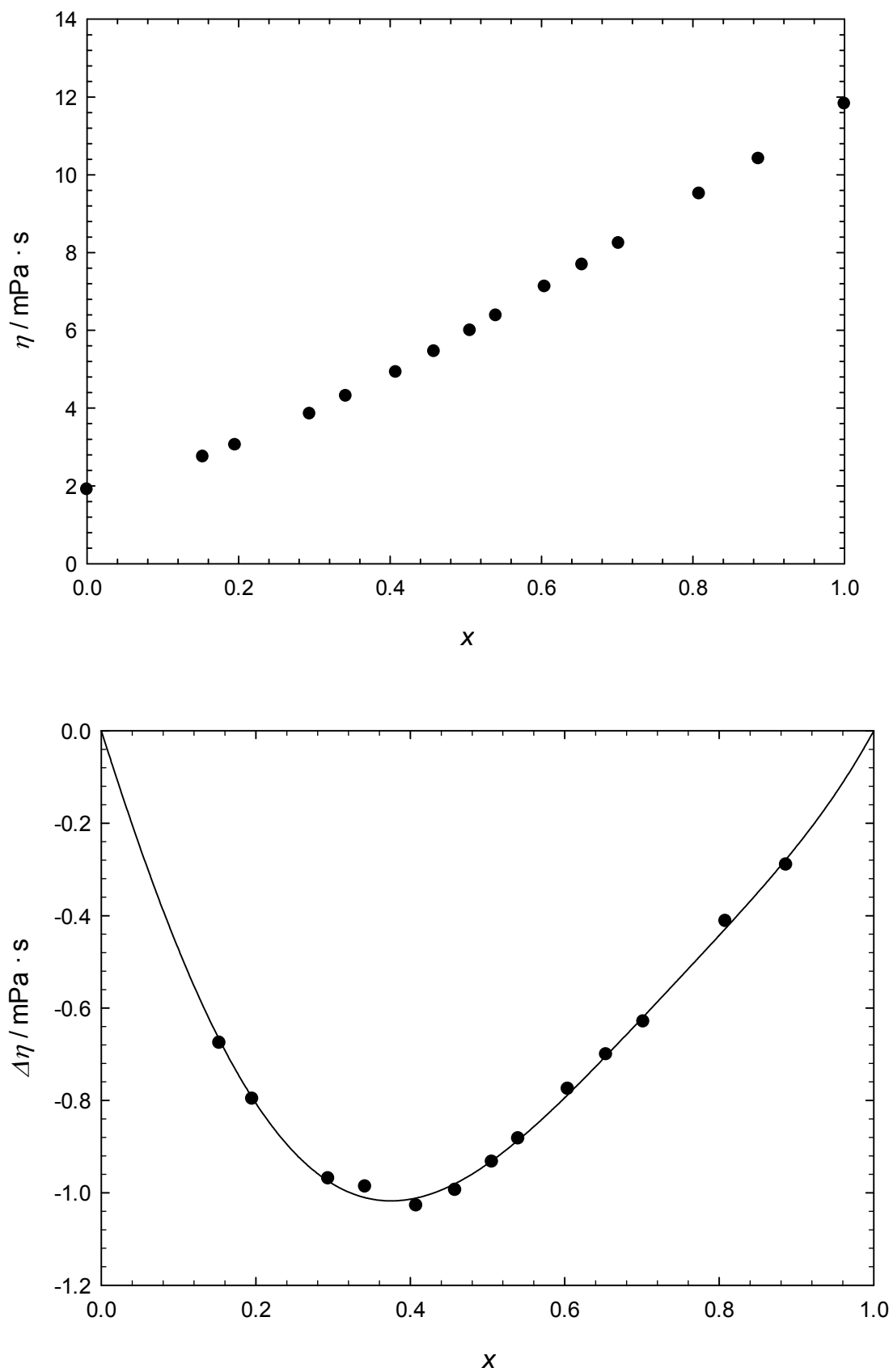


Figura 2.29: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.32: Viscosidad dinámica η y desviación con respecto al comportamiento lineal $\Delta\eta$ a temperatura $T = 303.15$ K.

X	$\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/\text{K}=303.15$		
0	1.697	0
0.1530	2.406	-0.521
0.1956	2.663	-0.607
0.2939	3.347	-0.714
0.3417	3.711	-0.733
0.4077	4.216	-0.760
0.4581	4.654	-0.727
0.5059	5.075	-0.689
0.5401	5.393	-0.647
0.6042	5.985	-0.571
0.6538	6.457	-0.497
0.7021	6.893	-0.449
0.8084	7.904	-0.293
0.8868	8.649	-0.179
1	9.738	0

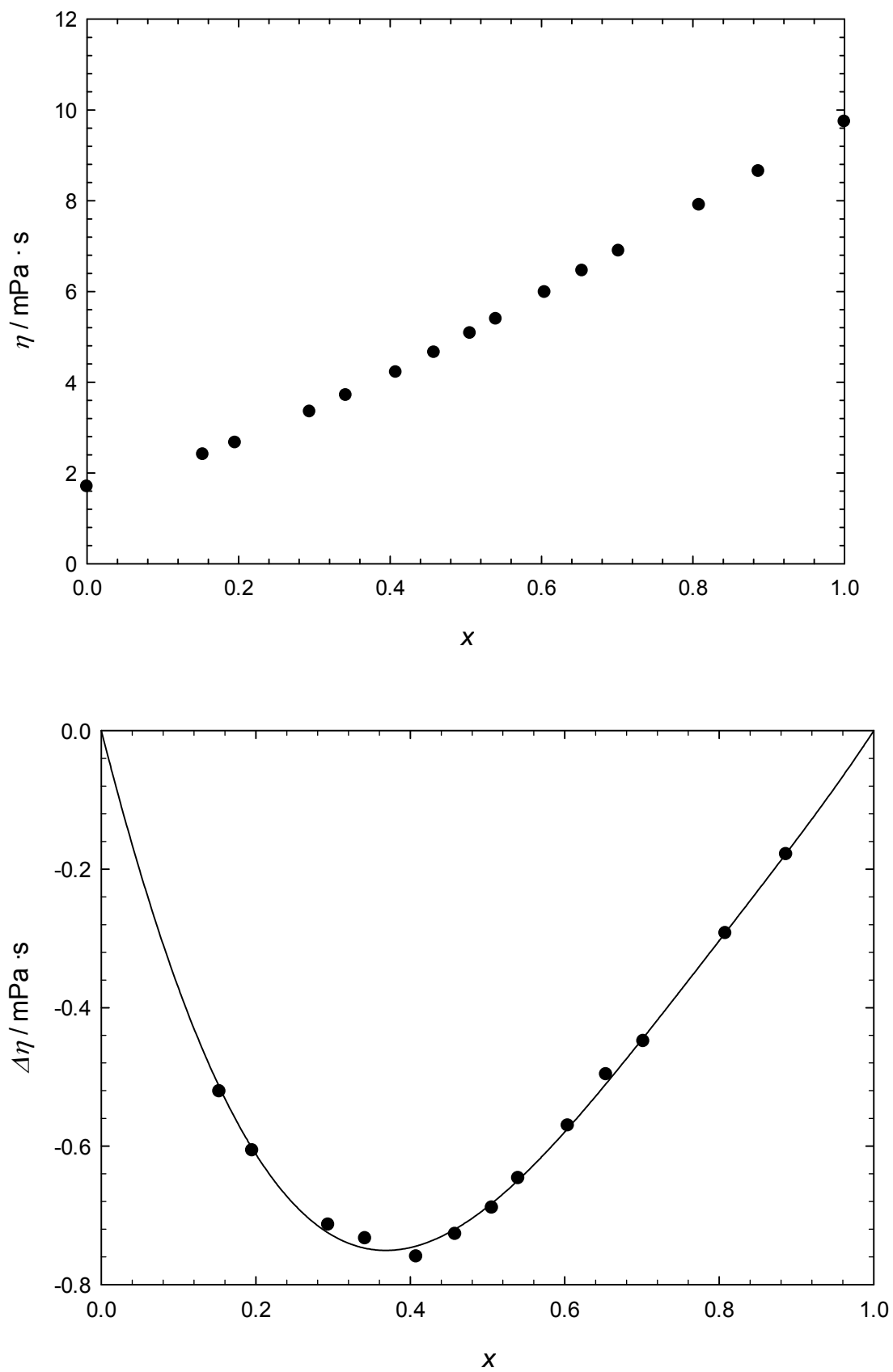


Figura 2.30: η y $\Delta\eta$ del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

Tabla 2.33: Coeficientes A_i y desviación estándar $\sigma(\Delta\eta)$ [ecuación (2.7)] para la representación de la propiedad $\Delta\eta$ a temperatura T , para sistemas 1-Alcohol (x) + ciclohexilamina ($1 - x$), utilizando la ecuación (2.6).

1-Alcohol	T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma/\text{mPa} \cdot \text{s}$
	293.15	2.828		-2.52	-0.45	1.4	0.007
Metanol	298.15	2.41		-1.8	-0.41	0.5	0.011
	303.15	2.051		-1.4	-0.10	0.6	0.008
	293.15	1.688	0.08	-0.97			0.009
1-Propanol	298.15	1.377	0.09	-0.73			0.007
	303.15	1.148	0.08	-0.56			0.006
	293.15	1.085		-1.74	-0.30	1.00	0.005
1-Butanol	298.15	0.897		-1.36	-0.19	0.8	0.005
	303.15	0.739		-1.09		0.8	0.006
	293.15	-5.061	3.15	-1.02	-2.3		0.009
1-Decanol	298.15	-3.75	2.34	-0.42	-1.2		0.014
	303.15	-2.751	1.75	-0.30	-0.4		0.010

3. Determinación del índice de refracción y de su desviación con respecto a una mezcla ideal.

En la tabla 2.34 están representados los valores del índice de refracción correspondiente a los cuerpos puros obtenidos experimentalmente y sus comparaciones bibliográficas.

Tabla 2.34: Fuente comercial, pureza, contenido en agua e índice de refracción n_D de los compuestos puros a temperatura T .

Compuesto		Ciclohexilamina		Metanol		1-Propanol	
Fuente		Sigma-Aldrich		Sigma-Aldrich		Fluka	
Pureza		$\geq 99\%$		$\geq 99.8\%$		$\geq 99.5\%$	
Contenido de agua		$446 \cdot 10^{-6}$		$117 \cdot 10^{-6}$		$42 \cdot 10^{-6}$	
Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.
n_D	293.15	1.45934	1.45926 ^A	1.32866	1.3280 ^B	1.38513	1.38556 ^A
	298.15	1.45663	1.4565 ^A	1.32682	1.32661 ^C	1.38310	1.38370 ^A
	303.15	1.45325		1.32444	1.3265 ^D	1.38111	
Compuesto		1-Butanol		1-Heptanol		1-Decanol	
Fuente		Fluka		Fluka		Sigma-Aldrich	
Pureza		$\geq 99.5\%$		$\geq 99\%$		$\geq 99\%$	
Contenido de agua		$292 \cdot 10^{-6}$		$92 \cdot 10^{-6}$		$105 \cdot 10^{-6}$	
Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.
n_D	293.15	1.39916	1.39929 ^A	1.42429	1.42433 ^E	1.43728	1.43744 ^E
	298.15	1.39722	1.39741 ^A	1.42227	1.42240 ^E	1.43531	1.43550 ^E
	303.15	1.39521		1.42023	1.42048 ^E	1.43345	1.43359 ^E
^A [1]; ^B [3]; ^C [4]; ^D [6]; ^E [9]							

3.1 Sistema metanol + ciclohexilamina

Tabla 2.35: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	1.45874	0
0.0702	1.45717	1.09
0.1177	1.45561	1.91
0.2006	1.45245	3.33
0.3049	1.44774	5.29
0.4041	1.44199	7.03
0.4986	1.43478	8.33
0.5392	1.43072	8.43
0.5970	1.42424	8.51
0.6609	1.41597	8.54
0.7023	1.40945	8.10
0.7999	1.39047	6.23
0.8572	1.37655	4.74
0.8985	1.36493	3.52
0.9032	1.36365	3.51
0.9490	1.34836	1.75
1	1.32866	0

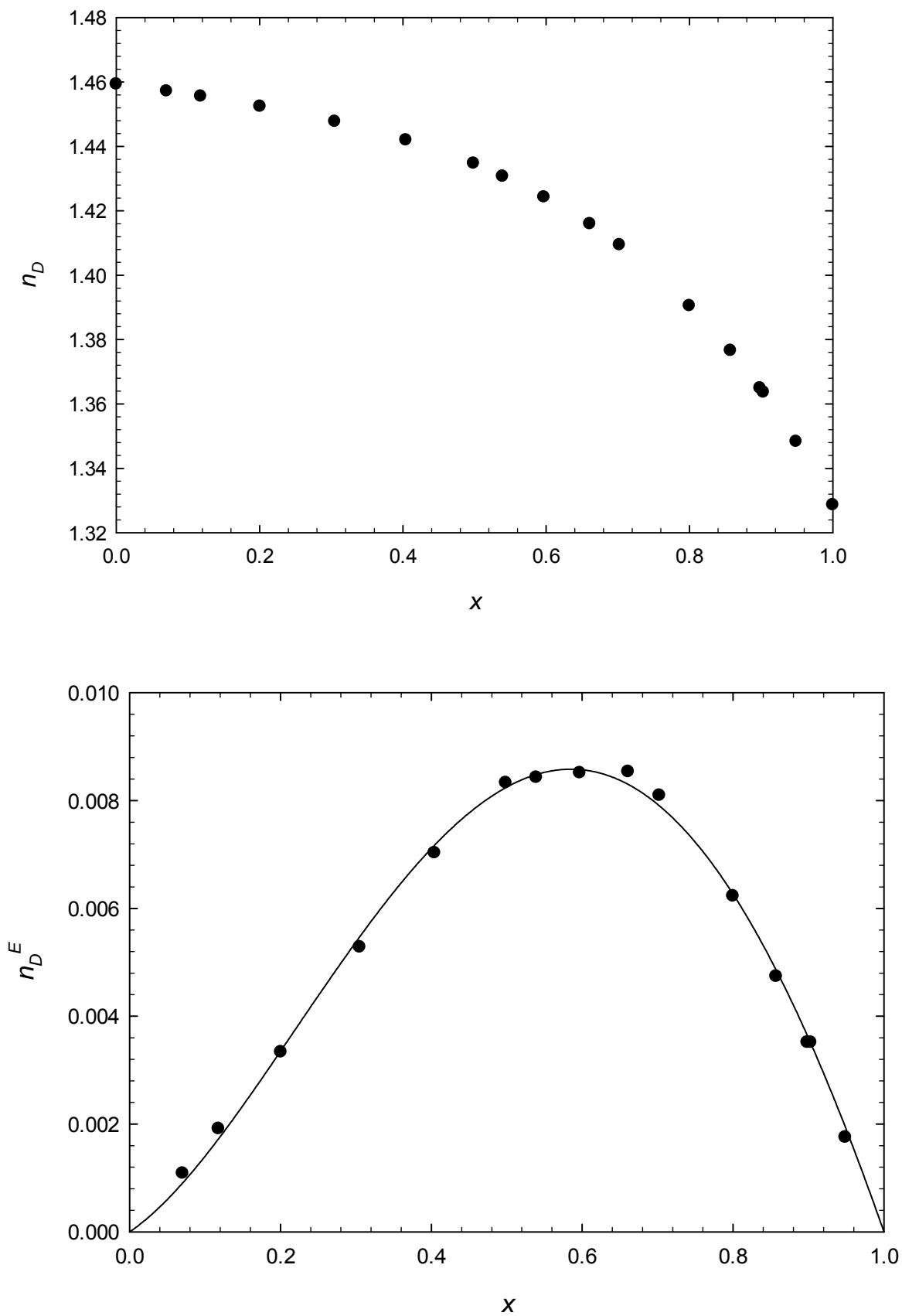


Figura 2.31: n_D y n_D^E del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.36: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 298.15$ K

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
Metanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/K=298.15$		
0	1.45669	0
0.0702	1.45462	1.23
0.1177	1.45309	2.07
0.2006	1.45014	3.67
0.3049	1.44542	5.58
0.4041	1.43954	7.14
0.4986	1.43243	8.49
0.5392	1.42852	8.72
0.5970	1.42256	9.28
0.6609	1.41393	8.89
0.7023	1.40787	8.87
0.7999	1.38877	6.77
0.8535	1.37590	5.38
0.8572	1.37494	5.28
0.8985	1.36313	3.80
0.9490	1.34625	1.62
1	1.32682	0

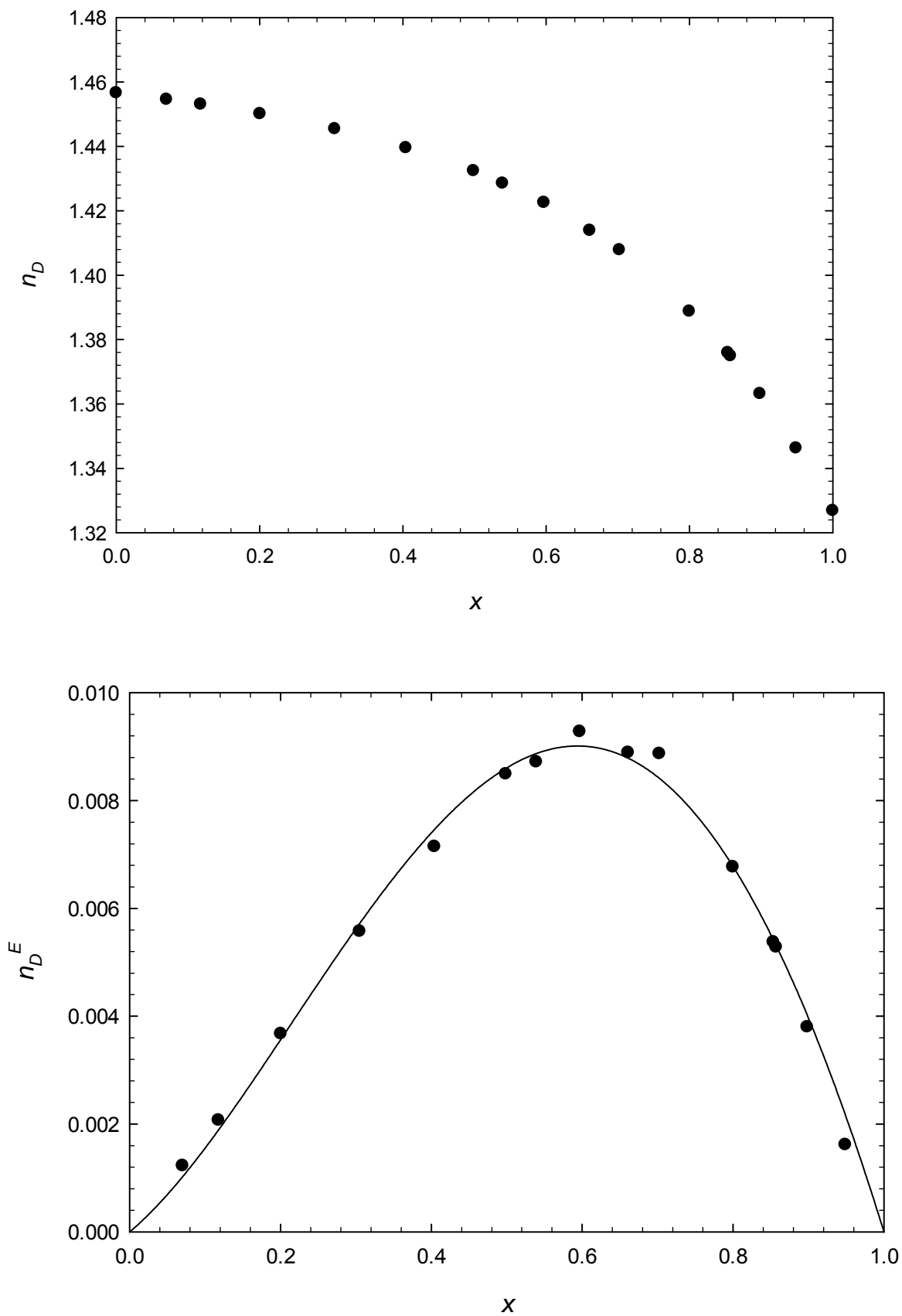


Figura 2.32: n_D y n_D^E del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.37: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	1.45263	0
0.0702	1.45212	2.09
0.1177	1.45064	2.96
0.2006	1.44761	4.45
0.3049	1.44310	6.52
0.4041	1.43715	7.97
0.4986	1.42999	9.20
0.5392	1.42613	9.45
0.5970	1.42012	9.91
0.6609	1.41198	9.95
0.7023	1.40569	9.65
0.7460	1.39807	9.05
0.7999	1.38677	7.60
0.8572	1.37247	5.55
0.9032	1.35944	4.02
0.9490	1.34440	2.30
1	1.32444	0

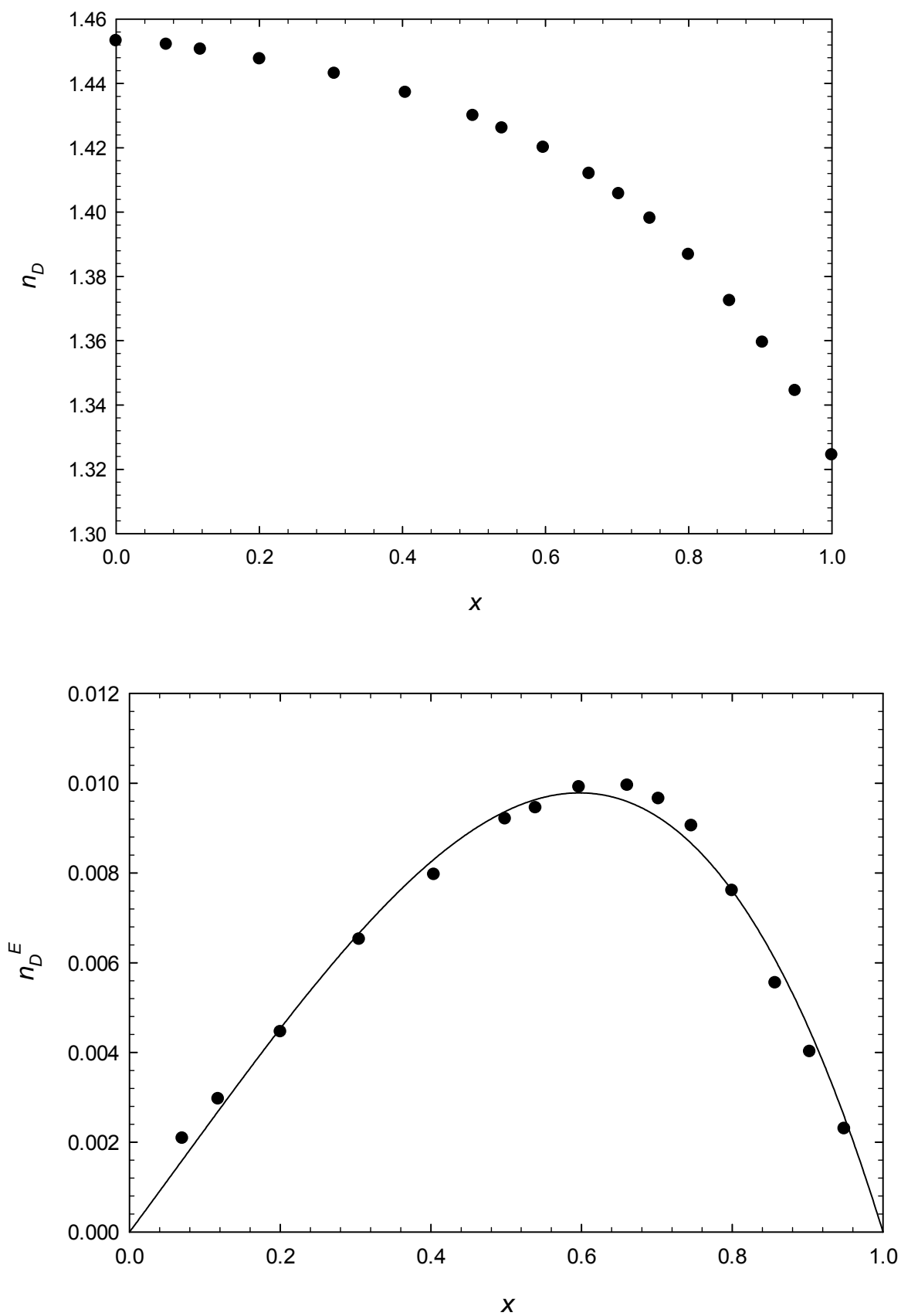


Figura 2.33: n_D y n_D^E del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

3.2 Sistema 1-propanol + ciclohexilamina

Tabla 2.38: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	1.45921	0
0.0611	1.45723	0.97
0.1156	1.45529	1.77
0.2007	1.45206	3.06
0.3057	1.44723	4.24
0.3605	1.44452	4.88
0.3889	1.44306	5.21
0.4509	1.43936	5.58
0.5074	1.43572	5.85
0.5968	1.42927	6.01
0.6471	1.42509	5.78
0.6883	1.42146	5.54
0.8017	1.41006	4.20
0.8979	1.39857	2.22
0.9451	1.39263	1.31
1	1.38513	0

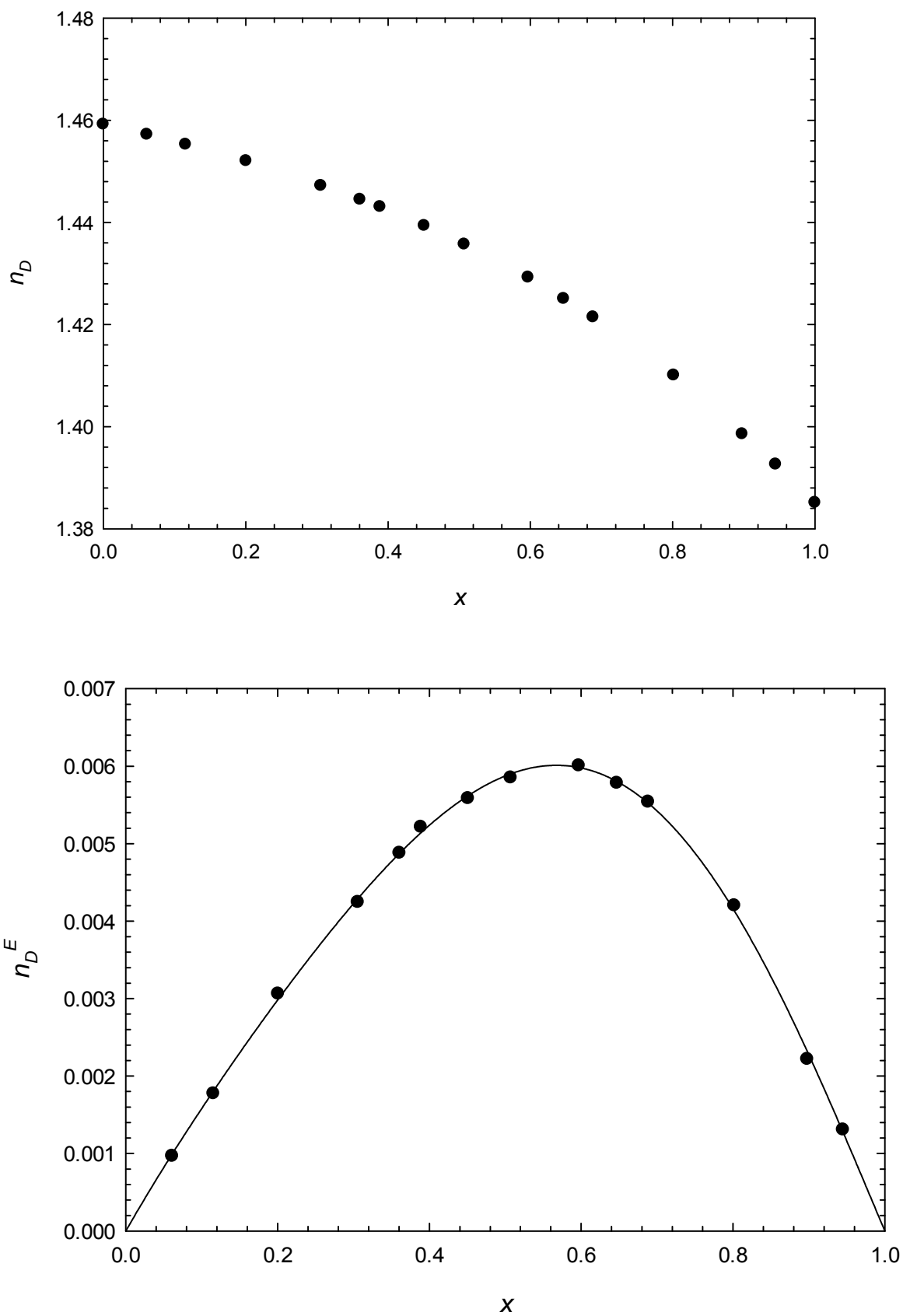


Figura 2.34: n_D y n_D^E del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.39: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15		
0	1.45673	0
0.0611	1.45475	0.95
0.1156	1.45289	1.82
0.2007	1.44960	3.02
0.3057	1.44486	4.25
0.3605	1.44209	4.81
0.3889	1.44071	5.21
0.4509	1.43692	5.47
0.5074	1.43336	5.79
0.5613	1.42960	5.92
0.5968	1.42712	6.12
0.6471	1.42308	6.01
0.6883	1.41938	5.67
0.8017	1.40798	4.28
0.8979	1.39680	2.54
0.9451	1.39061	1.35
1	1.38310	0

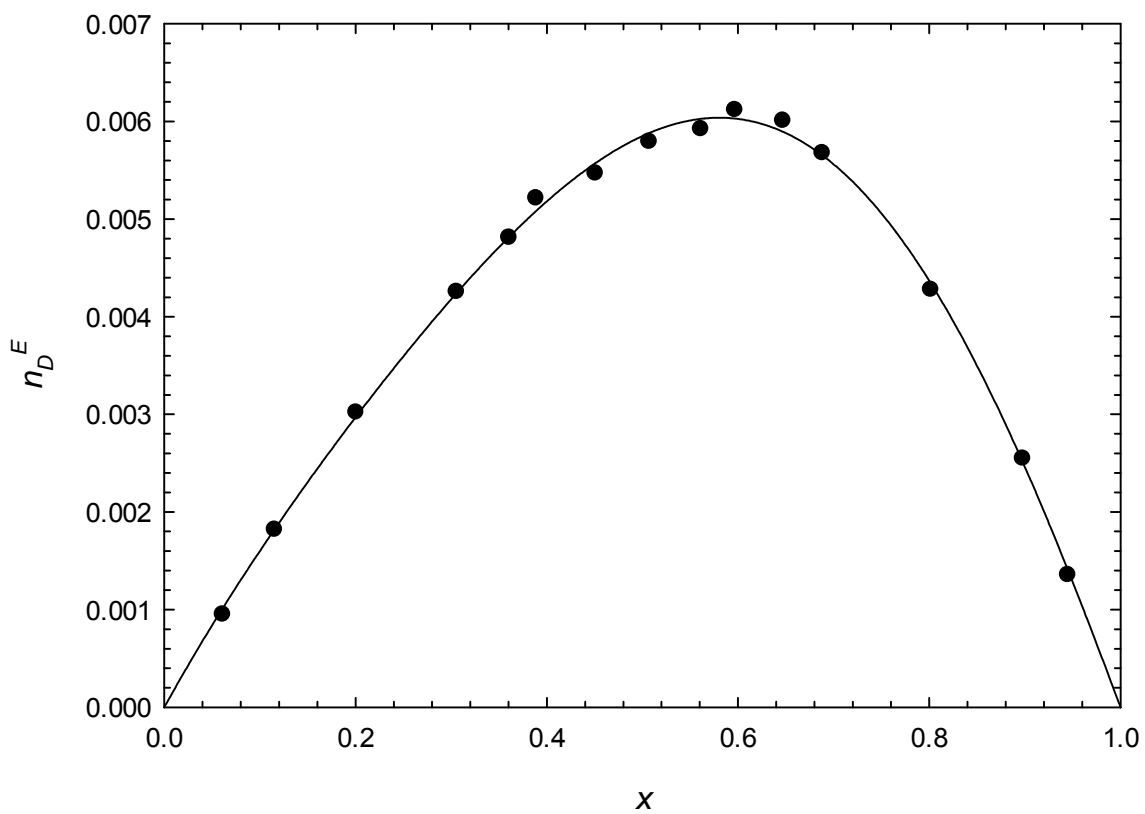
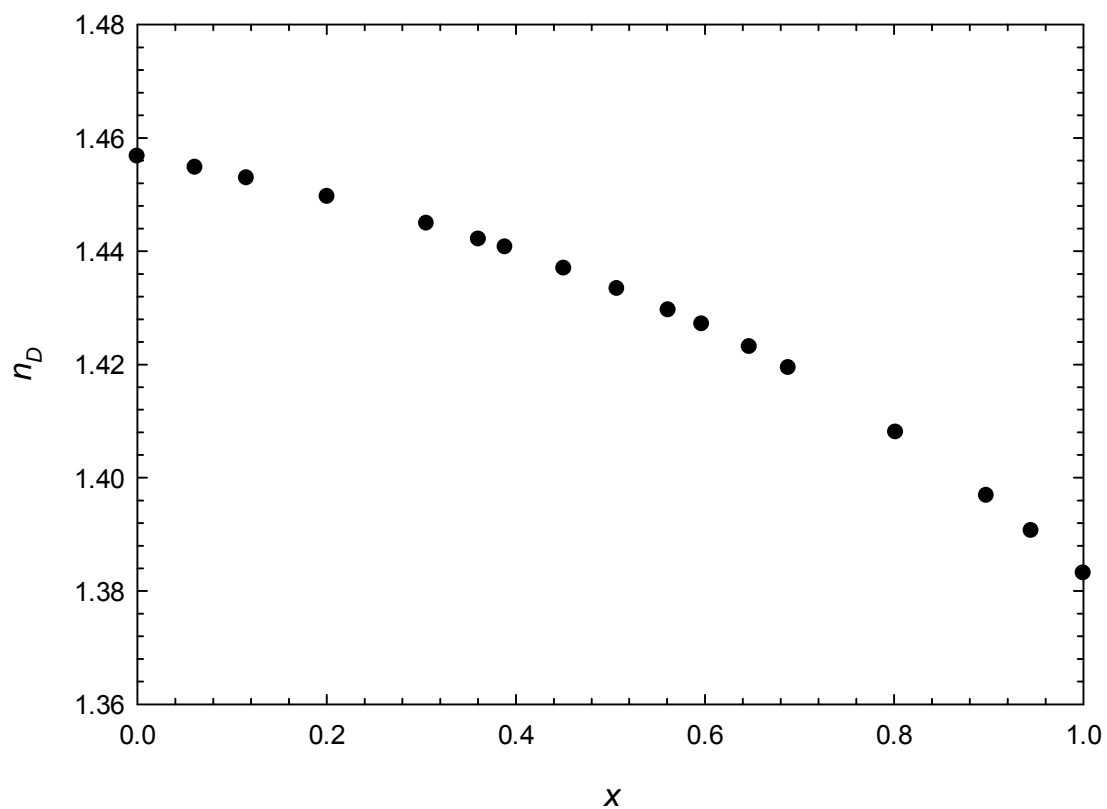


Figura 2.35: n_D y n_D^E del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.40: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	1.45408	0
0.0611	1.45216	0.98
0.1156	1.45023	1.76
0.2007	1.44704	3.02
0.3057	1.44239	4.29
0.3605	1.43963	4.82
0.3889	1.43821	5.17
0.4509	1.43464	5.61
0.5074	1.43116	5.98
0.5613	1.42734	6.01
0.5968	1.42474	6.06
0.6471	1.42065	5.87
0.6883	1.41709	5.65
0.8017	1.40612	4.59
0.8979	1.39466	2.49
0.9451	1.38853	1.32
1	1.38111	0

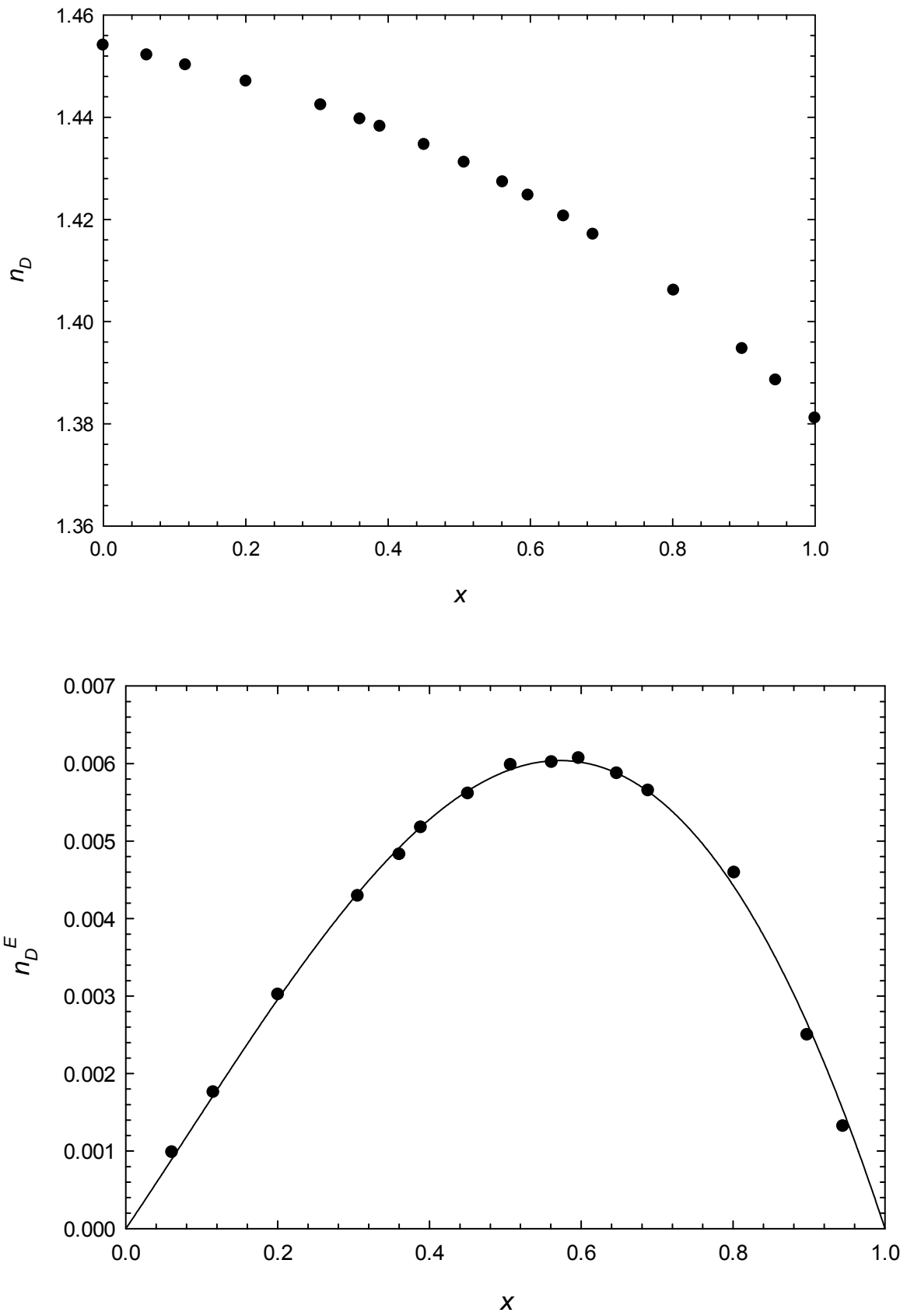


Figura 2.36: n_D y n_D^E del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

3.3 Sistema 1-butanol + ciclohexilamina

Tabla 2.41: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/K=293.15$		
0	1.45936	0
0.0616	1.45725	0.84
0.1121	1.45535	1.41
0.1540	1.45385	2.01
0.2059	1.45193	2.73
0.2949	1.44811	3.61
0.3922	1.44358	4.44
0.4579	1.44024	4.86
0.5029	1.43777	5.03
0.5525	1.43487	5.11
0.5993	1.43196	5.08
0.7008	1.42509	4.70
0.7996	1.41711	3.36
0.8530	1.41271	2.69
0.8992	1.40868	1.98
0.9485	1.40413	1.07
1	1.39916	0

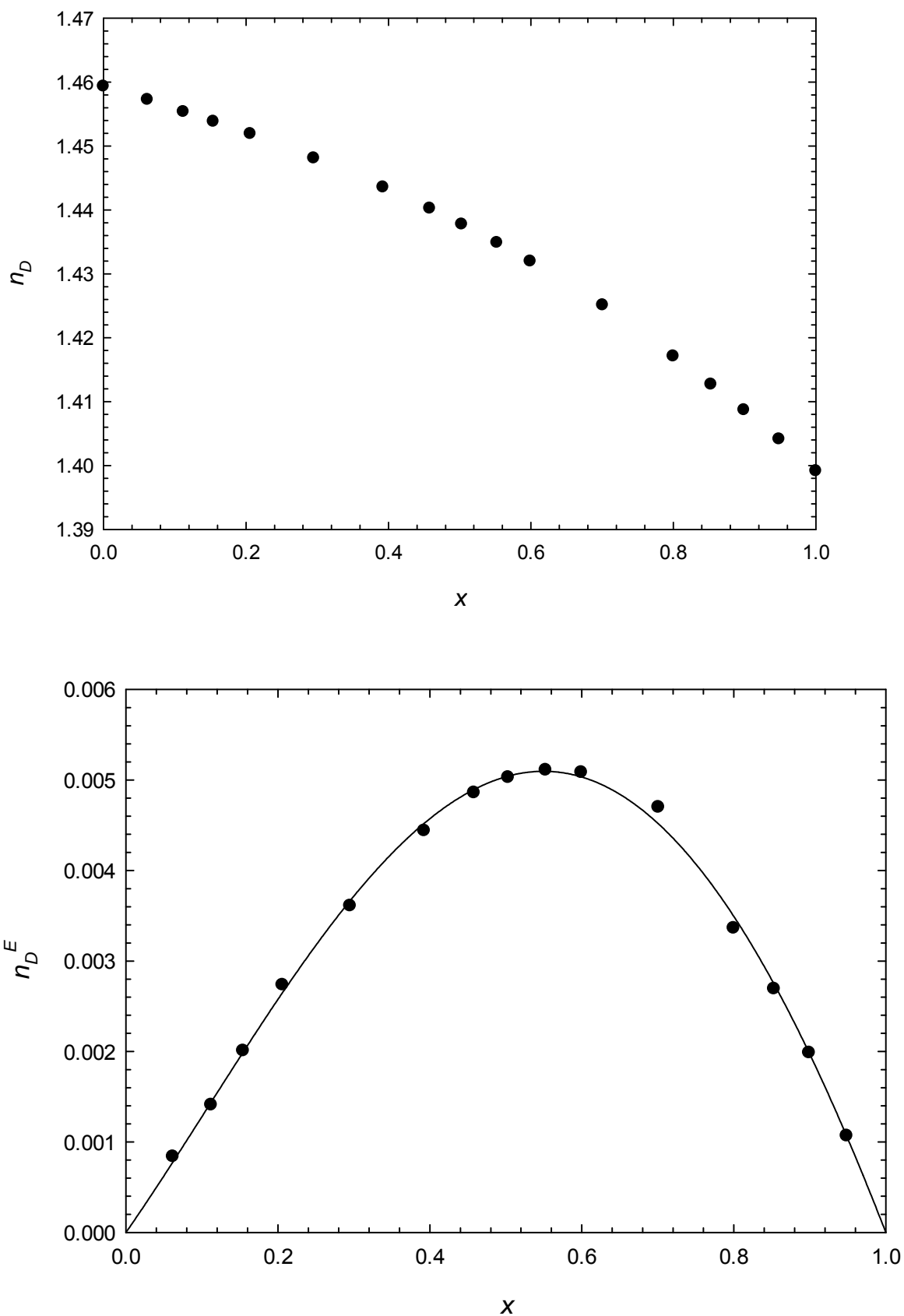


Figura 2.37: n_D y n_D^E del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.42: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15		
0	1.45690	0
0.0616	1.45466	0.68
0.1121	1.45286	1.33
0.1540	1.45127	1.82
0.2059	1.44916	2.33
0.2949	1.44572	3.55
0.3922	1.44125	4.39
0.4579	1.43788	4.75
0.5029	1.43543	4.91
0.5525	1.43270	5.14
0.5993	1.42983	5.13
0.7008	1.42275	4.48
0.7996	1.41494	3.26
0.8530	1.41064	2.65
0.8992	1.40659	1.90
0.9485	1.40214	1.05
1	1.39722	0

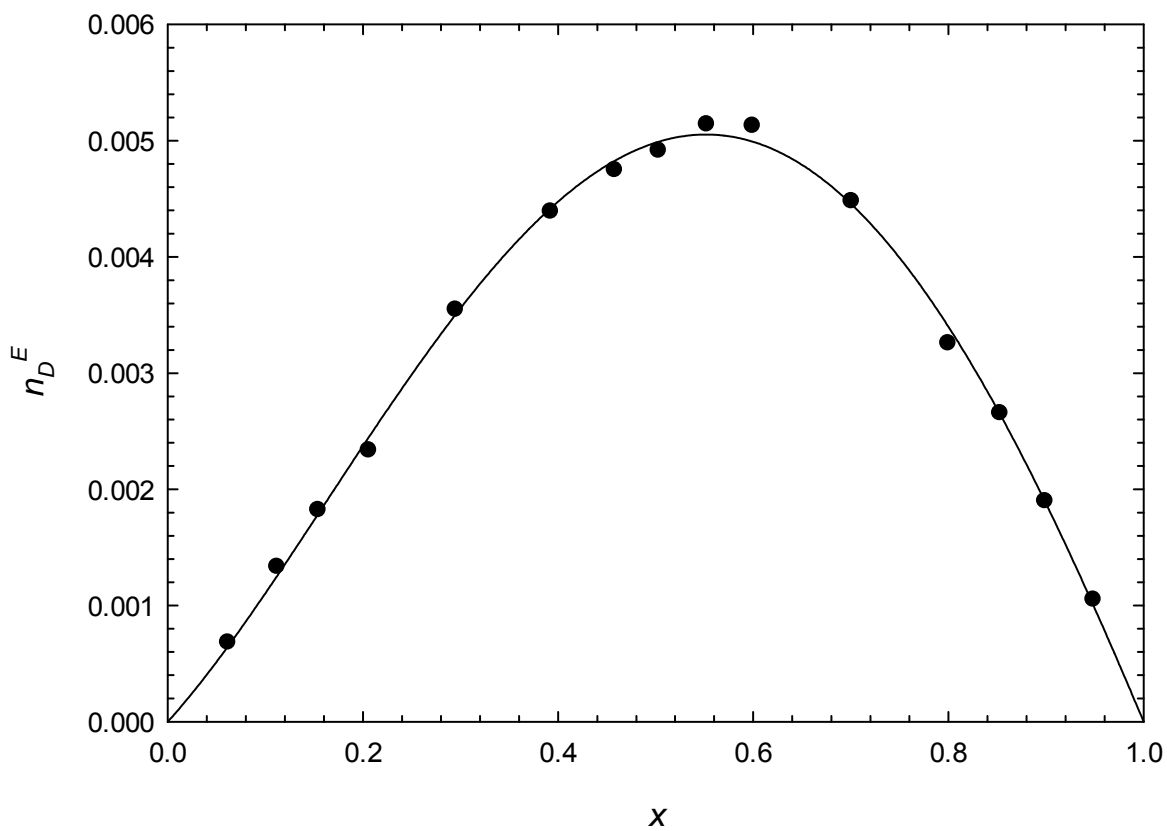
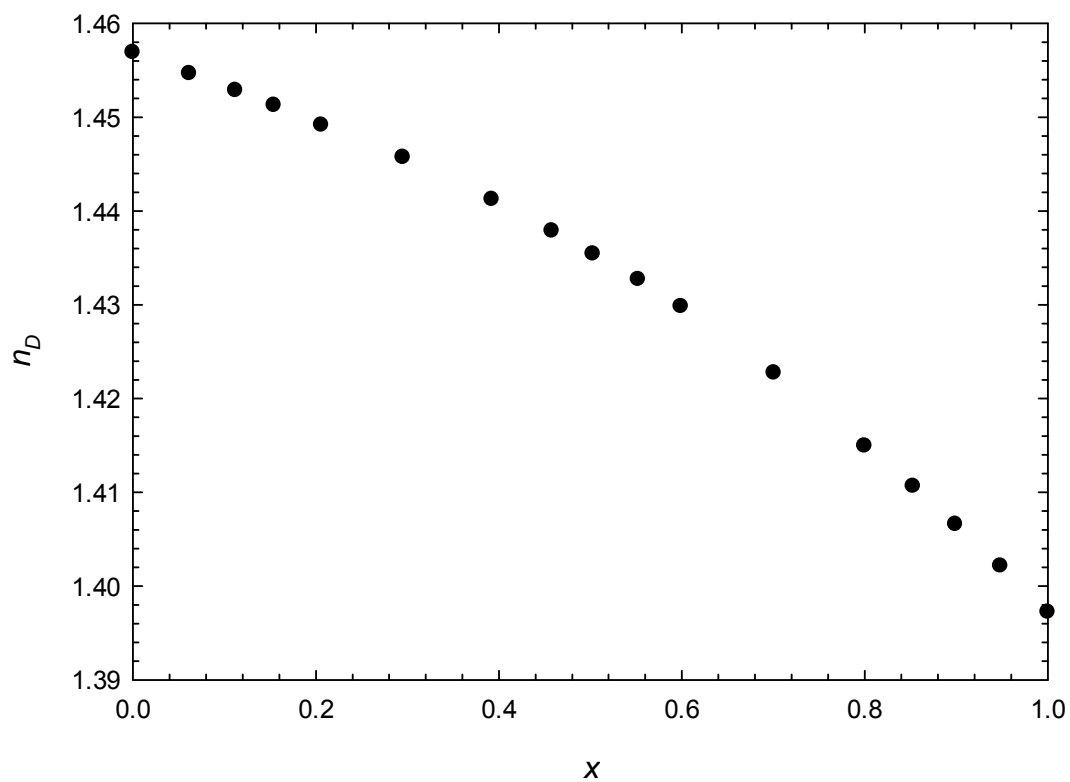


Figura 2.38: n_D y n_D^E del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.43: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Butanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	1.45410	0
0.0616	1.45211	0.89
0.1121	1.45035	1.55
0.1540	1.44880	2.05
0.2059	1.44686	2.70
0.2949	1.44328	3.71
0.3922	1.43881	4.48
0.4579	1.43550	4.85
0.5029	1.43311	5.04
0.5525	1.43027	5.12
0.5993	1.42742	5.09
0.7008	1.42031	4.32
0.7996	1.41289	3.40
0.8530	1.40852	2.68
0.8992	1.40449	1.90
0.9485	1.39995	0.92
1	1.39521	0

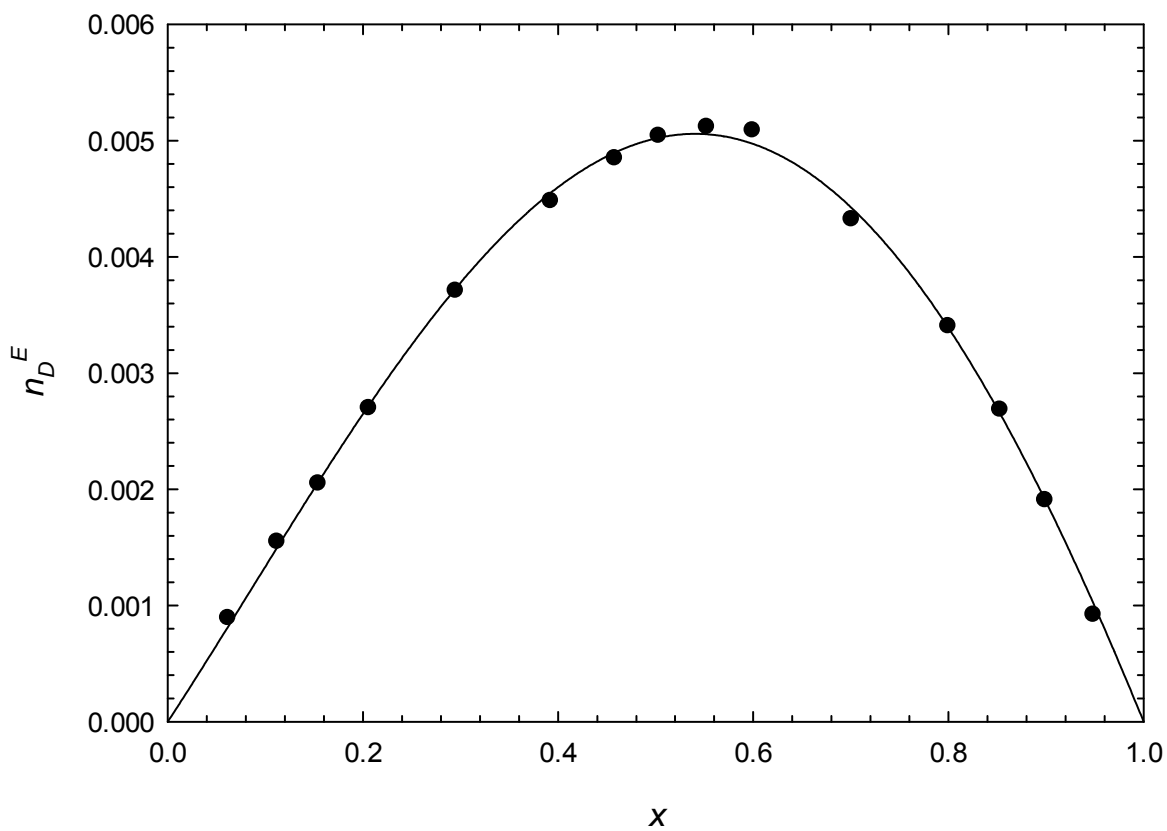
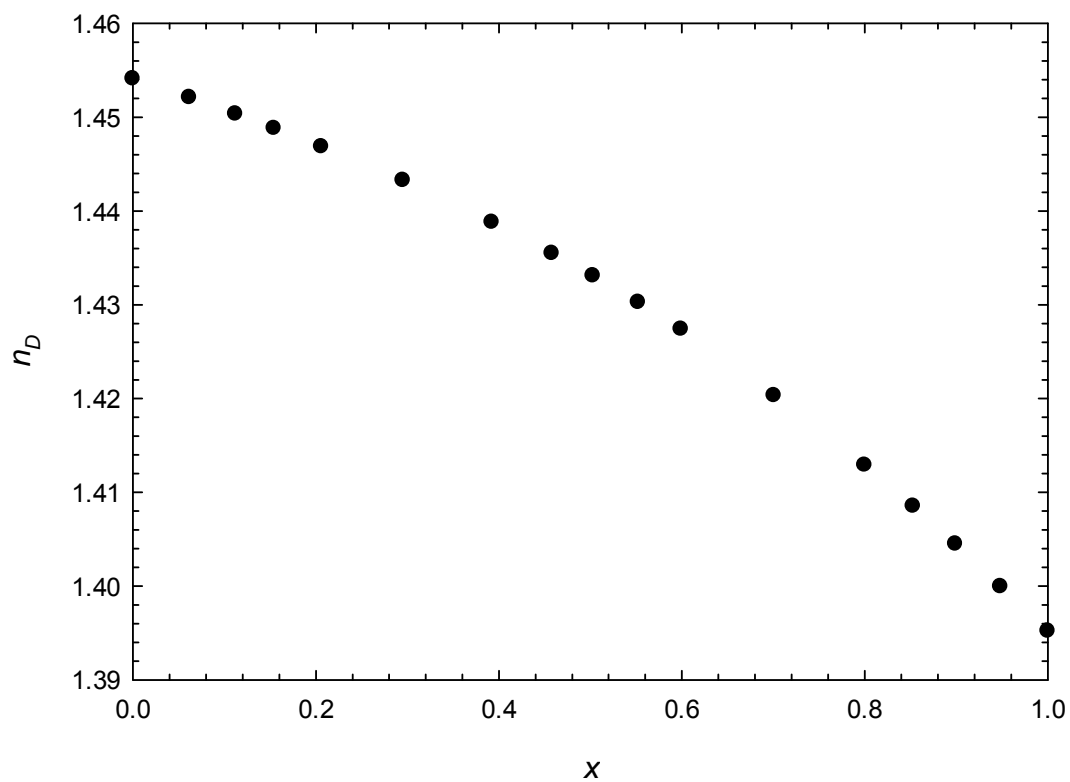


Figura 2.39: n_D y n_D^E del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

3.4 Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina

Tabla 2.44: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	1.45936	0
0.1499	1.45459	1.44
0.1996	1.45301	1.83
0.2982	1.44986	2.47
0.3979	1.44669	3.00
0.4004	1.44661	3.10
0.4465	1.44519	3.23
0.4931	1.44365	3.33
0.5432	1.44192	3.32
0.6008	1.43985	3.20
0.6598	1.43777	3.06
0.6969	1.43640	2.90
0.7479	1.43438	2.50
0.7967	1.43236	2.01
0.8466	1.43050	1.68
0.8935	1.42866	1.25
0.9432	1.42665	0.71
1	1.42429	0

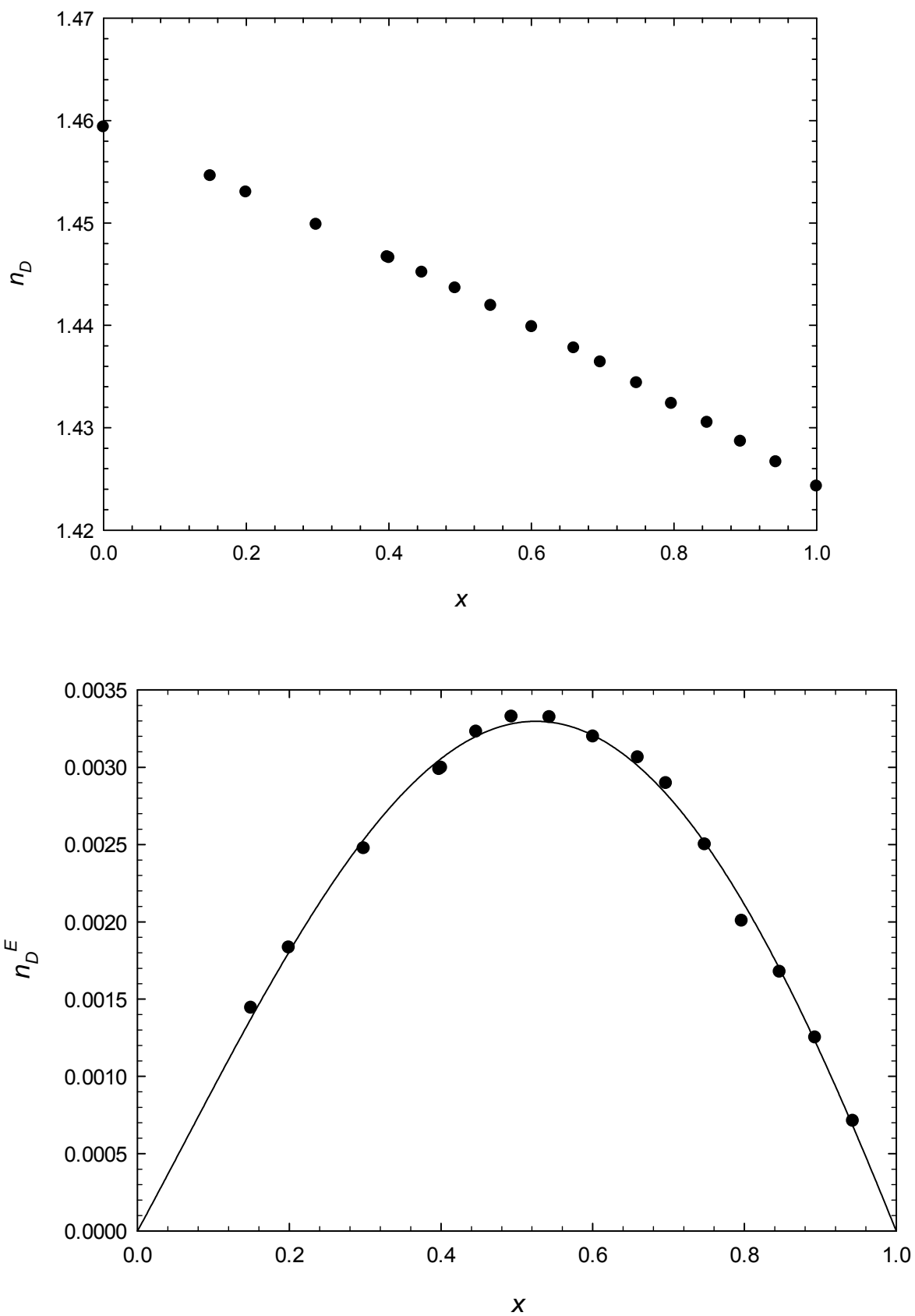


Figura 2.40: n_D y n_D^E del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.45: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15		
0	1.45702	0
0.1018	1.45356	0.76
0.1499	1.45216	1.29
0.1996	1.45053	01.61
0.2982	1.44763	2.47
0.4004	1.44444	3.01
0.4465	1.44298	3.19
0.4931	1.44143	3.26
0.5432	1.43977	3.32
0.5946	1.43797	3.24
0.6598	1.43561	3.01
0.7019	1.43404	2.79
0.7479	1.43244	2.64
0.7967	1.43053	2.25
0.8466	1.42852	1.75
0.8935	1.42666	1.30
0.9432	1.42476	0.85
1	1.42227	0

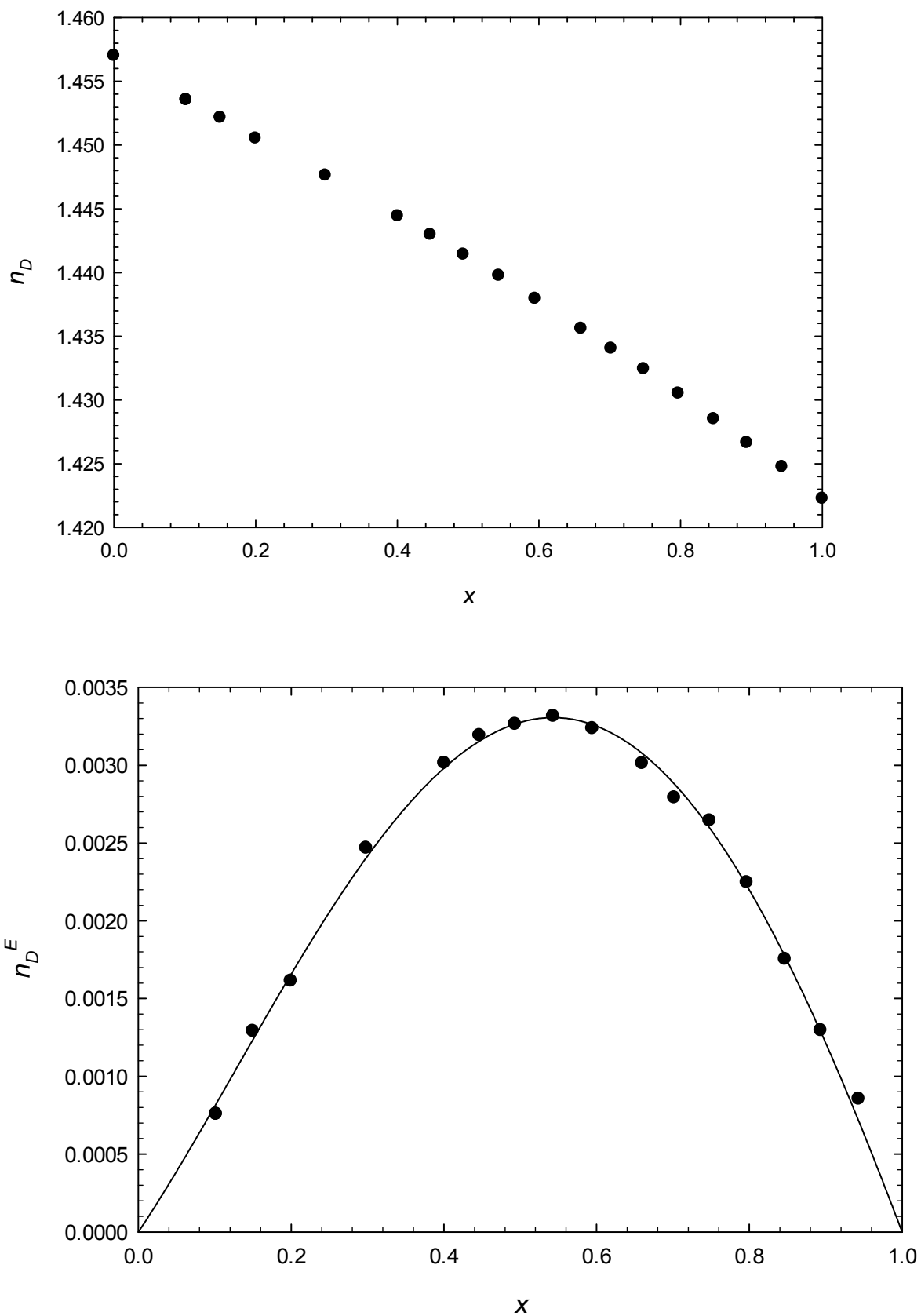


Figura 2.41: n_D y n_D^E del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.46: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15		
0	1.45427	0
0.1018	1.45099	0.85
0.1499	1.44958	1.33
0.1996	1.44805	1.71
0.2982	1.44520	2.54
0.3979	1.44224	3.15
0.4465	1.44068	3.28
0.4931	1.43923	3.42
0.5432	1.43752	3.39
0.5946	1.43575	3.31
0.6008	1.43554	3.30
0.6598	1.43355	3.20
0.7019	1.43200	2.97
0.7479	1.43042	2.81
0.7967	1.42836	2.24
0.8466	1.42657	1.93
0.8935	1.42455	1.29
0.9432	1.42262	0.79
1	1.42023	0

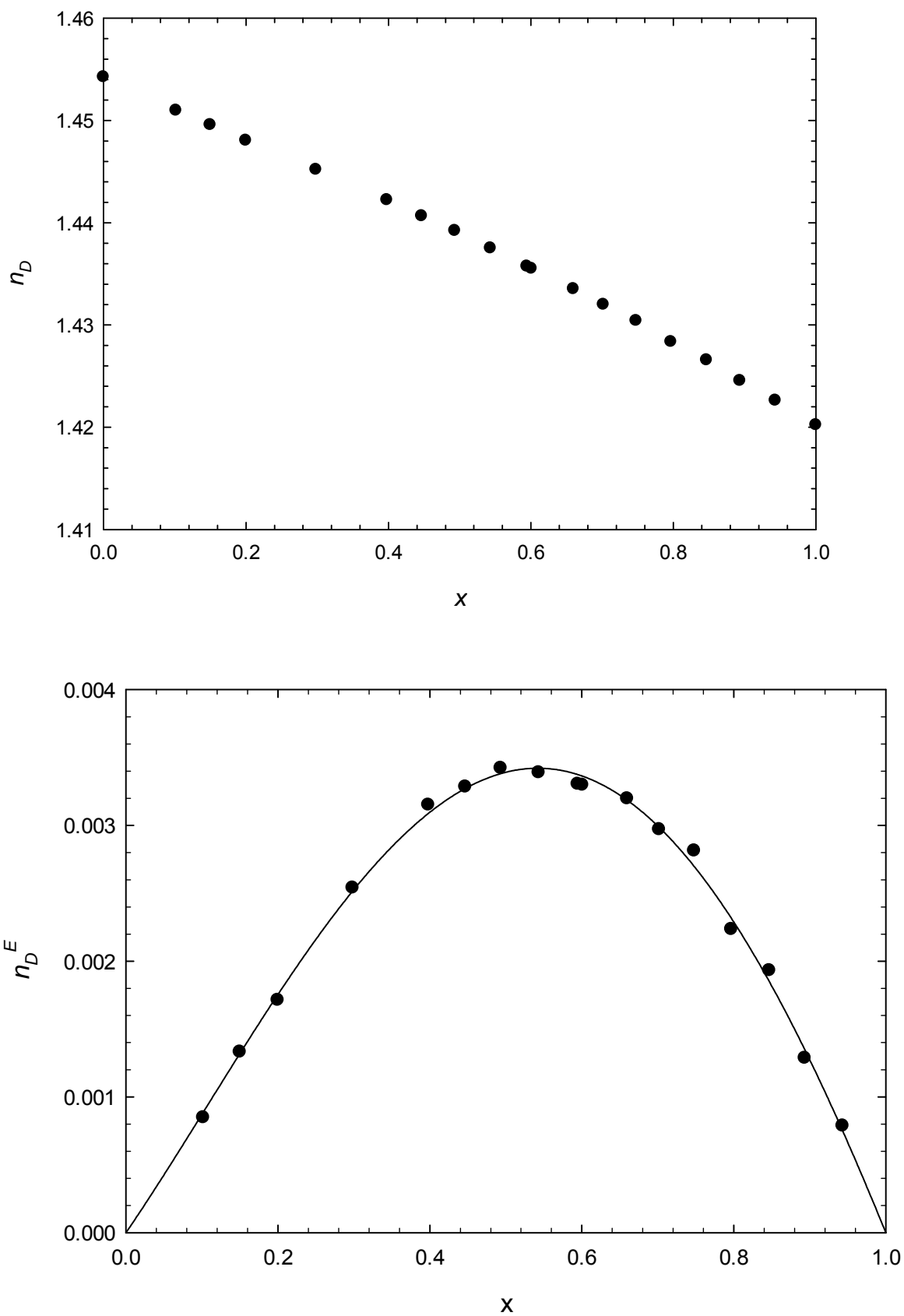


Figura 2.42: n_D y n_D^E del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

3.5 Sistema 1-decanol + ciclohexilamina

Tabla 2.47: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15		
0	1.45936	0
0.0957	1.45630	0.23
0.1530	1.45514	0.86
0.1955	1.45413	1.10
0.2939	1.45191	1.56
0.3417	1.45101	1.85
0.4077	1.44965	2.05
0.4581	1.44855	2.07
0.5059	1.44765	2.18
0.6042	1.44562	2.08
0.6538	1.44463	2.00
0.7021	1.44358	1.79
0.8084	1.44133	1.28
0.8868	1.43957	0.71
1	1.43728	0

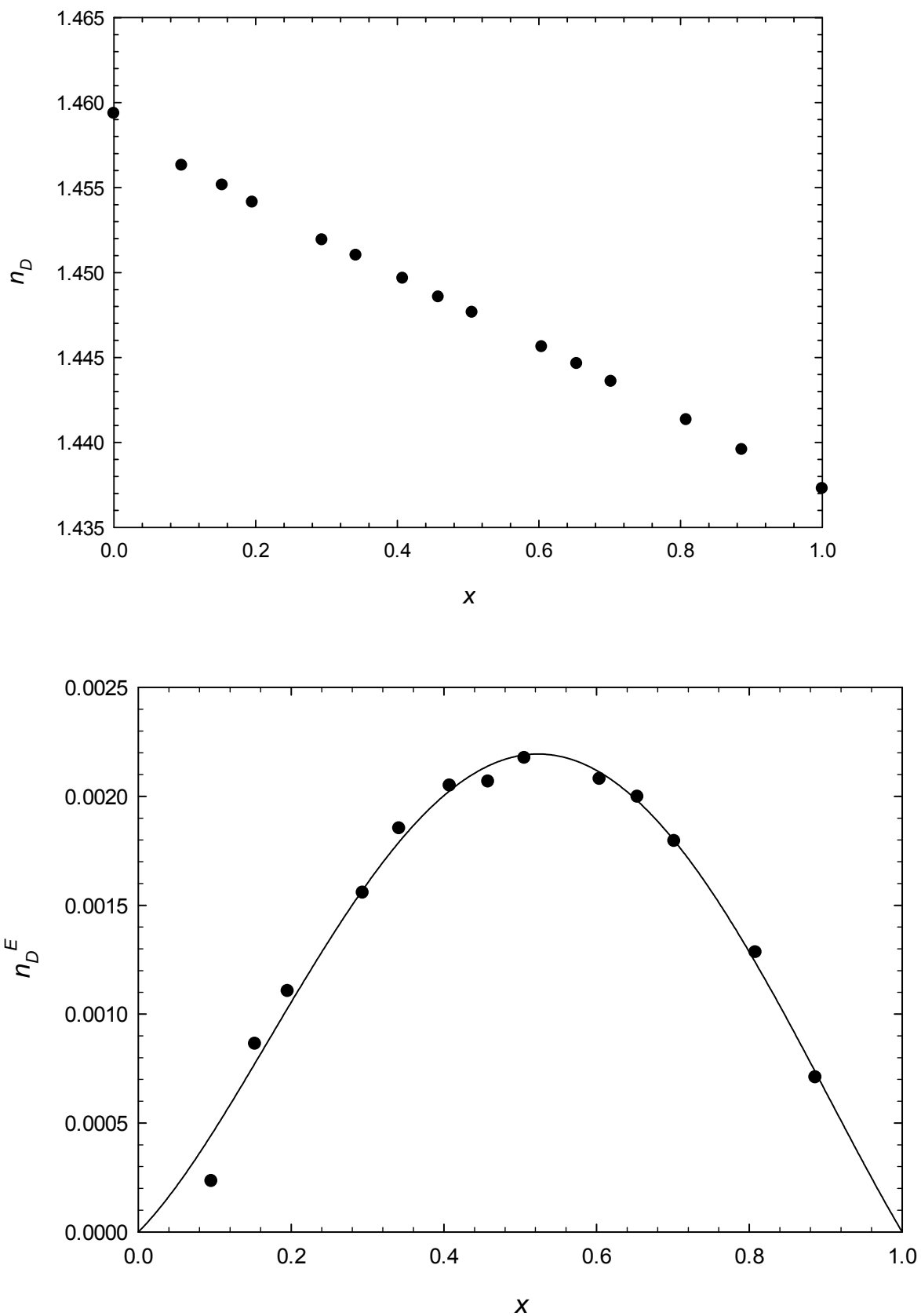


Figura 2.42: n_D y n_D^E del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.48: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/K=298.15$		
0	1.45694	0
0.0957	1.45392	0.28
0.1530	1.45279	0.89
0.1955	1.45174	1.07
0.2939	1.44964	1.57
0.3417	1.44874	1.84
0.4077	1.44743	2.05
0.4581	1.44648	2.19
0.5059	1.44554	2.23
0.5401	1.44481	2.18
0.6042	1.44365	2.23
0.6538	1.44254	2.00
0.7021	1.44141	1.70
0.8084	1.43935	1.34
0.8868	1.43762	0.77
1	1.43531	0

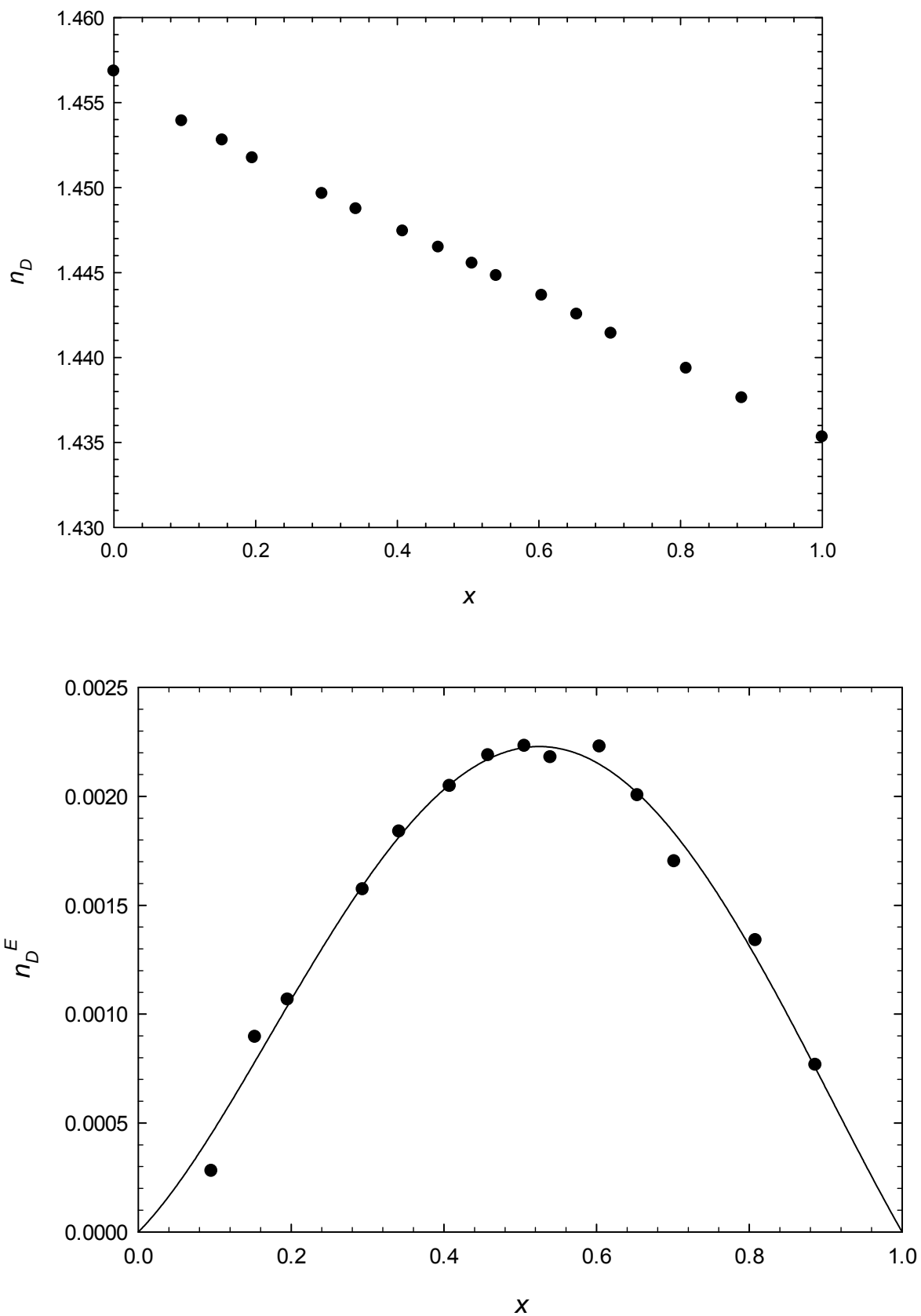


Figura 2.43: n_D y n_D^E del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.49: Índice de refracción n_D y desviación con respecto a una mezcla ideal n_D^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	n_D	$n_D^E \cdot 10^3$
1-Decanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/K=303.15$		
0	1.45427	0
0.0957	1.45140	0.23
0.1530	1.45031	0.83
0.1955	1.44938	1.08
0.2939	1.44747	1.68
0.3417	1.44642	1.76
0.4077	1.44514	1.95
0.4581	1.44424	2.10
0.5059	1.44335	2.16
0.5401	1.44256	2.03
0.6042	1.44137	2.01
0.6538	1.44039	1.89
0.7021	1.43943	1.72
0.8084	1.43724	1.18
0.8868	1.43565	0.71
1	1.43345	0

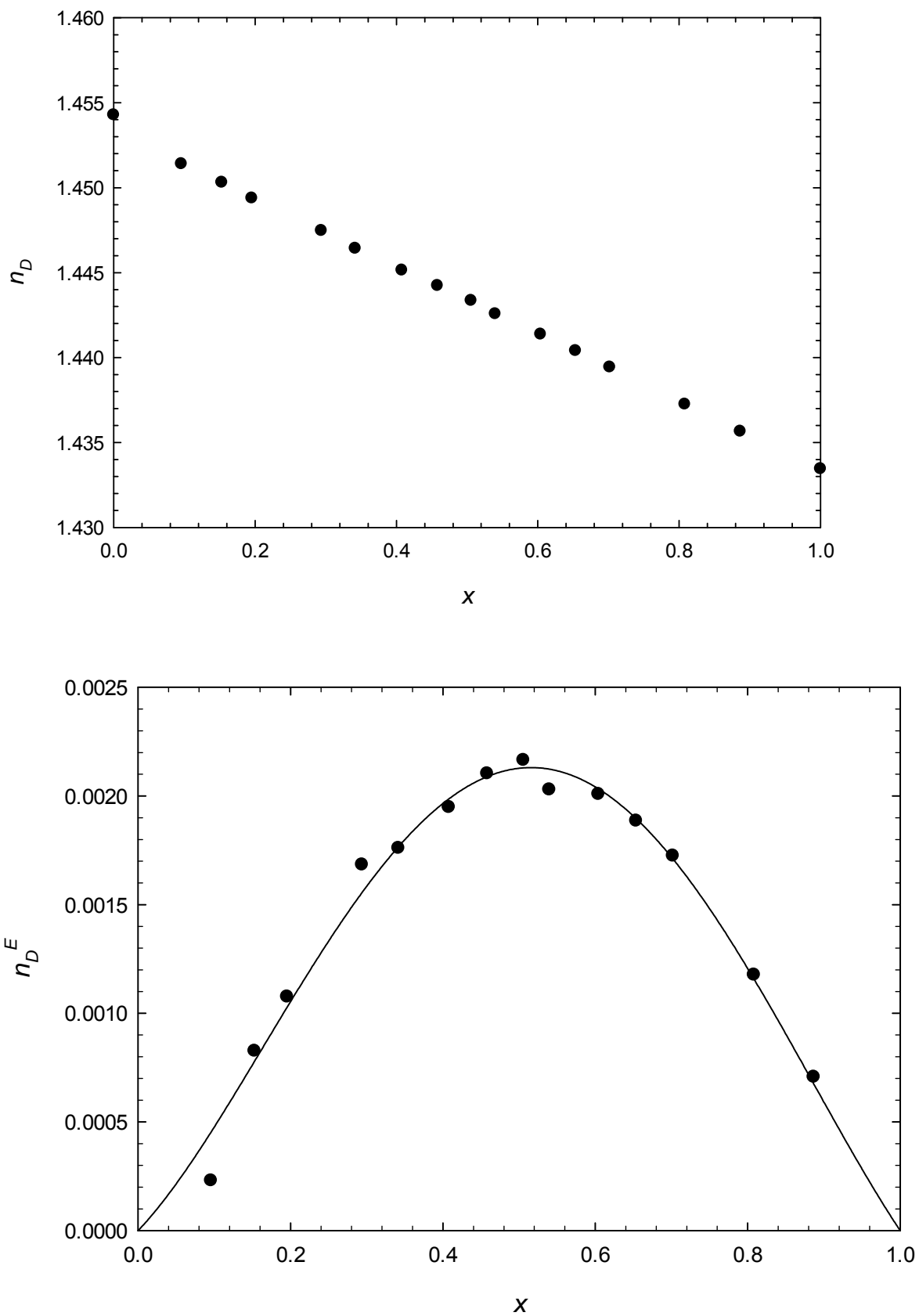


Figura 2.44: n_D y n_D^E del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

Tabla 2.50: Coeficientes A_i y desviación estándar $\sigma(n_D^E)$ [ecuación (2.7)] para la representación de la propiedad n_D^E a temperatura T , para sistemas 1-Alcohol (x) + ciclohexilamina ($1 - x$), utilizando la ecuación (2.6).

1-Alcohol	T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma(n_D^E)$
	293.15	0.0330	0.0152	-0.0082			0.00016
Metanol	298.15	0.0344	0.0167	-0.006			0.0003
	303.15	0.0375	0.0160	0.001			0.0004
	293.15	0.02350	0.0079	-0.0033	-0.0048		0.00009
1-Propanol	298.15	0.02340	0.0090	-0.0013	-0.0047		0.00009
	303.15	0.02359	0.0077	-0.0014			0.00010
	293.15	0.02015	0.0048	-0.0033			0.00008
1-Butanol	298.15	0.01993	0.0053	-0.0053			0.00009
	303.15	0.02008	0.0039	-0.0033			0.00007
	293.15	0.01314	0.0016	-0.0025			0.00006
1-Heptanol	298.15	0.01310	0.0028	-0.0029			0.00006
	303.15	0.01356	0.0028	-0.0026			0.00006
	293.15	0.00875	0.0012	-0.0040			0.00009
1-Decanol	298.15	0.00888	0.0013	-0.0040			0.00008
	303.15	0.00851	0.0008	-0.0040			0.00009

4. Determinación de la permitividad y su desviación con respecto a una mezcla ideal.

En la tabla 2.51 están representados los valores de la permitividad correspondiente a los cuerpos puros obtenidos experimentalmente y sus comparaciones bibliográficas. Todas las medidas se han realizado a una frecuencia de 1 MHz, excepto el metanol que se ha realizado a 30 MHz .

Tabla 2.51: Fuente comercial, pureza, contenido en agua y permitividad ϵ_r de los compuestos puros a temperatura T .

Compuesto	Ciclohexilamina	Metanol	1-Propanol				
Fuente	Sigma-Aldrich	Sigma-Aldrich	Fluka				
Pureza	$\geq 99\%$	$\geq 99.8\%$	$\geq 99.5\%$				
Contenido de agua	$446 \cdot 10^{-6}$	$117 \cdot 10^{-6}$	$42 \cdot 10^{-6}$				
Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.
ϵ_r	293.15	4.65	4.73 ^A	33.60	33.64 ^B	21.23	21.15 ^{B,E}
	298.15	4.56		32.62	32.66 ^B	20.54	20.42 ^B 20.44 ^C 20.33 ^D 20.45 ^E
	303.15	4.47		31.67	31.69 ^B	19.84	19.75 ^B 19.78 ^E
Compuesto	1-Butanol	1-Heptanol	1-Decanol				
Fuente	Fluka	Fluka	Sigma-Aldrich				
Pureza	$\geq 99.5\%$	$\geq 99\%$	$\geq 99\%$				
Contenido de agua	$292 \cdot 10^{-6}$	$92 \cdot 10^{-6}$	$105 \cdot 10^{-6}$				
Propiedad	T/K	Este Trabajo	Lit.	Este Trabajo.	Lit.	Este Trabajo	Lit.
ϵ_r	293.15	18.21	18.28 ^E 18.19 ^B	11.97	11.5 ^F	8.41	8.38 ^H
	298.15	17.58	17.54 ^C 17.58 ^E 17.53 ^B	11.47	11.53 ^C 11.45 ^G	8.01	8.03 ^C
	303.15	16.95	16.91 ^E 16.89 ^B	10.98	10.75 ^F	7.64	

^A [1]; ^B [21]; ^C [19]; ^D [22]; ^E [23]; ^F [24]; ^G [25]; ^H [26]

4.1 Sistema metanol + ciclohexilamina

Tabla 2.52: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15; ν/MHz = 30		
0	4.64	0
0.0702	5.34	-0.06
0.1177	5.88	-0.07
0.2006	7.01	-0.001
0.3049	8.78	0.24
0.4041	10.87	0.62
0.4986	13.26	1.06
0.5392	14.55	1.42
0.5970	16.28	1.67
0.6609	18.60	2.13
0.6986	19.95	2.25
0.7460	21.72	2.30
0.7997	23.89	2.29
0.8572	26.33	1.99
0.8985	28.31	1.72
0.9490	30.74	0.96
1	33.60	0

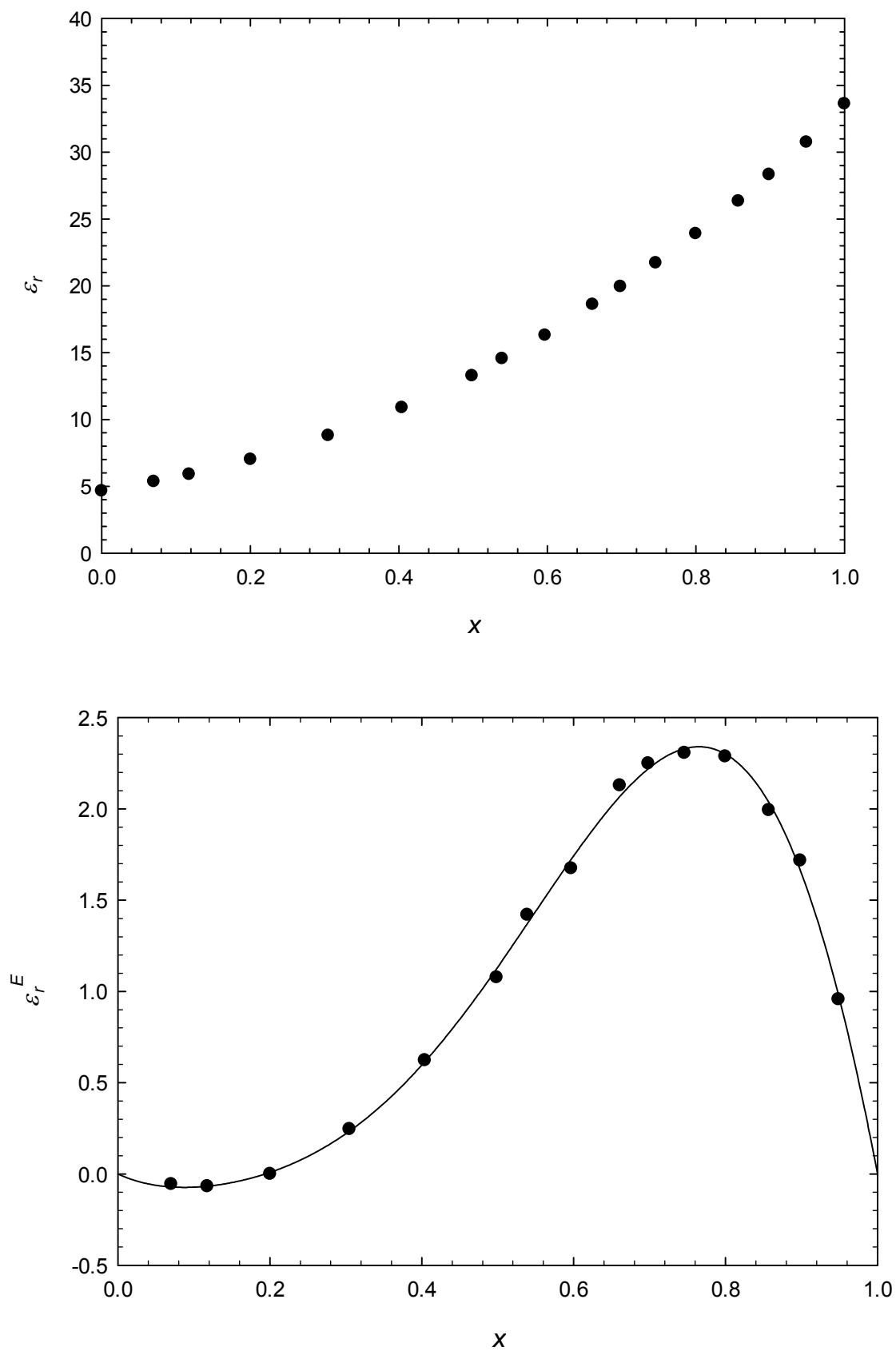


Figura 2.45: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.53: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15; ν/MHz = 30		
0	4.56	0
0.0702	5.23	-0.06
0.1177	5.75	-0.07
0.2006	6.84	-0.01
0.3049	8.55	0.21
0.4041	10.58	0.58
0.4986	12.88	1.01
0.5392	14.10	1.31
0.5970	15.73	1.51
0.6609	18.05	2.02
0.6986	19.34	2.12
0.7460	21.14	2.26
0.7997	23.16	2.16
0.8572	25.55	1.90
0.8985	27.50	1.66
0.9490	29.87	0.94
1	32.62	0

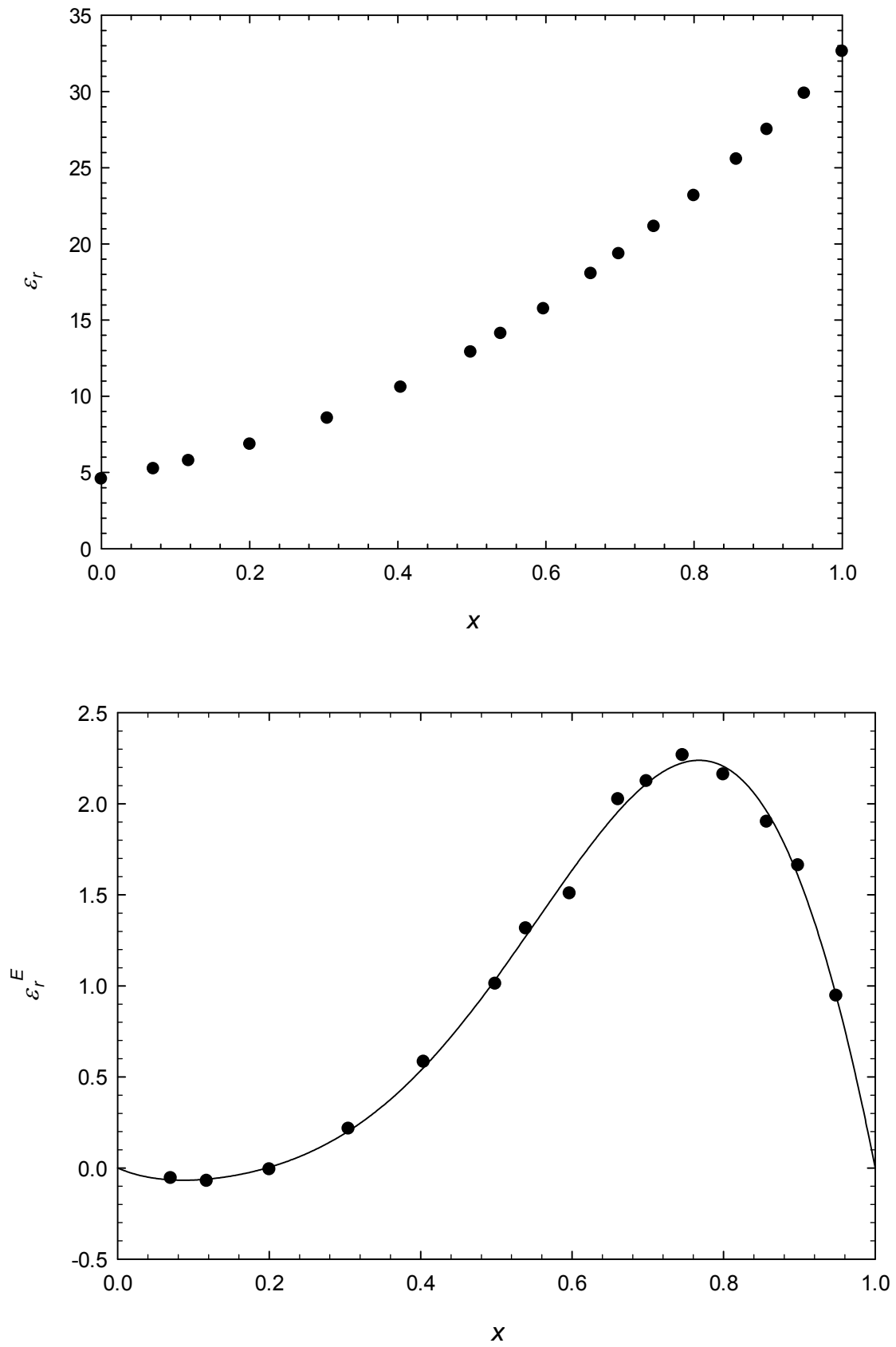


Figura 2.46: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.54: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
Metanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15; ν/MHz = 30		
0	4.47	0
0.0702	5.12	-0.05
0.1177	5.63	-0.06
0.2006	6.68	-0.01
0.3049	8.32	0.19
0.4041	10.29	0.56
0.4986	12.47	0.91
0.5392	13.66	1.22
0.5970	15.28	1.44
0.6609	17.50	1.91
0.6986	18.73	1.99
0.7460	20.47	2.12
0.7997	22.46	2.05
0.8572	24.61	1.82
0.8985	26.68	1.59
0.9490	28.96	0.88
1	31.67	0

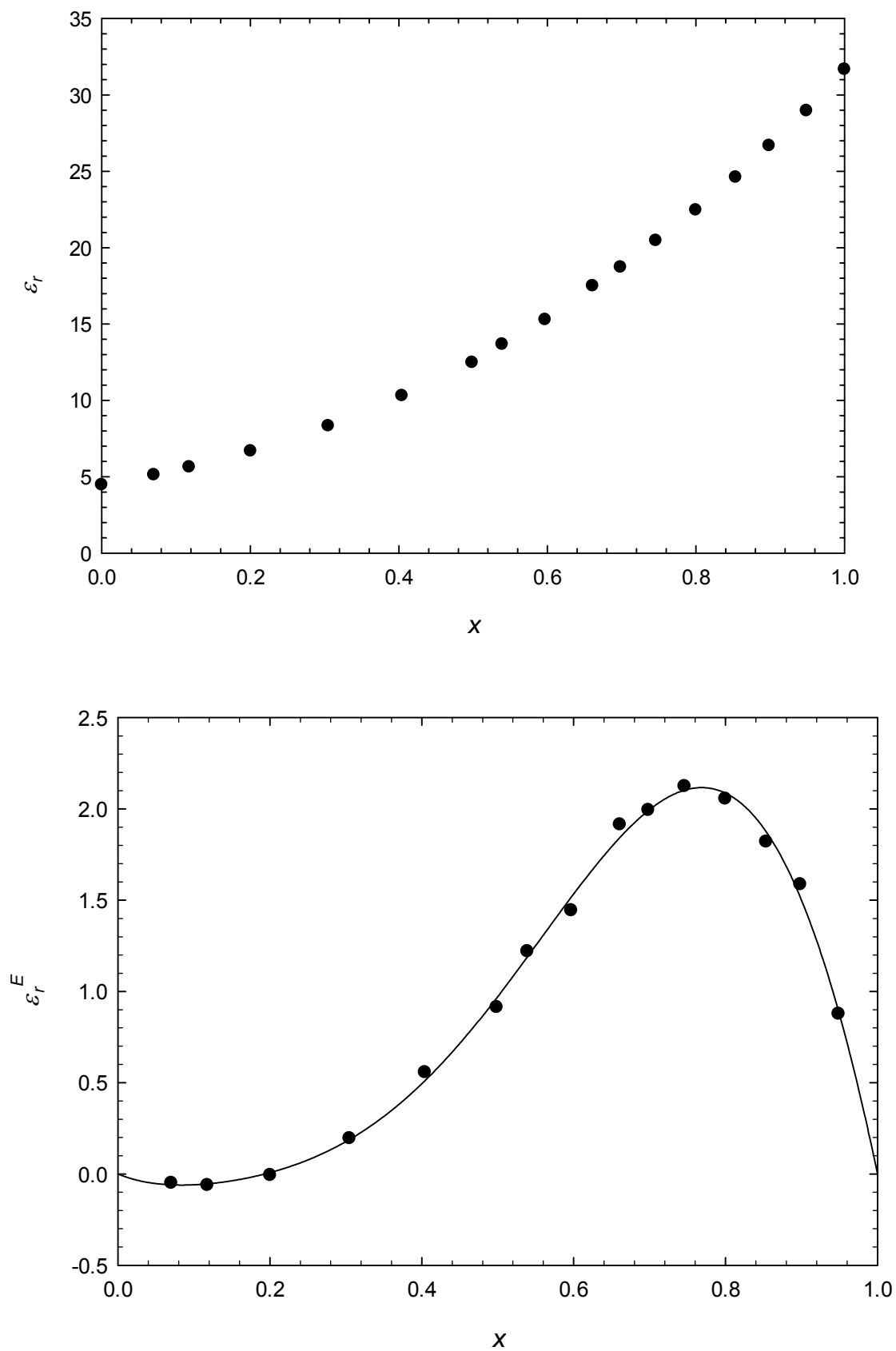


Figura 2.47: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

4.2 Sistema 1-propanol + ciclohexilamina

Tabla 2.55: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=293.15; ν/MHz = 1		
0	4.60	0
0.0330	4.88	-0.09
0.1154	5.64	-0.27
0.2130	6.59	-0.52
0.3031	7.66	-0.62
0.3996	9.02	-0.62
0.4469	9.77	-0.58
0.4962	10.61	-0.50
0.5500	11.61	-0.37
0.6056	12.69	-0.24
0.6998	14.69	0.05
0.7953	16.95	0.41
0.8464	18.08	0.46
0.8913	19.21	0.60
0.9509	20.44	0.43
0.9798	21.09	0.37
1	21.23	0

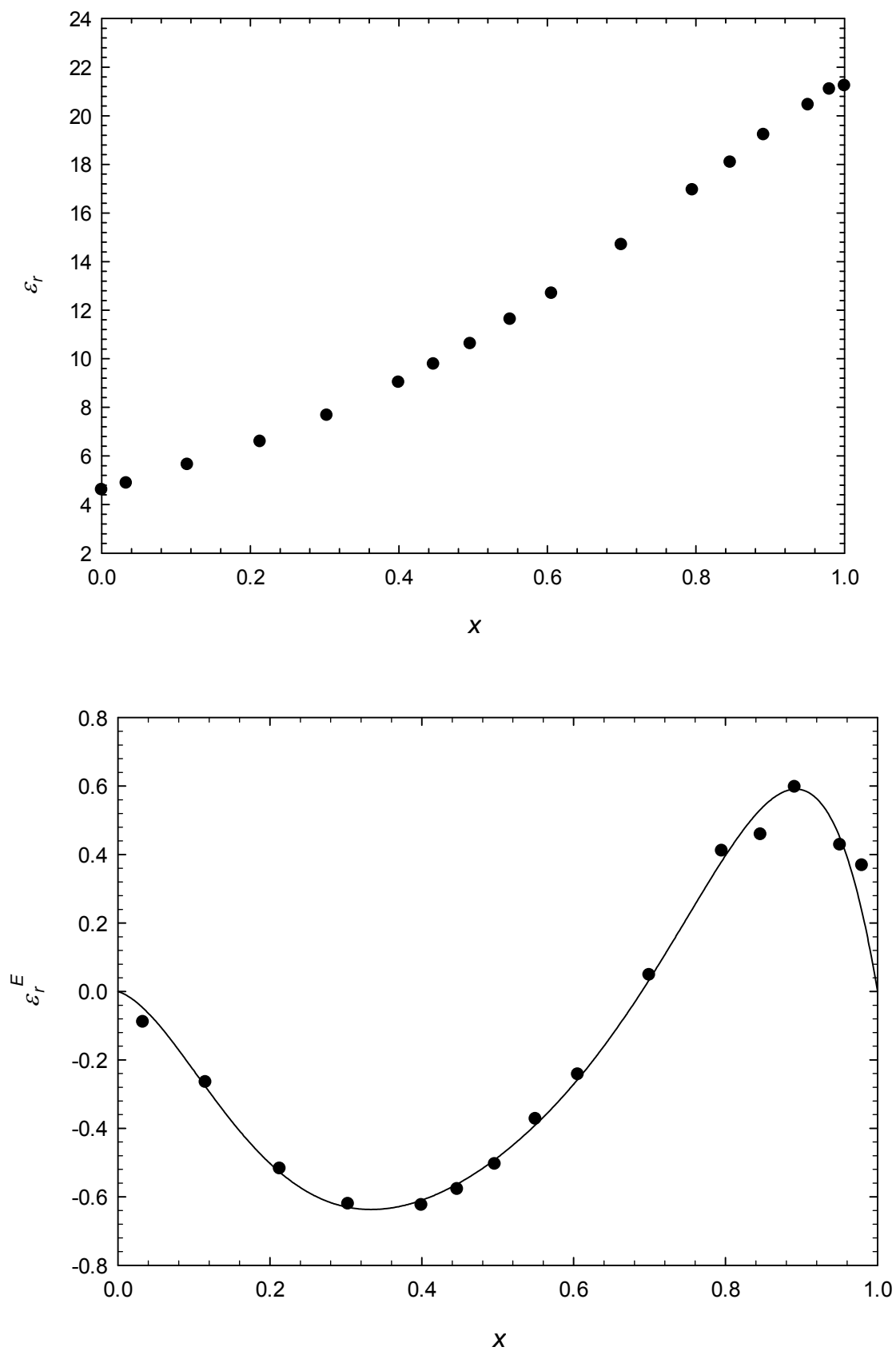


Figura 2.48: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.56: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15; ν/MHz = 1		
0	4.52	0
0.0330	4.78	-0.09
0.1154	5.51	-0.27
0.2130	6.42	-0.50
0.3031	7.46	-0.61
0.3996	8.76	-0.61
0.4469	9.48	-0.57
0.4962	10.29	-0.51
0.5500	11.25	-0.38
0.6056	12.29	-0.25
0.6998	14.24	0.05
0.7953	16.44	0.42
0.8464	17.55	0.49
0.8913	18.71	0.69
0.9509	19.85	0.49
0.9798	20.41	0.36
1	20.54	0

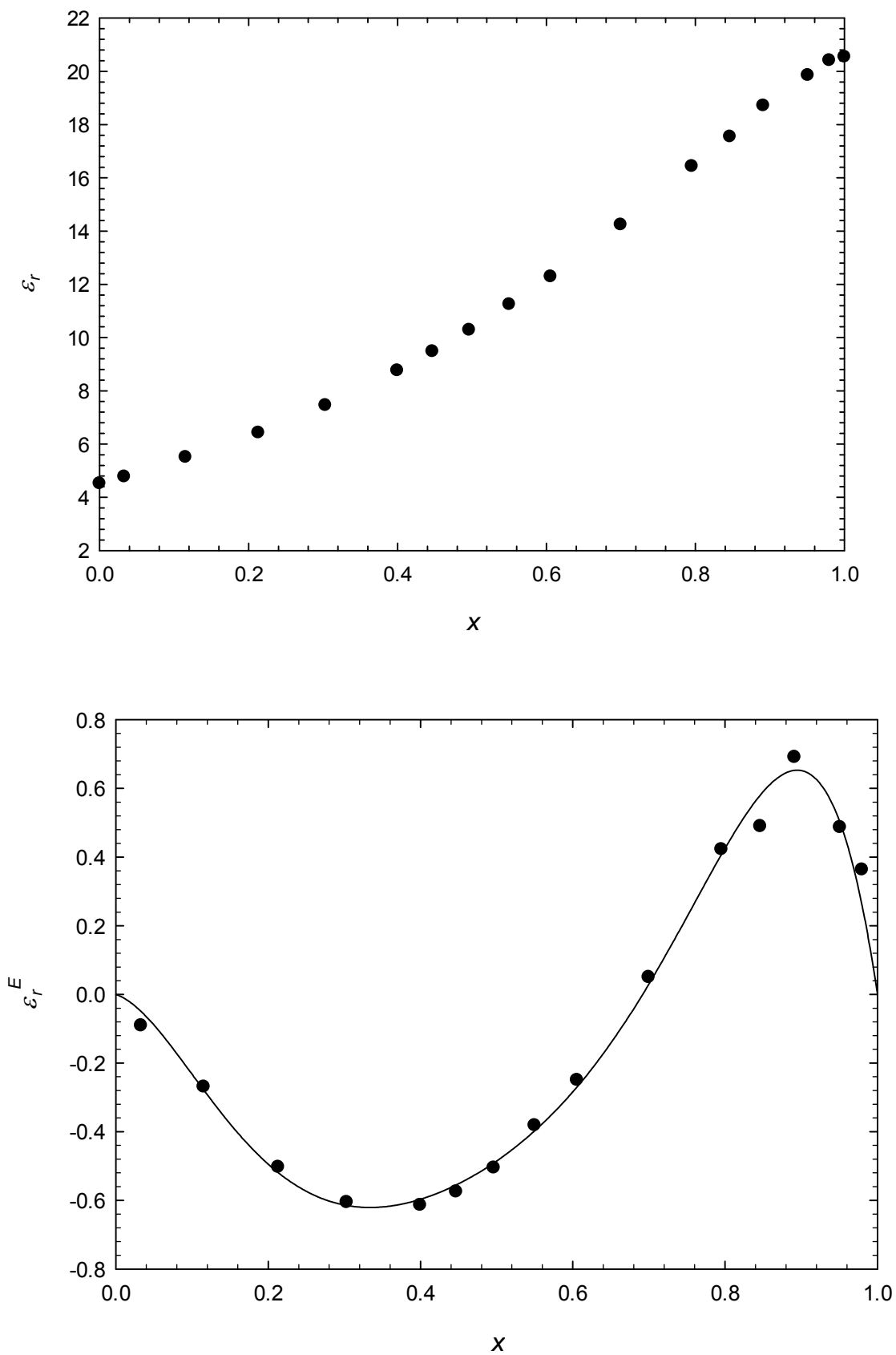


Figura 2.49: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.57: Permitividad relativa ε_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ε_r^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	ε_r	ε_r^E
1-Propanol (X) + ciclohexilamina (1-X); $T/K=303.15$; $\nu/\text{MHz} = 1$		
0	4.43	0
0.0330	4.68	-0.09
0.1154	5.37	-0.27
0.2130	6.26	-0.49
0.3031	7.26	-0.59
0.3996	8.50	-0.60
0.4469	9.19	-0.56
0.4962	9.97	-0.50
0.5500	10.89	-0.38
0.6056	11.90	-0.24
0.6998	13.79	0.06
0.7953	15.92	0.43
0.8464	17.01	0.52
0.8913	18.14	0.72
0.9509	19.21	0.50
0.9798	19.77	0.40
1	19.84	0

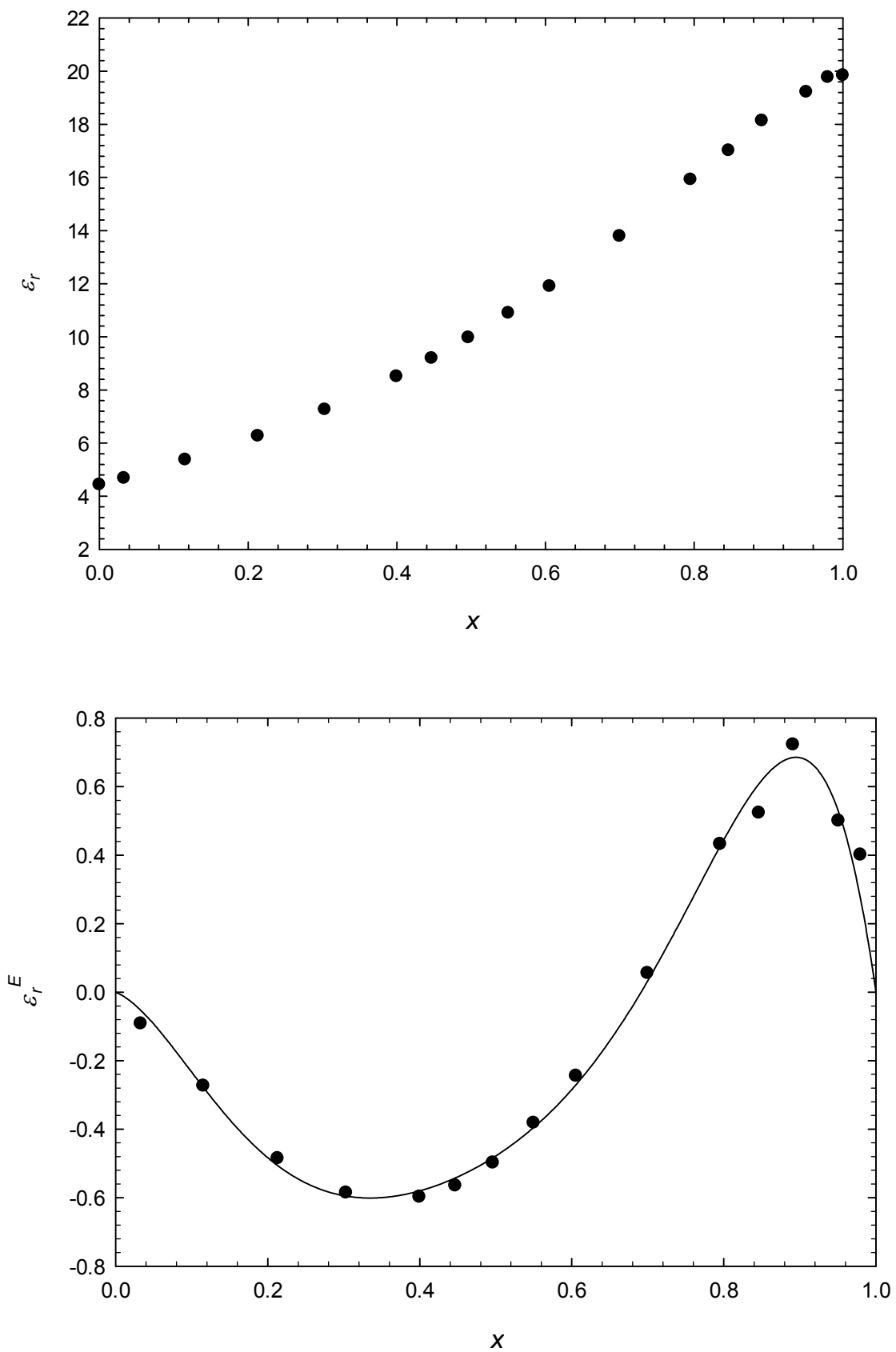


Figura 2.50: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-propanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

4.3 Sistema 1-butanol + ciclohexilamina

Tabla 2.58: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Butanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/K=293.15$; $\nu/\text{MHz} = 1$		
0	4.63	0
0.0493	4.99	-0.17
0.1081	5.46	-0.37
0.2107	6.37	-0.65
0.3104	7.39	-0.83
0.4030	8.47	-0.92
0.4521	9.08	-0.95
0.4995	9.73	-0.92
0.5556	10.55	-0.87
0.5974	11.18	-0.81
0.6987	12.82	-0.64
0.7968	14.53	-0.39
0.8955	16.31	-0.17
0.9472	17.26	-0.06
0.9773	17.82	-0.001
1	18.21	0

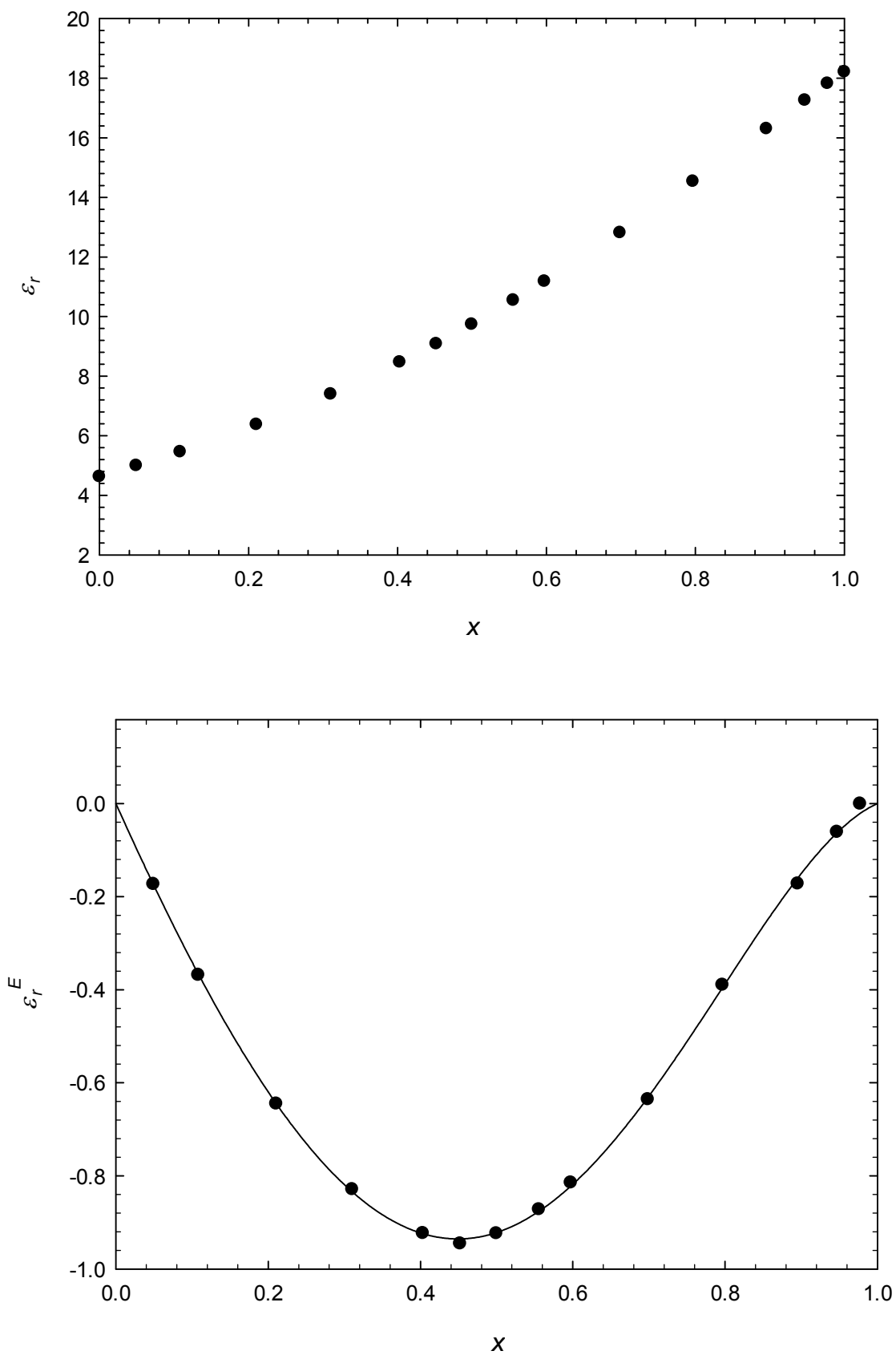


Figura 2.51: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.59: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Butanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15; ν/MHz = 1		
0	4.54	0
0.0493	4.90	-0.16
0.1081	5.35	-0.35
0.2107	6.22	-0.61
0.3104	7.20	-0.79
0.4030	8.23	-0.89
0.4521	8.82	-0.91
0.4995	9.44	-0.89
0.5556	10.21	-0.85
0.5974	10.82	-0.79
0.6987	12.40	-0.61
0.7968	14.04	-0.38
0.8955	15.76	-0.16
0.9472	16.67	-0.06
0.9773	17.20	-0.01
1	17.58	0

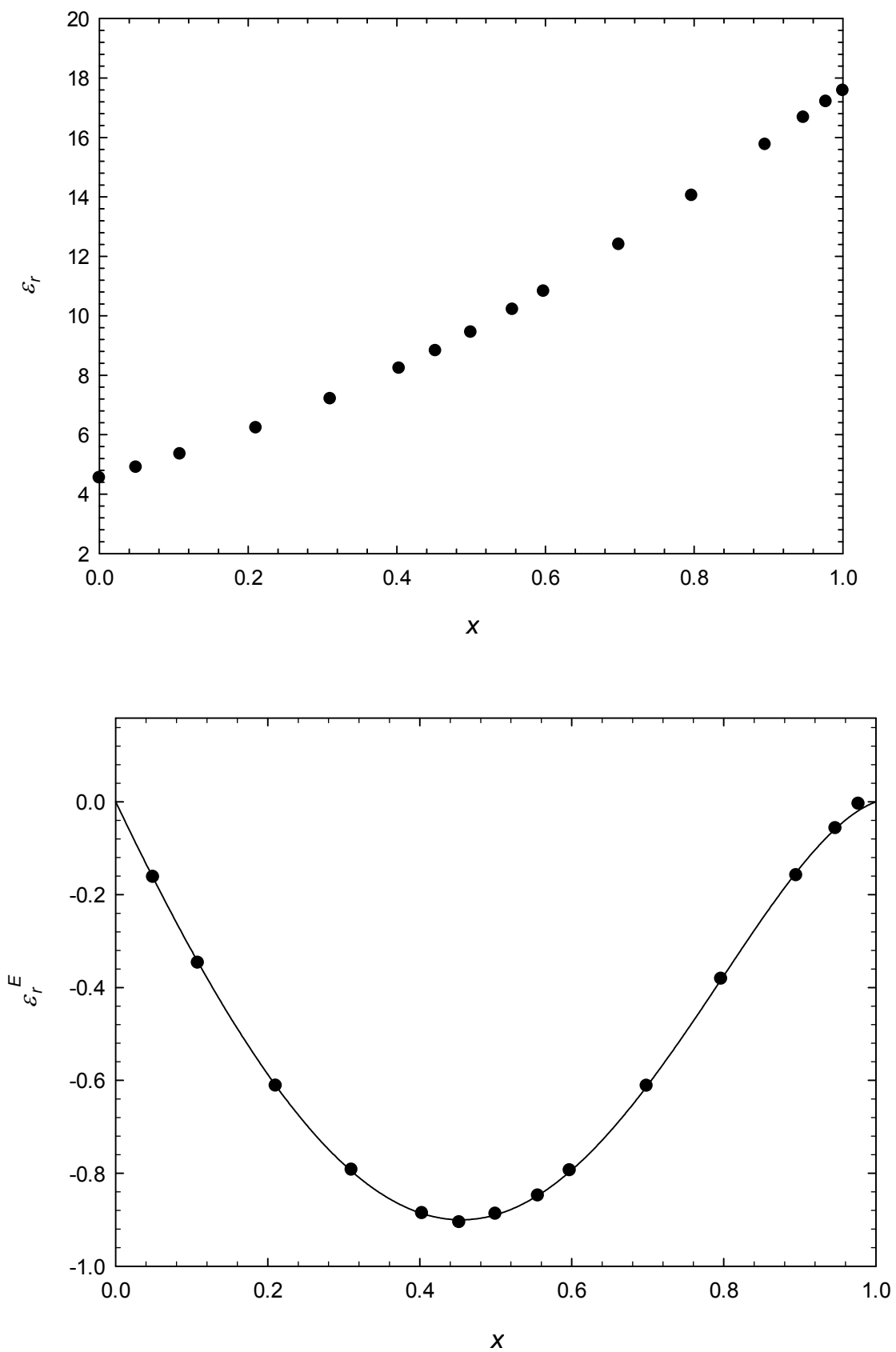


Figura 2.52: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.60: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Butanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15; ν/MHz = 1		
0	4.45	0
0.0493	4.80	-0.15
0.1081	5.23	-0.32
0.2107	6.07	-0.57
0.3104	7.01	-0.74
0.4030	7.99	-0.83
0.4521	8.56	-0.86
0.4995	9.15	-0.84
0.5556	9.90	-0.79
0.5974	10.49	-0.73
0.6987	11.98	-0.58
0.7968	13.57	-0.35
0.8955	15.24	-0.10
0.9472	16.11	-0.01
0.9773	16.63	0.05
1	16.93	0

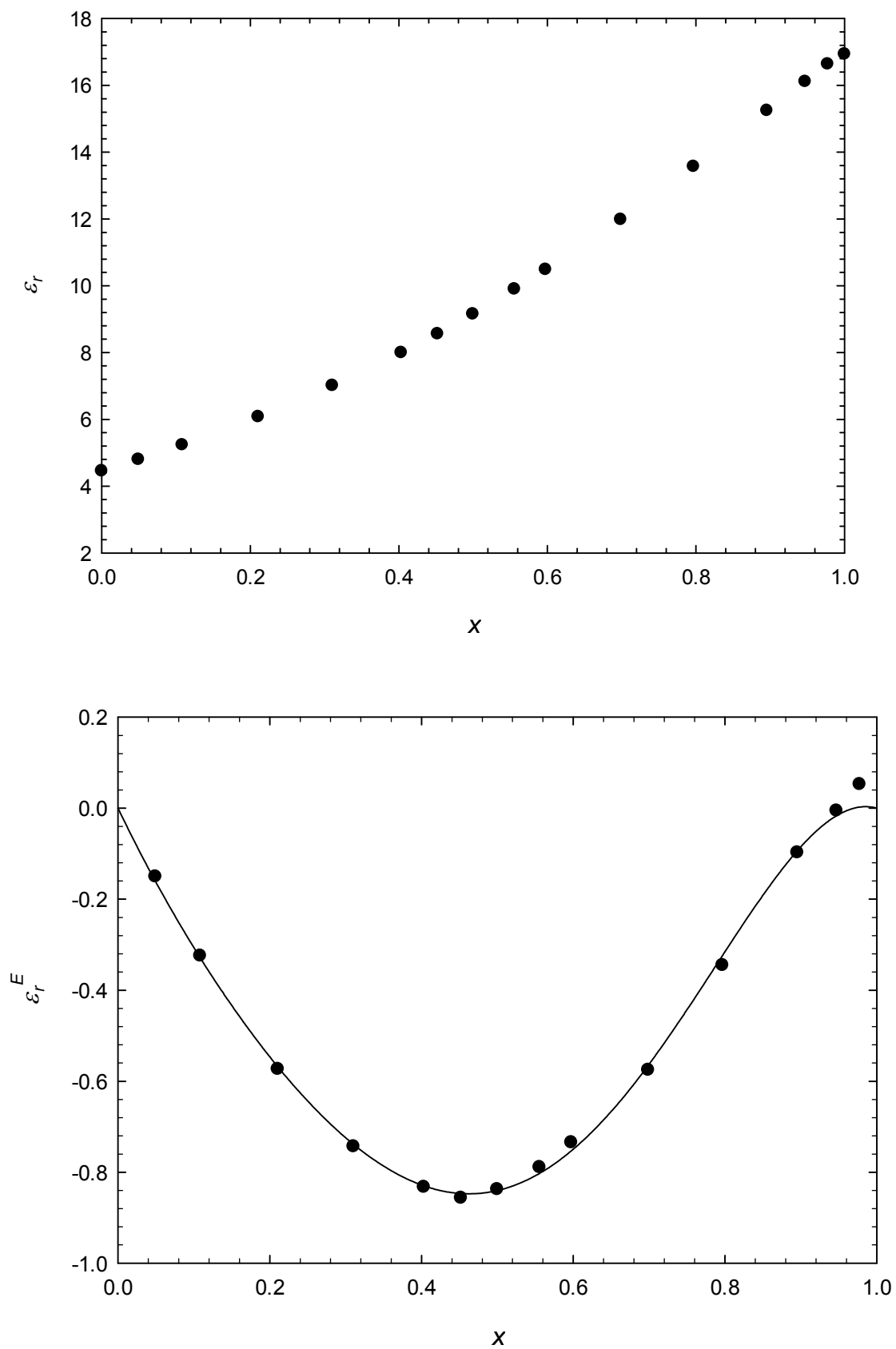


Figura 2.53: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-butanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

4.4 Sistema 1-heptanol + ciclohexilamina

Tabla 2.61: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); $T/K=293.15$; $\nu/\text{MHz} = 1$		
0	4.64	0
0.0522	4.93	-0.17
0.1037	5.22	-0.35
0.2039	5.80	-0.60
0.2903	6.29	-0.81
0.3955	6.93	-0.98
0.4467	7.27	-1.03
0.5072	7.67	-1.07
0.5555	8.01	-1.08
0.5918	8.26	-1.09
0.6575	8.72	-1.07
0.6959	9.01	-1.05
0.7433	9.39	-0.98
0.7930	9.81	-0.89
0.8177	10.03	-0.83
0.8881	10.70	-0.59
0.9463	11.35	-0.30
1	11.97	0

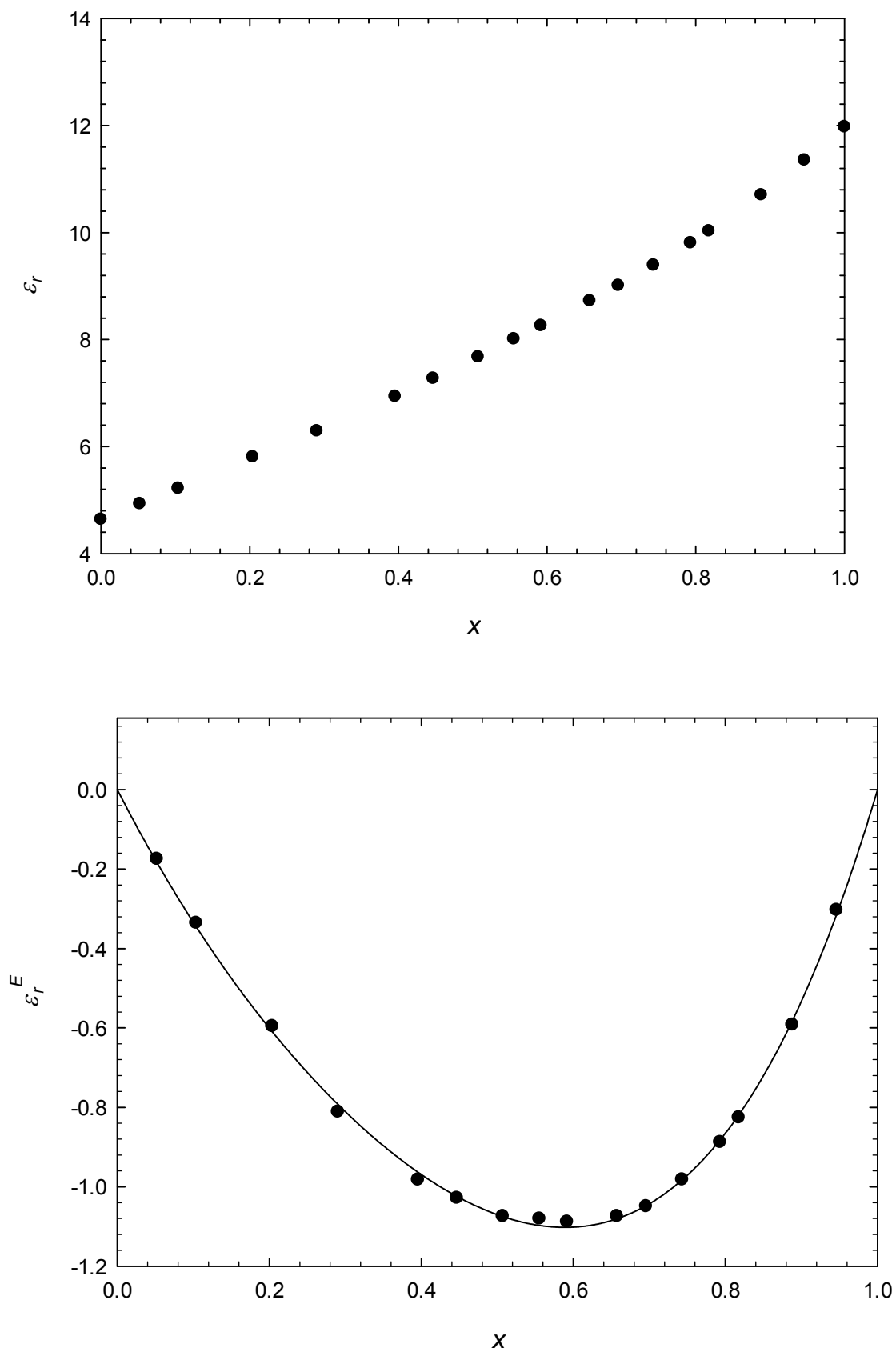


Figura 2.54: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.62: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 298.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15; ν/MHz = 1		
0	4.55	0
0.0522	4.83	-0.16
0.1037	5.11	-0.30
0.2039	5.70	-0.51
0.2903	6.15	-0.72
0.3955	6.76	-0.88
0.4467	7.08	-0.92
0.5072	7.45	-0.96
0.5555	7.78	-0.97
0.5918	8.01	-0.98
0.6575	8.45	-0.96
0.6959	8.71	-0.95
0.7433	9.07	-0.88
0.7930	9.46	-0.80
0.8177	9.67	-0.74
0.8881	10.29	-0.54
0.9463	10.89	-0.27
1	11.47	0

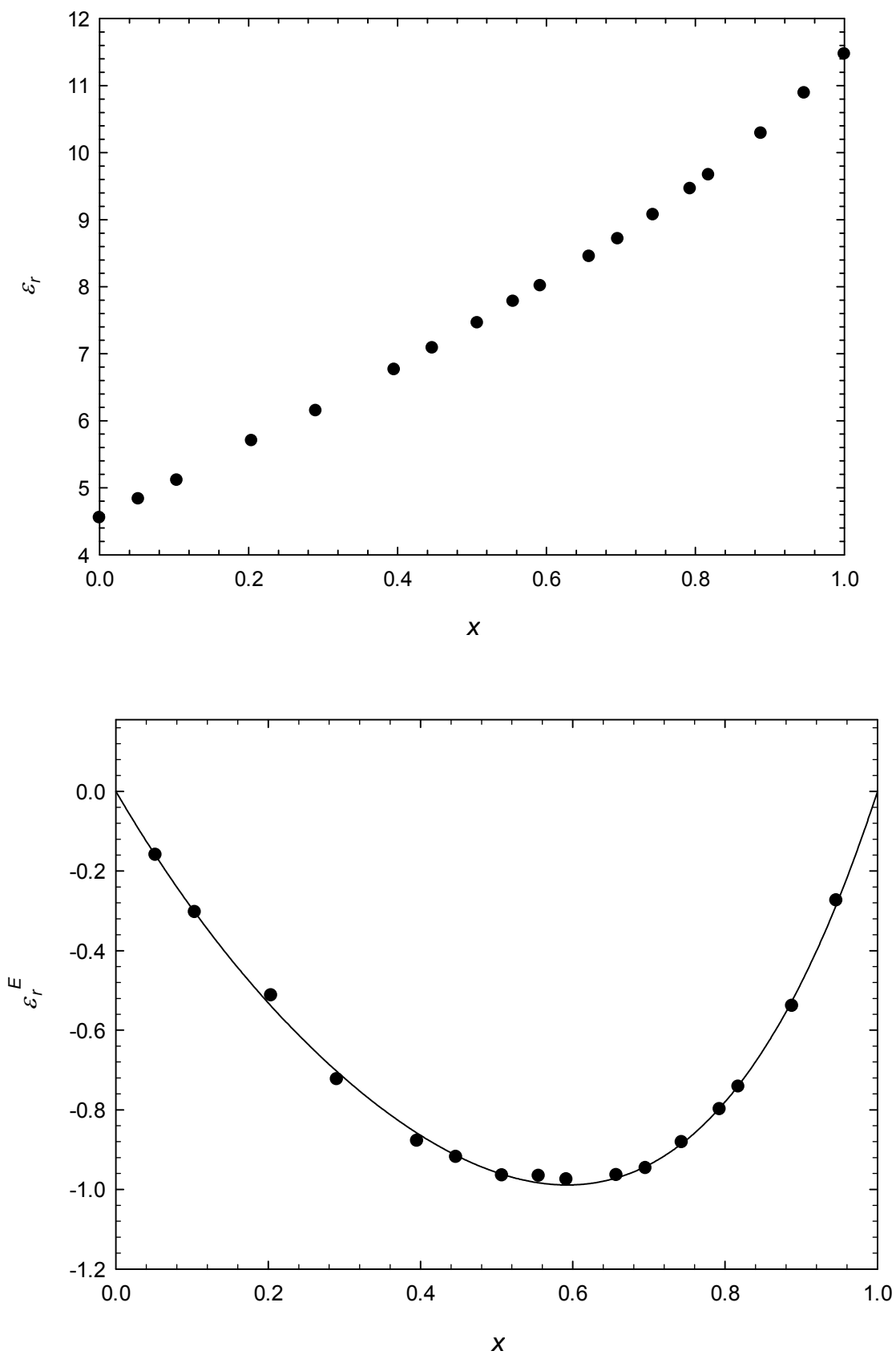


Figura 2.55: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.63: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Heptanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15; ν/MHz = 1		
0	4.47	0
0.0522	4.74	-0.14
0.1037	5.01	-0.27
0.2039	5.61	-0.42
0.2903	6.01	-0.64
0.3955	6.60	-0.78
0.4467	6.91	-0.81
0.5072	7.26	-0.85
0.5555	7.56	-0.86
0.5918	7.78	-0.87
0.6575	8.19	-0.86
0.6959	8.44	-0.84
0.7433	8.77	-0.78
0.7930	9.13	-0.71
0.8177	9.32	-0.67
0.8881	9.90	-0.48
0.9463	10.45	-0.25
1	10.98	0

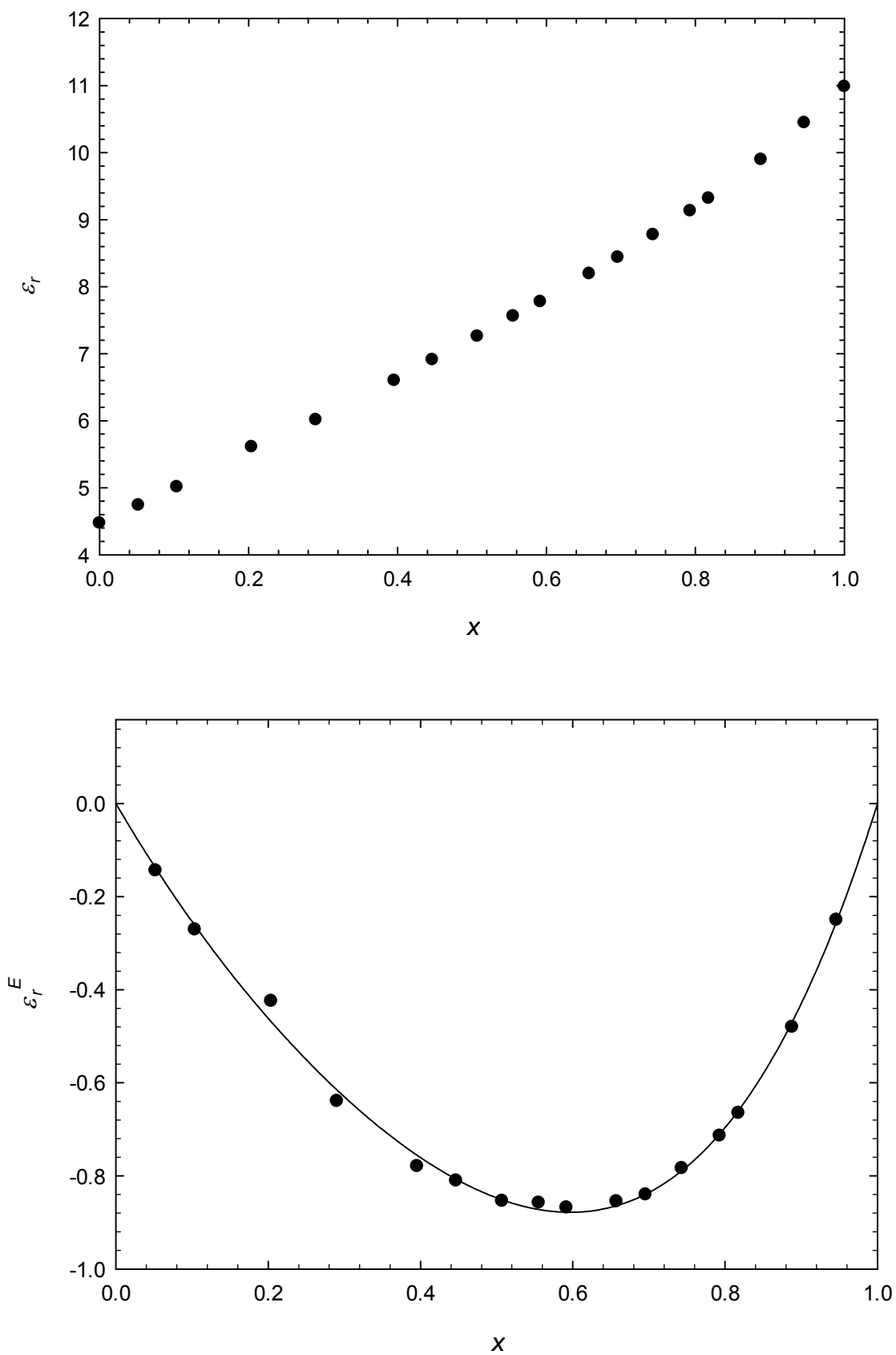


Figura 2.56: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-heptanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

4.5 Sistema 1-decanol + ciclohexilamina

Tabla 2.64: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 293.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Decanol (X) + ciclohexilamina ($1-X$); $T/K=293.15$; $\nu/\text{MHz} = 1$		
0	4.61	0
0.0561	4.87	-0.08
0.1027	5.05	-0.17
0.2012	5.40	-0.33
0.2975	5.73	-0.46
0.4077	6.09	-0.55
0.5107	6.42	-0.60
0.5522	6.56	-0.61
0.6040	6.72	-0.61
0.6528	6.88	-0.61
0.6970	7.02	-0.60
0.7474	7.20	-0.57
0.7859	7.34	-0.53
0.8348	7.54	-0.46
0.8915	7.81	-0.33
0.9420	8.08	-0.19
1	8.41	0

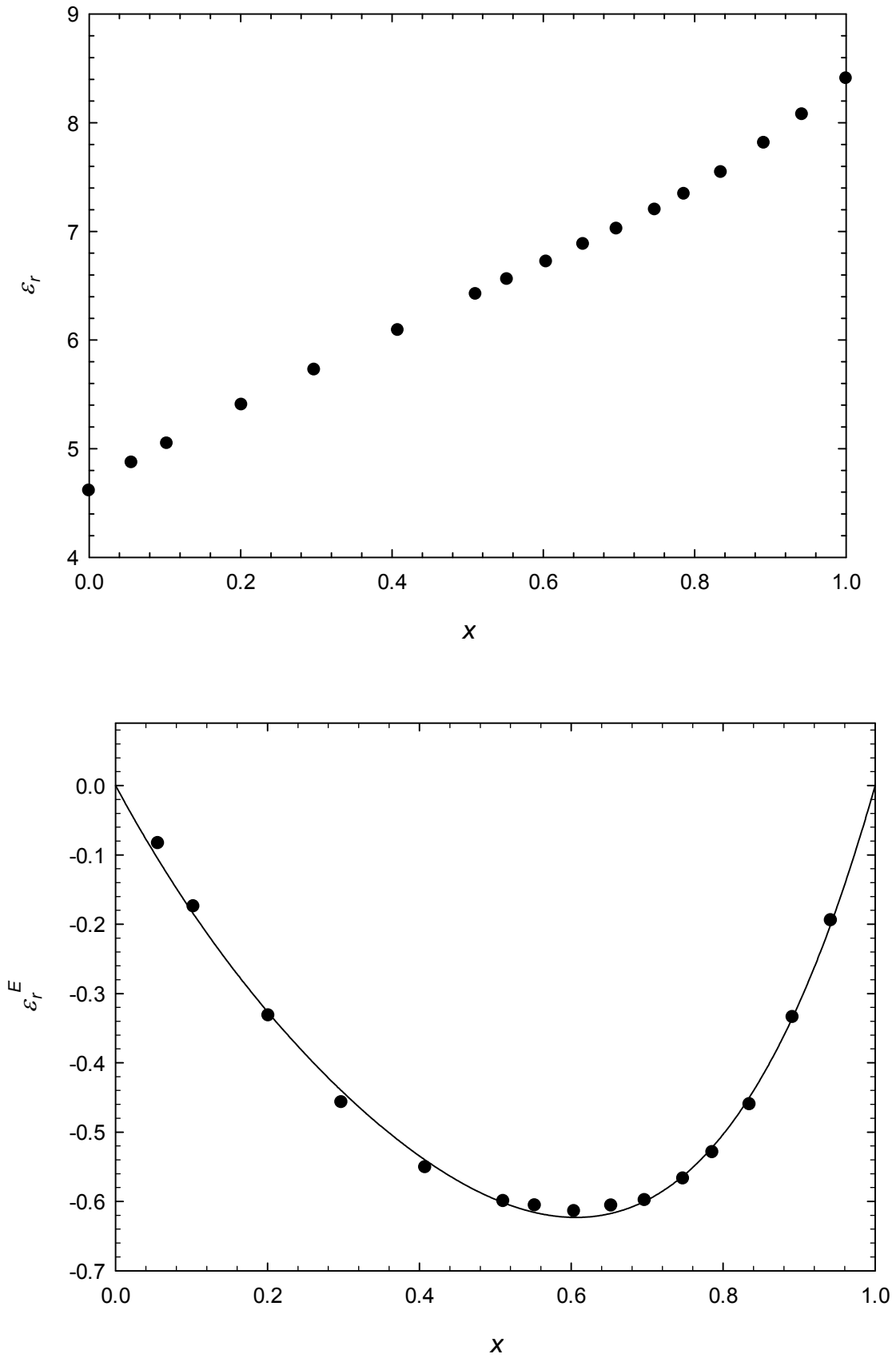


Figura 2.57: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 293.15$ K.

Tabla 2.65: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 298.15$ K .

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Decanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=298.15; ν/MHz = 1		
0	4.53	0
0.0561	4.78	-0.06
0.1027	4.95	-0.14
0.2012	5.29	-0.27
0.2975	5.60	-0.37
0.4077	5.95	-0.44
0.5107	6.26	-0.48
0.5522	6.38	-0.48
0.6040	6.53	-0.49
0.6528	6.68	-0.48
0.6970	6.81	-0.48
0.7474	6.97	-0.45
0.7859	7.09	-0.42
0.8348	7.27	-0.37
0.8915	7.51	-0.26
0.9420	7.73	-0.15
1	8.01	0

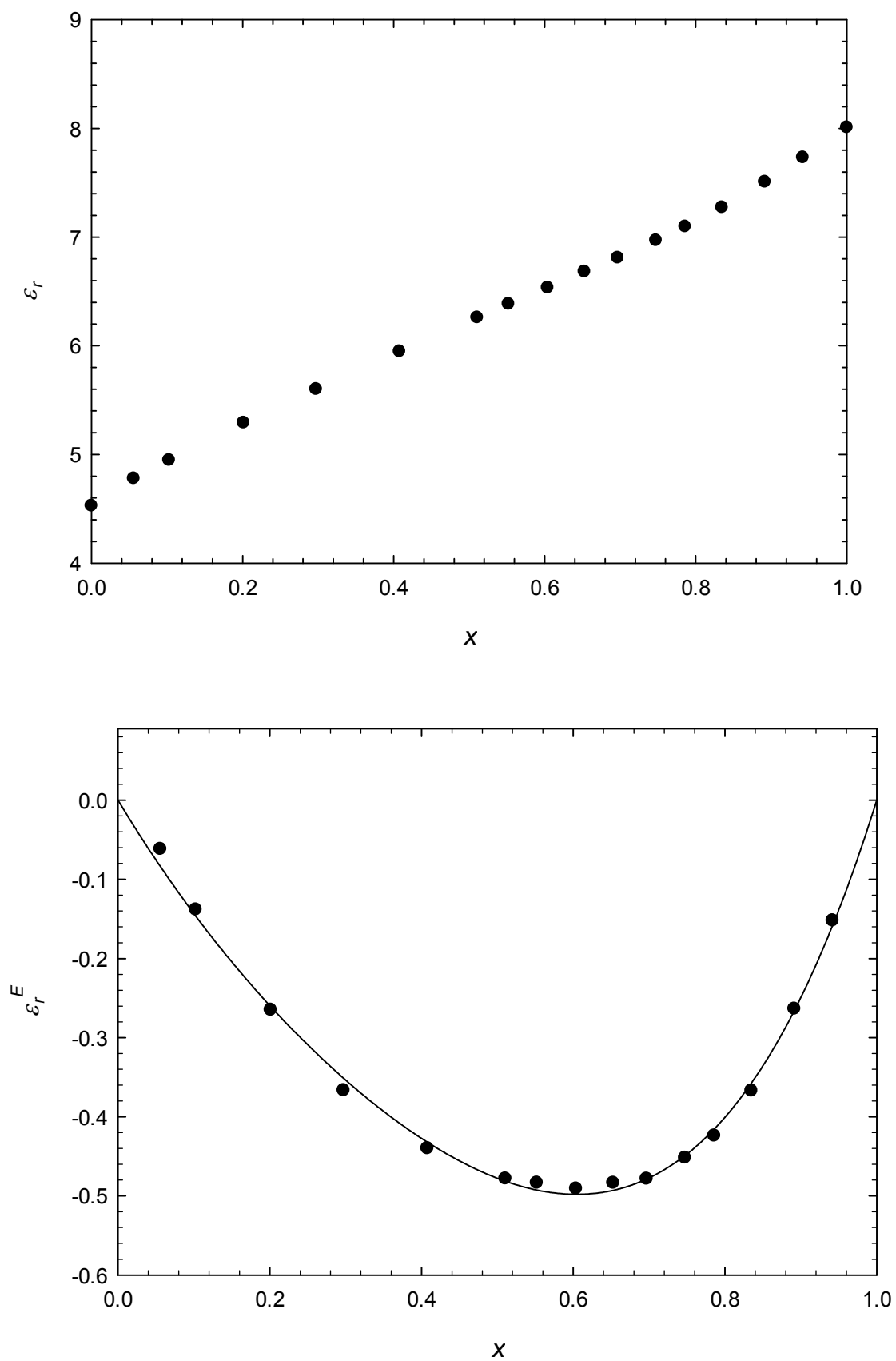


Figura 2.58: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K.

Tabla 2.66: Permitividad relativa ϵ_r y desviación con respecto a una mezcla ideal ϵ_r^E a temperatura $T = 303.15$ K.

X	ϵ_r	ϵ_r^E
1-Decanol (X) + ciclohexilamina (1-X); T/K=303.15; ν/MHz = 1		
0	4.45	0
0.0561	4.69	-0.04
0.1027	4.85	-0.10
0.2012	5.19	-0.20
0.2975	5.49	-0.28
0.4077	5.82	-0.33
0.5107	6.11	-0.36
0.5522	6.23	-0.37
0.6040	6.36	-0.37
0.6528	6.50	-0.36
0.6970	6.61	-0.36
0.7474	6.76	-0.34
0.7859	6.87	-0.32
0.8348	7.02	-0.28
0.8915	7.22	-0.20
0.9420	7.41	-0.11
1	7.64	0

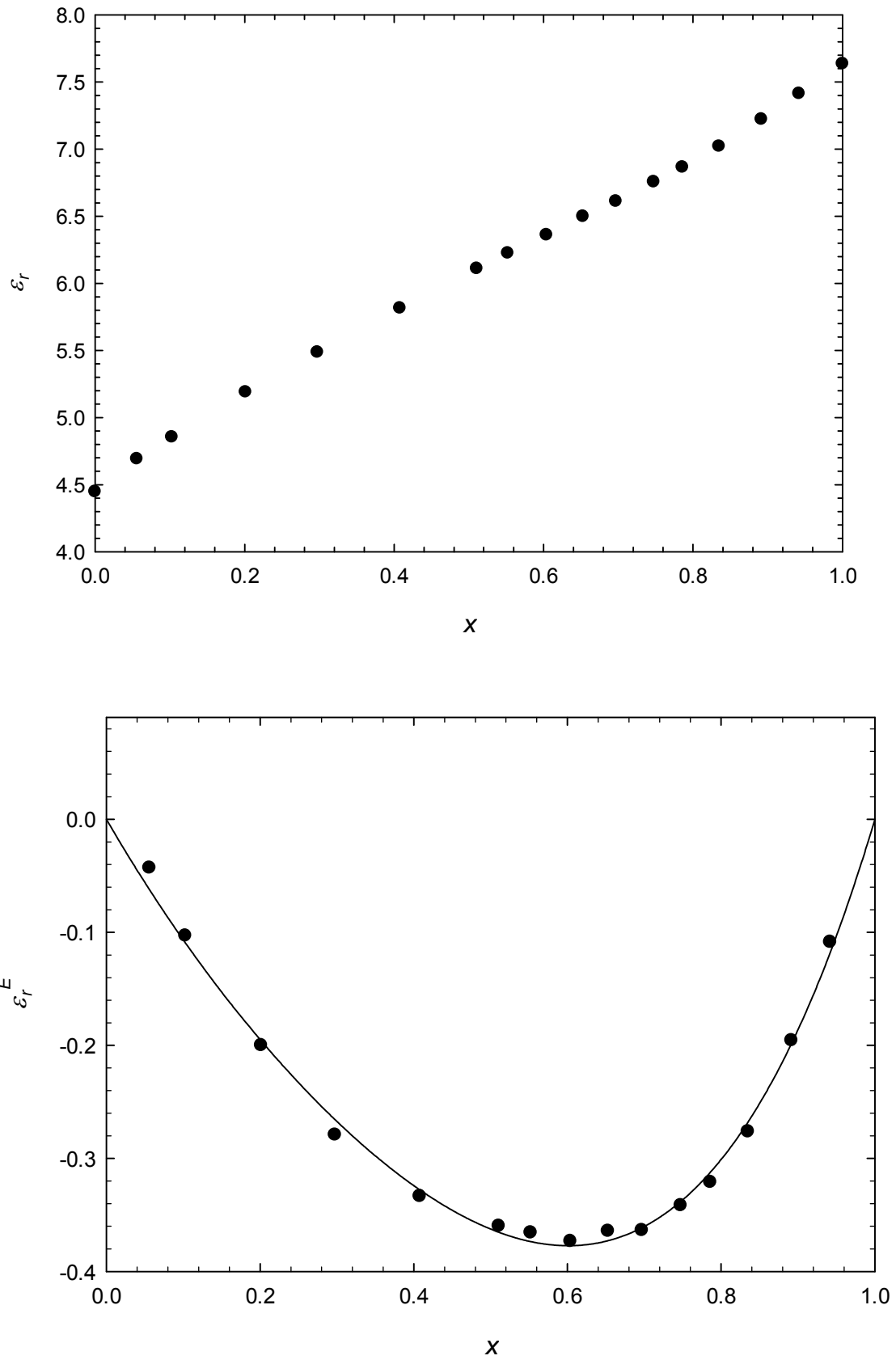


Figura 2.59: ϵ_r y ϵ_r^E del sistema 1-decanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 303.15$ K.

Tabla 2.67: Coeficientes A_i y desviación estándar $\sigma(\varepsilon_r^E)$ [ecuación (2.7)] para la representación de la propiedad ε_r^E a temperatura T , para sistemas 1-Alcohol (x) + ciclohexilamina ($1 - x$), utilizando la ecuación (2.6).

1-Alcohol	T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$\sigma(\varepsilon_r^E)$
Metanol	293.15	4.53	11.93	8.5		-3.1	0.04
	298.15	4.18	11.5	8.7		-3	0.05
	303.15	3.89	10.83	8.6		-3.4	0.05
1-Propanol	293.15	-1.94	3.4	2	3.6	6	0.05
	298.15	-1.94	3.1	2.4	4.8	7	0.05
	303.15	-1.91	2.9	2.5	5.5	7	0.05
1-Butanol	293.15	-3.69	1.07	1.50	0.39		0.009
	298.15	-3.557	0.94	1.54	0.47		0.006
	303.15	-3.36	0.77	1.9	1.2		0.017
1-Heptanol	293.15	-4.28	-1.38	-0.83			0.012
	298.15	-3.83	-1.30	-0.74			0.013
	303.15	-3.39	-1.22	-0.63			0.017
1-Decanol	293.15	-2.39	-0.92	-0.56			0.011
	298.15	-1.91	-0.73	-0.42			0.010
	303.15	-1.45	-0.55	-0.28			0.009

Referencias

- [1] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. Organic solvents. Physical Properties and Methods of Purification. (Fourth edition). John Wiley & Sons, 1986.
- [2] M. Lj. Kijevčanin, I.R. Radović, S.P. Šerbanović, A.Ž. Tasić, B.D. Djordjević. Experimental determination and modelling of densities and excess molar volumes of ternary system (1-butanol + cyclohexylamine + *n*-heptane) and corresponding binaries from 288.15 to 323.15 K. *Thermochim. Acta* 496, (2009), 71-86.
- [3] M. Mohsen-Nia, H. Amiri. Measurement and modelling of static dielectric constants of aqueous solutions of methanol, ethanol and acetic acid at $T = 293.15$ K and 91.3 kPa. *J. Chem. Thermodyn.* 57, (2013), 67-70.
- [4] A.J. Treszczanowicz,, G.C. Benson. Excess volumes for *n*-alkanols + *n*-alkanes I. Binary mixtures of methanol, ethanol, *n*-propanol, and *n*-butanol + *n*-heptane. *J. Chem. Thermodyn.* 9, (1977), 1189-1197.
- [5] V.A. Rana, Hemant Chaube, D.H. Gadani. Dielectric permittivity, density, viscosity and refractive index of binary mixtures of anisole with methanol and 1-propanol at different temperatures. *J. Mol. Liq.* 164, (2011), 191-196.
- [6] M.J. Aralaguppi, C.V. Jadar, T.M. Aminabhavi. Density, viscosity, refractive index, and speed of sound in binary mixtures of acrylonitrile with methanol, ethanol, propan-1-ol, butan-1-ol, pentan-1-ol, hexan-1-ol, heptan-1-ol, and butan-2-ol. *J. Chem. Eng. Data* 44, (1999), 216-221.
- [7] J.A. González A. Mediavilla, I. García, J.C. Cobos. Thermodynamics of 1-alkanol + linear polyether mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* 59, (2013), 195-208.
- [8] B. González, N. Calvar, E. Gómez, A. Domínguez. Density, dynamic viscosity, and derived properties of binary mixtures of methanol or ethanol with water, ethyl acetate, and methyl acetate at $T = (293.15, 298.15, \text{ and } 303.15)$ K. *J. Chem. Thermodyn.* 39, (2007), 1578-1588.
- [9] A. Piñeiro, P. Brocos, A. Amigo, M. Pintos, R. Blanco. Refractive indexes of binary mixtures of tetrahydrofuran with 1-alkanols at 25 °C and temperature dependence of n and Ω for the pure liquids. *J. Solution Chem.* 31, (2002), 369-380.
- [10] E. Romano, J.L. Trenzado, E. González, J.S. Mateos, L. Segade, E. Jiménez. Thermophysical properties of four binary dimethyl carbonate + 1-alcohol systems at (288.15-313.15) K. *Fluid Phase Equilib.* 211, (2003), 219-240.

- [11] E. Zorebski, A. Waligóra. Densities, excess molar volumes, and isobaric thermal expansibilities for 1,2-ethanediol + 1-butanol, or 1-hexanol, or 1-octanol in the temperature range from (293.15 to 313.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 53, (2008), 591-595.
- [12] S.L. Oswal, H.S. Desai. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures 1-propylamine + 1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 149, (1998), 359-376.
- [13] J.C.R. Reis, I.M.S. Lampreia, A.F.S. Santos, M.L.C.J. Moita, G. Douheret. Refractive index of liquid mixtures: theory and experiment. *Chem. Chem. Phys.* 11, (2010), 3722-3733.
- [14] J.C.R. Reis, T.P. Iglesias, G. Douheret, M.I. Davis. The permittivity of thermodynamically ideal liquid mixtures and the excess relative permittivity of binary dielectrics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, (2009), 3977-3986.
- [15] M.N. Roy, B. Sinha, V. K. Dakua. Excess molar volumes, viscosity deviations and ultrasonic speeds of sound of binary mixtures of 2-butanone with some alkoxyethanols and amines at 298.15 K. *J. Mol. Liq.* 136, (2007), 128-137.
- [16] D.R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th Edition (CD-ROM Version 2010). CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL.
- [17] M.N.M. Al-Hayan, Abdul-Haq M. Abdul-latif. Excess molar volumes and viscosities of (1,1,2,2-tetrabromoethane+1-alkanols) at $T = (293.15 \text{ and } 303.15) \text{ K}$. *J. Chem. Thermodyn.* 38, (2006), 68-74.
- [18] A.S. Al-Jimaz, A. Jasem, Al-Kandary, Abdul-Haq M. Abdul-Latif. Densities and viscosities for binary mixtures of phenetole with 1-pentanol, 1-hexanol, 1-heptanol, 1-octanol, 1-nonanol and 1-decanol at different temperatures. *Fluid Phase Equilib.* 218, (2004), 247-260.
- [19] T. Shinomiya. Dielectric dispersion and intermolecular association for 28 Pure liquid alcohols. The position dependence of hydroxyl group in the hydrocarbon chain. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, (1989), 908-914.
- [20] Z. Shan, A.-F. A. Asfour. Viscosities and densities of nine binary 1-alkanol systems at 293.15 K and 298.15 K. *J. Chem Eng. Data* 44, (1999), 118-123.
- [21] A.P. Gregory, R.N Clarke. Traceable measurements of the static permittivity of dielectric reference liquids over the temperature range 5-50°C. *Measurement Science and Technology.* 16, (2005), 1506-1516.
- [22] A. D'Aprano, D.I. Donato, E. Caponetti. The static dielectric constant of solutions of water in n-alcohols at 15, 25, 35 and 45 °C. *J. Solution Chem.* 8, (1979), 135-146.

- [23] D. Chęcińska-Majak, A. Bald, R. J. Sengwa. Static permittivities of *n*-propanol mixtures with ethanol, isomers of propanol, and butanol at temperature (288.15–308.15) K. *J. Mol. Liq.* 179, (2013), 72-77.
- [24] S.P. Patil, A.S. Chaudhari, M.P. Lokhande, M.K. Lande, A.G. Shankarvar, S.N. Helambe, B.R. Arbad, S.C. Mehrotra. Dielectric measurements of aniline and alcohol mixtures at 283, 293, 303, and 313 K using the time domain technique. *J. Chem. Eng. Data* 44, (1999), 875-878.
- [25] T. P. Iglesias, J. L. Legido, S. M. Pereira, B. de Cominges, M. I. Paz Andrade. Relative permittivities and refractive indices on mixing for (n-hexane + 1-pentanol, or 1-hexanol, or 1-heptanol) at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 32, (2000), 923-930.
- [26] T. Shinomiya. Dielectric relaxation and intermolecular association for 1-decanol. Temperature and dilution dependences of monomer and three hydrogen- bonded species. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 62, (1989), 2258-2262.

Capítulo 3

Modelos y Teorías

En este capítulo se va a proceder a exponer y desarrollar, desde el punto de vista teórico, los diferentes modelos y teorías que intentan describir y predecir el comportamiento y propiedades de las disoluciones. En este trabajo se han realizado medidas de diferentes propiedades que aparentemente no están relacionadas, pero los diferentes modelos propuestos para tan diferentes propiedades van encaminados hacia la misma dirección, describir las interacciones que se producen entre las moléculas que forman la mezcla.

Antes de comenzar el desarrollo de este capítulo es conveniente definir qué se entiende por disolución. Una disolución es una mezcla homogénea de dos o más componentes que constituyen una fase única. Es frecuente mantener el término genérico mezcla para referirse a las disoluciones de dos líquidos miscibles en cualquier proporción.

Funciones de exceso

En el estudio de las mezclas líquidas uno de los parámetros que describen las interacciones entre las moléculas son las funciones de exceso. Una función de exceso se puede definir como la desviación de una determinada magnitud termodinámica con respecto a la que obtendríamos si la disolución fuera ideal, en las mismas condiciones de temperatura, presión y composición. En el caso de disolución ideal, termodinámicamente hablando, la magnitud de la mezcla es la suma proporcional de los componentes puros de dicha magnitud. Dicho de otra manera, los componentes puros contribuyen de forma proporcional a la cantidad que presenten en la disolución.

La suposición de idealidad implica que los líquidos que forma parte de la mezcla no interactúan entre ellos. Por lo tanto, las funciones de exceso son una herramienta muy útil en el estudio de las interacciones que se producen entre moléculas diferentes en una disolución real. Esta idea se puede extrapolar para magnitudes que no son

termodinámicas, como la viscosidad, el índice de refracción y la permitividad dieléctrica.

Se pueden definir el concepto de disolución ideal a partir de las fugacidades. Para Hildebrand [2], la fugacidad da cuenta de la tendencia de una sustancia a escapar de la fase en que se encuentra. En el caso en que la fase sea una mezcla, mide la tendencia de los componentes a escapar de la mezcla, es decir, de la miscibilidad.

La fugacidad del componente i en una disolución líquida en función de la fracción molar x_i se puede expresar como:

$$f_i^L = \gamma_i x_i f_i^0 \quad (3.1)$$

donde γ_i es el coeficiente de actividad y f_i^0 la fugacidad en condiciones arbitrarias conocidas como estado estándar.

A una composición dada, el coeficiente de actividad depende del estado estándar elegido. Como la elección del estado estándar es arbitraria conviene escoger uno de tal manera que el coeficiente de actividad tenga un valor próximo a la unidad. Si se escoge un estado en el que $\gamma_i = 1$, decimos que la disolución es ideal a una temperatura y presión constantes, por lo que la ecuación (3.1) adopta la forma:

$$f_i^L = x_i f_i^0 \quad (3.2)$$

Si la ecuación (3.2) se cumple para todas las composiciones (desde $x_i = 0$ hasta $x_i = 1$), y si escogemos el caso de $x_i = 1$, la fugacidad del estado estándar coincide con la fugacidad del líquido i a la temperatura de la disolución. Si además, las fugacidades se hacen iguales a las presiones parciales, se obtiene la relación conocida como ley de Raoult.

$$P_i = x_i P \quad (3.3)$$

donde P_i es la presión parcial del componente puro i en la mezcla y P la presión total de la mezcla a temperatura T . La fugacidad en el estado estándar del líquido puro a la temperatura del sistema se suele tomar o bien, como la presión de saturación del líquido puro i P_i^* o bien, como la presión total de la mezcla P .

La definición estricta de estado ideal requiere no solo la condición de que la fugacidad de cualquier componente de la mezcla sea proporcional a su concentración, a una determinada temperatura y presión, sino también a las temperaturas y

presiones próximas. Este hecho implica que la entalpía molar parcial y el volumen molar parcial del componente i en una disolución ideal son iguales a la entalpía molar y al volumen molar del componente i puro a la misma temperatura y presión. Por lo tanto, el proceso de formación de una disolución ideal ocurre sin liberación ni absorción de calor y sin cambio de volumen.

Para llegar a la definición de función de exceso, en primer lugar hay que definir la función molar de mezcla de una magnitud termodinámica extensiva (ΔX_m) mediante la expresión:

$$\Delta X_m = X_m(T, P, x_1 \cdots x_k) - \sum_{i=1}^k x_i X_{m,i}(T, P) \quad (3.4)$$

donde $X_m(T, P, x_1 \cdots x_k)$ es el valor de la magnitud molar en la mezcla y $X_{m,i}(T, P)$ representa el valor de la magnitud molar para el componente puro i a la misma presión y temperatura que la disolución.

Si particularizamos la función molar de mezcla para la función de Gibbs en el caso de una disolución ideal de un sistema binario, se obtiene la expresión:

$$\Delta G_m^{id} = G_m^{id}(T, P, x_1, x_2) - x_1 G_{m,1}(T, P) - x_2 G_{m,2}(T, P) \quad (3.5)$$

Aplicando la forma de Euler para la función de Gibbs molar tanto en la mezcla como en los cuerpos puros, se obtiene:

$$G_m^{id} = \sum_{i=1}^2 x_i \mu_i^{id} \quad (3.6)$$

$$G_{m,i} = \mu_i^* \quad (3.7)$$

donde μ_i^{id} es el potencial químico del componente i en una mezcla ideal y μ_i el potencial químico del componente i puro.

La relación entre el potencial químico de cada componente que forma una disolución ideal y la composición de la misma es:

$$\mu_i^{id} = \mu_i^*(T, P) + RT \ln x_i \quad (3.8)$$

Teniendo en cuenta las expresiones de (3.5) a (3.8), se llega a que la función de mezcla para la energía de Gibbs molar de la mezcla ideal:

$$\Delta G_m^{id} = \sum_{i=1}^2 x_i (\mu_i^{id} - \mu_i^*) = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i \quad (3.9)$$

La función de mezcla correspondiente al volumen molar en el caso de disolución ideal es nulo, ya que:

$$\Delta V_m^{id} = \left(\frac{\partial \Delta G_m^{id}}{\partial P} \right)_{T, x_j} = 0 = V_m^{id} - x_1 V_{m,1} - x_2 V_{m,2} \quad (3.10)$$

De lo que se deduce que el volumen molar de una mezcla ideal es la suma proporcional del volumen molar de los componentes puros:

$$V_m^{id} = x_1 V_{m,1} + x_2 V_{m,2} \quad (3.11)$$

En el caso de disoluciones reales la ecuación (3.8) deja de tener validez, pero sólo hay que introducir el coeficiente de actividad γ_i para obtener una expresión del potencial químico:

$$\mu_i^{real} = \mu_i^*(T, P) + RT \ln(x_i \gamma_i) \quad (3.12)$$

Aplicando el concepto de función de mezcla para una disolución real se llega a las expresiones:

$$\Delta G_m^{real} = \sum_{i=1}^2 x_i (\mu_i^{real} - \mu_i^*) = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln(x_i \gamma_i) \quad (3.13)$$

$$\Delta V_m^{real} = \left(\frac{\partial \Delta G_m^{real}}{\partial P} \right)_{T, x_j} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial \ln(x_i \gamma_i)}{\partial P} \right)_{T, x_j} \neq 0 \quad (3.14)$$

A partir de la definición de función de exceso de una magnitud termodinámica (X_m^E) y de las funciones de mezcla de una disolución real e ideal se obtiene:

$$X_m^E = \Delta X_m^{real}(T, P, x_1 \dots x_k) - \Delta X_m^{ideal}(T, P, x_1 \dots x_k) \quad (3.15)$$

Si particularizamos la definición anterior para el caso del volumen molar, se llega a que el volumen molar de exceso es igual a la función de mezcla real del volumen molar:

$$V_m^E = \Delta V_m^{real} = V_m^{real} - x_1 V_{m,1} - x_2 V_{m,2} = V_m^{real} - V_m^{id} \quad (3.16)$$

Un desarrollo más riguroso y amplio del concepto de disolución ideal y de funciones de exceso, desde el punto de vista termodinámico, se puede encontrar en las referencias [1] y [4], además de la abundante bibliografía que existe sobre el tema.

En el caso de una disolución de dos componentes que formen un medio dieléctrico lineal, homogéneo, isótropo y sin cargas libres, situado entre las placas de un condensador plano – paralelo y bajo la acción de un campo eléctrico de baja frecuencia \vec{E} , la función de Gibbs en su forma diferencial tiene la forma [3]:

$$dG = -S dT + V dP + \mu_1 dn_1 + \mu_2 dn_2 + \vec{E} d\vec{m} \quad (3.17)$$

donde S es la entropía, V el volumen, μ_1 y μ_2 son el potencial químico de los componentes de la mezcla y \vec{m} el momento dipolar total del sistema.

Debido a que $d\vec{m}$ es el momento dipolar eléctrico de un volumen elemental dV , el término $\vec{E} d\vec{m}$ representa el trabajo eléctrico de polarización del sistema. Así mismo, el producto escalar $\vec{E} \cdot \vec{m}$ representa la energía eléctrica almacenada en la mezcla. Las condiciones del sistema imponen que los vectores \vec{m} y \vec{E} sean paralelos entre sí y perpendiculares a las placas del condensador, por lo que se produce una simplificación de producto escalar de ambos.

Para este sistema la forma de Euler del potencial de Gibbs adopta la forma:

$$G = \sum_{i=1}^2 n_i \mu_i + \vec{m} \cdot \vec{E} \quad (3.18)$$

El vector polarización se define como el momento dipolar por unidad de volumen. En el caso de un medio dieléctrico lineal, homogéneo e isótropo la relación entre el momento dipolar y el campo eléctrico aplicado es:

$$\vec{m} = (\varepsilon_r - 1) \vec{E} \varepsilon_0 V \quad (3.19)$$

donde ε_r es la permitividad relativa del sistema y ε_0 la permitividad del vacío.

Para una disolución ideal, la expresión de la función molar de mezcla viene dada por la expresión:

$$\Delta G_m^{id} = RT \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i + E^2 \varepsilon_0 V_m [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}] \quad (3.20)$$

donde ϕ_i es la fracción en volumen que se define como:

$$\phi_i = \frac{x_i V_{mi}}{V_m} \quad (3.21)$$

De la ecuación (3.10) se dedujo que en una disolución ideal la función de mezcla correspondiente al volumen molar es nula. Teniendo en cuenta este resultado, en el caso de una mezcla binaria que se considera como un dieléctrico lineal, homogéneo e isótropo al que se le aplica un campo eléctrico, se obtiene:

$$\begin{aligned} \Delta V_m^{id} = \left(\frac{\partial \Delta G_m^{id}}{\partial P} \right)_{T,E,x_j} &= E^2 \varepsilon_0 \cdot \left[V_m \left(\frac{\partial [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}]}{\partial P} \right)_{T,E,x_j} \right. \\ &\quad \left. + [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}] \cdot \left(\frac{\partial V_m}{\partial P} \right)_{T,E,x_j} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.22)$$

Por otra parte, se debe también tener en cuenta de que en una mezcla ideal la entalpía molar de mezcla es nula:

$$\begin{aligned} \Delta H_m^{id} = -T^2 \left(\frac{\partial (\Delta G_m^{id}/T)}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} &= E^2 \varepsilon_0 \cdot \left[V_m T \left(\frac{\partial [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}]}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} \right. \\ &\quad \left. - V_m [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}] - [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}] T^2 \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} \right] = 0 \end{aligned} \quad (3.23)$$

A partir de los resultados de las funciones de mezcla del volumen molar y de la entalpía para una disolución ideal, se deducen las siguientes condiciones:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}]}{\partial P} \right)_{T,E,x_j} &= 0 \\ \left(\frac{\partial [\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}]}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} &= 0 \\ (\varepsilon_r^{id} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2})_{T,P,E,x_j} &= 0 \end{aligned} \quad (3.24)$$

Teniendo en cuenta las condiciones anteriores, se obtiene la expresión de la permitividad relativa de una mezcla ideal a una determinada temperatura, presión y campo eléctrico:

$$\varepsilon_r^{id} = \phi_1 \varepsilon_{r1} + \phi_2 \varepsilon_{r2} \quad (3.25)$$

Es interesante utilizar este resultado para calcular la función de mezcla de la entropía molar para una mezcla ideal:

$$\Delta S_m^{id} = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^{id}}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} = -R \sum_{i=1}^2 x_i \ln x_i \neq 0 \quad (3.26)$$

Como se puede observar la función de mezcla de la entropía molar, en el supuesto de disolución ideal, se mantiene constante al aplicar un campo eléctrico.

Se considera ahora el supuesto de una disolución real. Análogamente al desarrollo efectuado en el caso de una disolución ideal, se parte de la expresión de la función de mezcla del potencial de Gibbs:

$$\Delta G_m^{real} = R T \sum_{i=1}^2 x_i \ln(x_i \gamma_i) + E^2 \varepsilon_0 V_m [\varepsilon_r^{real} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2}] \quad (3.27)$$

Este resultado es necesario para determinar la expresión de la función de mezcla de la entropía molar, en el caso de disolución real:

$$\begin{aligned}
 \Delta S_m^{real} = - \left(\frac{\partial \Delta G_m^{real}}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} &= - \left[R \sum_{i=1}^2 x_i \ln(x_i \gamma_i) \right. \\
 + R T \sum_{i=1}^2 x_i \left(\frac{\partial \ln(x_i \gamma_i)}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} &+ E^2 \varepsilon_0 V_m \left(\frac{\partial [\varepsilon_r^{real} - \varepsilon_r^{id}]}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} \\
 \left. + E^2 \varepsilon_0 [\varepsilon_r^{real} - \varepsilon_r^{id}] \left(\frac{\partial V_m}{\partial T} \right)_{P,E,x_j} \right] &\neq 0
 \end{aligned} \tag{3.28}$$

Observando atentamente este resultado, se puede deducir que para producir un cambio en el valor de la función de mezcla de la entropía molar cuando se aplica un campo eléctrico al sistema, el término $[\varepsilon_r^{real} - \varepsilon_r^{id}]$ debe ser distinto de cero. Este cambio en la entropía se debe a la modificación de los estados accesibles del sistema como resultado de la polarización (tanto inducida como por orientación) de la mezcla al aplicar un campo eléctrico. La diferencia entre la permitividad relativa de una disolución real y otra ideal se denomina permitividad relativa de exceso (ε_r^E):

$$\varepsilon_r^E = \varepsilon_r^{real} - \varepsilon_r^{id} = \varepsilon_r^{real} - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2} \tag{3.29}$$

La permitividad relativa de una mezcla que forma el dieléctrico de un condensador plano-paralelo, bajo la acción de un campo eléctrico de baja frecuencia, es el resultado de todos los fenómenos de polarización, tanto los de relajación debidos a la orientación de los dipolos moleculares como los de resonancia debidos a las partículas cargadas (iones y electrones). Este tipo de permitividad que tiene en cuenta estos fenómenos que aparecen a baja frecuencia se denomina permitividad estática $\varepsilon_r(0)$. También hay que tener presente que a bajas frecuencias la parte imaginaria de la permitividad (pérdidas dieléctricas) es muy pequeña con respecto a la parte real por lo que, esta última tendrá más peso en el cálculo del módulo de la permitividad relativa.

No existe una definición generalmente aceptada para el índice de refracción de una mezcla ideal. De hecho, no existe un desarrollo desde el punto de vista termodinámico que nos permita obtener el índice de refracción de una mezcla. En frecuencias altas, los fenómenos de polarización por orientación dejan de actuar por lo que, en frecuencias en el rango de la luz visible sólo van a existir los fenómenos de resonancia. Bajo estas condiciones la permitividad relativa cumple la relación:

$$\varepsilon_r(\infty) = n^2 \tag{3.30}$$

Así pues, podemos extender el rango de aplicación de la ecuación (3.25) para el caso de altas frecuencias, y utilizando la relación (3.30), se obtiene una expresión para el índice de refracción de una mezcla ideal:

$$n^{id} = (\phi_1 n_1^2 + \phi_2 n_2^2)^{1/2} \quad (3.31)$$

Siguiendo este mismo razonamiento, se podría pensar en realizar la misma operación con la ecuación (3.29) y obtener así una expresión para la determinación del índice de refracción de exceso. Hay autores como Buep [5] y Reis [3] que realizan este paso y así obtienen así la ecuación:

$$(n^E)^2 = n_{real}^2 - n_{id}^2 \quad (3.32)$$

Las suposiciones iniciales para la determinación de la expresión (3.29) indicaban que la mezcla forma el dieléctrico de un condensador plano-paralelo. Este tipo de sistema se utiliza sólo para bajas frecuencias y no es la técnica utilizada para la obtención del índice de refracción. Así mismo, si $n_{id}^2 > n_{real}^2$ la expresión (3.32) nos arroja un valor imaginario para el índice de refracción de exceso. Para evitar estos inconvenientes se define la siguiente relación:

$$n^E = n^{real} - n^{id} = n^{real} - (\phi_1 n_1^2 + \phi_2 n_2^2)^{1/2} \quad (3.33)$$

La viscosidad de un fluido es una propiedad de transporte y, como tal, para su determinación el sistema debe de encontrarse en un estado estacionario. No es posible entonces hablar ni de un estado ideal ni de una propiedad de exceso para la viscosidad ya que, son conceptos de propiedades termodinámicas que requieren que el sistema se encuentre en estado de equilibrio.

Para encontrar alguna expresión que pueda aportar la misma información que las propiedades de exceso, se utiliza un estado de referencia y así, obtener la desviación que presenta el sistema con respecto a ese estado $\Delta\eta$. No existe una expresión unificada para este estado de referencia ya que, existen un gran número de ecuaciones en la literatura y cada autor utiliza la que cree más conveniente. Para este trabajo, se ha supuesto que en el estado de referencia la viscosidad depende linealmente con la fracción molar por lo que, la expresión de la desviación con respecto a este estado queda de la forma:

$$\Delta\eta = \eta - (x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2) \quad (3.34)$$

donde η es la viscosidad dinámica de la mezcla y η_1, η_2 las viscosidades dinámicas de los componentes puros que forman la disolución.

El modelo ERAS

El modelo ERAS (Extended Real Associated Solution) [6] se enmarca dentro de las teorías desarrolladas para predecir las funciones de exceso termodinámicas de las mezclas. Inicialmente, fue desarrollado para predecir las propiedades de exceso de las mezclas binarias entre un componente asociado y otro no asociado, como los sistemas alcohol-alcano. Posteriormente, se generalizó su uso para sistemas cuyos componentes estén asociados, como en el caso de los sistemas estudiados en este trabajo, o entre un componente asociado y otro polar.

Las hipótesis en el que se basa el modelo son las siguientes:

- I. Cualquier función de exceso termodinámica puede separarse en dos términos aditivos que representan las contribuciones de las interacciones intermoleculares que intervienen en la disolución. Así pues, se considera un término que represente los efectos debidos a los enlaces de puente de hidrógeno (contribución química $X_{m,chem}^E$) y otro que tenga en cuenta las interacciones no polares de Van der Waals incluyendo los efectos de volumen libre (contribución física $X_{m,phys}^E$). En base a esta hipótesis, la función de exceso genérica X_m^E se puede definir como:

$$X_m^E = X_{m,chem}^E + X_{m,phys}^E \quad (3.35)$$

- II. La asociación se produce únicamente de forma lineal y consecutiva, pudiéndose caracterizar mediante una constante de equilibrio K_A , que es independiente de la longitud de la cadena del componente asociado A :



donde i es la longitud de la cadena que puede variar desde 1 hasta ∞ .

Si consideramos dos componentes auto-asociados, A y B , de una mezcla binaria entonces la asociación entre estos dos componentes también puede caracterizarse mediante una constante de equilibrio K_{AB} independiente de la longitud de la cadena polimérica.



La constante de equilibrio K_A depende de la temperatura y se relacionan mediante la ecuación de Van't Hoff:

$$K_A = K_{A0} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta h_A^*}{R} \left[\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right]\right) \quad (3.38)$$

donde Δh_A^* es la entalpía de asociación debida a los enlaces por puente de hidrógeno intermoleculares del componente asociado, K_{A0} es la constante de equilibrio a temperatura T_0 y R la constante universal de los gases. Las asociaciones (3.36) y (3.37) están también caracterizadas por el cambio de volumen Δv_i^* relacionado por la formación de cadenas lineales.

La contribución física deriva de la ecuación de estado de Flory [7], válida no sólo para los componentes puros ($i = A, B$), sino también para la mezcla ($i = M$):

$$\frac{\tilde{V}_i \tilde{P}_i}{\tilde{T}_i} = \frac{\tilde{V}_i^{1/3}}{\tilde{V}_i^{1/3} - 1} - \frac{1}{\tilde{V}_i \tilde{T}_i} \quad (3.39)$$

donde $\tilde{P}_i = P/P_i^*$, $\tilde{V}_i = V_{m,i}/V_i^*$ y $\tilde{T}_i = T/T_i^*$ son respectivamente, la presión, el volumen y la temperatura reducidas.

Los parámetros de reducción de los componentes puros P_i^* , V_i^* y T_i^* ($i = A, B$) se determinan mediante un ajuste a la ecuación de estado de Flory a partir de datos experimentales de PVT (coeficiente de compresibilidad isoterma κ_T , coeficiente de dilatación isobárico α y densidad ρ) que además, presentan una dependencia con los parámetros K_i , Δh_i^* y Δv_i^* tal y como se puede observar en las ecuaciones siguientes:

$$V_i^* = V_{m,i} \cdot \left[\frac{1 + (\alpha_i - \alpha_i^*) T}{1 + \frac{4}{3} (\alpha_i - \alpha_i^*) T} \right] \quad (3.40)$$

$$\alpha_i^* = \Delta v_i^* \cdot \Delta h_i^* \frac{(4 K_i + 1)^{1/2} - 2 K_i \cdot (4 K_i + 1)^{-1/2} - 1}{2 K_i V_i^* R T^2} \quad (3.41)$$

$$P_i^* = (\alpha_i - \alpha_i^*) T \tilde{V}_l^2 \cdot \left(\kappa_{Ti} - \alpha_i^* T \frac{\Delta v_i^*}{\Delta h_i^*} \right)^{-1} \quad (3.42)$$

Combinando las ecuaciones (3.40), (3.41) y (3.42) se obtiene:

$$T_i^* = \frac{\tilde{V}_l^{4/3}}{\tilde{V}_l^{4/3} - 1} \cdot T \quad (3.43)$$

En los componentes que presentan asociación, el valor del volumen de reducción V_i^* es más pequeño a causa de la disminución en el volumen del multímero con respecto a su monómero. Esta disminución es cuantificada por el parámetro Δv_i^* .

Los parámetros de reducción para la mezcla P_M^* , T_M^* y V_M^* se determinan mediante la regla:

$$P_M^* = P_A^* \Phi_A + P_B^* \Phi_B - \Phi_A \Theta_B X_{AB} \quad (3.44)$$

$$T_M^* = \frac{P_M^*}{\left(\Phi_A \cdot \frac{P_A^*}{T_A^*} \right) + \left(\Phi_B \cdot \frac{P_B^*}{T_B^*} \right)} \quad (3.45)$$

$$V_M^* = x_A V_A^* + x_B V_B^* \quad (3.46)$$

Φ_A y Φ_B son las llamadas fracciones de volumen de core, definidas por:

$$\Phi_A = \frac{x_A V_A^*}{x_A V_A^* + x_B V_B^*} = 1 - \Phi_B \quad (3.47)$$

mientras que Θ_B es la fracción de superficie del componente B en la mezcla, definido a partir de la relación entre la superficie y el volumen (S_i) de las moléculas de los componentes ($i = A, B$), estimados mediante el método de contribución de grupos moleculares de Bondi [8]:

$$\Theta_B = 1 - \Theta_A = \frac{\Phi_B}{\Phi_B + \frac{S_A}{S_B} \cdot \Phi_A} \quad (3.48)$$

El parámetro de interacción X_{AB} , es el parámetro de interacción energética que caracteriza la diferencia de interacciones intermoleculares dispersivas entre las moléculas de los componentes que forman la mezcla. Es el único parámetro ajustable de la contribución física.

Si particularizamos la contribución física para la entalpía y el volumen de exceso, se obtienen las expresiones:

$$H_{m,phys}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \cdot \left(\frac{\Phi_A P_A^*}{\bar{V}_A} + \frac{\Phi_B P_B^*}{\bar{V}_B} - \frac{P_M^*}{\bar{V}_M} \right) \quad (3.49)$$

$$V_{m,phys}^E = (x_A V_A^* + x_B V_B^*) \cdot (\bar{V}_M - \Phi_A \bar{V}_A - \Phi_B \bar{V}_B) \quad (3.50)$$

La contribución química para la entalpía y el volumen de exceso en el caso de que los dos componentes que forman la mezcla estén asociados, como por ejemplo los sistemas binarios 1-alcohol+ciclohexilamina, vienen dadas por las ecuaciones:

$$V_{m,chem}^E = \bar{V}_M \cdot \left[x_A \Delta v_A^* K_A \cdot (\varphi_{1A} - \varphi_{1A}^*) + x_B \Delta v_B^* K_B \cdot (\varphi_{1B} - \varphi_{1B}^*) + \frac{x_A \Delta v_{AB}^* K_{AB} \varphi_{1B} \cdot (1 - K_A \varphi_{1A})}{\left[\frac{V_{m,B}}{V_{m,A}} \cdot (1 - K_B \varphi_{1B}) + K_{AB} \varphi_{1B} \right]} \right] \quad (3.51)$$

$$H_{m,chem}^E = x_A \Delta h_A^* K_A \cdot (\varphi_{1A} - \varphi_{1A}^*) + x_B \Delta h_B^* K_B \cdot (\varphi_{1B} - \varphi_{1B}^*) + \frac{x_A \Delta h_{AB}^* K_{AB} \varphi_{1B} \cdot (1 - K_A \varphi_{1A})}{\left[\frac{V_{m,B}}{V_{m,A}} \cdot (1 - K_B \varphi_{1B}) + K_{AB} \varphi_{1B} \right]} - \frac{P_M^* V_{m,chem}^E}{\bar{V}_M^2} \quad (3.52)$$

donde φ_{1i} y φ_{1i}^* ($i = A, B$) son las fracciones de volumen de los monómeros en la mezcla y en el componente puro, respectivamente, que se obtienen resolviendo las ecuaciones:

$$\Phi_A = \frac{\varphi_{1A}}{(1 - K_A \varphi_{1A})^2} \cdot \left[1 + \frac{V_{m,A} K_{AB} \varphi_{1B}}{V_{m,B} \cdot (1 - K_B \varphi_{1B})} \right] \quad (3.53)$$

$$\Phi_B = \frac{\varphi_{1B}}{(1 - K_B \varphi_{1B})^2} \cdot \left[1 + \frac{K_{AB} \varphi_{1A}}{(1 - K_A \varphi_{1A})} \right] \quad (3.54)$$

$$\varphi_{1i}^* = \lim_{\Phi_i \rightarrow 1} \varphi_{1i} = \frac{2 K_i + 1 - \sqrt{4 K_i + 1}}{2 K_i^2} \quad (3.55)$$

Si el sistema se está formado por un componente asociado (*A*), y otro que no presenta asociación (*B*) (alcohol + alcano o amina + alcano), las ecuaciones se simplifican ya que Δh_B^* , Δv_B^* , K_B y α_B^* son nulos.

En una mezcla binaria, en la que ambos componentes están asociados (alcohol + amina), a partir de los datos experimentales y de los parámetros Δh_i^* , Δv_i^* , K_i de las sustancias puras ($i = A, B$), obtenidos a partir de una mezcla con un componente no asociado, se determinan los parámetros Δh_{AB}^* , Δv_{AB}^* , K_{AB} , X_{AB} de la mezcla.

Ecuaciones de viscosidad

El conocimiento de la viscosidad de los líquidos y de sus mezclas es necesario para resolver diversos problemas relacionados con los procesos industriales, como son la transferencia de calor y el flujo viscoso a través de diferentes conducciones. Debido a esa importancia, existen un gran número de ecuaciones que intentan predecir y describir el comportamiento de la viscosidad en diferentes condiciones de presión, temperatura y, en el caso de las mezclas, de la composición.

Generalmente, los modelos utilizados para predecir la viscosidad se pueden clasificar en dos categorías. La primera consiste en modelos semi-empíricos basados en diferentes teorías como el principio de estados correspondientes, de la que deriva la ecuación de Teja-Rice [16], los modelos de dinámica molecular y la teoría de relación de reacción absoluta que es la base de la ecuación de Eyring [17]. Mientras que, la segunda categoría utiliza ecuaciones puramente empíricas como las ecuaciones de Grumberg-Nissan [9], Hind [10], Frenkel [11], Tamura-Kurata [12], Katti-Chaudhri [13], Heric - Brewer [14] y Mc Allister [15].

En este trabajo se han ajustado los datos experimentales a diferentes tipos de ecuaciones para poder extraer la mayor información posible de las interacciones intermoleculares y comprobar la validez de las mismas.

i. Ecuación de Eyring

El modelo desarrollado por Eyring y sus colaboradores [17], es la base y el punto de partida de innumerables trabajos realizados con el fin de perfeccionar y refinar las ecuaciones de predicción de la viscosidad de mezclas líquidas. Esencialmente considera que en un líquido fluyendo actúa una fuerza de cizalladura entre dos capas de moléculas, y que el flujo tiene lugar cuando una molécula se desplaza a través de sus vecinos hasta llegar a una posición vacante de equilibrio (un agujero) a una determinada distancia de su posición original. Para que la molécula llegue a la nueva posición de equilibrio debe de superar una barrera de energía y disponer de vacantes. La energía necesaria para superar la barrera e iniciar la fluencia se denomina energía de activación del flujo viscoso ΔG^* .

A partir de estas premisas y de una gran cantidad de datos experimentales se llega a una ecuación semi-empírica de la viscosidad de una mezcla líquida:

$$\eta = \frac{N_A \cdot h}{V_m} \exp\left(\frac{x_1 \cdot \Delta G_1^* + x_2 \cdot \Delta G_2^* - \Delta G_E^*/2.45}{R T}\right) \quad (3.56)$$

donde η es la viscosidad dinámica de la mezcla, N_A el número de Avogadro, h la constante de Plank, R la constante de los gases, T la temperatura, V_m es el volumen molar, ΔG_i^* para $i = 1, 2$, es la energía de activación del flujo viscoso de los componentes puros de la mezcla y ΔG_E^* la energía libre de exceso con respecto a una mezcla ideal obtenida a partir de los datos de presión de vapor.

Se puede ahora definir la energía de activación del flujo viscoso de la mezcla ΔG_M^* como:

$$\Delta G_M^* = x_1 \cdot \Delta G_1^* + x_2 \cdot \Delta G_2^* - \Delta G_E^*/2.45 \quad (3.57)$$

Así mismo, y por analogía con la función de Gibbs, se puede expresar la energía de activación del flujo viscoso de la forma:

$$\Delta G^* = T \Delta S^* + \Delta H^* \quad (3.58)$$

donde ΔS^* y ΔH^* son la entropía y la entalpía de activación del flujo viscoso.

Utilizando relación (3.58) en la ecuación (3.56) se obtiene la expresión:

$$\ln \frac{\eta V_m}{h N_A} = \frac{\Delta H^*}{R T} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (3.59)$$

A partir de los datos experimentales de viscosidad a diferentes temperaturas y realizando un ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados, se calculan los valores de la entalpía y entropía de activación.

ii. Ecuación de Grunberg-Nissan

Es quizás la ecuación más utilizada para la predicción de la viscosidad gracias a su simplicidad, sólo hay que determinar un parámetro, y a los buenos resultados que se obtienen para una gran cantidad de mezclas líquidas. Sin embargo, los resultados en sistemas en los que existe una gran diferencia de tamaño entre las moléculas de sus componentes, no son demasiado satisfactorios.

Grunberg y Nissan [9] parten de los resultados obtenidos por Eyring [17] y de la teoría de soluciones regulares para llegar a la expresión:

$$\eta = \exp(x_1 \ln \eta_1 + x_2 \ln \eta_2 + x_1 x_2 G_{12}) \quad (3.60)$$

donde η , η_1 y η_2 son la viscosidad dinámica de la mezcla y de sus dos componentes, respectivamente, x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes y G_{12} es la constante de interacción que depende de la temperatura pero es independiente de la composición.

Como consecuencia de la aplicación de la teoría de soluciones regulares, se deduce que G_{12} es proporcional a w/RT , donde w es la energía de intercambio. La energía de intercambio surge del hecho de que, aunque las moléculas de los dos componentes de una solución regular son intercambiables, en cuanto a tamaño y forma se refiere, hay un aumento en la energía reticular cuando una molécula del componente 1 se introduce en la red del componente 2.

A partir de la ecuación de Eyring se puede relacionar w con la energía libre de exceso de la mezcla ΔG_E^* , y además obtener la energía de activación de la mezcla ΔG_M^* mediante las expresiones:

$$\Delta G_E^* = 2.45 \cdot x_1 \cdot x_2 \cdot w \quad (3.61)$$

$$\Delta G_M^* = x_1 \cdot \Delta G_1^* + x_2 \cdot \Delta G_2^* + x_1 \cdot x_2 \cdot w \quad (3.62)$$

Para obtener la constante de proporcionalidad que nos relacione G_{12} y w , Grunberg y Nissan parten de la expresión de la viscosidad de una mezcla ideal de Arrhenius [18] y suponiendo que se comporta como una solución regular, se llega a calcular dicha constante a partir de los datos de viscosidad y de presión de vapor de los componentes puros. Aunque no se dispongan de datos suficientes para poder determinar la constante de proporcionalidad, el valor de G_{12} nos da cuenta de la fuerza de la interacción entre los componentes de la mezcla.

En la teoría de soluciones regulares, las moléculas se consideran como rígidas y solo se tiene en cuenta la energía de intercambio con sus vecinos próximos. Por lo tanto, esta teoría no considera ni la forma de la molécula ni la energía de intercambio con otras moléculas vecinas.

iii. Ecuación de Hind

Hind, Mc Laughlin y Ubbelohde [10] realizaron pruebas con diferentes leyes empíricas y a partir de los trabajos teóricos de mecánica estadística de Beaman y Jones [19], propusieron la siguiente expresión:

$$\eta = x_1^2 \eta_1 + x_2^2 \eta_2 + 2 \cdot x_1 x_2 \eta_{12} \quad (3.63)$$

donde η_{12} es el parámetro que da cuenta de las interacciones entre pares de moléculas distintas.

Cuando el parámetro de interacción toma el valor $\eta_{12} = (\eta_1 + \eta_2)/2$, la desviación con respecto al estado de referencia, definido en la ecuación (3.34), es nula.

iv. Ecuación de Katti – Chaudhri

En la obtención de esta ecuación, Katti y Chaudhri [13] realizan un tratamiento de la viscosidad de las mezclas basado en la teoría desarrollada por Eyring para la obtención de la viscosidad de los líquidos puros aplicando además, el modelo de soluciones regulares. El resultado de asumir este modelo es que la relación entre la energía de activación de la mezcla y la de los componentes puros no es una función lineal por lo que, se adiciona un término nuevo W , definido como energía de

interacción para la activación del flujo. Como resultado del desarrollo de estas teorías se llega a la expresión:

$$\eta = \frac{\eta_2 V_{m2}}{V_m} \exp \left[x_1 \cdot \ln \left(\frac{\eta_1 V_{m1}}{\eta_2 V_{m2}} \right) + x_1 x_2 \frac{W}{R T} \right] \quad (3.64)$$

donde V_m es el volumen molar de la mezcla, $V_{m i}$ para $i = 1, 2$, el volumen molar de los líquidos puros que componen la mezcla y W es la energía de interacción para la activación del flujo.

v. Ecuación de Tamura – Kurata

A partir del modelo de Eyring, e introduciendo el concepto de energía de activación mutua (ΔG_{12}^*) entre moléculas distintas y calculando la media aritmética de los tiempos de relajación de la mezcla y de los componentes puros, se obtiene la expresión:

$$\eta = x_1 \varphi_1 \eta_1 + x_2 \varphi_2 \eta_2 + 2(x_1 x_2 \varphi_1 \varphi_2)^{1/2} \eta_{12} \quad (3.65)$$

donde φ_i para $i = 1, 2$ son la fracción en volumen de los componentes y η_{12} es el coeficiente de viscosidad mutua.

El coeficiente de viscosidad mutua se puede relacionar con la energía de activación mutua mediante la ecuación:

$$\eta_{12} = \frac{h}{(V_1 V_2)^{1/2}} \exp \left(\frac{\Delta G_{12}^*}{k T} \right) \quad (3.66)$$

V_i para $i = 1, 2$, son los volúmenes de las moléculas de los componentes de la mezcla y k es la constante de Boltzmann. Si representamos $\ln \eta_{12}$ frente a $1/T$ y se realiza el consiguiente ajuste por el método de mínimos cuadrados, se obtiene ΔG_{12}^* .

vi. Ecuación de Mc Allister

Empleando como base la teoría de Eyring y del modelo de tres cuerpos situados en un plano, Mc Allister [15] propuso una ecuación considerando que en una mezcla binaria que está fluyendo se producen varios tipos de interacciones entre las

moléculas (ya sean iguales o diferentes) y por lo tanto, existen diferentes energías de activación.

Asumiendo que las energías de activación son valores aditivos y que la probabilidad de se produzca un determinado tipo de interacción depende de la concentración de los componentes de la mezcla, se obtiene la expresión:

$$\begin{aligned} \ln v = & x_1^3 \ln v_1 + 3 x_1^2 x_2 \ln v_{12} + 3 x_1 x_2^2 \ln v_{21} + x_2^3 \ln v_2 - \\ & - \ln \left(x_1 + x_2 \frac{M_2}{M_1} \right) + 3 x_1^2 x_2 \ln \left(\frac{2}{3} + \frac{M_2}{3 M_1} \right) + 3 x_1 x_2^2 \ln \left(\frac{1}{3} + \frac{2 M_2}{3 M_1} \right) + \\ & + x_2^3 \ln \left(\frac{M_2}{M_1} \right) \end{aligned} \quad (3.67)$$

donde v es la viscosidad cinemática de la mezcla, v_1 , v_2 , M_1 y M_2 son la viscosidad cinemática y los pesos moleculares de los líquidos puros, v_{12} y v_{21} son los parámetros de interacción.

Si las moléculas de los componentes de la mezcla son muy distintas en tamaño, mediante un modelo de cuatro cuerpos se llega a una expresión con tres parámetros de interacción que predice con mayor exactitud esta clase de mezclas.

vii. Ecuación de Heric y Brewer

A partir de la ecuación de Katti – Chaudhri (3.61), reemplazando el término $W/R T$ por un desarrollo en serie de potencias y asumiendo que el peso molecular de la mezcla M es:

$$M = x_1 M_1 + x_2 M_2 \quad (3.68)$$

se llega a la expresión tomando los dos primeros términos del desarrollo en serie:

$$\begin{aligned} \ln v = & x_1 \ln(v_1 M_1) + x_2 \ln(v_2 M_2) - \ln(x_1 M_1 + x_2 M_2) + \\ & + [x_1 x_2 (A_{12} + (x_1 - x_2)A_{21})] \end{aligned} \quad (3.69)$$

donde A_{12} y A_{21} son los parámetros a obtener mediante un ajuste por el método de mínimos cuadrados. Normalmente con dos parámetros es suficiente para conseguir desviaciones entorno a un 1 %.

viii. Ecuación de Teja – Rice.

Para deducir esta ecuación de predicción, Teja y Rice [16] utilizaron el principio de estados correspondientes generalizado, extendiendo su aplicación a la viscosidad. Para ello, se basaron en las propiedades de dos fluidos con moléculas de simetría no esférica para usarlos como referencia. Hay que tener en cuenta, que cuanto más similares sean los líquidos de referencia a la mezcla, mayor será la exactitud de la predicción de la viscosidad. Por lo tanto, es conveniente elegir como líquidos de referencia los componentes puros.

A partir de la viscosidad reducida ($\eta \xi$) de dos sustancias a la misma temperatura y presión reducida, Letsou y Stiel [20] aplicaron un desarrollo en serie de Taylor en el factor acéntrico (ω) y propusieron la expresión:

$$\ln(\eta \xi) = \ln(\eta \xi)^0 + \omega \ln(\eta \xi)^1 \quad (3.70)$$

donde $(\eta \xi)^0$ es la viscosidad reducida de un fluido simple de simetría esférica y con un factor acéntrico nulo, y $(\eta \xi)^1$ es la viscosidad reducida de un líquido con factor acéntrico no nulo.

Aplicando el principio de estados correspondientes generalizado y tomando como punto de partida la ecuación de Letsou y Stiel, Teja y Rice obtuvieron la relación:

$$\ln(\eta \xi) = \ln(\eta \xi)^{r1} + \frac{\omega - \omega^{r1}}{\omega^{r2} - \omega^{r1}} [\ln(\eta \xi)^{r2} - \ln(\eta \xi)^{r1}] \quad (3.71)$$

los superíndices r1 y r2 corresponden a los líquidos de referencia con simetría no esférica. Además:

$$\xi = V_c^{2/3} T_c^{-1/2} M^{-1/2} \quad (3.72)$$

V_c y T_c son el volumen y la temperatura crítica.

Conocidas la temperatura, el volumen crítico, el peso molecular y el factor acéntrico (T_c, V_c, M, ω) de ambos componentes y para obtener la viscosidad de una mezcla a una temperatura T y a una composición x_i determinadas, se procede de la siguiente manera:

1. Se calculan las cantidades pseudocríticas T_{cm}, V_{cm}, M_m y ω_m mediante las expresiones:

$$T_{cm} \cdot V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j T_{cij} V_{cij} \quad (3.73)$$

$$V_{cm} = \sum_i \sum_j x_i x_j V_{cij} \quad (3.74)$$

$$\omega_m = \sum_i x_i \omega_i \quad (3.75)$$

$$M_m = \sum_i x_i M_i \quad (3.76)$$

$$T_{cij} \cdot V_{cij} = \psi_{ij} \cdot (T_{cii} V_{cii} T_{cjj} V_{cjj})^{1/2} \quad (i \neq j) \quad (3.77)$$

$$V_{cij} = \frac{(V_{cii}^{1/3} + V_{cjj}^{1/3})^3}{8} \quad (3.78)$$

donde ψ_{ij} es el coeficiente de interacción binario que se obtiene a partir de los datos experimentales y su valor debe ser inicializado a la unidad. El valor de ψ_{ij} obtenido del ajuste debe de ser independiente de la temperatura y de la composición.

2. Calcular la temperatura reducida T_R :

$$T_R = \frac{T}{T_{cm}} \quad (3.79)$$

3. Obtener las cantidades $\ln(\eta \xi)^{r1}$ y $\ln(\eta \xi)^{r2}$ a una determinada temperatura reducida T_R usando la ecuación de Andrade:

$$\ln(\eta \xi)^{ri} = A_i + B_i T_R^{-1} \quad (3.80)$$

las constantes A_i y B_i pueden calcularse fácilmente mediante un ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados a partir de los datos experimentales.

4. Calcular el valor de $\ln(\eta \xi)$ de la mezcla utilizando la ecuación (3.68).
5. Mediante la ecuación:

$$\xi = M_m^{-1/2} T_{cm}^{-1/2} V_{cm}^{2/3} \quad (3.81)$$

se calcula el valor de ξ de la mezcla.

Una vez realizados todos los cálculos descritos anteriormente, se puede obtener el valor de la viscosidad dinámica de la mezcla η .

Las limitaciones de este método provienen de dos fuentes. La primera es debida a que es necesario utilizar fluidos de referencia que sean lo más similar posible al líquido del que se desea calcular la viscosidad. La segunda proviene del uso del modelo de fluido de Van der Waals (ecuaciones (3.70) - (3.75)) ya que, funciona mejor en mezclas cuyos componentes sean no polares y sus moléculas sean de tamaño similar.

Permitividad relativa y factor de correlación de Kirkwood.

La medida de la permitividad relativa proporciona valiosa información acerca de las propiedades microscópicas de la materia. La determinación de la polarizabilidad y el momento dipolar, a partir de la medida de la permitividad, nos proporciona información acerca de la estructura molecular. Así mismo, los enlaces de puente de hidrógeno influyen notablemente en diferentes parámetros eléctricos. Un estudio de los cambios que se producen en estos parámetros cuando se varía la concentración, la temperatura, la frecuencia y el campo eléctrico, nos da una idea del comportamiento de la mezcla a nivel molecular.

La respuesta de un dieléctrico al situarlo en el interior de un campo eléctrico se define mediante una magnitud macroscópica denominada vector polarización. Supongamos que un material dieléctrico polar contiene N elementos de volumen, y en cada uno de esos elementos el valor promedio del momento dipolar es $\langle \mu_i \rangle$, entonces el vector polarización representa la suma de los momentos dipolares medios de todos los elementos de volumen que componen el dieléctrico:

$$\vec{P} = N \langle \vec{\mu}_i \rangle \quad (3.82)$$

Si el dieléctrico es isótropo y no hay un campo externo aplicado, el vector polarización es nulo ya que, los dipolos se orientan de forma aleatoria. Si se aplica un campo eléctrico, los dipolos tienden a orientarse en dirección del campo por lo que, el momento dipolar promedio ya no es nulo. Si además, aparecen cargas eléctricas en la superficie del dieléctrico, suponiendo polarización uniforme en el material, estas

originan un momento dipolar inducido ($\overline{m_{ind}}$) que generan un campo eléctrico, llamado campo despolarizador, cuya dirección es opuesta al campo externo. Estas cargas, denominadas cargas inducidas, no son libres y son el resultado del desplazamiento relativo de las cargas atómicas.

Por lo anteriormente descrito, bajo la acción de un campo eléctrico el momento dipolar de una molécula (\overline{m}_i), será la suma de momento dipolar inducido y del permanente:

$$\overline{m}_i = \overline{\mu}_i + \overline{m_{ind}} \quad (3.83)$$

Asumiendo que el material dieléctrico está compuesto de moléculas iguales, el vector polarización será:

$$\vec{P} = \sum_{i=1}^N \langle \overline{m}_i \cdot \overline{u}_E \rangle \cdot \overline{u}_E = N \langle m \rangle_E \cdot \overline{u}_E \quad (3.84)$$

donde $\langle m \rangle_E$ es el valor medio de la proyección del momento dipolar en la dirección del campo externo, N es el número de dipolos por unidad de volumen y \overline{u}_E es el vector unitario en la dirección del campo eléctrico \vec{E} .

La respuesta del material dieléctrico depende de sus características intrínsecas y de la magnitud del campo eléctrico aplicado. Una mezcla líquida, bajo la acción de un campo eléctrico de pequeña magnitud, se puede considerar como un medio lineal, homogéneo e isótropo. En un medio lineal la respuesta es proporcional al campo aplicado, e igual en todas las direcciones del espacio cuando el medio es isótropo y homogéneo. A partir de este punto el estudio se va a restringir sólo a este tipo de materiales.

Es importante resaltar que el campo eléctrico que actúa sobre las moléculas, denominado campo local (\vec{F}), es distinto al campo macroscópico medio que actúa sobre el dieléctrico (\vec{E}). El campo local tiene en cuenta los efectos que produce el campo que generan los dipolos de las moléculas vecinas. La determinación de campo local es un problema de gran dificultad en la mayoría de los casos, y los diferentes modelos desarrollados se centran en simplificar su cálculo.

Las relación entre $\langle m \rangle_E$ y el campo local en materiales dieléctricos lineales, homogéneos e isótropos es proporcional, y la constante de proporcionalidad se denomina polarizabilidad (α).

$$\langle m \rangle_E \vec{u}_E = \alpha \vec{F} \quad (3.85)$$

La polarizabilidad al ser una relación a nivel molecular está íntimamente ligada a parámetros como la geometría de la molécula, el tipo de enlace, la distribución de cargas...etc. Esto implica, que dada la complejidad de la estructura de la materia la obtención de la polarizabilidad entraña una gran dificultad. Por eso, sólo es posible el cálculo teórico a partir de modelos sencillos que separen las diferentes contribuciones a la polarizabilidad.

Los tres mecanismos básicos que contribuyen a la polarización, y que están caracterizados por sus correspondientes polarizabilidades, son:

1. Polarización electrónica. Es el resultado del desplazamiento, en sentido contrario al campo aplicado, de la nube electrónica que rodea el núcleo atómico. A causa de este desplazamiento se genera un pequeño dipolo eléctrico en el cual la carga positiva es el núcleo y la negativa la nube electrónica.
2. Polarización atómica o iónica. Los iones de distinto signo que componen la molécula se desplazan de sus posiciones de equilibrio al aplicar un campo eléctrico, dando lugar a un momento dipolar.
3. Polarización orientacional. Los dipolos permanentes de las moléculas que componen un material polar, se orientan parcialmente en presencia de un campo eléctrico.

Las polarizaciones electrónica y atómica son muy similares entre sí, por lo que se las engloba dentro de la polarización inducida. Los tres mecanismos están caracterizados por sus consiguientes polarizabilidades: polarizabilidad electrónica α_e , atómica α_a y orientacional α_o . La polarizabilidad de un dieléctrico es el resultado de la suma de las tres clases de polarizabilidad:

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_a + \alpha_o \quad (3.86)$$

Polarizabilidad inducida

Es el resultado de la deformación de la distribución de carga debido a la acción de un campo eléctrico. Si como se ha supuesto anteriormente, el campo aplicado es de pequeña magnitud, el desplazamiento de las cargas depende linealmente de la intensidad del campo. Entonces la fuerza que actúa sobre la carga q bajo la acción un campo local \vec{F} es:

$$k_i \langle \vec{r}_i \rangle = q_i \vec{F} \quad (3.86)$$

donde $\langle \vec{r}_i \rangle$ es el desplazamiento medio de la carga y k_i un coeficiente de proporcionalidad. Utilizando la definición de momento dipolar $\vec{m}_i = q \cdot \vec{r}_i$, se llega a la expresión:

$$\langle \vec{m}_i \rangle = \frac{q_i^2}{k_i} \vec{F} \quad (3.87)$$

Si suponemos que en una molécula existen un número definido de cargas y que el espacio que ocupa es homogéneo, el momento dipolar de una molécula será:

$$\langle \vec{m} \rangle = \sum_i \langle \vec{m}_i \rangle = \vec{F} \sum_i \frac{q_i^2}{k_i} \quad (3.88)$$

Como la polarizabilidad inducida de una molécula es la relación entre el momento dipolar inducido y el campo local, entonces:

$$\alpha_l = \sum_i \frac{q_i^2}{k_i} \quad (3.89)$$

donde k_i puede considerarse como la constante de enlace característica de la carga q_i . Si el enlace es débil k_i tiene un valor pequeño y por lo tanto, el valor de la polarizabilidad inducida es grande.

Polarizabilidad por orientación

La orientación de los dipolos permanentes, bajo la acción de un campo externo estático o de baja frecuencia, contribuye en gran medida en la polarizabilidad del material dieléctrico debido a que, el momento dipolar permanente es generalmente mucho mayor que los momentos dipolares inducidos. En el caso de gases y líquidos polares que se encuentren en equilibrio térmico y en ausencia de campo, el valor medio del momento dipolar es nulo ya que, la agitación térmica impide que exista una orientación preferencial de los dipolos.

Bajo la acción de un campo eléctrico externo esta situación cambia. Los dipolos tienden a orientarse en dirección del campo en una posición de mínima energía

potencial. Al mismo tiempo, la energía térmica se opone a que exista una orientación preferencial. Debido a la acción simultánea de estos dos mecanismos, se llega a una situación de equilibrio en la que, en cualquier instante existirá un mayor número de dipolos moleculares orientados en una dirección próxima al campo que en la dirección opuesta.

El concepto de momento dipolar molecular fue introducido por Debye [21], pero el modelo matemático para el cálculo de la polarizabilidad fue desarrollado por Langevin. El modelo está basado en las siguientes hipótesis:

- A. Las moléculas se encuentran en equilibrio térmico y no interactúan eléctricamente entre sí.
- B. Las moléculas se consideran dipolos puntuales.
- C. Hipótesis ergódica: en cada instante, el valor medio del momento dipolar permanente de cada una de las moléculas coincide con el valor medio del momento dipolar permanente de una sola molécula en un amplio intervalo de tiempo.
- D. Se aplica la estadística de Maxwell – Boltzmann.

A partir de estas hipótesis, el valor medio de la proyección del momento dipolar en la dirección del campo aplicado $\langle \mu \rangle_E$ de una molécula es:

$$\langle \mu \rangle_E = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta A \exp\left(\frac{\mu F \cos \theta}{k T}\right) 2 \pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi A \exp\left(\frac{\mu F \cos \theta}{k T}\right) 2 \pi \sin \theta d\theta} \quad (3.90)$$

donde μ es el valor del momento dipolar permanente de una molécula, θ es el ángulo que forman el momento dipolar con el campo eléctrico local F , $2 \pi \sin \theta d\theta = d\Omega$ es el ángulo sólido comprendido entre θ y $\theta + d\theta$, k es la constante de Boltzmann y T la temperatura. Si se realiza el cambio $y = \mu F/k T$, y operando convenientemente, se llega al resultado:

$$\frac{\langle \mu \rangle_E}{\mu} = \coth y - \frac{1}{y} = L(y) \quad (3.91)$$

La función $L(y)$ es la llamada función de Langevin. A temperatura ambiente, y teniendo en cuenta la magnitud de los campos eléctricos utilizados normalmente en las medidas de dieléctricos (hasta $\approx 10^6$ V/m), se cumple que $y \ll 1$. La función de Langevin puede ser representada por un desarrollo en serie, que bajo las condiciones anteriormente citadas puede aproximarse al valor $L(y) = y/3$. Por lo tanto, el valor

medio de la proyección del momento dipolar en la dirección del campo aplicado tiene la expresión:

$$\langle \mu \rangle_E = \frac{\mu^2}{3 k T} F \quad (3.92)$$

Por lo tanto, la polarizabilidad por orientación tiene la forma de:

$$\alpha_O = \frac{\mu^2}{3 k T} \quad (3.93)$$

Polarizabilidad y Permitividad

Por su propia definición, la polarizabilidad es una magnitud de tipo microscópico, ya que se refiere a parámetros que son característicos de esa escala. En cambio, el vector polarización es una magnitud macroscópica, debido a que fue definido como el valor medio de la proyección de los momentos dipolares en la dirección del campo contenidos en un volumen unidad. La relación entre ambas magnitudes se puede obtener a partir de las ecuaciones (3.84) y (3.85):

$$\vec{P} = N \langle m \rangle_E \cdot \vec{u}_E = N \alpha \vec{F} \quad (3.94)$$

Teniendo en cuenta que la fuente del vector polarización son las densidades de carga superficial que aparecen en un dieléctrico cuando se aplica un campo externo, y aplicando las ecuaciones de Maxwell, se llega a la expresión:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} \quad (3.95)$$

donde χ es la susceptibilidad eléctrica y ε_0 la permitividad del vacío.

Como estamos suponiendo un medio lineal, isótropo y homogéneo, la susceptibilidad eléctrica es un escalar. A partir de la definición del vector desplazamiento eléctrico \vec{D} , se obtiene:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \quad (3.96)$$

siendo $\varepsilon = \varepsilon_0 (1 + \chi)$ la permitividad del medio dieléctrico.

A partir de este resultado y utilizando la ecuación (3.94) es posible expresar el vector polarización como:

$$\vec{P} = \chi \varepsilon_0 \vec{E} = (\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} \quad (3.97)$$

La relación entre las magnitudes macroscópicas ε o χ y las magnitudes microscópicas N y α , pueden ser encontrarse a partir de las expresiones (3.97), (3.95) y (3.94). La principal dificultad reside en encontrar la relación entre el campo macroscópico medio en el interior del dieléctrico y el campo local que actúa sobre los átomos y moléculas.

Modelo de Lorentz de campo local. Ecuación de Clausius – Mossotti

Como ya se comentó anteriormente, uno de las principales dificultades a la hora de obtener los parámetros, macroscópicos y microscópicos, característicos de un dieléctrico, es determinar el campo eléctrico local. Esta dificultad es mayor en sólidos y líquidos, a causa de que, las moléculas están más próximas y las interacciones entre ellas son más fuertes.

El modelo del campo local de Lorentz es una aproximación para dieléctricos no polares, basado en separar el dieléctrico en dos partes mediante una esfera imaginaria centrada en la molécula en la que queremos calcular el campo local. El radio de la cavidad esférica se elige de manera que contenga a las moléculas más próximas, de forma que el campo creado por ellas pueda ser tratado individualmente. Fuera de la cavidad se considera un dieléctrico homogéneo de constante dieléctrica ε y polarización \vec{P} .

El campo local que actúa sobre la molécula situada en el centro de la cavidad esférica es el resultado de las siguientes contribuciones:

- Campo medio macroscópico en el interior del dieléctrico \vec{E} .
- El campo producido por una distribución de la carga inducida situada en la superficie de la cavidad esférica $\vec{E}_S = \vec{P}/3 \varepsilon_0$.
- El campo debido a los dipolos inducidos situados en el interior de la cavidad es \vec{E}_D . Este campo depende de la estructura del dieléctrico por lo que, si existe una distribución homogénea de los dipolos el campo será nulo $\vec{E}_D = 0$. Esto ocurre en sólidos cristalinos y en líquidos, o gases, donde las moléculas están distribuidas aleatoriamente.

Por lo tanto, el valor del campo local será la suma de estas tres contribuciones:

$$\vec{F} = \vec{E} + \vec{E}_S + \vec{E}_D = \vec{E} + \frac{\vec{P}}{3 \varepsilon_0} \quad (3.98)$$

Teniendo en cuenta este resultado y a partir de las ecuaciones (3.93) y (3.96), se llega al resultado:

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2 \varepsilon_0} = \frac{N \alpha}{3 \varepsilon_0} \quad (3.99)$$

Como N es el número de moléculas por unidad de volumen, a partir del número de Avogadro N_A , la masa molecular M y la densidad ρ , se llega a la relación:

$$N_A = \frac{N \cdot M}{\rho} \quad (3.100)$$

Utilizando este resultado a la ecuación (3.98), se puede obtener la expresión de la polarizabilidad molar Π :

$$\frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{\varepsilon + 2 \varepsilon_0} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha}{3 \varepsilon_0} = \Pi \quad (3.101)$$

Esta es la ecuación de Clausius–Mossotti que permite calcular la polarizabilidad a partir de los datos de permitividad. Hay que tener en cuenta que esta ecuación es válida para materiales no polares, por lo que la única contribución a la polarizabilidad es debida a la deformación de la distribución de cargas electrónicas y atómicas (polarización inducida) $\alpha = \alpha_I$.

En el caso de un material no magnético y en frecuencias del espectro visible, el índice de refracción y la permitividad relativa se relacionan mediante la relación de Maxwell $\varepsilon_r(\infty) = n^2$. En este rango de frecuencias, la polarización electrónica es la única que contribuye $\alpha = \alpha_e$. Substituyendo la relación de Maxwell en la ecuación de Clausius–Mossotti, se obtiene la refracción molar R_m :

$$\frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{N_A \alpha_e}{3 \varepsilon_0} = R_m \quad (3.102)$$

Esta expresión es conocida como la ecuación de Lorentz-Lorentz, y es válida para materiales con muy bajas pérdidas dieléctricas (materiales transparentes), pues de otra manera habría que incluir la componente imaginaria del índice de refracción.

Modelo de Onsager

El modelo de campo local de Lorentz es inconsistente al ser aplicado a sustancias polares. Esto es debido a que no tiene en cuenta las interacciones moleculares dipolo-dipolo. Onsager [22] desarrolló un modelo de campo local para dieléctricos polares, teniendo en cuenta este tipo de interacciones.

Este modelo introduce el llamado campo de reacción. Un dipolo crea un campo eléctrico que tiende a alinear al resto de dipolos vecinos en una dirección paralela a él. Estos dipolos, una vez alineados, generan un campo sobre el dipolo de partida. Este campo generado, denominado campo de reacción \vec{R} , tiene la misma dirección que el dipolo inicial por lo que no ejerce ninguna fuerza orientadora.

Onsager supuso que las moléculas están formadas por esferas no rígidas (polarizables) y que poseen un momento dipolar permanente μ . Además, la interacción de una molécula con sus vecinas más próximas es despreciada frente a la interacción de la molécula con el resto del dieléctrico, supuesto como un medio homogéneo.

Se considera una cavidad esférica en el interior de un medio dieléctrico continuo de permitividad ϵ , y de radio tal que contenga únicamente una molécula situada en el centro. Si se aplica un campo externo \vec{E} , el campo local \vec{F} que actúa sobre la molécula en interior de la cavidad, será la suma del campo producido en la cavidad \vec{G} a causa de aplicar un campo externo, y del campo de reacción.

$$\vec{F} = \vec{G} + \vec{R} \quad (3.103)$$

Aplicando el teorema de superposición de campos, el campo local se puede separar en dos contribuciones. La primera es el campo que actúa sobre la molécula cuando no existe campo externo, mientras que la segunda, es el campo dentro de la cavidad bajo la presencia de un campo externo cuando está vacía, esto es, sin la molécula en su interior.

En primer lugar, supongamos que no existe campo externo y en el centro de la cavidad se sitúa una molécula con un momento dipolar $\vec{\mu}$. El campo generado por este dipolo, polariza el medio dieléctrico que rodea a la cavidad, induciendo una distribución superficial de cargas. Esta distribución de cargas, producen un campo

eléctrico en el interior de la cavidad (campo de reacción \vec{R}) en la misma dirección del dipolo. Como las moléculas son polarizables, con polarizabilidad α , el campo de reacción induce un momento dipolar adicional. El momento dipolar de la molécula dentro de la cavidad $\vec{\mu}_R$ será, por tanto:

$$\vec{\mu}_R = \vec{\mu} + \alpha \vec{R} \quad (3.104)$$

Si resolvemos la ecuación de Laplace $\nabla^2 \phi = 0$ (ϕ es el potencial), en el caso de una cavidad esférica de volumen V y con un dipolo $\vec{\mu}_R$ en su centro, a partir de la solución se obtiene la expresión del campo de reacción:

$$\vec{R} = \frac{2}{3 V \epsilon_0} \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_0}{2 \epsilon + \epsilon_0} \vec{\mu}_R = Z \cdot \vec{\mu}_R \quad (3.105)$$

donde se ha definido Z como:

$$Z = \frac{2}{3 V \epsilon_0} \cdot \frac{\epsilon - \epsilon_0}{2 \epsilon + \epsilon_0} \quad (3.106)$$

Si sustituimos la expresión del campo de reacción \vec{R} en la ecuación (3.104), se obtiene la relación entre los momentos dipolares de la molécula dentro de la cavidad $\vec{\mu}_R$ y el vacío $\vec{\mu}$:

$$\vec{\mu}_R = \frac{1}{1 - \alpha Z} \vec{\mu} \quad (3.107)$$

Seguidamente consideramos la cavidad esférica vacía (sin el dipolo en su interior) en el seno de un material dieléctrico de permitividad ϵ , y con un campo externo aplicado \vec{E} . Resolviendo nuevamente la ecuación de Laplace para esta situación, se obtiene el campo en el interior de la cavidad:

$$\vec{G} = \frac{3 \epsilon}{2 \epsilon + \epsilon_0} \vec{E} = H \cdot \vec{E} \quad (3.108)$$

con H definido como:

$$H = \frac{3 \varepsilon}{2 \varepsilon + \varepsilon_0} \quad (3.109)$$

Si bajo las mismas condiciones anteriores se considera que existe en el centro de la cavidad una molécula de polarizabilidad α , el campo \vec{G} induce un cierto momento dipolar $\vec{\mu}_I$ en esta, que a su vez origina un campo de reacción con la misma dirección de \vec{G} . El valor del momento dipolar inducido en la molécula como consecuencia del campo interno y del campo de reacción será de:

$$\vec{\mu}_I = \alpha \cdot (\vec{G} + \vec{R}) = \alpha \cdot (H \cdot \vec{E} + Z \cdot \vec{\mu}_I) \quad (3.110)$$

despejando $\vec{\mu}_I$:

$$\vec{\mu}_I = \frac{\alpha H}{1 - \alpha Z} \cdot \vec{E} \quad (3.111)$$

Teniendo en cuenta los resultados anteriores se puede obtener el momento dipolar total de la molécula $\vec{\mu}_T$ dentro de la cavidad como:

$$\vec{\mu}_T = \vec{\mu}_R + \vec{\mu}_I \quad (3.112)$$

Como ya se describió anteriormente, los dipolos de un material polar tienden a orientarse en dirección al campo eléctrico aplicado, pero la energía térmica se opone a que exista una orientación preferencial. Debido a la competición entre estos dos mecanismos, es más adecuado obtener el valor medio del momento dipolar total en la dirección del campo $\langle \mu_T \rangle_E$.

$$\langle \mu_T \rangle_E = \frac{\int_0^\pi (\mu_R \cos \theta + \mu_I) \exp\left(\frac{H E \mu_R \cos \theta}{k T}\right) 2 \pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{H E \mu_R \cos \theta}{k T}\right) 2 \pi \sin \theta d\theta} \quad (3.113)$$

Resolviendo la integral y operando convenientemente se obtiene finalmente:

$$\langle \mu_T \rangle_E = \frac{H}{1 - \alpha Z} \cdot \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3(1 - \alpha Z) k T} \right] \cdot E \quad (3.114)$$

Si en primera aproximación admitimos que la molécula tiene forma esférica y que ocupa todo el volumen de la cavidad, el número de moléculas por unidad de volumen vendrá dado por $N = 1/V$. Atendiendo a este resultado, la relación (3.106) queda de la forma.

$$Z = \frac{2 N}{3 \varepsilon_0} \cdot \frac{\varepsilon - \varepsilon_0}{2 \varepsilon + \varepsilon_0} \quad (3.115)$$

Si consideramos ahora las ecuaciones (3.94), (3.97) y (3.114), se obtiene la igualdad:

$$\vec{P} = (\varepsilon - \varepsilon_0) \vec{E} = N \langle \mu_T \rangle_E \cdot \vec{u}_E = \frac{N H}{1 - \alpha Z} \cdot \left[\alpha + \frac{\mu^2}{3(1 - \alpha Z) k T} \right] \cdot \vec{E} \quad (3.116)$$

Utilizando esta última expresión, se estudia la respuesta del material dieléctrico polar a partir de la variación de la constante dieléctrica con la frecuencia:

- a. En el rango de altas frecuencias donde la polarización por orientación deja de contribuir, los efectos sobre los dipolos moleculares de la temperatura dejan de manifestarse. Si denominamos ε_∞ a la permitividad del dieléctrico para ese rango de frecuencias, la ecuación (3.116) queda de la forma:

$$\varepsilon_\infty - \varepsilon_0 = \frac{N \alpha}{3 \varepsilon_0} \cdot [\varepsilon_\infty + 2 \varepsilon_0] \quad (3.117)$$

- b. En la región de bajas frecuencias, la constante dieléctrica se aproxima al valor estático ε_S que es el que se obtiene al aplicar un campo eléctrico de frecuencia nula. Teniendo en cuenta el resultado obtenido para frecuencias altas la ecuación (3.116) se transforma en la fórmula de Onsager para moléculas polares:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{N \mu^2 \varepsilon_S (\varepsilon_\infty + 2 \varepsilon_0)^2}{9 \varepsilon_0^2 k T (\varepsilon_\infty + 2 \varepsilon_S)} \quad (3.118)$$

El desarrollo del modelo de Onsager se basa en la suposición de que las moléculas interactúan con sus vecinas considerando que estas forman un medio continuo y homogéneo.

En moléculas con un momento dipolar elevado, o que presenten asociación, o que posean un marcado carácter anisotrópico, la energía de interacción entre ellas es

muy elevada, por lo que es necesario tener en cuenta las interacciones intermolecular de corto alcance. Kirkwood, y posteriormente Fröhlich, desarrollaron un modelo que tiene en cuenta este tipo de interacciones intermoleculares para obtener así una teoría más completa que permita predecir la permitividad de líquidos asociados y de sus mezclas.

Modelo de Kirkwood – Fröhlich.

Fröhlich [23] desarrollo un modelo cuya aplicación es más general que la teoría de Kirkwood [24] que se restringe a un caso particular. Fröhlich consideró una cavidad esférica rodeada de un medio continuo y homogéneo de permitividad ϵ_s . Dicha cavidad se divide en \tilde{N} unidades fundamentales, que en su interior se sitúan k cargas eléctricas elementales e_i . El número de unidades fundamentales debe ser muy elevado para poder aplicar las leyes estadísticas clásicas.

Si \vec{r}_i es el desplazamiento de la carga e_i desde su posición de equilibrio en el estado fundamental, el conjunto de los desplazamientos de las k cargas contenidas en la j -ésima unidad fundamental se puede representar como:

$$x_j = (\vec{r}_{j1}, \vec{r}_{j2}, \dots, \vec{r}_{j\nu}, \dots, \vec{r}_{jk}) \quad (3.119)$$

entonces el momento dipolar de la j -ésima unidad será:

$$\vec{m}(x_j) = \sum_{i=1}^k e_{ji} \cdot \vec{r}_{ji} \quad (3.120)$$

Luego el conjunto de desplazamientos de todas las cargas contenidas en la cavidad esférica X estará compuesto por los \tilde{N} conjuntos de desplazamientos de cada unidad fundamental:

$$X = (x_1, x_2, \dots, x_j, \dots, x_{\tilde{N}}) \quad (3.121)$$

Por lo tanto, el momento dipolar de toda la cavidad esférica será la suma de todos los momentos dipolares $\vec{m}(x_j)$:

$$\vec{M}(X) = \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \vec{m}(x_j) \quad (3.122)$$

Bajo estas suposiciones se aplica al dieléctrico un campo eléctrico externo \vec{E} , por lo que en el interior de la cavidad existirá un campo local \vec{G} con el mismo sentido. A partir de la expresión (3.108) se obtiene el valor del campo \vec{G} asumiendo que la cavidad se encuentra vacía. El valor medio del momento dipolar de la cavidad en la dirección del campo aplicado se obtiene utilizando la expresión:

$$\langle M \rangle_E = \frac{\int M(X) \cos \theta \exp\left(-\frac{U(X, E)}{k T}\right) dX}{\int \exp\left(-\frac{U(X, E)}{k T}\right) dX} \quad (3.123)$$

Si θ es el ángulo entre el momento dipolar de la cavidad $\vec{M}(X)$ y el campo aplicado \vec{E} , $M(X) \cos \theta$ representa la proyección de $\vec{M}(X)$ en la dirección del campo \vec{E} . El término $U(X, E)$ es la energía de interacción de las cargas situadas en el interior de la cavidad cuando se aplica un campo externo. dX es el producto del volumen elemental $d\vec{r}_i$ de todos los desplazamientos de las cargas que existen en el interior de la cavidad, y puede representarse mediante el producto del volumen elemental de cada unidad fundamental.

$$dX = \prod_{j=1}^{\tilde{N}} dx_j \quad (3.124)$$

La energía de interacción $U(X, E)$ puede separarse en dos términos aditivos:

$$U(X, E) = U(X) + M(X) G \cos \theta \quad (3.125)$$

donde $U(X)$ es la energía en ausencia de campo eléctrico aplicado y se interpreta como la energía necesaria para establecer el desplazamiento de las cargas X a temperatura constante. El segundo término representa la energía de interacción del momento dipolar con el campo eléctrico en interior de la cavidad.

En el caso de que $k T \gg M(X) G \cos \theta$ el término $\exp(-M(X) G \cos \theta / k T)$ puede aproximarse a un desarrollo en serie de potencias en el cual se consideran los dos primeros términos:

$$\exp\left(-\frac{U(X, E)}{k T}\right) = \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) \cdot \left[1 + \frac{M(X) G \cos \theta}{k T} + \dots\right] \quad (3.126)$$

En ausencia de campo externo el valor medio del momento dipolar es nulo, debido a que los dipolos se orientan de forma aleatoria:

$$\int M(X) \cos \theta \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX = 0 \quad (3.127)$$

Teniendo en cuenta estos dos últimos resultados, la expresión para la determinación del momento dipolar medio de la cavidad esférica en dirección del campo aplicado queda de la forma:

$$\langle M \rangle_E = \frac{G}{k T} \cdot \frac{\int (M(X) \cos \theta)^2 \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX}{\int \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX} \quad (3.128)$$

Si el campo aplicado posee un valor tal que no se produce saturación y $\vec{M}(X)$ puede orientarse en cualquier dirección con respecto a él entonces el valor medio de $\langle \cos^2 \theta \rangle = 1/3$. Insertando este resultado en la expresión anterior se obtiene:

$$\langle M \rangle_E = \frac{G}{3 k T} \cdot \frac{\int M^2(X) \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX}{\int \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX} \quad (3.129)$$

como:

$$M^2(X) = \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \vec{m}(x_j) \vec{M}(X) \quad (3.130)$$

entonces:

$$\langle M \rangle_E = \frac{G}{3 k T} \cdot \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \frac{\int \vec{m}(x_j) \vec{M}(X) \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX}{\int \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX} \quad (3.131)$$

Esta expresión debe ser integrada en dos pasos. Primero debe integrarse sobre toda la cavidad esférica exceptuando la j -enésima unidad y posteriormente integrar sobre esta unidad. El volumen de la cavidad dX puede expresarse como:

$$dX = dX_j dx_j = \left(\prod_{k=1, k \neq j}^{\tilde{N}} dx_k \right) \cdot dx_j \quad (3.132)$$

donde dX_j es el volumen de la cavidad excepto la j -enésima parte. De esta forma, se puede escribir:

$$\langle M \rangle_E = \frac{G}{3 k T} \cdot \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \frac{\int \vec{m}(x_j) \left[\int \vec{M}(X) \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX_j \right] dx_j}{\int \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX} \quad (3.133)$$

Si definimos $\vec{m}^*(x_j)$ como el momento dipolar medio de la cavidad en el caso de que en la j -enésima parte se produzca un determinado desplazamiento fijo x_j de las cargas, generando un momento dipolar $\vec{m}(x_j)$, o expresado de otra manera, como el momento dipolar de la cavidad esférica polarizada por una de sus partes (la j -enésima) que posee un momento dipolar fijo $\vec{m}(x_j)$. Asumiendo esta definición, el valor de $\vec{m}^*(x_j)$ vendrá dado por:

$$\vec{m}^*(x_j) = \frac{\int \vec{M}(X) \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX_j}{\int \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX_j} \quad (3.134)$$

Además, si $p(x_j)$ es la probabilidad de encontrar al conjunto de las cargas de la j -enésima con un desplazamiento x_j , entonces:

$$p(x_j) = \frac{\int \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX_j}{\int \exp\left(-\frac{U(X)}{k T}\right) dX} \quad (3.135)$$

Utilizando estas últimas expresiones para simplificar la ecuación (3.133), se obtiene:

$$\langle M \rangle_E = \frac{G}{3 k T} \cdot \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \int \vec{m}(x_j) \vec{m}^*(x_j) p(x_j) dx_j \quad (3.136)$$

$$\langle M \rangle_E = \frac{G}{3 k T} \cdot \sum_{j=1}^{\tilde{N}} \langle \vec{m}(x_j) \cdot \vec{m}^*(x_j) \rangle$$

El valor de $\vec{m}^*(x_j)$ es diferente al de $\vec{m}(x_j)$ debido a las interacciones de corto alcance y a la existencia de moléculas de forma no esférica. Si se asume que todas las unidades fundamentales de que está compuesta la cavidad esférica se polarizan de idéntica manera, entonces:

$$\langle M \rangle_E = \frac{G \cdot \tilde{N} \cdot \langle \vec{m}(x) \cdot \vec{m}^*(x) \rangle}{3 k T} \quad (3.137)$$

En un principio se ha considerado que la cavidad está constituida por unidades fundamentales. Estas unidades representan moléculas individuales en caso de que la sustancia dieléctrica se encuentre en fase líquida, y el conjunto de moléculas que forman la celda unidad si el dieléctrico es un sólido cristalino.

Al aplicar un campo eléctrico de baja frecuencia, los fenómenos de polarización inducida y por orientación de los dipolos contribuyen al valor de los momentos dipolares $\vec{m}(x)$ y $\vec{m}^*(x)$, que determinan el momento dipolar total de la cavidad. Por lo tanto, el momento dipolar medio de la cavidad en dirección del campo se puede escribir como suma de estas dos contribuciones:

$$\langle M \rangle_E = \langle M_O \rangle_E + \langle M_I \rangle_E \quad (3.138)$$

De acuerdo a las expresiones (3.94) y (3.95) y de la relación $N = \tilde{N}/V$, donde V es el volumen de la cavidad esférica, se obtienen las siguientes relaciones:

$$(\varepsilon_S - \varepsilon_0)E = N \langle m \rangle_E = \frac{\langle M \rangle_E}{V} \quad (3.139)$$

$$(\varepsilon_\infty - \varepsilon_0)E = N \langle m_I \rangle_E = \frac{\langle M_I \rangle_E}{V} \quad (3.140)$$

A partir de estos resultados y de la ecuación (3.138) se llega a la expresión:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{\langle M_O \rangle_E}{V E} \quad (3.141)$$

Es posible particularizar la ecuación general (3.137) en el caso de una cavidad esférica compuesta de un dieléctrico continuo de permitividad ε_∞ , que contiene moléculas con dipolos permanentes, y que dan como resultado un momento dipolar total \overrightarrow{M}_O al aplicar un campo eléctrico externo \vec{E} :

$$\langle M_O \rangle_E = \frac{G' \cdot \tilde{N} \cdot \langle \overrightarrow{m}'(x) \cdot \overrightarrow{m}'^*(x) \rangle}{3 k T} \quad (3.142)$$

Los momentos dipolares $\overrightarrow{m}'(x)$ y $\overrightarrow{m}'^*(x)$ sólo se refieren a la contribución de la polarización por la orientación de los dipolos permanentes mientras que, la polarización inducida es tratada de forma macroscópica considerando una cavidad esférica de permitividad ε_∞ . Aplicando estas hipótesis, el valor del campo eléctrico en el interior de la cavidad es:

$$\vec{G}' = \frac{3 \varepsilon_S}{2 \varepsilon_S + \varepsilon_\infty} \vec{E} \quad (3.143)$$

Teniendo en cuenta estos dos últimos resultados y a partir de la ecuación (3.141) se llega a la relación:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{3 \varepsilon_S}{2 \varepsilon_S + \varepsilon_\infty} \cdot \frac{N \langle \overrightarrow{m}'(x) \cdot \overrightarrow{m}'^*(x) \rangle}{3 k T} \quad (3.144)$$

Como se puede observar, para determinar la permitividad estática ε_S es necesario conocer el término $\langle \overrightarrow{m}'(x) \cdot \overrightarrow{m}'^*(x) \rangle$, que como se recordará, está referido a propiedades del dieléctrico en ausencia de campo. Para realizar el cálculo de estos parámetros es necesario conocer la estructura de la sustancia dieléctrica así como, las interacciones entre las moléculas que la componen. Sin embargo, no existe una descripción exacta de la estructura de los materiales dieléctricos, especialmente en fase líquida, y por supuesto, un conocimiento detallado de las diferentes interacciones moleculares. Se hace imprescindible, llegado a este punto, realizar una serie de aproximaciones que a pesar de limitar el ámbito de aplicación, poder avanzar hasta

obtener un modelo que resuelva el problema de forma relativamente fácil y con resultados aceptables.

Debido a la dificultad que presenta el cálculo en el caso de una molécula de simetría no esférica, Fröhlich introdujo el modelo de Kirkwood para líquidos polares y poder así simplificar el problema. El modelo asume que las moléculas que forman el dieléctrico consisten en una esfera de un medio continuo de permitividad ϵ_∞ conteniendo un dipolo $\vec{\mu}$ en su centro.

Como resultado de adoptar la hipótesis de molécula esférica, se puede relacionar el momento de la molécula $\vec{\mu}$ con el momento de la molécula en el supuesto de encontrarse libre y en el vacío $\vec{\mu}_V$:

$$\vec{\mu}_V = \frac{3 \epsilon_0}{\epsilon_\infty + 2 \epsilon_0} \vec{\mu} \quad (3.145)$$

El momento dipolar $\overrightarrow{m'}(x)$ está solamente referido a la polarización por orientación de los dipolos permanentes. Según las hipótesis del modelo, la cavidad esférica se ha dividido en un elevado número de unidades fundamentales. Estas unidades fundamentales, o moléculas, están formadas por esferas de un medio continuo de permitividad ϵ_∞ en cuyo centro está situado un dipolo $\vec{\mu}$. Entonces se puede asumir que:

$$\overrightarrow{m'}(x) = \vec{\mu} \quad (3.146)$$

análogamente

$$\overrightarrow{m^*}(x) = \vec{\mu}^* \quad (3.147)$$

En líquidos, todas las direcciones que pueden presentar los dipolos son equivalentes. Entonces, el producto $\vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^*$ deberá de tener el mismo valor en todas las direcciones, por lo que es posible escribir la igualdad:

$$\langle \overrightarrow{m'}(x) \cdot \overrightarrow{m^*}(x) \rangle = \langle \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* \rangle = \vec{\mu} \cdot \vec{\mu}^* \quad (3.148)$$

Es necesario solamente considerar las interacciones de corto alcance entre las moléculas, no solo para poder simplificar el cálculo, sino además para que los valores de $\vec{\mu}$ y $\vec{\mu}^*$ puedan ser distintos. En este caso el vector $\overrightarrow{\mu^*}$ es la suma del momento de la

molécula considerada $\vec{\mu}$, manteniendo una dirección fija, y de la media de los momentos de sus vecinos más próximos. Si z es el número medio de moléculas más próximas entonces:

$$\vec{\mu} \cdot \overline{\vec{\mu}^*} = \mu^2 (1 + z \langle \cos \gamma \rangle) \quad (3.149)$$

donde $\langle \cos \gamma \rangle$ es la media del coseno del ángulo que forman los dipolos de dos moléculas vecinas, y se obtiene mediante:

$$\langle \cos \gamma \rangle = \frac{\int \cos \gamma \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\omega_1 d\omega_2}{\int \exp\left(-\frac{U}{kT}\right) d\omega_1 d\omega_2} \quad (3.150)$$

siendo U la parte de la energía de interacción entre los dipolos moleculares que depende del ángulo que formen y del estado de otras moléculas. $d\omega_1$ y $d\omega_2$ son elementos diferenciales de superficies del ángulo sólido en la dirección de los dos dipolos.

La energía de interacción U entre dos moléculas puede ser de diferentes tipos como la interacción electrostática entre dipolos, fuerzas de repulsión, enlaces químicos..., por lo que el valor de $\langle \cos \gamma \rangle$ depende también de todas estas contribuciones.

Utilizando las aproximaciones del modelo de Kirkwood en la expresión (3.144) se obtiene:

$$\varepsilon_S - \varepsilon_\infty = \frac{3 \varepsilon_S}{2 \varepsilon_S + \varepsilon_\infty} \cdot \frac{N \mu^2}{3 k T} (1 + z \langle \cos \gamma \rangle) \quad (3.151)$$

El término $g_K = 1 + z \langle \cos \gamma \rangle$ es el llamado factor de correlación de Kirkwood, que en líquidos polares da cuenta de la desviación de un dipolo molecular, desde cualquier orientación, con respecto a sus vecinos próximos.

Si consideramos la relación $N = N_A/V_m$, donde N_A es el número de Avogadro y V_m el volumen molar, la definición de permitividad relativa $\varepsilon_r = \varepsilon/\varepsilon_0$, y la relación entre el momento de la molécula $\vec{\mu}$ y el momento en el supuesto de encontrarse libre y en el vacío $\vec{\mu}_V$ (ecuación (3.145)), entonces la expresión (3.151) se puede escribir como:

$$\varepsilon_r - \varepsilon_{r\infty} = \frac{\varepsilon_r}{2\varepsilon_r + \varepsilon_{r\infty}} \cdot \frac{N_A (\varepsilon_{r\infty} + 2)^2 \mu_V^2}{9 k T V_m \varepsilon_0} g_K \quad (3.152)$$

Esta última ecuación es utilizada como una aproximación en el caso de mezclas líquidas, asumiendo la idea de que una mezcla, con una composición determinada, se puede suponer como un hipotético líquido puro cuyos parámetros moleculares son la media de las correspondientes propiedades moleculares de los dos componentes puros [25].

Por definición, el factor de correlación de Kirkwood de exceso de un líquido molecular equivalente y de los componentes de la mezcla binaria es:

$$g_K^E = g_K^{real} - g_K^{id} \quad (3.153)$$

donde

$$g_K^{id} = \frac{9 k T V_m^{id} \varepsilon_0 (\varepsilon_r^{id} - \varepsilon_{r\infty}^{id}) (2\varepsilon_r^{id} + \varepsilon_{r\infty}^{id})}{N_A (\varepsilon_{r\infty}^{id} + 2)^2 \mu_V^2 \varepsilon_r^{id}} \quad (3.154)$$

V_m^{id} , ε_r^{id} y $\varepsilon_{r\infty}^{id}$ son el volumen molar y las permitividades relativas en el supuesto de mezcla ideal y que han sido definidos anteriormente en este capítulo.

Análogamente, el momento dipolar de la molécula libre en el caso de una mezcla se define como [25]:

$$\mu_V^2 = x_1 \mu_{V1}^2 + x_2 \mu_{V2}^2 \quad (3.155)$$

siendo μ_{Vi} el momento dipolar de la molécula libre del componente i .

Cuando aplicamos un campo eléctrico de alta frecuencia se produce una deformación en la distribución de carga, tanto de la nube electrónica como de la parte intramolecular, además de modificar el estado de rotación de la molécula. Como se vio anteriormente, la polarización inducida P_I engloba la polarización electrónica P_E y atómica P_A por lo que, para poder estimar la contribución de cada una de ellas muchos autores [26-28] asumen la siguiente relación:

$$P_I = P_E + P_A = 1.10 P_E \quad (3.156)$$

La permitividad relativa en el rango de altas frecuencias $\epsilon_{r\infty}$ se obtiene a partir del índice de refracción n , calculando la polarización inducida a partir de la relación de Clausius – Mossotti (ecuación (3.101)) y la polarización electrónica con la expresión de Lorentz – Lorentz (ecuación (3.102)). Teniendo en cuenta la relación que existe entre las dos contribuciones a la polarización inducida, se obtiene la expresión:

$$\epsilon_{r\infty} = 1.10 n^2 \quad (3.157)$$

Referencias

- [1] J.M. Prausnitz, R.N. Lichtenthaler, E. Gomes Azevedo. *Termodinámica Molecular de los Equilibrios entre Fases*. 3ª Edición Prentice Hall (2000).
- [2] J.H. Hildebrand, R.L. Scott. *Regular Solutions*. Prentice Hall (1962).
- [3] J.C.R. Reis, T.P. Iglesias, G. Douh ret, M.I. Davis. The permittivity of thermodynamically ideal liquid mixtures and the excess relative permittivity of binary dielectrics. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 11, (2009), 3977-3986.
- [4] M. Criado Sancho, J. Casas Vázquez. *Termodinámica Química y de los Procesos Irreversibles*. 2ª Edición. Pearson Addison Wesley (2004).
- [5] A. H. Buep. Dielectric properties of binary systems. Ideal dielectric behavior and excess dielectric properties. *J. Mol. Liq.* 51, (1992), 279-306.
- [6] A. Heintz. A new theoretical approach for excess properties of alkanol/alkane mixtures. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, 89, (1985), 172-181.
- [7] P.J. Flory. Statistical thermodynamics of liquids mixtures. *J. Am. Chem. Soc.* 87, (1965), 1833-1838.
- [8] A. Bondi. *Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses*. Wiley, N.Y. (1968).
- [9] L. Grumberg, A.H. Nissan. Mixtures law for viscosity. *Nature* 164 (1949) 799-800.
- [10] R.K. Hind, E. Mc Laughlin, A.R. Ubbelohde. Structure and viscosity of liquid camphor and pyrene mixtures. *Trans. Faraday Soc.* 56, (1960), 328-334.
- [11] Y.I. Frenkel. *Kinematics Theory of Liquids*. Oxford university press, London (1949).
- [12] M. Tamura, M. Kurata. Viscosity of binary mixture of liquids. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 25, (1952), 32-37.
- [13] P.K. Katti, M.M. Chaudhri. Viscosities of binary mixtures of benzyl acetate with dioxane, aniline and m-cresol. *J. Chem. Eng. Data* 9, (1964), 442-443.
- [14] E.L. Heric. On the viscosity of ternary mixtures. *J. Chem. Eng. Data* 11, (1966), 66-68.
- [15] R.A. Mc Allister. The viscosity of liquids mixtures. *A.I.Ch.E. J.* 6, (1960), 427-431.

- [16] A.S. Teja, P. Rice. Generalized corresponding states method for the viscosities of liquids mixtures. *Ind. Eng. Chem. Fundam.* 20, (1981), 77-81.
- [17] R.E. Powell, W.E. Roseveare, H. Eyring. Diffusion, thermal conductivity and viscous flow of liquids. *Ind. Eng. Chem.* 33, (1941), 430-435.
- [18] S. Arrhenius. The viscosity of aqueous mixtures. *Z. Phys. Chem.* 1, (1887), 285-298.
- [19] R.J. Bearman, P.F. Jones. Statistical mechanical theory of the viscosity coefficients of binary liquids solution. *J. Chem. Phys.* 33, (1960), 1432-1438.
- [20] A. Letsou, L.I. Stiel. Viscosity of saturated nonpolar liquids at elevated pressures. *AIChE J.* 19, (1973), 409-411.
- [21] P. Debye. Einige resultate einer kinetischen theorie der isolatoren. *Phys. Z.* 13, (1912), 97-100.
- [22] L. Onsager. Electric moments of molecules in liquids. *J. Am. Chem. Soc.* 58, (1936), 1486-1493.
- [23] H. Fröhlich. *Theory of Dielectrics*. Oxford University press. (1958).
- [24] J. G. Kirkwood. The dielectric polarization of polar liquids. *J. Chem. Phys.* 7, (1939), 911-919.
- [25] J.C.R. Reis, T.P. Iglesias. Kirkwood correlation factors in liquids mixtures from an extended Onsager – Kirkwood – Fröhlich equation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, (2011), 10670-10680.
- [26] R. Tanaka, T. Yokoyama. Apparent dipole moments of 1-butanol, 1-propanol and chlorobenzene in cyclohexane or benzene and excess molar volumes of (1-propanol or chlorobenzene + cyclohexane or benzene) at T=298.15 K. *J. Solution Chem.* 33, 9, (2004), 1061-1072.
- [27] H.T. French, M. Koshla, K.N. Marsh. Dielectric constants and apparent dipole moments of (butan-1-ol or butan-2-ol + cyclohexane) at 298.15 and 318.15 K and of (2-methylpropan-2-ol + cyclohexane) at 299.15 and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 20, (1988), 1175-1182.
- [28] C. Magallanes, F. Vericat, A. Catenaccio. Kirkwood – Fröhlich correlation factor of methanol. *Chem. Phys. Lett.* 402, (2005), 428-432.

Capítulo 4

Discusión de los datos experimentales

Una vez obtenidos los datos experimentales y calculados los diferentes parámetros, se hace necesario comprobar que cumplen las predicciones que establecen los diferentes modelos y teorías. Así mismo, en base a todos estos métodos teóricos hay que caracterizar las diversas interacciones moleculares que se producen en las mezclas y así poder predecir su comportamiento y propiedades. Para proceder a la discusión de los resultados, las propiedades termofísicas y de transporte se van a referir, en su mayor parte, a una mezcla de composición equimolar ($x = 0.5$) a $T = 298.15$ K mientras que, las propiedades eléctricas se refieren a una fracción de volumen equimolar ($\phi = 0.5$) a la misma temperatura.

Volumen molar de exceso.

El valor de esta magnitud es el resultado de la contribución de varios efectos opuestos. Las interacciones entre moléculas iguales contribuyen con un valor positivo mientras que, la contribución negativa es debida a las interacciones entre moléculas diferentes y a los efectos estructurales (acomodación intersticial, efectos del volumen libre).

Los sistemas estudiados en este trabajo (metanol, o 1-propanol, o 1-butanol, o 1-heptanol, o 1-decanol + ciclohexilamina) presentan valores negativos elevados del volumen molar de exceso V_m^E en todo el rango de concentración, indicativo de que la rotura de los enlaces por puente de hidrógeno entre alcohol-alcohol $O - H \cdots O$ y amina-amina $N - H \cdots N$ contribuyen en menor cuantía al V_m^E que la formación, en el proceso de la mezcla, de fuertes interacciones intermoleculares entre los grupos amino e hidroxilo $O - H \cdots N$. Estos valores negativos y elevados se presentan también en mezclas de 1-alcohol + amina primaria lineal, secundaria, o terciaria. A lo largo de este capítulo, se podrá comprobar los diferentes valores negativos de V_m^E que aparecen en mezclas de 1-alcohol con diversos tipos de aminas (primaria lineal, secundaria y terciaria). La 1-hexilamina (amina lineal primaria), la di- n -propilamina (amina secundaria) y la N,N,N -triethylamina (amina terciaria), son aminas isómeras de la

ciclohexilamina. La geometría y el tamaño de las moléculas también son factores determinantes a la hora de favorecer o dificultar la interacción entre los componentes de la mezcla.

Las soluciones formadas por aminas primarias o secundarias y un alcano pertenecen al grupo de sistemas binarios formados por un compuesto que presenta asociación por puente de hidrógeno (amina) y otro inerte (alcano). Las aminas terciarias no presentan auto-asociación y poseen un bajo momento dipolar ($\mu = 0.9 D$ [4] *N,N,N*-trietilamina). Las interacciones dipolares y la ruptura de los enlace de puente de hidrógeno intermoleculares de la amina, cuando se mezcla con un *n*-alcano, contribuyen de forma positiva al valor del volumen molar de exceso (tabla 4.1). Además, hay que tener en cuenta otros factores importantes como la acomodación intersticial o los efectos de volumen libre, que influyen en la forma y simetría en las curvas de V_m^E frente a la composición. Esta contribución estructural depende en gran medida de la diferencia de tamaño entre las moléculas de la disolución. Así, la capacidad de acomodación del alcano en la estructura de la amina asociada aumenta cuanto mayor sea el tamaño de la molécula de la amina y menor la del alcano.

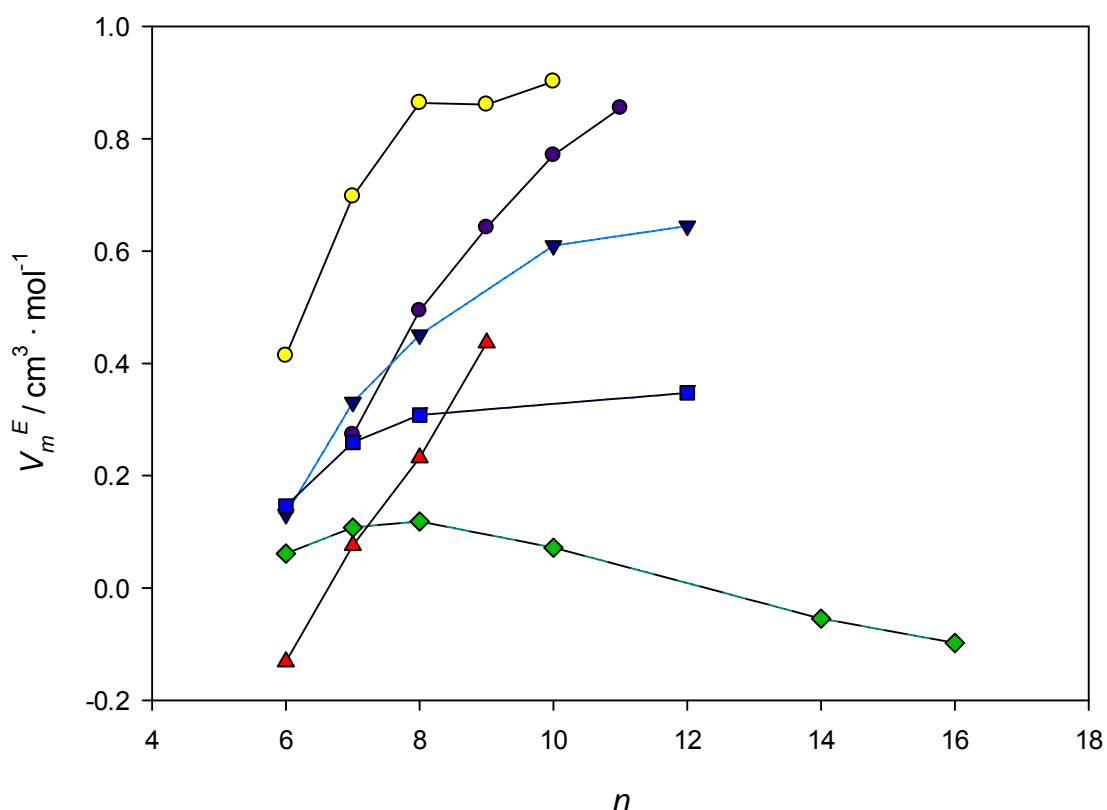


Figura 4.1: Datos experimentales de V_m^E para sistemas *n*-alcano + amina a composición equimolar y a una temperatura $T = 298.15 K$ o $303.15 K$ frente al número de átomos de C de los *n*-alcano (*n*). Símbolos: (●) ciclohexilamina ($T = 303.15 K$), (▼) 1-hexilamina, (■) di-*n*-propilamina, (◆) *N,N,N*-trietilaminina, (▲) 1-octilamina, (●) 1-butilamina.

	Ciclohexilamina	1-Hexilamina	Di- <i>n</i> -propilamina	<i>N,N,N</i> -Trietilamina
Hexano		0.131 [6]	0.146 [8]	0.0612 [8]
Heptano	0.273 [10]	0.331 [6]	0.259 [8]	0.1078 [8]
Octano	0.494 [10]	0.451 [6]	0.308 [8]	0.1184 [9]
Nonano	0.642 [10]			
Decano	0.771 [10]	0.610 [7]		0.0717 [9]
Undecano	0.855 [10]			
Dodecano		0.645 [7]	0.348 [11]	
Tetradecano				-0.0544 [9]
Hexadecano				-0.0979 [9]

	1-Butilamina	1-Octilamina	Di- <i>n</i> -butilamina	Tri- <i>n</i> -propilamina
Hexano	0.414 [8]	-0.131 [6]	-0.185 [8]	-0.1738 [25]
Heptano	0.6973 [8]	0.076 [6]	0.052 [8]	-0.0406 [8]
Octano	0.864 [7]	0.232 [6]		0.0145 [25]
Nonano	0.861 [7]	0.437 [7]		
Decano	0.902 [7]			0.0498 [25]
Dodecano				0.0401 [25]
Tetradecano				
Hexadecano				0.0043 [25]

Tabla 4.1: $V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a composición equimolar de sistemas *n*-alcano + amina a temperatura $T = 298.15 \text{ K}$ o 303.15 K (ciclohexilamina)

Debido a la ruptura, por parte de los alcanos, de los enlaces por puente de hidrógeno y de las interacciones dipolares entre moléculas de aminas, el valor de la entalpía molar de exceso H_m^E en las mezclas *n*-alcano + amina suelen ser positivas en todo el rango de concentración (tabla 4.2), excepto para mezclas pentano + tri-*n*-propilamina [34], o + tri-*n*-butilamina [128] y hexano + tri-*n*-butilamina [128].

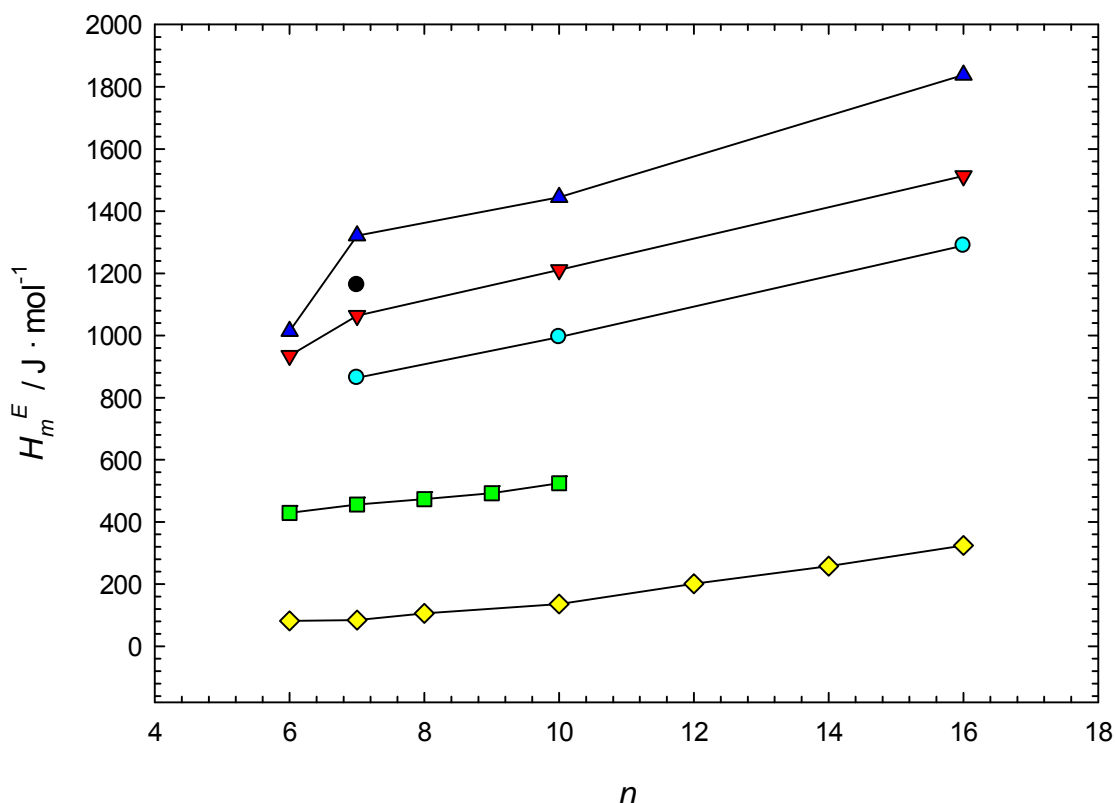


Figura 4.2: H_m^E para sistemas n -alcano + amina a composición equimolar y a una temperatura $T = 298.15$ K frente al número de átomos de C de los n -alcano (n). Símbolos: (●) ciclohexilamina, (▼) 1-hexilamina, (■) di- n -propilamina, (◆) N,N,N -trietilamina, (▲) 1-butilamina, (●) 1-octilamina.

A partir de la figura 4.1 y 4.2, se puede extraer valiosa información de cómo las diferentes contribuciones determinan el comportamiento del V_m^E y de H_m^E . Así, en los sistemas n -alcano + amina primaria, o + amina secundaria se produce un aumento de los valores de V_m^E y de H_m^E al aumentar la longitud de la cadena del n -alcano n , lo que indica el predominio de la contribución interaccional positiva debido a que los alcanos con mayor longitud son capaces de romper más enlaces por puente de hidrógeno de la amina. En cambio, la disminución del valor de V_m^E y el incremento de H_m^E al aumentar n en las mezclas n -alcano + N,N,N -trietilamina, sugiere la existencia de efectos estructurales.

Para una determinada amina, el valor de H_m^E aumenta al aumentar la longitud de la cadena del n -alcano es decir, cuanto mayor sea la cadena del alcano más enlaces por puente de hidrógeno de la amina romperá.

Por otra parte, para un alcano en concreto, la H_m^E disminuye al aumentar el tamaño de la amina, lo que indica que las interacciones amina-amina son más débiles en las aminas más grandes.

	Ciclohexilamina	1-Hexilamina	Di- <i>n</i> -propilamina	<i>N,N,N</i> -Trietilamina
Hexano		935 [27]	429 [32]	82 [34]
Heptano	1162 [31]	1064 [29,30]	456 [32]	84 [28]
Octano			473 [32]	106 [34]
Nonano			492 [32]	
Decano		1211 [29,30]	524 [32]	136 [34]
Dodecano				201 [34]
Tetradecano				258 [34]
Hexadecano		1513 [29,30]		324 [34]
	1-Butilamina	1-Octilamina	Di- <i>n</i> -butilamina	Tri- <i>n</i> -propilamina
Hexano	1014 [26]		279 [33]	
Heptano	1321 [28]	864 [29,30]		
Octano				37 [34]
Nonano				
Decano	1445 [29,30]	995 [29,30]		
Dodecano				118 [34]
Hexadecano	1838 [29,30]	1289 [29,30]		225 [34]

Tabla 4.2: $H_m^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para sistemas *n*-alcano + amina para composición equimolar a $T = 298.15 \text{ K}$

Si comparamos los valores de H_m^E (figura 4.2) de las mezclas aminas lineales + alcano fijo, observamos que cambian según el orden: 1-butilamina > ciclohexilamina > 1-hexilamina > 1-octilamina. Estos resultados confirman que cuanto mayor es el tamaño de la amina primaria las interacciones amina-amina son más débiles y por lo tanto, la contribución positiva al V_m^E , cuando la molécula *n*-alcano rompe esta interacción será menor (figura 4.1).

En el caso de mezclas donde participan las aminas isómeras de la ciclohexilamina, el orden de los valores de H_m^E es: ciclohexilamina > 1-hexilamina > di-*n*-propilamina > *N,N,N*-triethylamina. Esta variación se debe a que las aminas primarias se encuentran más asociadas que las secundarias. Las aminas terciarias no presentan auto-asociación por puente de hidrógeno, por lo que la contribución positiva a H_m^E es menor. La variación del V_m^E es consistente con lo anterior.

La evolución de los resultados del V_m^E en las mezclas de *n*-alcano + ciclohexilamina y + 1-hexilamina (figura 4.1) indican que, para el heptano el valor más elevado corresponde a la mezcla con la 1-hexilamina mientras que, para alcanos más largos se produce una inversión de este comportamiento. Para comprender este cambio de tendencia es conveniente realizar las siguientes consideraciones.

Por un lado, cabe esperar una mayor contribución positiva al V_m^E relacionado con la rotura de las interacciones amina-amina por los alcanos más largos. Además, la ciclohexilamina es una molécula plana que puede romper las correlaciones de orientaciones moleculares de los alcanos de cadena larga (efecto Patterson) originando una contribución positiva al V_m^E .

Finalmente, si se piensa que el V_m^E de la mezcla *n*-hexano + *n*-hexadecano es altamente negativo $V_m^E(x = 0.5) = -0.610 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ [129], cabe esperar que exista efectos estructurales en los sistemas formados por 1-hexilamina con alcanos de cadena larga.

En los sistemas binarios 1-alcohol + amina, ambos componentes son polares y además presentan asociación por puente de hidrógeno, excepto las aminas terciarias. Este tipo de mezclas presentan valores negativos, tanto en el V_m^E como en H_m^E , que son el resultado neto de las contribuciones positivas debidas a la ruptura de los enlaces por puente de hidrógeno entre alcohol-alcohol y amina-amina, y las contribuciones negativas de la formación de interacciones alcohol-amina y de los efectos estructurales, como la acomodación intersticial y los efectos de volumen libre.

Las figuras 4.3 y 4.4 muestran el comportamiento de los valores de V_m^E y H_m^E de cada tipo de amina al variar el número de carbonos de los 1-alcoholes (n_{OH}).

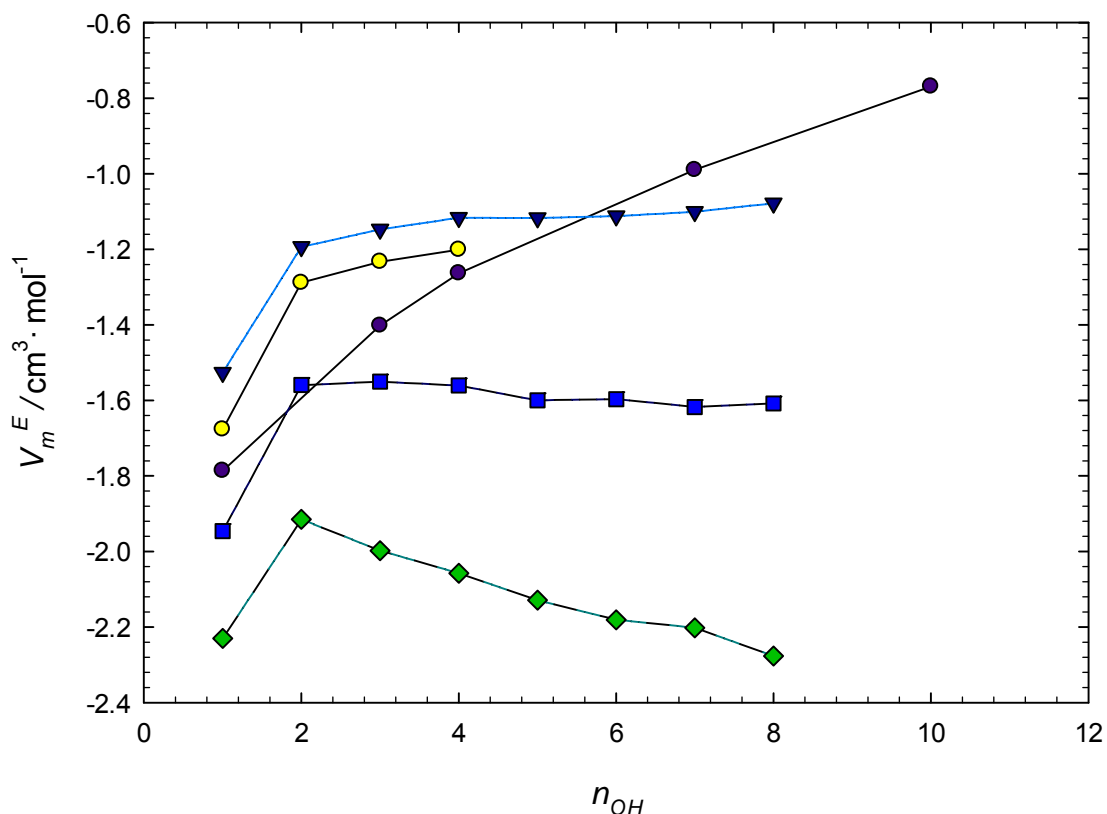


Figura 4.3: Datos experimentales de V_m^E para sistemas 1-alcohol+amina a $T = 298.15$ K y composición equimolar frente al número de átomos de C de los 1-alcoholes (n_{OH}). Símbolos: (●) ciclohexilamina, (▼) 1-hexilamina, (■) di-*n*-propilamina, (◆) *N,N,N*-trietilaminina, (●) 1-butilamina.

La figura 4.3 pone de manifiesto que los sistemas con 1-butilamina, 1-hexilamina y la di-*n*-propilamina se comportan de manera similar. Lo más destacable son los valores prácticamente constantes de V_m^E a partir de $n_{OH} = 2$, que indican una compensación de las diferentes contribuciones. Así, al aumentar la longitud de la cadena del 1-alcohol se produce un debilitamiento de las interacciones alcohol-amina y una mayor contribución al V_m^E de la ruptura de los enlaces amina-amina, que se ve contrarrestada por una mejor acomodación intersticial de las aminas en la estructura más abierta de los alcoholes más largos.

El debilitamiento de las interacciones alcohol-amina se refleja la evolución de H_m^E con n_{OH} (figura 4.4), que adquieren valores menos negativos a medida que aumenta el tamaño del alcohol.

	Ciclohexilamina	1-Hexilamina	Di- <i>n</i> -propilamina	<i>N,N,N</i> -Trietilamina
Metanol	-1.7863	-1.526 [2]	-1.946 [1]	-2.230 [3]
Etanol		-1.193 [2]	-1.559 [1]	-1.915 [5]
1-Propanol	-1.4013	-1.147 [2]	-1.550 [1]	-1.998 [2]
1-Butanol	-1.2635	-1.116 [2]	-1.560 [1]	-2.058 [2]
1-Pentanol		-1.117 [2]	-1.600 [1]	-2.129 [2]
1-Hexanol		-1.112 [2]	-1.597 [1]	-2.181 [2]
1-Heptanol	-0.9893	-1.100 [2]	-1.618 [1]	-2.202 [2]
1-Octanol		-1.078 [2]	-1.608 [1]	-2.277 [2]
1-Decanol	-0.7689			

	1-Propilamina	1-Butilamina	Di- <i>n</i> -butilamina	Tri- <i>n</i> -propilamina
Metanol	-1.734 [18]	-1.677 [19]	-1.713 [20]	
Etanol	-1.337 [18]	-1.288 [19]	-1.336 [20]	
1-Propanol	-1.315 [18]	-1.233 [19]	-1.317 [20]	-0.846 [21]
1-Butanol	-1.224 [18]	-1.201 [19]	-1.325 [20]	
1-Pentanol			-1.380 [20]	
1-Hexanol			-1.401 [20]	
1-Heptanol			-1.403 [20]	
1-Octanol			-1.388 [20]	

Tabla 4.3: $V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$ a composición equimolar para sistemas 1-alcohol + amina a $T = 298.15 \text{ K}$

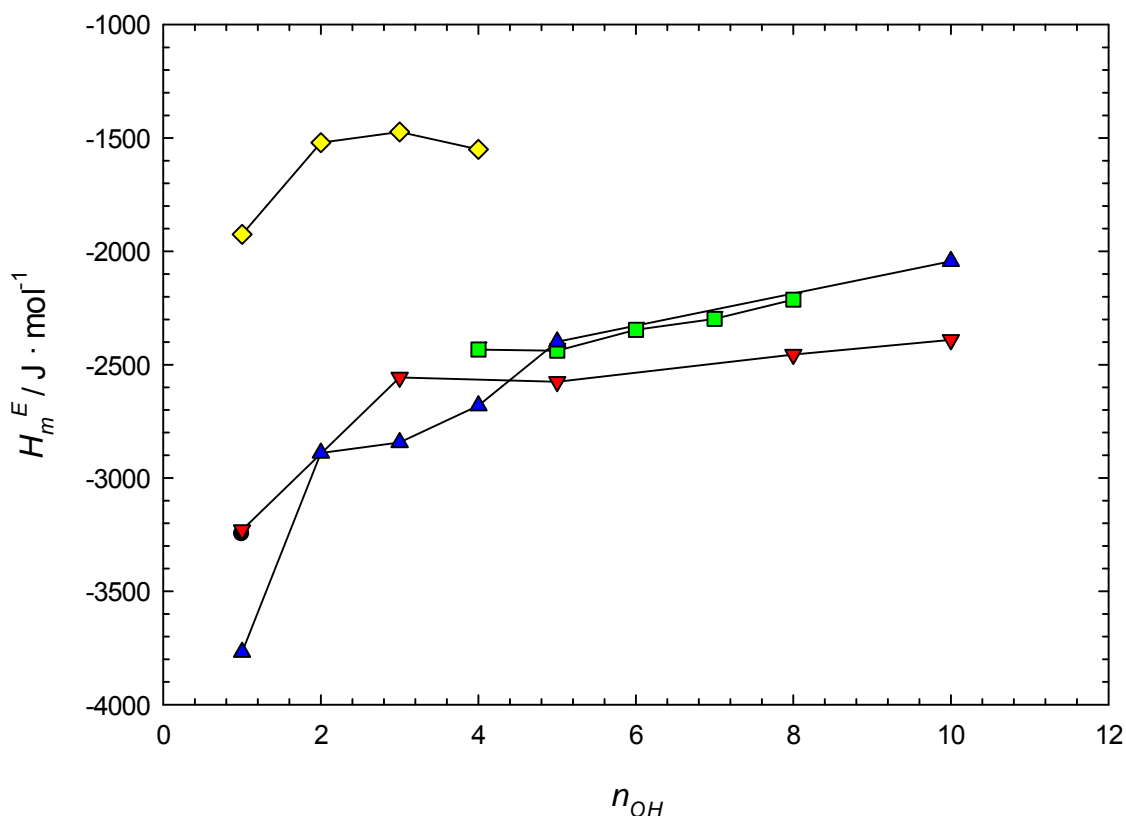


Figura 4.4: H_m^E para sistemas 1-alcohol + amina a composición equimolar y a una temperatura $T = 298.15$ K frente al número de átomos de C de los 1-alcoholes (n_{OH}). Símbolos: (●) ciclohexilamina, (▼) 1-hexilamina, (■) di-*n*-propilamina, (◆) *N,N,N*-trietilamina, (▲) 1-butilamina.

En los sistemas 1-alcohol + *N,N,N*-trietilamina, o + ciclohexilamina, el comportamiento de los valores de V_m^E al variar la longitud de la cadena del alcohol, es muy diferente. En la mezcla con la *N,N,N*-trietilamina se produce una disminución de los valores de V_m^E a partir de la disolución con etanol. Si se tiene en cuenta la evolución de la H_m^E , sugiere que los efectos estructurales contribuyen de manera muy notable al V_m^E de estos sistemas, del mismo modo que ocurría en las mezclas con los *n*-alcano.

El aumento de V_m^E al aumentar el tamaño del 1-alcohol en los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina sugiere un progresivo incremento en el número de enlaces por puente de hidrógeno alcohol-alcohol y amina-amina rotos además de, un debilitamiento de las interacciones alcohol-amina. Este debilitamiento se produce por un aumento en la dificultad de establecer enlaces de puente de hidrógeno $O - H \cdots N$ entre el alcohol y la ciclohexilamina cuyo origen es un incremento del impedimento estérico del grupo $O - H$ de los 1-alcoholes al aumentar su tamaño.

	Ciclohexilamina	1-Hexilamina	Di- <i>n</i> -propilamina	<i>N,N,N</i> -Trietilamina
Metanol	-3248 [15]	-3230 [12]		-1925 [14]
Etanol				-1520 [14]
1-Propanol		-2556 [12]		-1473 [14]
1-Butanol			-2433 [13]	-1550 [14]
1-Pentanol		-2575 [12]	-2438 [13]	
1-Hexanol			-2346 [13]	
1-Heptanol			-2298 [13]	
1-Octanol		-2455 [12]	-2213 [13]	
1-Decanol		-2390 [12]		

	1-Propilamina	1-Butilamina	Di- <i>n</i> -butilamina	Tri- <i>n</i> -propilamina
Metanol	-3794 [22]	-3768 [22]		
Etanol	-2889 [22]	-2890 [22]		
1-Propanol	-2849 [22]	-2844 [22]	-2232 [23]	-283 [24]
1-Butanol	-2669 [22]	-2681 [22]	-2268 [23]	
1-Pentanol		-2398 [12]	-2321 [23]	
1-Hexanol			-2281 [23]	
1-Heptanol			-2278 [23]	
1-Decanol		-2044 [12]		

Tabla 4.4: $H_m^E / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para sistemas 1-alcohol + amina para composición equimolar a $T = 298.15 \text{ K}$

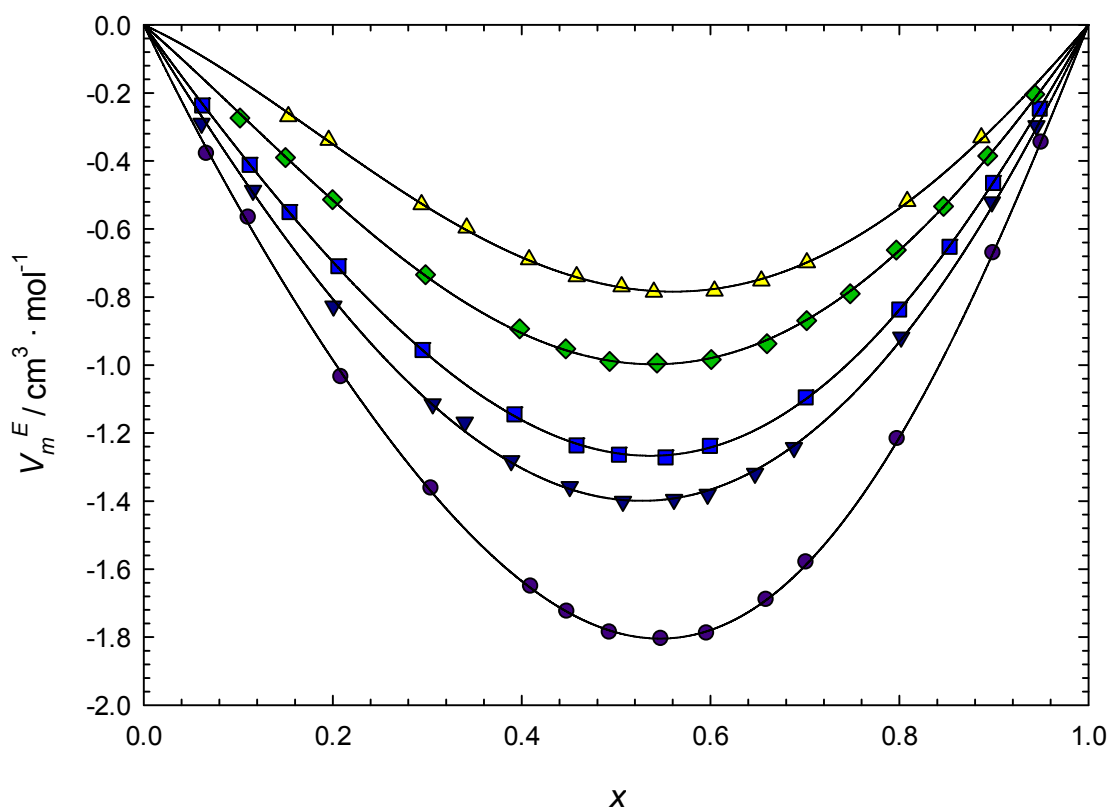


Figura 4.5: V_m^E de sistemas 1-alcohol (x)+ciclohexilamina (1-x) a $T = 298.15$ K. Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol (▲) 1-decanol. Líneas sólidas: resultados del ajuste a la ecuación Redlich-Kister (tabla 2.16)

Desafortunadamente, solo se dispone de un único dato de H_m^E para los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina, por lo que no es posible hacer una discusión sobre la evolución de los valores de H_m^E al variar n_{OH} . No obstante, las H_m^E de los sistemas metanol + ciclohexilamina, o + 1-hexilamina, muestran valores positivos muy similares. El V_m^E es algo más negativo para la ciclohexilamina debido a su estructura molecular.

Nuevamente aparece la influencia de la estructura molecular en las mezclas metanol + amina primaria (ciclohexilamina, o 1-propilamina, o 1-butilamina, o 1-hexilamina). Todas ellas pueden formar el mismo número de enlaces por puente de hidrógeno con el metanol, pero su estructura favorece o perjudica esta interacción.

A pesar de que la N,N,N trietilamina interacciona más débilmente con los 1-alcoholes que las restantes aminas consideradas, el V_m^E presenta valores más negativos (tabla 4.3). La inexistencia de enlaces de puente de hidrógeno entre las moléculas de las aminas terciarias añadido a los efectos estructurales, son la causa de los elevados valores negativos del V_m^E en este tipo de disoluciones

Otro ejemplo de la importancia del factor estructural se puede observar en el comportamiento de los sistemas 1-alcohol + *N,N,N* trietilamina, o + tri-*n*-propilamina. Los valores tan dispares del V_m^E y de H_m^E de estas mezclas son debidas a que el átomo de nitrógeno de la molécula de tri-*n*-propilamina está más impedido estéricamente por lo que, se dificulta las interacciones con las moléculas de alcohol.

A partir de los datos experimentales obtenidos en este trabajo, se han determinado valores negativos en la variación del volumen molar de exceso con la temperatura $\Delta V_m^E/\Delta T$, lo que concuerda con el comportamiento de otras mezclas con aminas (ver tabla 4.5).

	Ciclohexilamina	1-Propilamina	Di- <i>n</i> -etilamina	<i>N,N,N</i> -Trietilamina
Metanol	$-3.9 \cdot 10^{-3}$			
1-Propanol	$-1.8 \cdot 10^{-3}$	$-6.3 \cdot 10^{-3}$ [16]		
1-Butanol	$-4 \cdot 10^{-4}$	$-6.6 \cdot 10^{-3}$ [16]		
1-Heptanol	$-2.9 \cdot 10^{-3}$	$-7 \cdot 10^{-3}$ [16]		
1-Decanol	$-2.8 \cdot 10^{-3}$	$-10.4 \cdot 10^{-3}$ [16]		
Cloroformo			$-1.4 \cdot 10^{-3}$ [17]	$-3 \cdot 10^{-3}$ [17]

Tabla 4.5: $\Delta V_m^E/\Delta T / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ de sistemas a composición equimolar

Asumiendo la inexistencia de efectos estructurales, la entalpía de los enlaces por puente de hidrógeno entre el 1-alcohol y la amina ΔH_{OH-N} se puede evaluar si suponemos que la H_m^E es la suma de tres contribuciones [35,36]: dos de ellas positivas ΔH_{OH-OH} y ΔH_{N-N} relacionadas con la ruptura de las interacciones alcohol-alcohol y amina-amina, respectivamente, y una tercera contribución ΔH_{OH-N} negativa proviene de la formación de nuevas interacciones $O - H \cdots N$ en el proceso de mezcla.

A partir de los sistemas metanol o amina (*x*) + heptano (1-*x*) y metanol (*x*) + amina (1-*x*), en el intervalo de dilución infinita del primer componente ($x \rightarrow 0$), se puede reemplazar ΔH_{OH-OH} y ΔH_{N-N} por la entalpía molar parcial de exceso a dilución infinita $H_{mx}^{E,\infty}$. El valor de ΔH_{OH-N} se calcula mediante la expresión [35,36]:

$$\Delta H_{OH-N} = H_{mx}^{E,\infty}(\text{metanol} + \text{amina}) - H_{mx}^{E,\infty}(\text{metanol} + \text{heptano}) - H_{mx}^{E,\infty}(\text{amina} + \text{heptano}) \quad (4.1)$$

Los resultados obtenidos del cálculo de ΔH_{OH-N} para los sistemas metanol + ciclohexilamina, o 1-hexilamina, o di-*n*-propilamina, o *N,N,N*-trietilamina se pueden observar en la tabla 4.6.

Sistema	$H_{mx}^{E,\infty} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta H_{OH-N} / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol(x)+heptano(1-x)	23.2 [35,36,37]	
1-Hexilamina(x)+heptano(1-x)	5.66 [38]	
Ciclohexilamina(x)+heptano(1-x)	5.47 [31]	
Di- <i>n</i> -propilamina(x)+heptano(1-x)	1.96 [31]	
<i>N,N,N</i> - Trietilamina(x)+1-heptanol(1-x)	0.38 [31]	
Metanol(x)+1-hexilamina(1-x)	-11.12 [39]	-40
Metanol(x)+ciclohexilamina(1-x)	-11.55 [39]	-40.2
Metanol(x)+di- <i>n</i> -propilamina(1-x)	-8.45 [39]	-33.6
Metanol(x)+ <i>N,N,N</i> trietilamina(1-x)	-3.45 [40]	-27

Tabla 4.6: Entalpía molar parcial de exceso $H_{mx}^{E,\infty}$, a $T = 298.15$ K y presión atmosférica para mezclas soluto (x)+disolvente orgánico (1-x) y entalpía del enlace de hidrógeno ΔH_{OH-N} de sistemas metanol (x)+amina (1-x).

Aplicación del modelo ERAS

Como ya se describió en el capítulo de modelos y teorías, el modelo ERAS se utiliza para correlacionar y predecir las propiedades termodinámicas de mezclas, ya sean de dos componentes asociados, uno asociado y el otro inerte o un sistema ternario.

Las interacciones entre dos los componentes asociados de una mezcla binaria (A y B) están caracterizados por una serie de parámetros: las constantes de asociación (K_A, K_B, K_{AB}), las entalpías molares de asociación debidas al enlace de hidrógeno ($\Delta h_A^*, \Delta h_B^*, \Delta h_{AB}^*$) y los cambios en el volumen relacionado por la formación de cadenas lineales ($\Delta v_A^*, \Delta v_B^*, \Delta v_{AB}^*$). Todos estos parámetros se obtienen realizando los consiguientes ajustes a partir de los datos experimentales de V_m^E y H_m^E .

En el caso de los 1-alcóholes los parámetros $\Delta h_A^* = -25.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ y $\Delta v_A^* = -5.6 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, obtenidos en la literatura [41, 12, 22, 35], son los mismos

para todos los 1-alcoholes, en cambio K_A , P_A^* y V_A^* son parámetros que dependen del 1-alcohol considerado (tabla 4.7).

1-Alcohol	K_A	$P_A^*/\text{J} \cdot \text{cm}^3$	$V_A^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol	986 [41]	443.6 [1]	32.13 [1]
1-Propanol	197 [42]	417.9 [1]	61.22 [1]
1-Butanol	175 [41]	422.7 [1]	75.70 [1]
1-Heptanol	101 [41]	417.9 [1]	118.90 [1]
1-Decanol	88 [42]	447.6 [35]	159.83 [35]

Tabla 4.7: Parámetros de reducción: P_A^* , V_A^* y constante de asociación K_A de diversos 1-alcoholes a $T = 298.15\text{ K}$

Los correspondientes parámetros ERAS para la ciclohexilamina fueron obtenidos del trabajo [43] y están listados en la tabla 4.8.

Ciclohexilamina	
K_B	0.75
$P_B^*/\text{J} \cdot \text{cm}^3$	480.3
$V_B^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	95.29
$\Delta h_B^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	-15
$\Delta v_B^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	-6.8

Tabla 4.8: Parámetros ERAS de la ciclohexilamina a $T = 298.15\text{ K}$

Los parámetros ERAS de los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina, obtenidos mediante los correspondientes cálculos a partir de los datos experimentales, se encuentran en la tabla 4.9. Debido a la inexistencia de datos de H_m^E , la estimación de los parámetros se han realizado asumiendo que los valores de Δh_{AB}^* son esencialmente igual que en los sistemas 1-alcohol + hexilamina [2]. Los parámetros del sistema etanol+ ciclohexilamina han sido estimados.

1-Alcohol + ciclohexilamina	K_{AB}	$\Delta h_{AB}^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta v_{AB}^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$X_{AB}/\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$
Metanol	2500	-41.8	-12.3	5
Etanol	2000	-37	-11.5	5
1-Propanol	1500	-36	-10.8	5
1-Butanol	1400	-36	-10.6	5
1-Pentanol	1200	-36	-10.3	5
1-Heptanol	500	-36	-10.3	6
1-Decanol	190	-36	-10.3	6

Tabla 4.9: Parámetros ERAS de sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina para composición equimolar a $T = 298.15$ K.

1-Alcohol + ciclohexilamina	$H_m^E/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$			$V_m^E/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$		
	ERAS	Química	Física	ERAS	Química	Física
Metanol	-3221	-3268	46	-1.75	-1.687	-0.063
1-Propanol	-2281	-2367	85	-1.42	-1.432	0.013
1-Butanol	-2314	-2412	98	-1.296	-1.335	0.039
1-Pentanol	-2366	-2475	108	-1.147	-1.198	0.051
1-Heptanol	-2247	-2396	149	-0.978	-1.093	0.115
1-Decanol	-1868	-2039	169	-0.778	-0.875	0.097

Tabla 4.10: V_m^E y H_m^E obtenidos mediante los parámetros ERAS de la tabla 4.9 de los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina para composición equimolar a $T = 298.15$ K.

K_{AB} , Δh_{AB}^* y Δv_{AB}^* son la constante de asociación, la entalpía de asociación y el volumen de asociación del componente A (1-alcohol) con el componente B (amina) y X_{AB} es el parámetro que describe la interacción física. En el modelo ERAS es importante definir quien actúa como componente A y B ya que al permutar los componentes el resultado no es el mismo.

A partir de los parámetros ERAS de la tabla 4.9 se han determinado de las propiedades V_m^E y H_m^E , así como sus respectivas contribuciones química y física, de los sistemas estudiados en este trabajo. Los resultados obtenidos para una composición equimolar a $T = 298.15$ K se encuentran en la tabla 4.10 mientras que, la comparación entre los resultados del modelo y los datos experimentales se pueden ver en las figuras 4.6, 4.7 y 4.8.

Como se puede observar el modelo ERAS describe el comportamiento de los sistemas con buena precisión aunque, existen algunas discrepancias entre los resultados teóricos y experimentales del V_m^E de sistemas con alcoholes más largos. Particularmente, para el sistema con el 1-decanol, el modelo sobreestima la asociación cruzada entre componentes en la zona de alta concentración molar del alcohol.

Si analizamos cuidadosamente los parámetros de interacción obtenidos (tabla 4.9) se puede concluir:

- i. Los elevados valores de K_{AB} , $|\Delta h_{AB}^*|$ y $|\Delta v_{AB}^*|$ indican la existencia de fuertes interacciones entre las moléculas de alcohol y de la amina.
- ii. Al incrementarse la longitud del alcohol de la mezcla se produce una disminución de K_{AB} que indica que el número de interacciones $\text{OH} \cdots \text{N}$ disminuyen con el tamaño del alcohol n_{OH} . También hay que destacar que el valor del parámetro Δh_{AB}^* aumenta del metanol al 1-propanol, para permanecer constante en los restantes 1-alcoholes.
- iii. El parámetro que caracteriza la contribución física a la función de exceso, X_{AB} , posee un valor bajo. Por lo tanto, la contribución química es la que principalmente determina el valor de la propiedad de exceso. Así, por ejemplo, si consideramos el valor del volumen molar de exceso que predice el modelo ERAS para $x = 0.5$, la contribución química será de $V_{m,\text{quim}}^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1.432$ para el 1-propanol y $V_{m,\text{quim}}^E / \text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} = -1.093$ para el 1-heptanol.

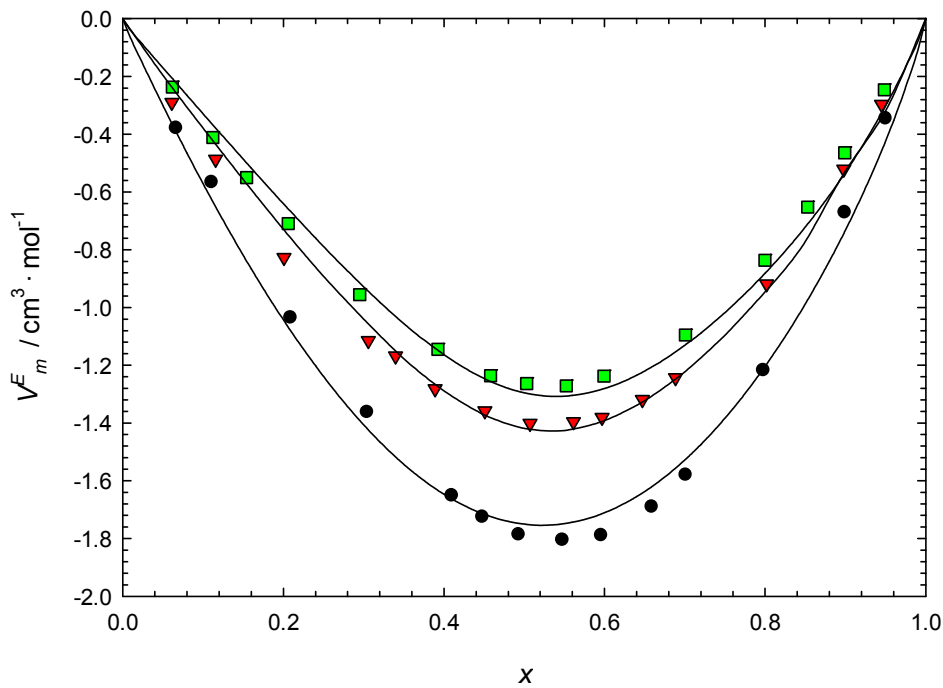


Figura 4.6 Datos experimentales V_m^E a $T = 298.15$ K de los sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1-x$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol. Líneas sólidas: predicción del modelo ERAS según los parámetros de la tabla 4.9.

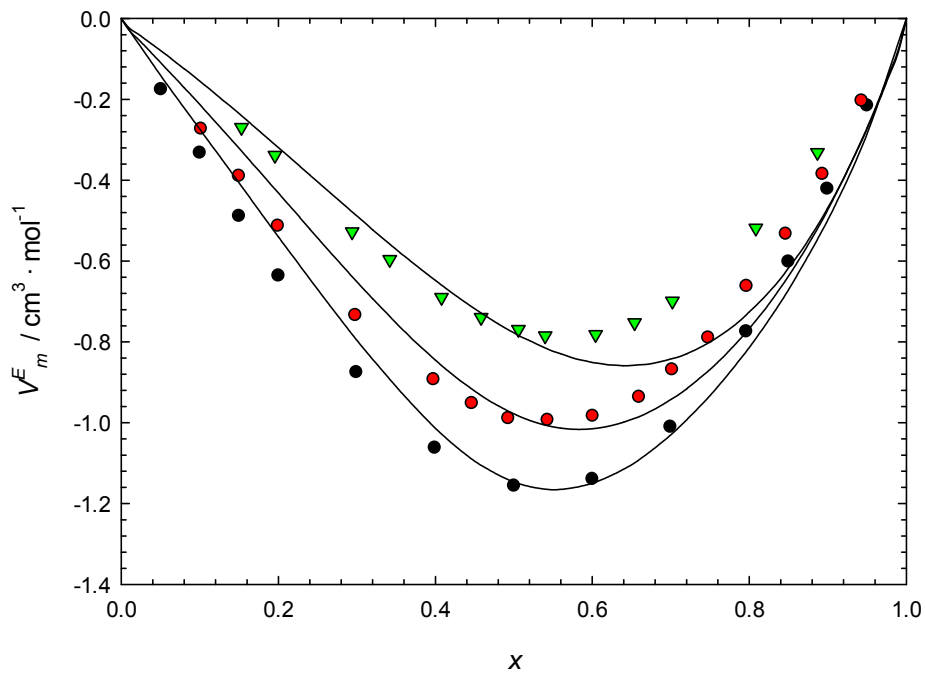


Figura 4.7: Datos experimentales V_m^E a $T = 298.15$ K de los sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1-x$). Símbolos: (●) 1-pentanol [44], (●) 1-heptanol, (▼) 1-decanol. Líneas sólidas: predicción del modelo ERAS según los parámetros de la tabla 4.9.

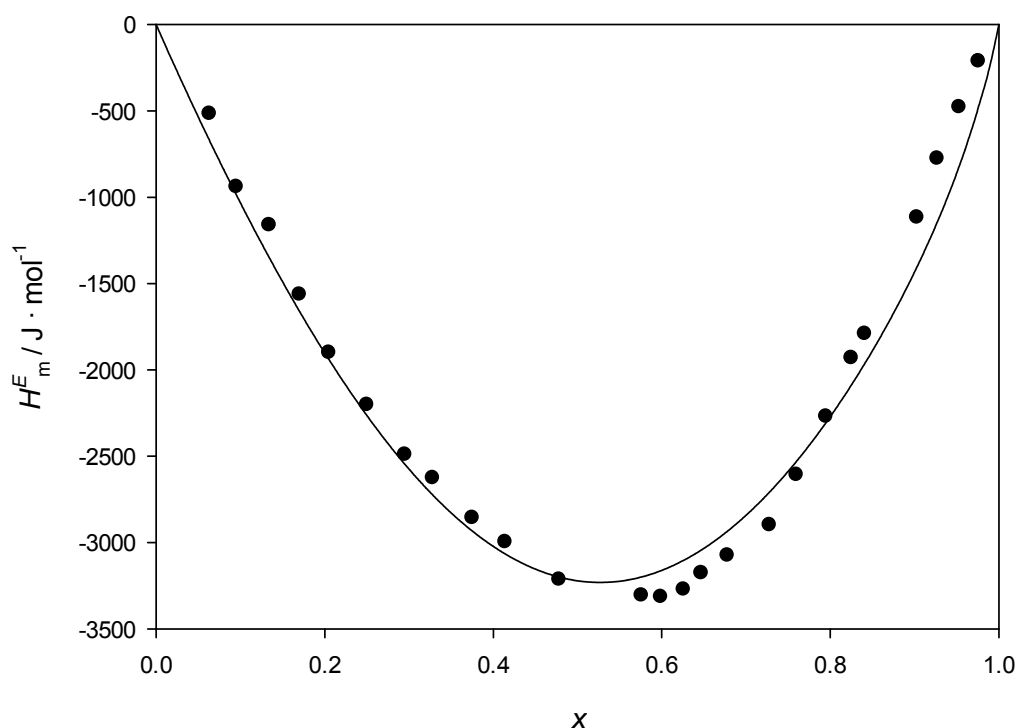


Figura 4.8: Datos experimentales H_m^E a $T = 298.15$ K del sistema metanol (x) + ciclohexilamina ($1-x$). Símbolos: (●) metanol [45]. Líneas sólidas: predicción del modelo ERAS según los parámetros de la tabla 4.9.

Es interesante comparar los parámetros de interacción obtenidos para los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina, con las mezclas 1-alcohol + 1-hexilamina, o di- n -propilamina, o N,N,N -triethylamina [1, 2] (tabla 4.10).

1-Alcohol + 1-hexilamina	K_{AB}	$\Delta h_{AB}^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta v_{AB}^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$X_{AB}/\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$
Metanol	2500	-42.5	-10.6	5
Etanol	2000	-37	-9.1	5
1-Propanol	1500	-36	-9.1	5
1-Butanol	1400	-36	-9.1	5
1-Pentanol	1100	-36	-9.1	5
1-Heptanol	600	-36	-9.1	10
1-Octanol	550	-36	-9.1	10

1-Alcohol + di- <i>n</i> -propilamina	K_{AB}	$\Delta h_{AB}^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta v_{AB}^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$X_{AB}/\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$
Metanol	1600	-42.4	-12.2	5
Etanol	1000	-37.0	-10.6	5
1-Propanol	825	-34.5	-10.6	5
1-Butanol	790	-34.5	-10.6	5
1-Pentanol	740	-34.5	-10.6	5
1-Heptanol	430	-34.5	-10.6	5
1-Octanol	250	-34.5	-10.6	5
1-Alcohol + <i>N,N,N</i> -trietilamina	K_{AB}	$\Delta h_{AB}^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta v_{AB}^*/\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$	$X_{AB}/\text{J} \cdot \text{cm}^{-3}$
Metanol	620	-35.3	-13.2	5
Etanol	250	-32.5	-12.2	5
1-Propanol	170	-31.5	-12.2	5
1-Butanol	160	-30.5	12.2	5
1-Pentanol	150	-30.5	-12.2	5
1-Heptanol	100	-30.5	12.2	10
1-Octanol	80	-30.5	12.2	10

Tabla 4.10: Parámetros ERAS de sistemas 1-alcohol + amina lineal primaria, secundaria o terciaria a temperatura $T = 298.15 \text{ K}$.

El comportamiento de los parámetros ERAS en los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina, o 1-hexilamina, o di-*n*-propilamina, o *N,N,N*-trietilamina son similares y se caracterizan por los elevados valores de K_{AB} , $|\Delta h_{AB}^*|$ y $|\Delta v_{AB}^*|$ así como un valor bajo del parámetro físico X_{AB} . Para un determinado alcohol, y según la predicción del modelo ERAS, la interacción entre moléculas distintas es más elevada en el caso de la ciclohexilamina y la 1-hexilamina, siendo la *N,N,N*-trietilamina la que menor interacción con las moléculas de 1-alcohol posee. En cambio, la variación relativa de los parámetros Δh_{AB}^* y Δv_{AB}^* sugiere que los efectos estructurales son más importantes en los casos de la *N,N,N*-trietilamina y la di-*n*-propilamina que en la ciclohexilamina y la

1-hexilamina. Se concluye que el grupo amino se encuentra más aislado estéricamente en la di-*n*-propilamina y en la *N,N,N*-triethylamina que en las aminas primarias. Si consideramos los sistemas de los 1-alcoholes con $n_{OH} \leq 5$ + ciclohexilamina, o hexilamina, notamos que los parámetro ERAS K_{AB} , Δh_{AB}^* y X_{AB} tienen prácticamente el mismo valor mientras que hay diferencia en cuanto al parámetro Δv_{AB}^* . Esto indica que la diferencia entre las mezclas con estas dos aminas primarias son principalmente debidas a efectos estructurales. Para 1-alcoholes con $n_{OH} > 5$ el parámetro K_{AB} de los sistemas con hexilamina es mayor que en las mezclas con ciclohexilamina, mientras que el ocurre todo lo contrario con el parámetro Δv_{AB}^* , lo que sugiere que los efectos de geometría molecular y estructurales de la mezclas son aún más importantes en este tipo de sistemas.

Viscosidades

En los sistemas estudiados en este trabajo, la desviación de la viscosidad con respecto al comportamiento lineal en la fracción molar $\Delta\eta$ adopta tanto valores positivos como negativos en función del 1-alcohol utilizado (figura 4.9).

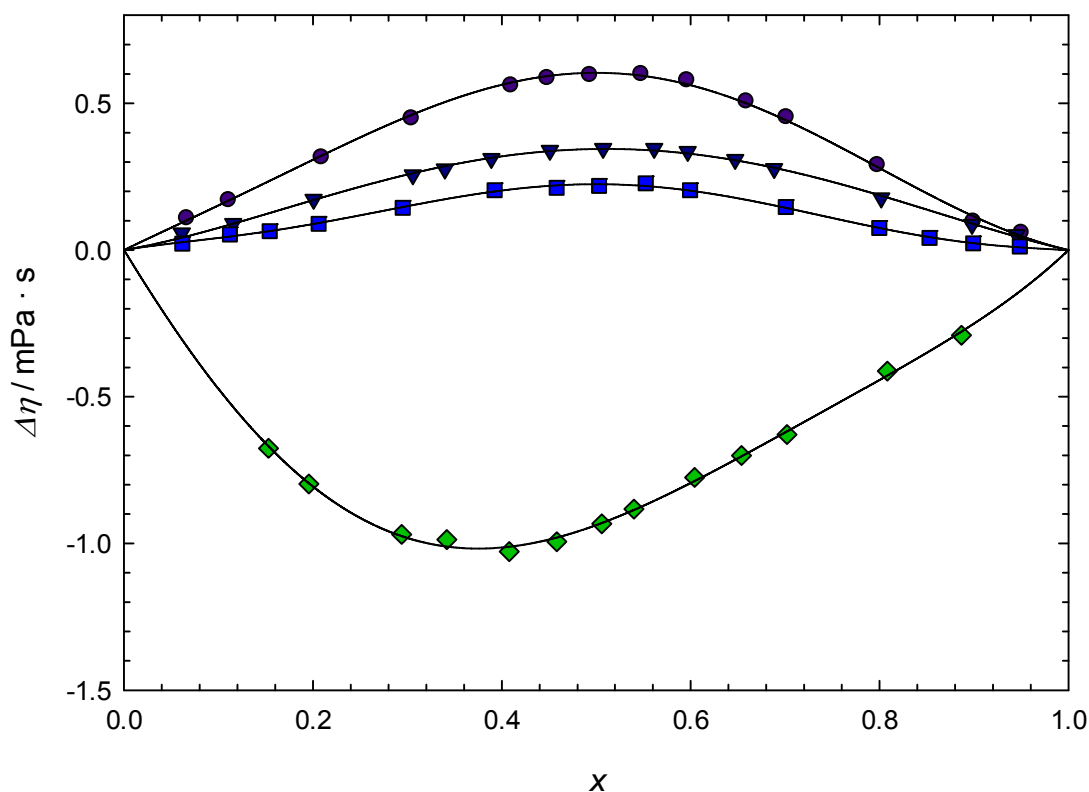


Figura 4.9: $\Delta\eta$ de sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a $T = 298.15$ K. Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-decanol. Líneas sólidas: resultados del ajuste a la ecuación Redlich-Kister (tabla 2.33)

Notamos que los valores de $\Delta\eta$ disminuyen a medida que aumenta el número de átomos de carbono en la cadena del 1-alcohol n_{OH} . Este tipo de comportamiento se encuentra igualmente en sistemas 1-alcohol + alcano o aminas (primarias, secundarias y terciarias).

Los sistemas 1-alcohol + alcano presentan valores negativos de $\Delta\eta$ (tabla 4.11), causado por la ruptura de los enlaces de puente de hidrógeno de los alcoholes por los alcanos [47]. La variación de $\Delta\eta$ con respecto a n_{OH} (figura 4.10) puede explicarse por la baja auto-asociación de los 1-alcoholes largos así como a un incremento de las interacciones dispersivas [48, 49].

1-alcohol + hexano	
(T = 298.15 K)	
	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
Etanol	-0.251 [53]
1-Propanol	-0.581 [53]
1-Butanol	-0.7877 [46]
1-Hexanol	-1.6833 [46]
1-Octanol	-2.610 [46]
1-alcohol + ciclohexano	
(T = 303.15 K)	
	$\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s}$
Etanol	-0.117 [47]
1-Propanol	-0.231 [47]
1-Butanol	-0.340 [47]
1-Pentanol	-0.445 [47]
1-Hexanol	-0.649 [47]
1-Heptanol	-0.866 [47]
1-Octanol	-1.206 [47]
1-Nonanol	-1.339 [47]
1-Decanol	-1.754 [47]

Tabla 4.11: $\Delta\eta$ de sistemas 1-alcohol + alcano para composición equimolar.

Valores de H_m^E correspondientes a los sistemas etanol + ciclohexano o hexano de 621 [58] y 548 $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [59], respectivamente, indican que el ciclohexano rompe más enlaces por puente de hidrógeno del etanol y por lo tanto, se puede esperar un sistema más fluido, o lo que es lo mismo, un valor de $\Delta\eta$ más negativo. Sin embargo, los datos experimentales no refrendan esta teoría (tabla 4.11) ya que los factores geométricos de las moléculas que forman la mezcla son más importantes que la ruptura de los enlaces de puente de hidrógeno del alcohol por parte de los alcanos.

Cuando se comparan valores de $\Delta\eta$ en sistemas formados por 1-alcohol determinado y un alcano o una amina (ambos de similar tamaño), notamos que $\Delta\eta$ es menor para los sistemas con alcano. La existencia de fuertes interacciones entre alcohol – amina es la causa de que $\Delta\eta$ sea mayor en los sistemas con aminas, que llegan a alcanzar valores positivos en mezclas con 1-alcoholes de cadena corta.

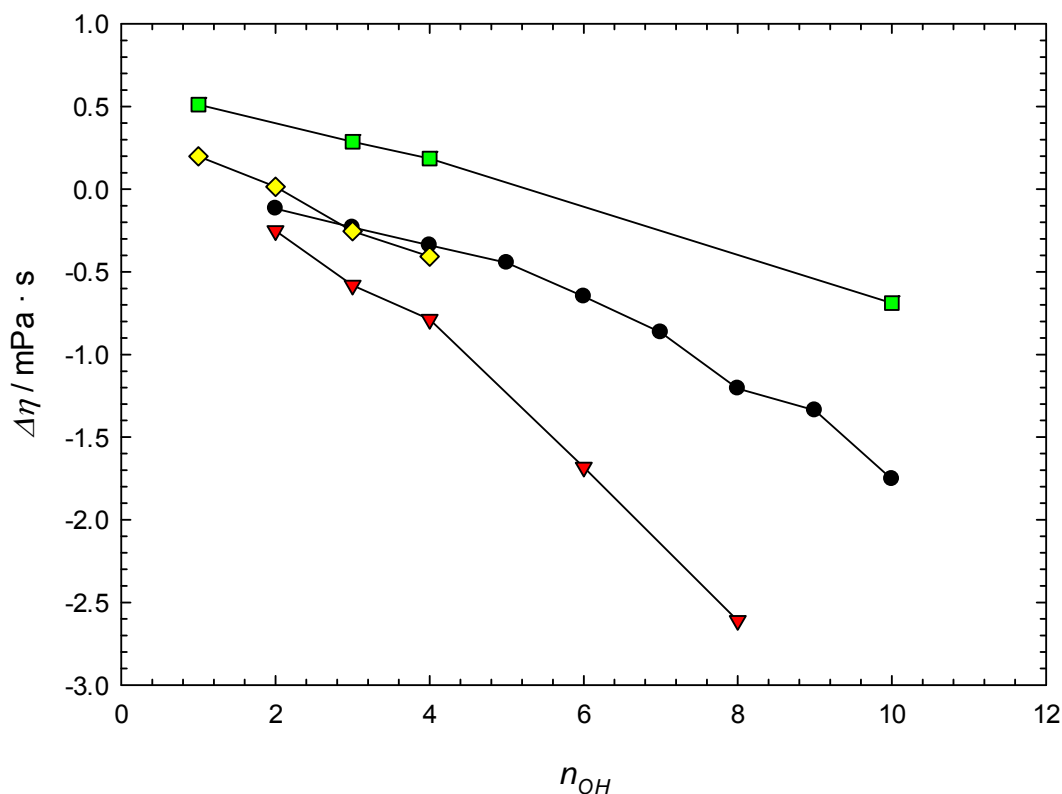


Figura 4.10: $\Delta\eta$ en función del número de átomos de carbono del 1-alcohol (n_{OH}) para sistemas 1-alcohol + alcano o amina a $T = 298.15$ o 303.15 K y composición equimolar. Símbolos: (●) ciclohexano [47], (▼) hexano [46, 53] ($T = 298.15$ K), (■) ciclohexilamina, (◆) 1-butilamina [19] ($T = 298.15$ K).

Es característico que en los sistemas con valores positivos de $\Delta\eta$ posean fuertes interacciones entre moléculas diferentes [50]. Mezclas como el metanol + 1-

propilamina ($\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s} = 0.132$) [18], metanol + 1-butilamina ($\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s} = 0.199$) [19], etanol + 1-butilamina ($\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s} = 0.015$) [19], metanol + piperidina ($\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s} [303.15 \text{ K}] = 0.112$) [54], cloroformo + *N,N,N*-triethylamina ($\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s} = 0.18$) [51] y cloroformo + 2-butanona ($\Delta\eta/\text{mPa} \cdot \text{s} [303.15 \text{ K}] = 0.115$) [52], son un ejemplo de disoluciones que cumplen este comportamiento.

La disminución de los valores de $\Delta\eta$ a medida que aumenta la longitud de la cadena del 1-alcohol sugiere que las interacciones entre las moléculas alcohol-amina se debilitan a causa de un mayor impedimento estérico del grupo OH de los 1-alcoholes de cadena larga (figura 4.11).

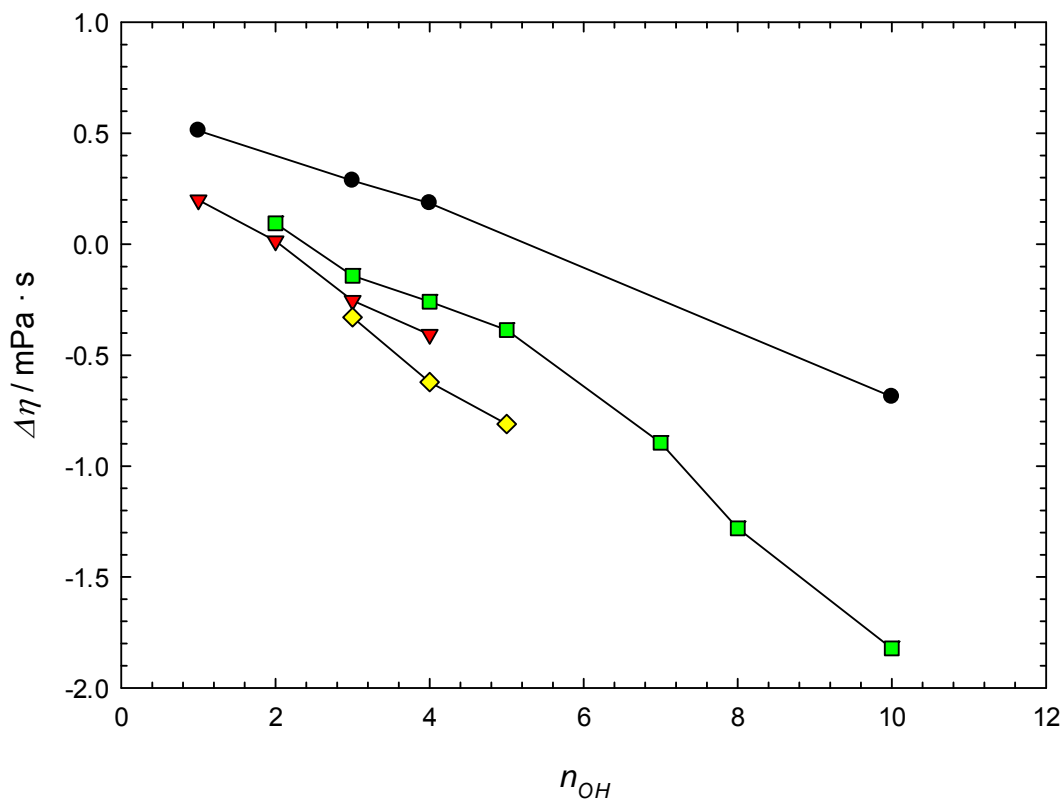


Figura 4.11: $\Delta\eta$ en función del número de átomos de carbono del 1-alcohol (n_{OH}) para sistemas 1-alcohol + amina a $T = 298.15$ o 303.15 K y composición equimolar. Símbolos: (\bullet) ciclohexilamina, (\blacktriangledown) 1-butilamina [19] ($T = 298.15$ K), (\blacksquare) di-*n*-propilamina [55], (\blacklozenge) *N,N,N*-trietilamina [56, 57].

Otro resultado de interés que se puede extraer de la figura 4.11, es el comportamiento de los diferentes tipos de aminas. Si comparamos los sistemas con las aminas isómeras, los valores más elevados de $\Delta\eta$ corresponden a la ciclohexilamina y los más bajos los presenta la *N,N,N*-trietilamina. Para una composición equimolar y a una temperatura $T = 298.15$ K, los valores de H_m^E y $\Delta\eta$ de los sistemas metanol +

ciclohexilamina o metanol + *N,N,N*-triethylamina son respectivamente, $-3248 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [15], $0.602 \text{ mPa} \cdot \text{s}$ y $-1925 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [14], $-1.5 \cdot 10^{-3} \text{ mPa} \cdot \text{s}$ [63], resultados que corroboran que las de las interacciones entre moléculas distintas tiene más peso que los factores de forma en el comportamiento de $\Delta\eta$ y η en las mezclas 1-alcohol + amina.

Por otro lado, es típico que las curvas $\eta(x)$ de las mezclas donde existan fuertes interacciones entre moléculas distintas presenten un máximo. Esto ocurre en el sistema 1-propanol + ciclohexilamina (figura 2.20) donde se puede observar un máximo mientras que, en la mezcla metanol + ciclohexilamina existe un intervalo de la fracción molar, hasta aproximadamente $x = 0.4$, donde la viscosidad es prácticamente constante entorno a un valor máximo (figura 2.17).

En los sistemas 1-alcohol + amina la viscosidad decrece al aumentar la temperatura [16, 18, 55]. Los valores de la variación de $\Delta\eta$ con la temperatura $\Delta(\Delta\eta)/\Delta T$ de los sistemas estudiados en este trabajo (tabla 4.12), van desde $-0.019 \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ de la mezcla con metanol hasta $0.058 \text{ mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$ del sistema con 1-decanol. El incremento que se produce en los valores de $\Delta(\Delta\eta)/\Delta T$ al aumentar la longitud de la cadena del 1-alcohol es debido a que $\Delta\eta$ posee un valor positivo en los alcoholes cortos y negativo para el sistema con el 1-decanol (figura 4.12).

Así mismo, los resultados obtenidos de $\Delta(\Delta\eta)/\Delta T$ revelan que la viscosidad η de los sistemas estudiados tiende al valor $(x_1 \eta_1 + x_2 \eta_2)$ al aumentar la temperatura debido a que, los efectos térmicos compensan, o atenúan, las interacción entre las moléculas diferentes que forman la mezcla.

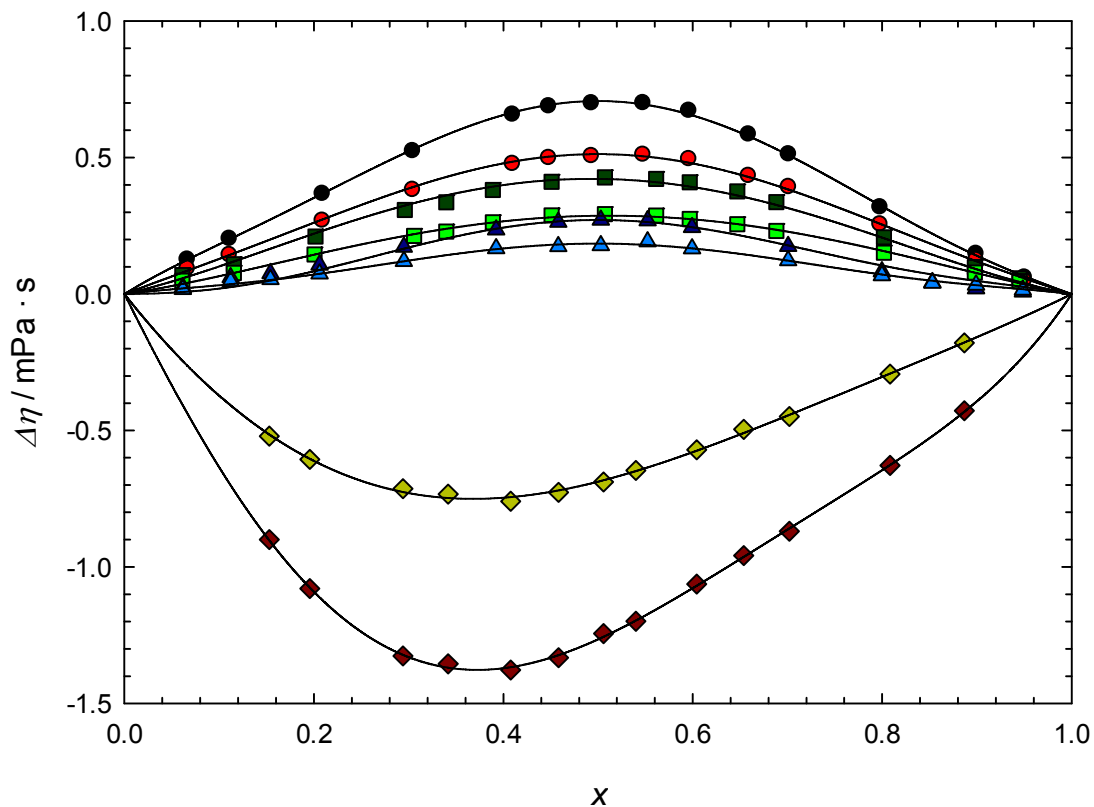


Figura 4.12: $\Delta\eta$ para sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina (1-x) a temperatura T . Símbolos: (●) metanol ($T = 293.15$ K), (●) metanol ($T = 303.15$ K), (■) 1-propanol ($T = 293.15$ K), (■) 1-propanol ($T = 303.15$ K), (▲) 1-butanol ($T = 293.15$ K), (▲) 1-butanol ($T = 303.15$ K), (◆) 1-decanol ($T = 293.15$ K), (◆) 1-decanol ($T = 303.15$ K) Líneas sólidas: resultados del ajuste a la ecuación Redlich-Kister (tabla 2.33).

1-Alcohol + ciclohexilamina	$\Delta(\Delta\eta)/\Delta T / \text{mPa} \cdot \text{s} \cdot \text{K}^{-1}$
Metanol	-0.019
1-Propanol	-0.013
1-Butanol	-0.009
1-Decanol	0.058

Tabla 4.12: $\Delta(\Delta\eta)/\Delta T$ de sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina a composición equimolar.

En este trabajo se han ajustado los datos experimentales de la viscosidad a las ecuaciones de Grumberg-Nissan, Hind, Frenkel, Katti-Chaudhri, Heric, Mc Allister y

Teja-Rice, todas ellas desarrolladas en el capítulo 3. Para aplicar el modelo de Teja-Rice es necesario disponer de los datos de las propiedades críticas de los componentes puros [60-62]. El valor del volumen crítico de la ciclohexilamina $V_c = 333.5 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$, se calculó mediante el método de Joback [61]. Los parámetros obtenidos como resultado de los ajustes a las diferentes ecuaciones se encuentran en la tabla 4.13.

Metanol + ciclohexilamina						
Ecuación	$T = 293.15 \text{ K}$		$T = 298.15 \text{ K}$		$T = 303.15 \text{ K}$	
	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r
Grumberg-Nissan $G_{12}/1$	2.34	0.07	2.23	0.06	2.12	0.06
Hind $\eta_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	2.66	0.04	2.34	0.04	2.06	0.03
Frenkel $F_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	3.61	0.07	3.12	0.06	2.68	0.06
Katti-Chaudhri $W/J \cdot \text{mol}^{-1}$	6700	0.07	6600	0.07	6400	0.07
Teja-Rice $\alpha_{12}/1$	1.240	0.02	1.233	0.02	1.225	1.017
Mc Allister $Z_{12}, Z_{21}/\text{cSt}$	$Z_{12} = 3.67$ $Z_{21} = 2.56$	0.008	$Z_{12} = 3.20$ $Z_{21} = 2.27$	0.014	$Z_{12} = 2.807$ $Z_{21} = 2.010$	0.005
Heric $\alpha_{12}, \alpha_{21}/1$	$\alpha_{12} = 2.864$ $\alpha_{21} = 1.19$	0.008	$\alpha_{12} = 2.749$ $\alpha_{21} = 1.14$	0.014	$\alpha_{12} = 2.629$ $\alpha_{21} = 1.106$	0.005
1-Propanol + ciclohexilamina						
Ecuación	$T = 293.15 \text{ K}$		$T = 298.15 \text{ K}$		$T = 303.15 \text{ K}$	
	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r
Grumberg-Nissan $G_{12}/1$	0.678	0.012	0.629	0.010	0.596	0.009
Hind $\eta_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	0.949	0.013	2.571	0.012	2.248	0.010

Frenkel $F_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	1.110	0.012	0.969	0.010	0.832	0.009
Katti-Chaudhri $W/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	1730	0.011	1630	0.010	1580	0.009
Teja-Rice $\alpha_{12}/1$	1.0262	0.017	1.0249	0.013	1.0221	0.013
Mc Allister $Z_{12}, Z_{21}/\text{cSt}$	$Z_{12}= 3.259$ $Z_{21} = 3.121$	0.011	$Z_{12}= 2.878$ $Z_{21} = 2.738$	0.009	$Z_{12}= 2.536$ $Z_{21} = 2.415$	0.008
Heric $\alpha_{12}, \alpha_{21}/1$	$\alpha_{12} = 0.709$ $\alpha_{21} = 0.014$	0.011	$\alpha_{12} = 0.654$ $\alpha_{21} = 0.026$	0.009	$\alpha_{12} = 0.627$ $\alpha_{21} = 0.027$	0.008
1-Butanol + ciclohexilamina						
Ecuación	$T = 293.15 \text{ K}$		$T = 298.15 \text{ K}$		$T = 303.15 \text{ K}$	
	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r
Grumberg-Nissan $G_{12}/1$	0.390	0.016	0.369	0.014	0.339	0.011
Hind $\eta_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	3.002	0.016	2.633	0.014	2.294	0.011
Frenkel $F_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	1.120	0.016	0.987	0.014	0.992	0.011
Katti-Chaudhri $W/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	900	0.016	850	0.014	800	0.011
Teja-Rice $\alpha_{12}/1$	1.0129	0.020	1.0131	0.017	1.0105	0.014
Mc Allister $Z_{12}, Z_{21}/\text{cSt}$	$Z_{12}= 3.456$ $Z_{21} = 3.291$	0.016	$Z_{12}= 3.063$ $Z_{21} = 2.895$	0.013	$Z_{12}= 2.701$ $Z_{21} = 2.531$	0.010
Heric $\alpha_{12}, \alpha_{21}/1$	$\alpha_{12} = 0.370$ $\alpha_{21} = -0.123$	0.016	$\alpha_{12} = 0.348$ $\alpha_{21} = -0.105$	0.013	$\alpha_{12} = 0.318$ $\alpha_{21} = -0.084$	0.010

1-Heptanol + ciclohexilamina						
Ecuación	T = 293.15 K		T = 298.15 K		T = 303.15 K	
	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r
Grumberg-Nissan $G_{12}/1$	0.439	0.017	0.432	0.015	0.48	0.02
Hind $\eta_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	4.11	0.02	3.60	0.02	3.21	0.03
Frenkel $F_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	4.86	0.017	4.19	0.015	3.64	0.02
Katti-Chaudhri $W/J \cdot \text{mol}^{-1}$	1050	0.017	1050	0.015	1180	0.02
Teja-Rice $\alpha_{12}/1$	1.0288	0.017	1.0324	0.012	1.0315	0.02
Mc Allister $Z_{12}, Z_{21}/\text{cSt}$	$Z_{12} = 6.47$ $Z_{21} = 4.40$	0.019	$Z_{12} = 5.59$ $Z_{21} = 3.82$	0.015	$Z_{12} = 4.75$ $Z_{21} = 3.38$	0.02
Heric $\alpha_{12}, \alpha_{21}/1$	$\alpha_{12} = 0.44$ $\alpha_{21} = -0.05$	0.019	$\alpha_{12} = 0.428$ $\alpha_{21} = -0.02$	0.015	$\alpha_{12} = 0.47$ $\alpha_{21} = -0.04$	0.02
1-Decanol + ciclohexilamina						
Ecuación	T = 293.15 K		T = 298.15 K		T = 303.15 K	
	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r	Parámetro	σ_r
Grumberg-Nissan $G_{12}/1$	0.920	0.016	0.869	0.012	0.835	0.011
Hind $\eta_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	5.74	0.04	4.96	0.03	4.32	0.03
Frenkel $F_{12}/\text{mPa} \cdot \text{s}$	8.83	0.016	7.33	0.012	6.17	0.011

Katti-Chaudhri $W/J \cdot \text{mol}^{-1}$	2500	0.014	2420	0.011	2370	0.010
Teja-Rice $\alpha_{12}/1$	1.0762	0.02	1.0740	0.02	1.0730	0.02
Mc Allister $Z_{12}, Z_{21}/\text{cSt}$	$Z_{12}= 12.45$ $Z_{21} = 6.56$	0.015	$Z_{12}= 10.36$ $Z_{21} = 5.58$	0.011	$Z_{12}= 8.70$ $Z_{21} = 4.80$	0.010
Heric $\alpha_{12}, \alpha_{21}/1$	$\alpha_{12} = 1.031$ $\alpha_{21} = -0.02$	0.015	$\alpha_{12} = 0.976$ $\alpha_{21} = -0.01$	0.011	$\alpha_{12} = 0.941$ $\alpha_{21} = -0.01$	0.010

Tabla 4.13: Parámetros del ajuste de las ecuaciones semi-empíricas utilizadas para la correlación de la viscosidad de sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina a temperatura T .

Donde la desviación relativa estándar (σ_r) se define como:

$$\sigma(F) = \left[\frac{1}{N - k} \sum \left(\frac{F_{cal} - F_{exp}}{F_{exp}} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (4.2)$$

El parámetro obtenido del ajuste de la ecuación de Grumberg –Nissan (G_{12}), nos da cuenta de la fuerza de la interacción entre los componentes de la mezcla y es proporcional a la energía de intercambio. Valores de G_{12} pequeños y negativos implican desviaciones positivas del sistema con respecto a la ley de Raoult, En cambio, valores positivos de G_{12} son característicos de mezclas con fuertes interacciones entre moléculas diferentes y por lo tanto, desviaciones negativas con respecto a la ley de Raoult [50, 51]. En la figura 4.13 se puede observar la predicción de la viscosidad de los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina utilizando la ecuación de Grumberg –Nissan, junto con los datos obtenidos experimentalmente.

Los valores de G_{12} de los sistemas estudiados disminuyen a partir del sistema con metanol hasta el 1-butanol aumentando progresivamente hasta el sistema 1-decanol. Esta evolución de G_{12} puede encontrarse también en los sistemas 1-alcohol + dipropilamina, donde se produce una disminución desde el sistema con etanol ($G_{12} = 0.74$) hasta el 1-propanol incrementando su valor regularmente hasta la mezcla con 1-decanol ($G_{12} = 1.12$) [55]. Este comportamiento se produce con todos los parámetros obtenidos de los ajustes a las diferentes ecuaciones semi-empíricas probadas en este trabajo. La causa hay que buscarla en el hecho de que ninguno de estos modelos tiene en cuenta el factor estructural de las moléculas involucradas en la

mezcla y cómo influye en sus interacciones. Aun así, las predicciones de la viscosidad tiene un error relativo de un 1%, excepto en el sistema con el metanol que dependiendo de la ecuación utilizada fluctúa entre un 1.5% y un 7%, aproximadamente.

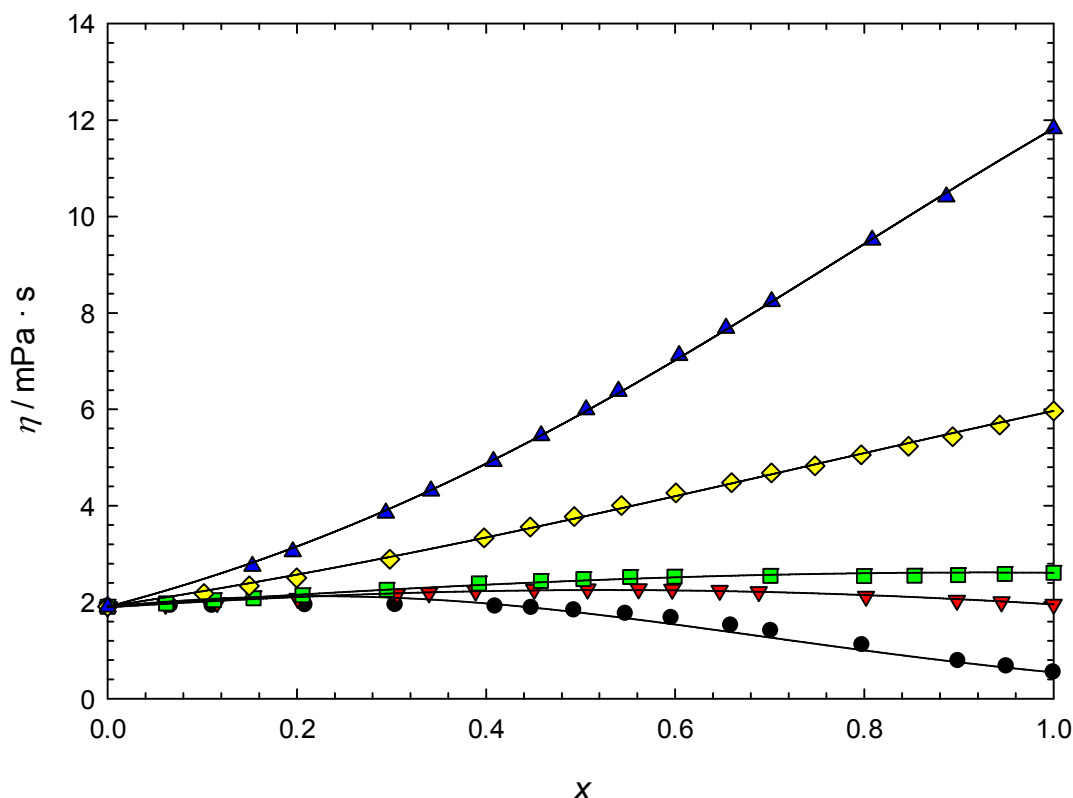


Figura 4.13: η de sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a temperatura $T = 298.15$ K. Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol. Líneas sólidas: predicción de η utilizando la ecuación de Grumberg –Nissan.

A partir de la dependencia con la temperatura de los datos de viscosidad η y de densidad ρ , se ha calculado la energía de Gibbs de activación de flujo viscoso ΔG^* de la mezcla de acuerdo con la teoría Eyring [64] mediante la ecuación:

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T \Delta S^* \quad (4.3)$$

Previamente es necesario determinar la entalpía ΔH^* y la entropía ΔS^* de activación de flujo viscoso realizando un ajuste lineal por el método de mínimos cuadrados de $\ln(\eta V_m / h N_A)$ frente a $1/T$ de la expresión [65,66]:

$$\ln \frac{\eta V_m}{h N_A} = \frac{\Delta H^*}{R T} - \frac{\Delta S^*}{R} \quad (4.4)$$

Una vez efectuados los cálculos necesarios para la obtención de ΔH^* , ΔS^* y ΔG^* (tabla 4.14), hay que remarcar los valores pequeño de ΔS^* durante la activación del flujo viscoso, por lo que ΔG^* está principalmente determinado por los efectos entálpicos. Los bajos valores de la entropía de activación se deben a que los 1-alcoholes, las aminas y sus mezclas son líquidos altamente estructurados debidos a la auto-asociación vía enlace de puente de hidrógeno que presentan así como, la fuerte interacción entre las moléculas 1-alcohol-amina que aparecen en las mezclas binarias. Si se compara los valores para del 1-propanol o 1-decanol + ciclohexilamina o di-*n*-propilamina, se puede observar que la contribución entálpica más pequeña en el caso de la di-*n*-propilamina debido al menor número de enlaces por puente de hidrógeno que puede formar la amina secundaria. En el caso del 1-propanol o 1-butanol + ciclohexano, ΔH^* es aún más pequeño a causa de la ruptura por parte del alcano de los enlaces por puente de hidrógeno de los 1-alcoholes.

La dependencia de $\Delta G^*(x)$ con la concentración de los sistemas estudiados en este trabajo (ver figura 4.14), es similar a lo que ocurre con la viscosidad dinámica $\eta(x)$, y está principalmente determinada por la fuerza de interacción entre las moléculas de 1-alcohol - ciclohexilamina. Para una composición equimolar ΔG^* cambia de forma lineal con el número de átomos de carbono de los 1-alcoholes n_{OH} de acuerdo a la relación $\Delta G^* = 14 + 0.514 \cdot n_{OH}$ ($r = 0.9998$). Este hecho subraya la importancia de los efectos geométricos y de tamaño en la variación de ΔG^* al cambiar el 1-alcohol de la mezcla.

Sistema	$\Delta H^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\Delta S^*/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	$\Delta G^*/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol+ciclohexilamina	17.6	10.2	14.6
1-Propanol+ ciclohexilamina	18.6	10.2	15.5
1-Butanol+ ciclohexilamina	18.7	9.2	15.9
1-Heptanol+ ciclohexilamina	21.2	12.1	17.6
1-Decanol+ ciclohexilamina	24.8	18.7	19.2
1-Propanol+di-<i>n</i>-propilamina [55]	16.8	9.0	14.1
1-Decanol+ di-<i>n</i>-propilamina [55]	20.3	8.1	17.9
1-Propanol+ciclohexano [67]	14.4	2.0	13.8
1-butanol+ciclohexano [67]	15.7	4.4	14.4

Tabla 4.14: Parámetros de activación del flujo viscoso: entalpía ΔH^* , entropía ΔS^* y energía de Gibbs ΔG^* de sistemas 1-alcohol + amina o alcano a composición equimolar y temperatura $T = 298.15$ K.

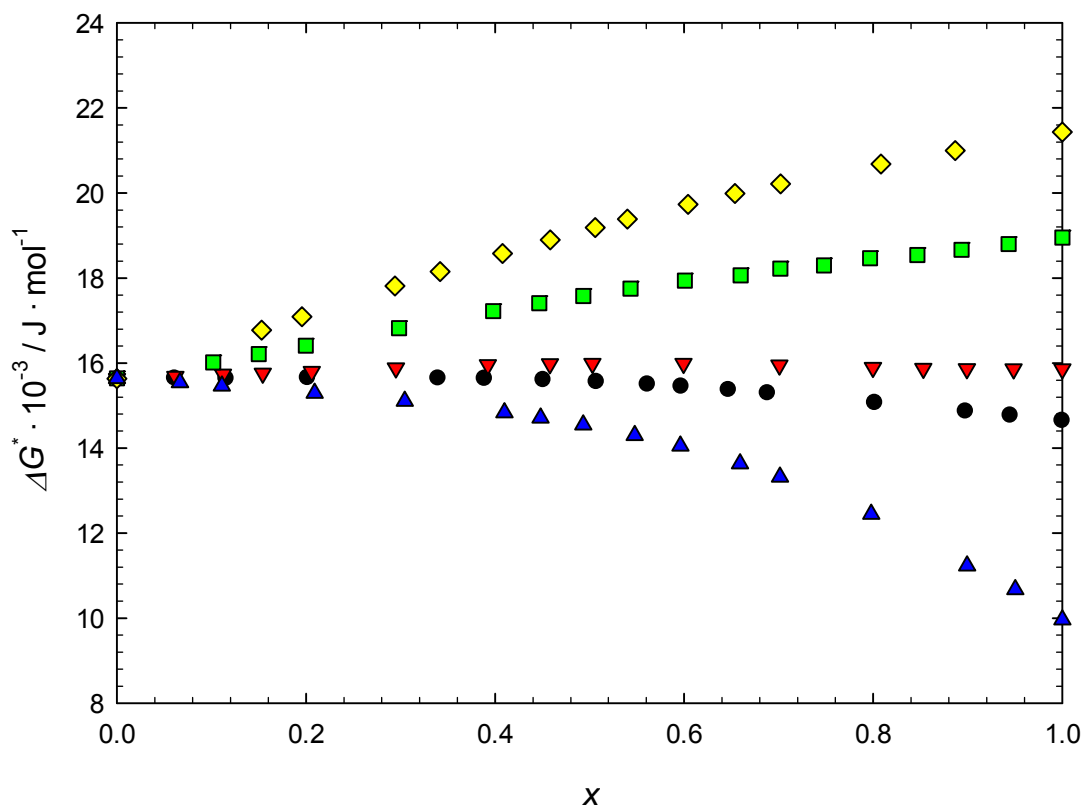


Figura 4.14: ΔG^* de sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a temperatura $T = 298.15$ K. Símbolos: (▲) metanol, (●) 1-propanol, (▼) 1-butanol, (■) 1-heptanol, (◆) 1-decanol.

Para ampliar el estudio del comportamiento de la energía de activación del flujo viscoso, se ha determinado desviación de la energía de Gibbs de activación con respecto al comportamiento lineal (ver tabla 4.15) utilizando la expresión:

$$\Delta(\Delta G^*) = \Delta G^* - x_1 \Delta G_1^* - x_2 \Delta G_2^* \quad (4.5)$$

La variación de $\Delta(\Delta G^*)$ con el número de átomos de carbono de los 1-alcóholes n_{OH} es similar a la seguida por otros sistemas como el 1-alcohol + 1-propilamina [16] o + di- n -propilamina [55], o + 1-dibutilamina [55], o + ciclohexano [47], en los cuales existen grandes diferencias en tamaño y energía de cohesión entre los componentes de la mezcla [55, 19].

Por otro lado, notamos que los valores de $\Delta(\Delta G^*)$ son positivos en los sistemas con ciclohexilamina y di- n -propilamina mientras que, para las mezclas con ciclohexano varían desde valores negativos con alcoholes cortos a cantidades positivas si se utiliza alcoholes largos. Así para una temperatura $T = 303.15$ K y considerando una mezcla de

composición equimolar los valores de $\Delta(\Delta G^*)$ de los sistemas anteriormente citados son:

$$\Delta(\Delta G^*)_{\text{ciclohexilamina}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 412 (n_{OH} = 3); 605 (n_{OH} = 10)$$

$$\Delta(\Delta G^*)_{\text{ciclohexano}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -281 (n_{OH} = 3); 438 (n_{OH} = 10) [47]$$

$$\Delta(\Delta G^*)_{\text{di-n-propilamina}}/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 200 (n_{OH} = 3); 740 (n_{OH} = 10) [55]$$

Sistema	$\Delta(\Delta G^*)/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$
Metanol+ciclohexilamina	1715
1-Propanol+ ciclohexilamina	428
1-Butanol+ ciclohexilamina	246
1-Heptanol+ ciclohexilamina	290
1-Decanol+ ciclohexilamina	617

Tabla 4.14: Desviación de la energía de Gibbs de activación del flujo viscoso $\Delta(\Delta G^*)$ de sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina para una composición equimolar y una temperatura $T=298.15$ K.

Se puede concluir que las fuertes interacciones entre moléculas diferentes y las diferencias de tamaño de las moléculas de los componentes que forman la mezcla, contribuye de forma positiva al valor de $\Delta(\Delta G^*)$. Así mismo, los efectos de forma de las moléculas influyen notablemente en el valor de la viscosidad de la mezcla.

Si anteriormente se ha descrito que la dependencia de $\Delta G^*(x)$ con la concentración es similar a lo que ocurre con la viscosidad dinámica $\eta(x)$, existe un comportamiento similar entre la variación de $\Delta(\Delta G^*)(x)$ con la concentración y la de $\Delta\eta(x)$ (ver figura 4.9 y 4.15), excepto en el sistema 1-decanol + ciclohexilamina donde $\Delta\eta(x) < 0$ y $\Delta(\Delta G^*)(x) > 0$, en todo el rango de concentración. La causa hay que buscarla en el modelo de Eyring, del que deriva la ecuación que determina el valor de $\Delta G^*(x)$ (ecuaciones 4.3 y 4.4), que no tiene en cuenta los efectos de forma y las diferencias de tamaño de las moléculas involucradas en la mezcla, factores que influyen muy notablemente en la viscosidad.

Se ha realizado un ajuste por el método de mínimos cuadrados de los datos experimentales de $\Delta(\Delta G^*)(x)$ a la ecuación de Redlich-Kister, los parámetros obtenidos de dicho ajuste se encuentran en la tabla 4.15.

1-Alcohol	T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	$\sigma(\Delta(\Delta G^*))$
Metanol	293.15	7010	3000	-400	-700	14
	298.15	6860	3100	-700	-1400	23
	303.15	6640	2890	-200	-400	13
1-Propanol	293.15	1820	30	-840		8
	298.15	1710	60	-730		7
	303.15	1650	70	-640		8
1-Butanol	293.15	1030	-230	-990		8
	298.15	980	-200	-880		8
	303.15	910	-150	-690		8
1-Heptanol	293.15	1186	230	-1170		5
	298.15	1158	220	-980		8
	303.15	1310	200	-1100		37
1-Decanol	293.15	2577	248	-930		4
	298.15	2468	190	-680		6
	303.15	2420	160	-620		8

Tabla 4.15: Coeficientes A_i y desviación estándar $\sigma(\Delta(\Delta G^*))$ (ecuación 2.7) para la representación de $\Delta(\Delta G^*)$ a temperatura T para sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina por la ecuación 2.6

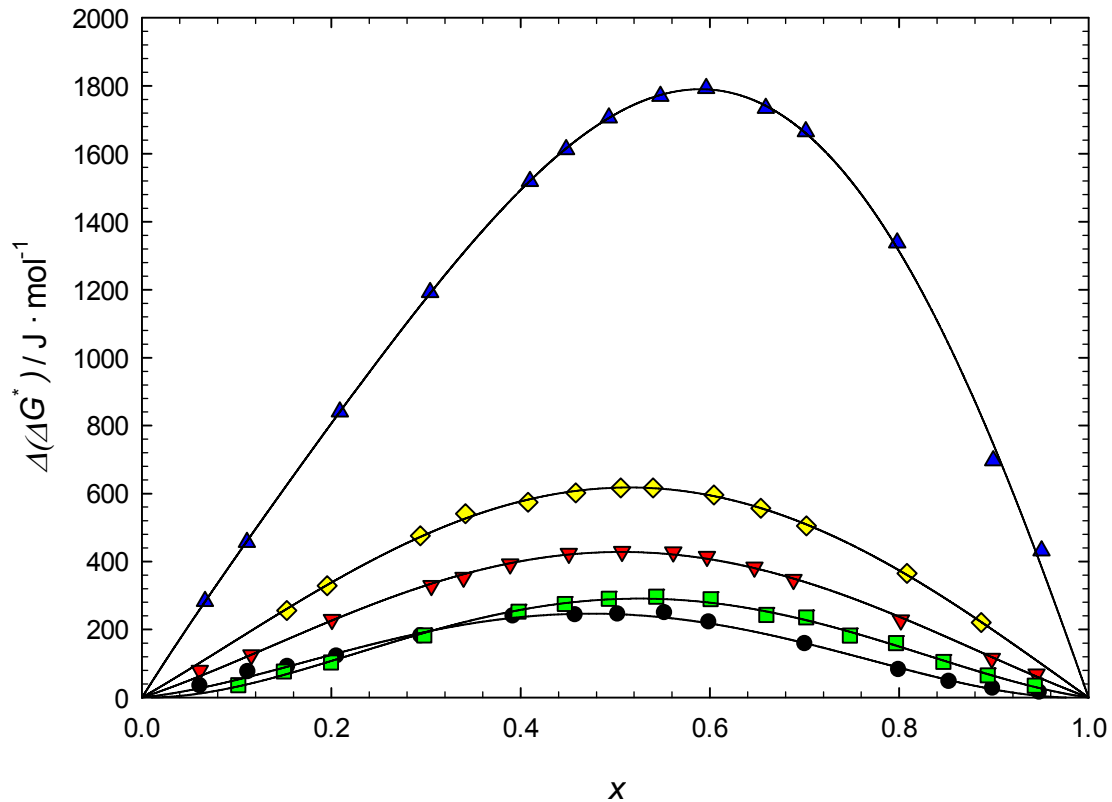


Figura 4.15: $\Delta(\Delta G^*)$ de sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1-x$) a temperatura $T = 298.15$ K. Símbolos: (\blacktriangle) metanol, (\blacktriangledown) 1-propanol, (\bullet) 1-butanol, (\blacksquare) 1-heptanol, (\blacklozenge) 1-decanol. Líneas sólidas: resultados del ajuste a la ecuación Redlich-Kister (tabla 4.15)

Permitividad e índice de refracción

La magnitud de la permitividad relativa estática ϵ_r de un sistema líquido está determinada por el momento dipolar permanente y por la polarizabilidad de las moléculas. Así mismo, la estructura y las relaciones dinámicas entre las moléculas que forman la mezcla son factores que hay que tener en cuenta. El valor de ϵ_r , en los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina, aumenta con la concentración del 1-alcohol (figura 4.16). Esta tendencia es característica de muchos sistemas 1-alcohol + amina como: 1-propanol + *n*-propilamina [68], 1-butanol + *n*-butilamina [68] o + di-*n*-etilamina [69], metanol + piridina [70], 1-alcohol + anilina [71-73] y 1-propanol + *N*-metilanilina [74]. Existen algunas excepciones en este comportamiento de la permitividad en función de la concentración $\epsilon_r(\phi)$, como los sistemas metanol + *N,N*-dimetilformanida [70], en el que aparece un pequeño máximo, o en la mezcla 1-propanol + propanal [75] caracterizado por la existencia de un pronunciado mínimo (figura 4.16).

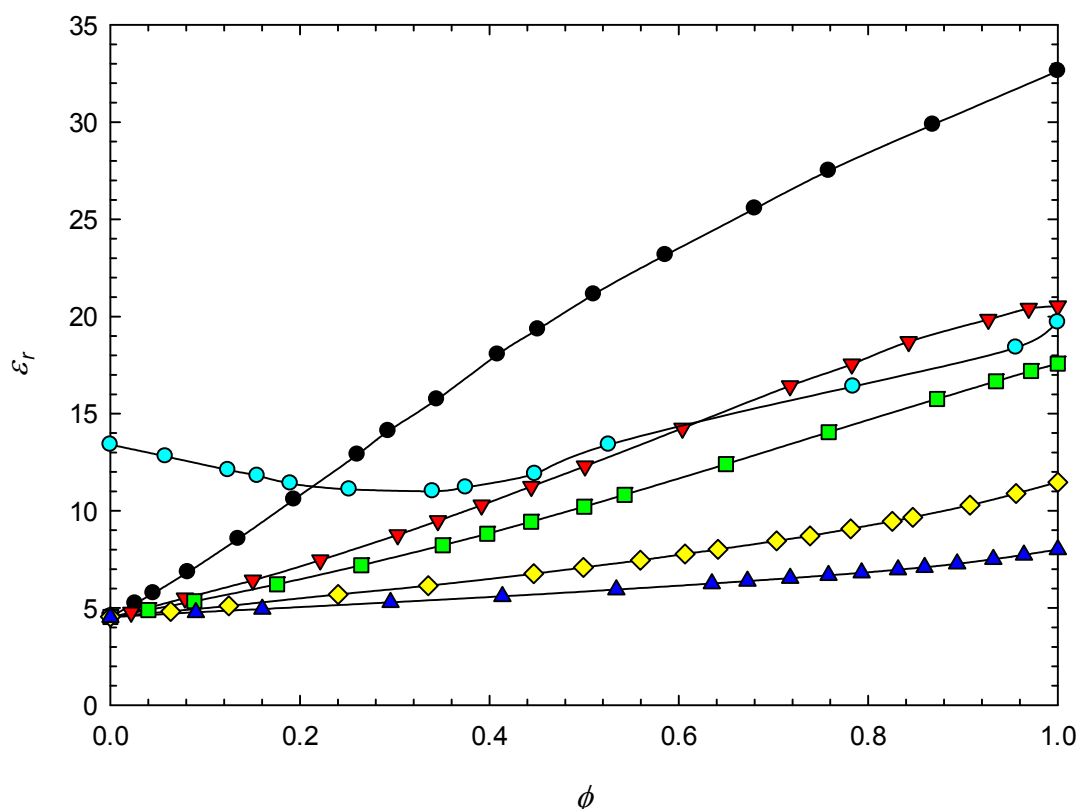


Figura 4.16: ε_r frente a la fracción en volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + ciclohexilamina ($1 - \phi$): símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol, y del sistema (●) 1-propanol (ϕ) + propanal ($1 - \phi$) [75] a temperatura $T = 298.15$ K

La aparición de este mínimo en el sistema 1-propanol + propanal, se debe a la debilitación de la polarización dieléctrica a causa de la formación de especies cíclicas, como por ejemplo hemiacetales [76], y por un valor grande y negativo de la entalpía molar de exceso H_m^E de esta mezcla ($-7050 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ para el sistema etanol + propanal a composición equimolar y $T = 298.15$ K [77]). En cambio en el sistema metanol + *N,N*-dimetilformanida, bajo las mismas condiciones de temperatura y composición, $H_m^E = -103 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$ [78] debido a que las interacciones dipolares son las predominantes [79]. Estos dos ejemplos demuestran la importancia y la influencia de la estructura y la dinámica colectiva de las moléculas en el valor de la permitividad relativa ε_r .

Los alcoholes son compuestos que están altamente auto-asociados formando estructuras lineales o cíclicas [80-83]. Es usual admitir que el momento dipolar de los monómeros no cambian cuando están asociados, y que el momento dipolar efectivo de un multímero lineal es la suma de los momentos dipolares correspondientes a los multímeros de orden más bajo, o de los monómeros formados cuando en el proceso

de mezcla se rompen los enlaces de puente de hidrógeno [84, 85]. La ruptura de las redes del alcohol, incluyendo las interacciones dipolo – dipolo, implica una disminución del momento dipolar efectivo total del sistema. En consecuencia, en los sistemas 1-alcohol + alcano se puede observar valores negativos de la permitividad relativa de exceso ε_r^E [84, 86] (tabla 4.16, figura 4.17). Similarmente, la ruptura de las interacciones dipolares cuando se mezcla un componente polar con un alcano conlleva también valores negativos de ε_r^E [86, 87, 88].

Sistema	ε_r	ε_r^E	Referencias
1-Pentanol+ciclohexano	6.55	-2.01	[84]
1-Hexanol+ciclohexano	4.85	-2.68	[84]
1-Heptanol+ciclohexano	4.10	-2.64	[84]
1-Decanol+ciclohexano	3.12	-1.79	[89]
1-Butanol+hexano	8.40	-1.12	[90]
1-Pentanol+hexano	6.06	-2.43	[91]
1-Heptanol+hexano	4.15	-2.52	[91]
1-Decanol+hexano	3.21	-1.62	[92]

Tabla 4.16: Permitividad relativa ε_r y su correspondiente valor de exceso ε_r^E (ecuación 3.29) de sistemas 1-alcohol (ϕ) + alcano ($1 - \phi$) a temperatura $T = 298.15$ K y composición equimolar $\phi = 0.5$.

Tanto los 1-alcoholes como la ciclohexilamina, son componentes polares y los valores de ε_r^E de las mezclas que forman vienen determinadas por diferentes contribuciones. La ruptura de los multímeros del alcohol y las interacciones entre las moléculas del solvente al formarse la mezcla, contribuyen negativamente al valor de ε_r^E . La creación de interacciones alcohol – solvente, contribuye de manera positiva al valor de ε_r^E , aunque esto depende de la naturaleza del solvente y de la forma de los multímeros alcohol- solvente, formados en el proceso de mezcla. Valores positivos de ε_r^E indican que los multímeros formados en el proceso de mezcla poseen un momento dipolar efectivo más grande que los componentes puros por separado y su contribución es mayor que los efectos que influyen de forma negativa al valor de ε_r^E .

Los sistemas con valores negativos de ε_r^E revelan que en el proceso de mezcla ha disminuido la polarización dipolar a causa, fundamentalmente, de la geometría y tamaño de los multímeros formados, como es el caso del sistema 1-propanol +

propanal citado anteriormente ($\varepsilon_r^E = -3.79$ a $T = 298.15$ K y $\phi = 0.5$ [75]), y que los dipolos formados de la interacción de las moléculas distintas (alcohol-solvente) no compensan el efecto negativo de la ruptura de las interacciones entre moléculas iguales.

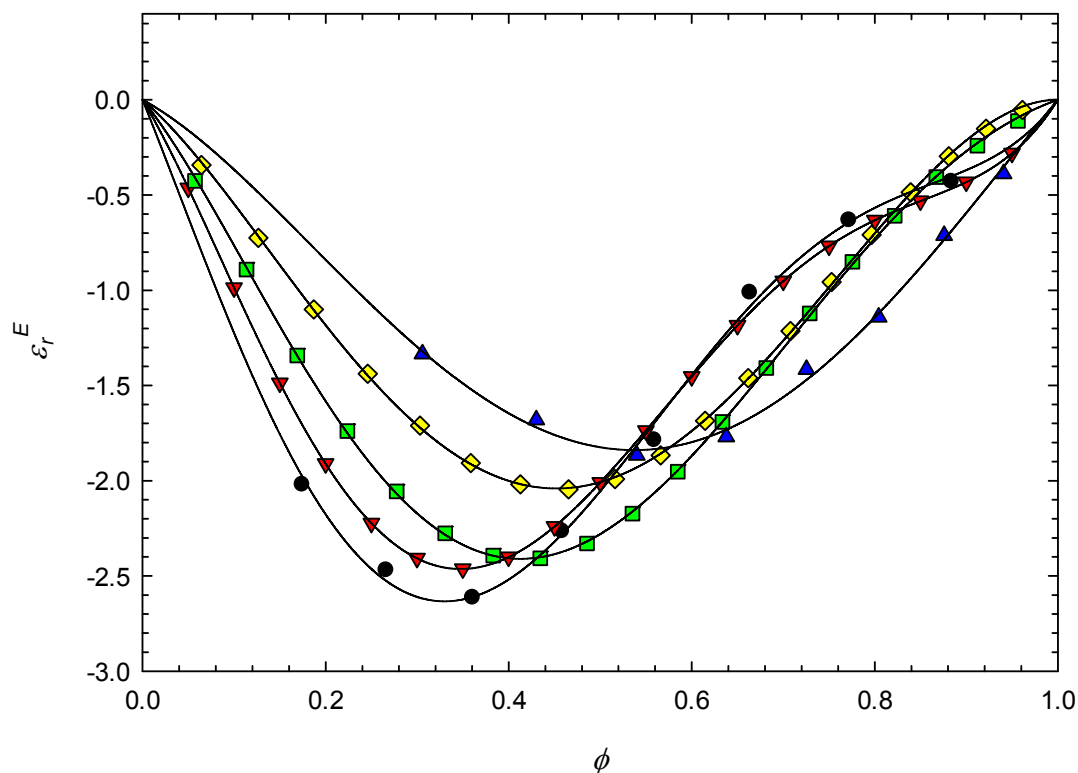


Figura 4.17: ε_r^E frente a la fracción en volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + ciclohexano ($1 - \phi$): símbolos: (●) 1-butanol [89], (▼) 1-pentanol [84], (■) 1-hexanol [84], (◆) 1-heptanol [84], (▲) 1-decanol [89] a temperatura $T = 298.15$ K. Líneas sólidas: ajuste a la ecuación Redlich-Kister de los datos experimentales originales.

En los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina se puede observar valores negativos de ε_r^E en todo el rango de concentraciones en los sistemas con 1-butanol, 1-heptanol y 1-decanol en cambio, se encuentran valores positivos para prácticamente todas las concentraciones en el sistema con metanol y en concentraciones altas de 1-propanol (figura 4.18). En los sistemas 1-alcohol + ciclohexano ε_r^E posee un valor mucho más negativo que en los sistemas con ciclohexilamina debido a que, la ruptura de los enlaces de puente de hidrógeno de los alcoholes por parte del alcano hace disminuir ostensiblemente el momento dipolar efectivo del alcohol (figura 4.17). Esto sugiere que los multímeros alcohol-amina formados contribuyen con mayor peso en la polarización de la mezcla así, la contribución dominante de esta magnitud en los

sistemas con ciclohexilamina surge de la ruptura de la redes de alcohol. En el sistema metanol + ciclohexilamina, los efectos cooperativos entre las moléculas alcohol-amina determinan que los multímeros formados en la mezcla posean un momento dipolar mayor que en el resto de los sistemas.

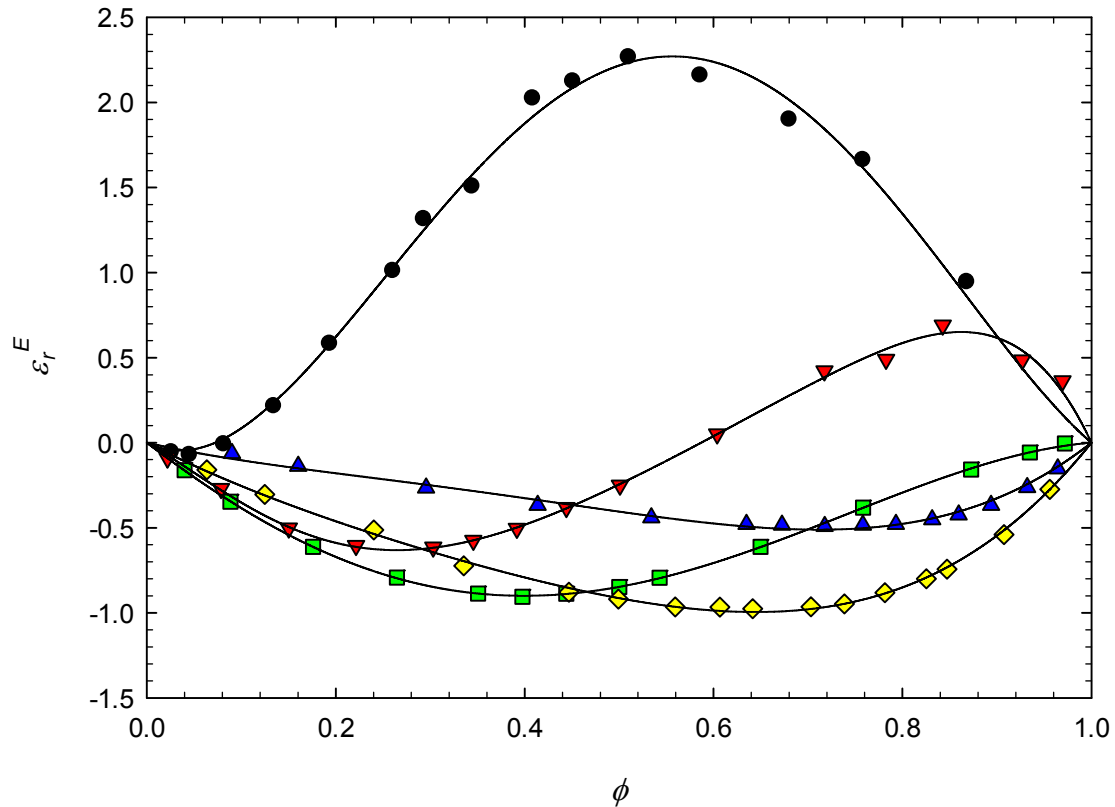


Figura 4.18: ε_r^E frente a la fracción en volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + ciclohexilamina ($1 - \phi$): símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15$ K. Líneas sólidas: ajuste a la ecuación Redlich-Kister, los coeficientes se encuentran en la tabla 2.67.

Valores positivos ε_r^E , en determinadas concentraciones, pueden encontrarse en los sistemas 1-propanol + *n*-propilamina [68] o 1-butanol + di-*n*-etilamina [69]. Mezclas caracterizadas por valores negativos de ε_r^E en todo el rango de concentraciones se pueden encontrar en los sistemas 1-butanol + *n*-butilamina [68], 1-alcohol + anilina [71-73] y 1-propanol + *N*-metilanilina [74]. Por el contrario, en el sistema metanol + piridina [70] ε_r^E es positivo en todo el rango de concentración. Similares comportamientos se pueden encontrar en mezclas formadas por 1-alcohol y un componente polar diferente a la amina: metanol + *N,N*-dimetilformamida [70], metanol, etanol, o 1-butanol + *N,N*-dimetilacetamida [93], 1-alcohol + di-*n*-propiléter [94], 1-pentanol + di-*n*-butiléter [87], metanol [95] o 1-pentanol [87] + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano (ver tabla 4.18).

En los sistemas estudiados en este trabajo, la secuencia de $\varepsilon_r^E(\phi = 0.5)$ (figura 4.18) en función del 1-alcohol utilizado, cambia en la disolución con el 1-decanol. Así mismo, la simetría de las curvas de ε_r^E se desplaza hacia la zona de alta concentración del alcohol a medida que se incrementa su tamaño.

Es interesante comprobar que en las mezclas 1-alcohol + ciclohexano ocurre similar comportamiento (figura 4.17). Este efecto puede ser explicado en términos de la baja auto-asociación de los alcoholes largos así como del debilitamiento de las interacciones dipolares. La disminución del valor del momento dipolar efectivo $\bar{\mu}$ (ecuación 4.6), indica este debilitamiento de las interacciones.

$$\bar{\mu} = \left[\frac{\mu^2 N_A}{4 \pi \varepsilon_0 V_m k_B T} \right]^{1/2} \quad (4.6)$$

donde N_A es el número de Avogadro, ε_0 la permitividad en el vacío, k_B la constante de Boltzmann y μ el momento dipolar de la molécula aislada.

A partir de los datos de los momentos dipolares μ de la tabla 4.17, se puede calcular $\bar{\mu}$, que para los 1-alcoholes utilizados en este trabajo, su valor varía desde $\bar{\mu} = 1.023$ del metanol, $\bar{\mu} = 0.752$ del 1-propanol, $\bar{\mu} = 0.448$ del 1-octanol hasta $\bar{\mu} = 0.434$ del 1-decanol. Como se puede observar, el momento dipolar μ cambia muy poco a medida que aumenta la longitud de la cadena del 1-alcohol mientras que, la variación de $\bar{\mu}$ es mucho mayor.

Por otra parte, en términos del modelo ERAS [42], la constante de equilibrio correspondiente a la auto-asociación K_A de los 1-alcoholes varía de la manera siguiente (tabla 4.7): metanol $K_A = 986$, 1-butanol $K_A = 175$, 1-heptanol $K_A = 101$ y 1-decanol $K_A = 88$ [41, 42]. Así, en las mezclas con ciclohexilamina estudiadas en este trabajo, la reducción de ε_r^E que se observa desde el sistema con metanol hasta la disolución con 1-heptanol, indica que la amina rompe más fácilmente los multímeros de los 1-alcoholes largos. Por lo tanto, se produce una disminución de los valores de ε_r^E y un desplazamiento progresivo de la curva $\varepsilon_r^E(\phi)$ hacia la zona de alta concentración de alcohol. Sin embargo, si el alcohol es demasiado largo (1-decanol), el número de enlaces por puente de hidrógeno disponibles es menor y por consiguiente, la contribución negativa debida a la ruptura de estos enlaces es menor y ε_r^E aumenta (es menos negativo). Esta consideración es válida para las mezclas 1-alcohol + ciclohexano (figura 4.17), y probablemente para otros sistemas 1-alcohol + compuesto polar con similares cambios en la simetría de la curva $\varepsilon_r^E(\phi)$ como por ejemplo en las mezclas 1-alcohol + anilina [71-73] o + di-*n*-propiléter [94], 1-propanol + *n*-propilamina y 1-butanol + *n*-butilamina [68]. Además, los valores de ε_r^E en las mezclas de anilina y di-*n*-propiléter siguen una tendencia análoga a las disoluciones de ciclohexilamina.

Compuesto	μ/D	Referencia
Metanol	1.66	[96]
Etanol	1.65	[96]
1-Propanol	1.63	[96]
1-Butanol	1.61	[96]
1-Heptanol	1.58	[96]
1-Decanol	1.57	[96]
Ciclohexilamina	1.26	[98]
<i>n</i> -propilamina	1.3	[61]
<i>n</i> -Butilamina	1.3	[61]
Anilina	1.51	[97]
<i>N</i> -metilanilina	1.67	[99]
Piridina	2.21	[100]
<i>N,N</i> -Dimetilformamida	3.68	[99]
<i>N,N</i> -Dimetilacetamida	3.70	[99]
di- <i>n</i> -propileter	1.2	[61]
di- <i>n</i> -butileter	1.2	[61]
2,5,8,11,14-Pentaoxapentadecano	2.47	[99]

Tabla 4.17: Momentos dipolares μ de diferentes compuestos polares.

La comparación de ε_r^E de las mezclas 1-alcohol + ciclohexilamina, o + anilina (figura 4.19) a temperatura $T = 303.15$ K (tabla 4.18), revela que el sistema con anilina posee valores más bajos. Esto es debido a que estas mezclas se caracterizan, en gran medida, por interacciones dipolares [101], mientras que los efectos de asociación / solvatación son mucho más importantes en el caso de la ciclohexilamina. Los datos de H_m^E avalan estas afirmaciones ya que $H_m^E(x = 0.5, 298.15 \text{ K})/J \cdot \text{mol}^{-1} = -170$ en el sistema metanol + anilina [102] y $H_m^E(x = 0.5, 298.15 \text{ K})/J \cdot \text{mol}^{-1} = -3248$ para la mezcla metanol + ciclohexilamina [15].

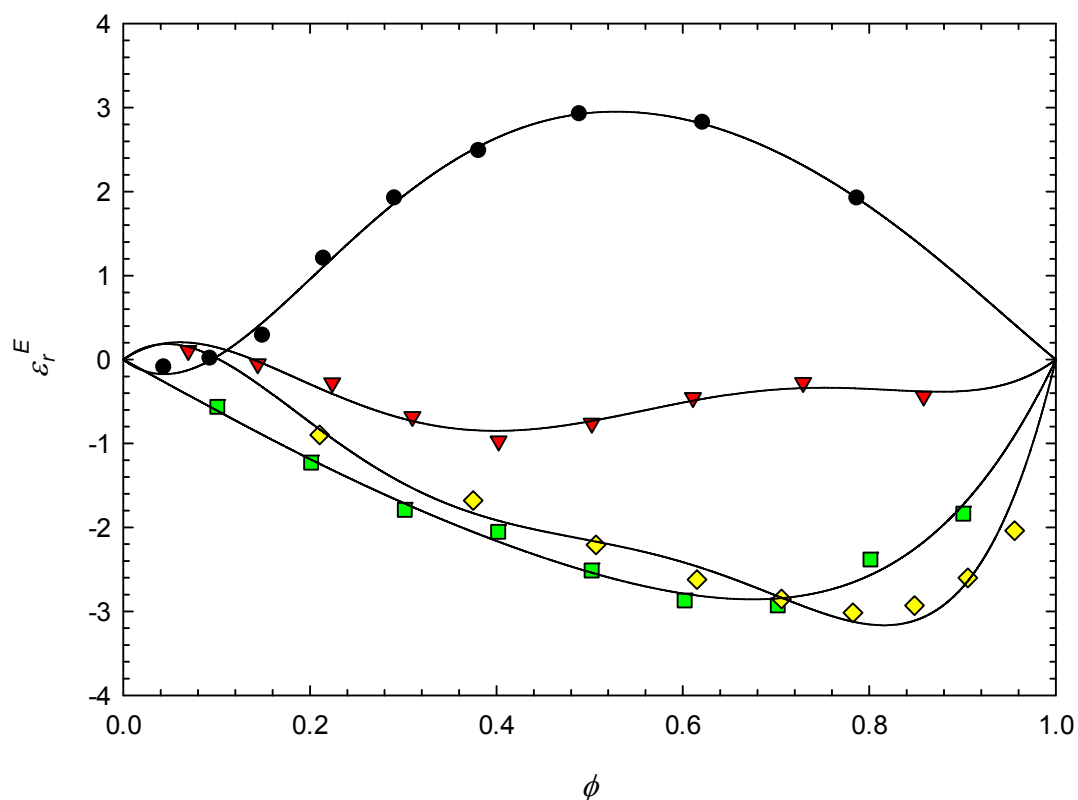


Figura 4.19: $\varepsilon_r^E(\phi)$ de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + anilina ($1 - \phi$) a $T = 303.15$ K [73]. Símbolos: (●) etanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol. Líneas sólidas: ajuste a la ecuación Redlich-Kister de los datos experimentales originales.

Sistema	T/K	ε_r	ε_r^E	Referencia
	293.15	13.25	1.13	Este trabajo
Metanol + ciclohexilamina	298.15	12.88	1.04	Este trabajo
	303.15	12.47	0.97	Este trabajo
1-Propanol + ciclohexilamina	293.15	12.66	-0.26	Este trabajo
	298.15	12.27	-0.27	Este trabajo
	303.15	11.88	-0.27	Este trabajo
1-Butanol + ciclohexilamina	293.15	10.54	-0.88	Este trabajo
	298.15	10.21	-0.85	Este trabajo
	303.15	9.90	-0.80	Este trabajo

	293.15	7.27	-1.02	Este trabajo
1-Heptanol + ciclohexilamina	298.15	7.08	-0.91	Este trabajo
	303.15	6.91	-0.81	Este trabajo
	293.15	6.00	-0.51	Este trabajo
1-Decanol + ciclohexilamina	298.15	5.85	-0.41	Este trabajo
	303.15	5.73	-0.31	Este trabajo
Metanol + anilina	303.15	17.37	-1.46	[71]
1-Propanol + anilina	303.15	10.61	-2.07	[72]
1-Hexanol + anilina	303.15	6.71	-2.35	[73]
1-Heptanol + anilina	303.15	6.14	-2.24	[73]
1-Propanol + <i>n</i>-propilamina	298.15	10.41	-1.99	[68]
1-Butanol + <i>n</i>-butilamina	298.15	8.28	-2.87	[68]
1-Butanol + di-<i>n</i>-etilamina	298.15	10.37	-0.083	[69]
1-Propanol + <i>N</i>-metilanilina	303.15	11.58	-1.27	[74]
1-Propanol + propanal	298.15	12.76	-3.79	[75]
Metanol + piridina	298.15	25.19	2.85	[70]
Metanol + <i>N,N</i>-dimetilformanida	298.15	37.67	2.57	[70]
Metanol + <i>N,N</i>-dimetilacetamida	298.15	35.71	0.52	[93]
Etanol + <i>N,N</i>-dimetilacetamida	298.15	30.77	-0.37	[93]
1-Butanol + <i>N,N</i>-dimetilacetamida	298.15	26.23	-1.20	[93]
Etanol + di-<i>n</i>-propileter	298.15	12.79	-1.03	[94]
1-Butanol + di-<i>n</i>-propileter	298.15	9.03	-1.24	[94]
1-Hexanol + di-<i>n</i>-propileter	298.15	6.72	-1.60	[94]
1-Decanol + di-<i>n</i>-propileter	298.15	4.76	-0.80	[94]
1-Pentanol + di-<i>n</i>-butileter	298.15	7.30	-1.78	[87]

Metanol + 2,5,8,11,14 pentaoxapentadecano	298.15	18.85	-0.83	[95]
1-Pentanol + 2,5,8,11,14 pentaoxapentadecano	298.15	9.27	-2.21	[87]

Tabla 4.18: Permitividad relativa ε_r y su correspondiente valor de exceso ε_r^E (ecuación 3.29) de sistemas 1-álcohol (ϕ) + compuesto orgánico ($1 - \phi$) a temperatura T y composición equimolar $\phi = 0.5$.

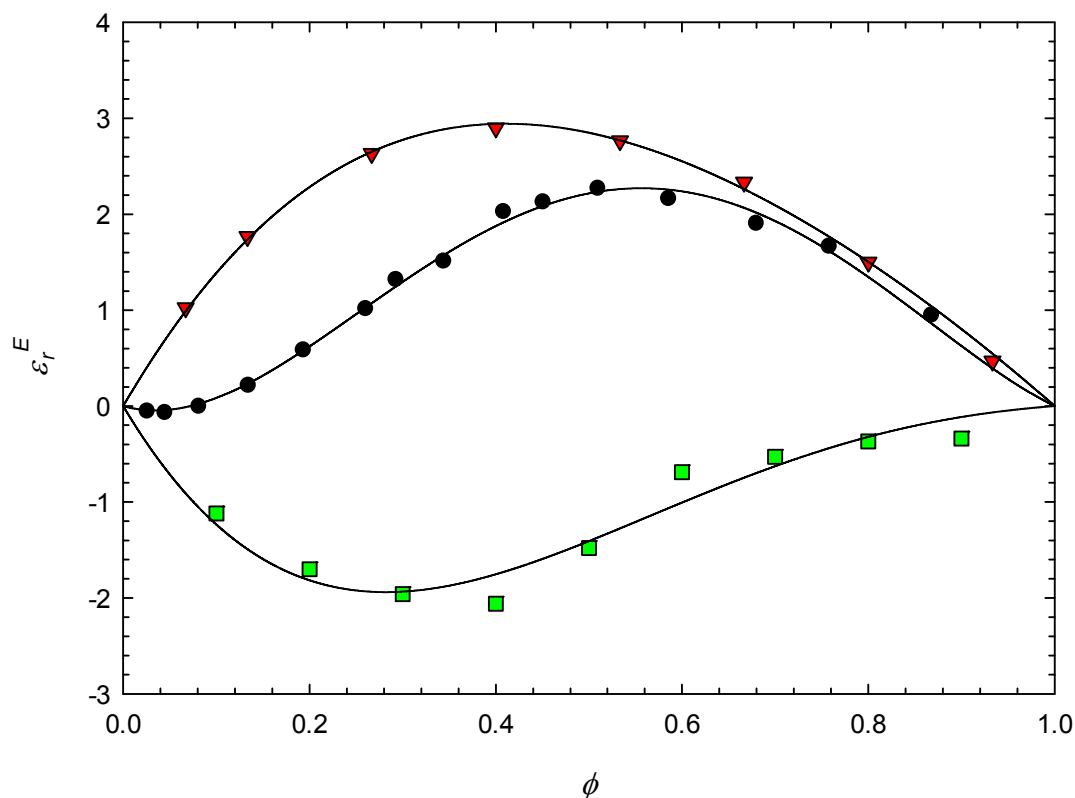


Figura 4.20: $\varepsilon_r^E(\phi)$ de los sistemas metanol (ϕ) + amina ($1 - \phi$). Símbolos: (●) ciclohexilamina ($T = 298.15$ K), (▼) piridina ($T = 298.15$ K) [70], (■) anilina ($T = 303.15$ K) [71]. Líneas sólidas: ajuste a la ecuación Redlich-Kister Coeficientes: tabla 2.67 (ciclohexilamina), datos experimentales originales (piridina, anilina).

Es interesante mencionar el sistema metanol + piridina, ya que posee valores positivos de ε_r^E al igual que la mezcla metanol + ciclohexilamina, que revelan la formación de multímeros lineales con un elevado momento dipolar efectivo (figura 4.20). Así mismo, los efectos de solvatación son más importantes en el sistema con ciclohexilamina, como indica el valor de la entalpía molar de exceso

$H_m^E(x = 0.5, 298.15 \text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -714$ [105] y la mayor ε_r^E de la piridina (tabla 4.18).

Las interacciones dipolares son también muy relevantes en las disoluciones con *N,N*-dimetilacetamida [79] con valores de $H_m^E(x = 0.5, 298.15 \text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = 356$ para una mezcla con 1-butanol [103] y cantidades de ε_r^E inferiores a las disoluciones con ciclohexilamina. Fuertes interacciones alcohol-amina se reflejan en valores muy negativos de la entalpía molar de exceso como en los sistemas 1-propanol + *n*-propilamina $H_m^E(x = 0.5, 298.15 \text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2849$ [22] o 1-butanol + *n*-butilamina $H_m^E(x = 0.5, 298.15 \text{ K})/\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} = -2681$ [22]. Los bajos valores de ε_r^E de estas mezclas en comparación con los sistemas con ciclohexilamina (tabla 4.18) sugiere que los efectos de solvatación generan la formación de estructuras cíclicas en solución con aminas lineales.

La disminución de la permitividad relativa ε_r de las mezclas al incrementarse la temperatura es un comportamiento normal de los líquidos polares. Los múltímeros formados por los alcoholes se reducen progresivamente al aumentar la temperatura [104].

Si consideramos los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina, a 298.15 K la variación de la permitividad relativa con respecto a la temperatura $(\Delta\varepsilon_r/\Delta T)/\text{K}^{-1}$, para una composición equimolar ($\phi = 0.5$), es mucho más grande (en valor absoluto) en las mezclas con metanol (-0.128 K^{-1}) que para las restantes disoluciones. Así, encontramos cantidades de (-0.08 K^{-1}) para el 1-propanol, (-0.06 K^{-1}) 1-butanol, (-0.04 K^{-1}) 1-heptanol y (-0.03 K^{-1}) del 1-decanol. Estos resultados indican que número de dipolos efectivos alineados de forma paralela al incrementarse la temperatura decrece en el caso de los 1-alcoholes cortos, y lo hace de forma más pronunciada en la mezcla con el metanol. Este comportamiento puede ser debido a la baja auto-asociación de los 1-alcoholes largos que causa que los dipolos efectivos posean una orientación más aleatoria a altas temperaturas.

Es interesante considerar también la variación de la permitividad de exceso con la temperatura $(\Delta\varepsilon_r^E/\Delta T)/\text{K}^{-1}$, ya que se observa que tiene signo negativo en la mezcla con metanol (-0.23 K^{-1}) mientras que en las disoluciones restantes posee signo positivo: (0.07 K^{-1}) 1-butanol, (0.02 K^{-1}) 1-heptanol y 1-decanol. Esto significa que, el cambio de ε_r con respecto al estado ideal es menor en el caso de los 1-alcoholes largos al aumentar la temperatura.

La formación de complejos en mezclas líquidas puede estudiarse a partir de los valores de la desviación con respecto a una mezcla ideal del índice de refracción n_D^E (ecuación 3.33). Valores de n_D^E mayores de 0.004 son considerados indicativos de la formación de complejos [107, 108].

En los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina, estudiados en este trabajo, se encuentran valores de: $n_D^E = 0.0086$ metanol, $n_D^E = 0.0058$ 1-propanol, $n_D^E = 0.0049$ 1-butanol, $n_D^E = 0.0033$ 1-heptanol y $n_D^E = 0.0022$ 1-decanol, que sugieren que las interacciones moleculares alcohol-amina se debilitan a medida que aumenta la longitud de la cadena del 1-alcohol.

En el caso de disoluciones donde no existan interacciones de tipo químico, la variación del índice de refracción con la composición $n_D(x)$ es una función lineal mientras que, para mezclas donde aparecen fuertes interacciones entre moléculas distintas $n_D(x)$ es una curva de tipo parabólico como ocurre en los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina.

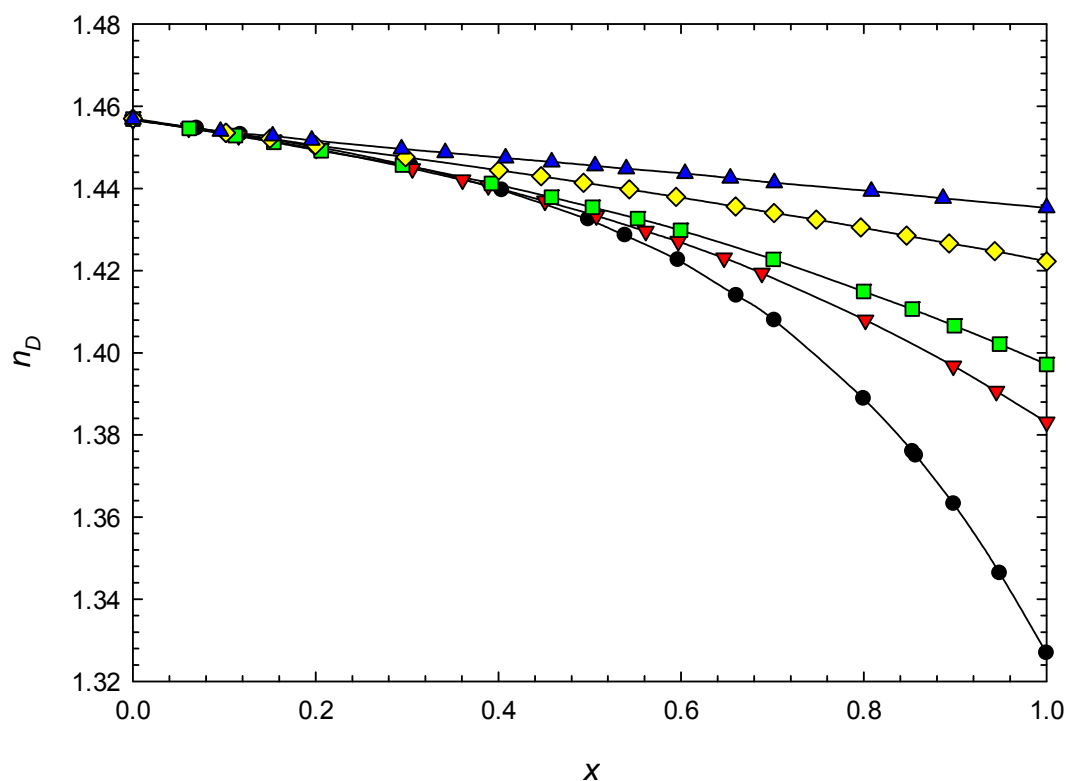


Figura 4.21: n_D frente a la fracción molar de los sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1 - x$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15$ K.

Es posible extraer información sobre las fuerzas de dispersión relacionando la medida del índice de refracción con la polarizabilidad media mediante la refracción molar R_m , calculada a partir de la ecuación de Lorentz - Lorentz (ecuación 3.102)

$$R_m = \frac{n_D^2 - 1}{n_D^2 + 2} \cdot V_m \quad (4.7)$$

En los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina se pueden observar un incremento de la refracción molar al aumentar la longitud de la cadena del 1-alcohol (n_{OH}) así se obtienen a composición equimolar valores de: $R_m = 19.8$ metanol, $R_m = 24.4$ 1-propanol, $R_m = 26.7$ 1-butanol, $R_m = 33.7$ 1-heptanol y $R_m = 40.6$ 1-decanol (figura 4.23). Este comportamiento de la refracción molar revela un progresivo aumento de las fuerzas dispersivas a medida que se incrementa la longitud de la cadena del 1-alcohol. Se ha comprobado que la refracción molar R_m posee una dependencia lineal con el número de átomos de carbono de los 1-alcóholes n_{OH} , encontrándose la relación:

$$R_m = 17.47 + 0.231 \cdot n_{OH}$$

y con un coeficiente de correlación $r = 0.99999$.

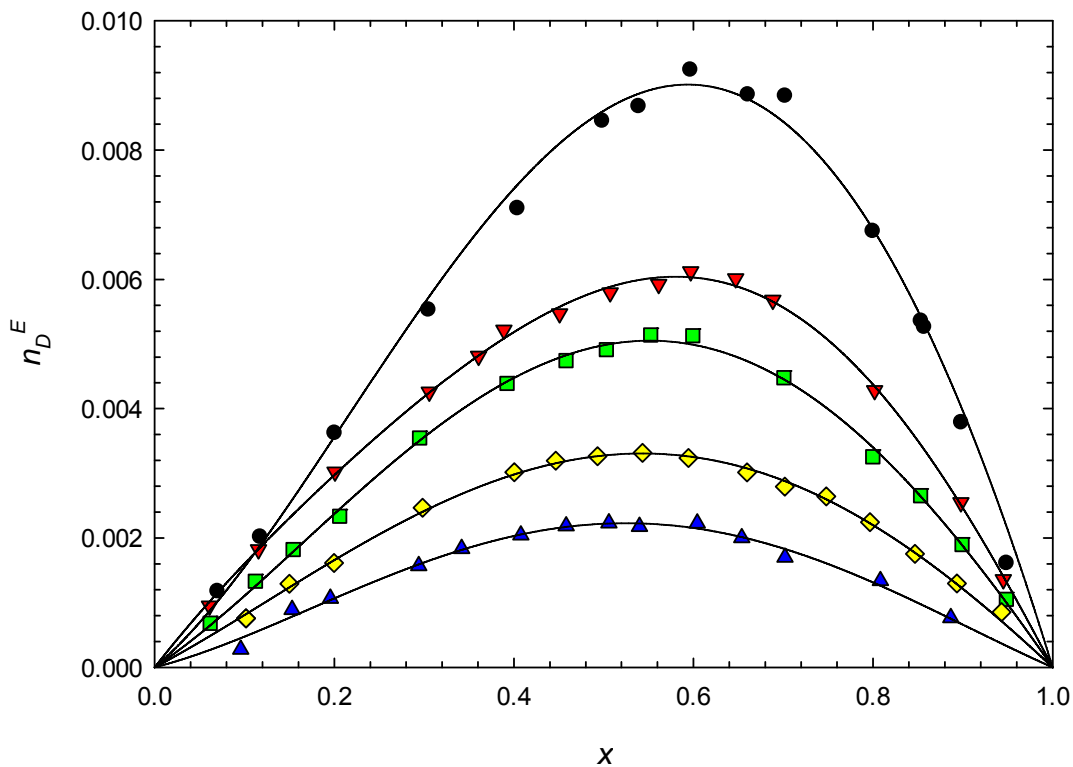


Figura 4.22: n_D^E frente a la fracción molar de los sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1 - x$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15$ K. Líneas sólidas: ajuste a la ecuación Redlich-Kister, los coeficientes se encuentran en la tabla 2.50.

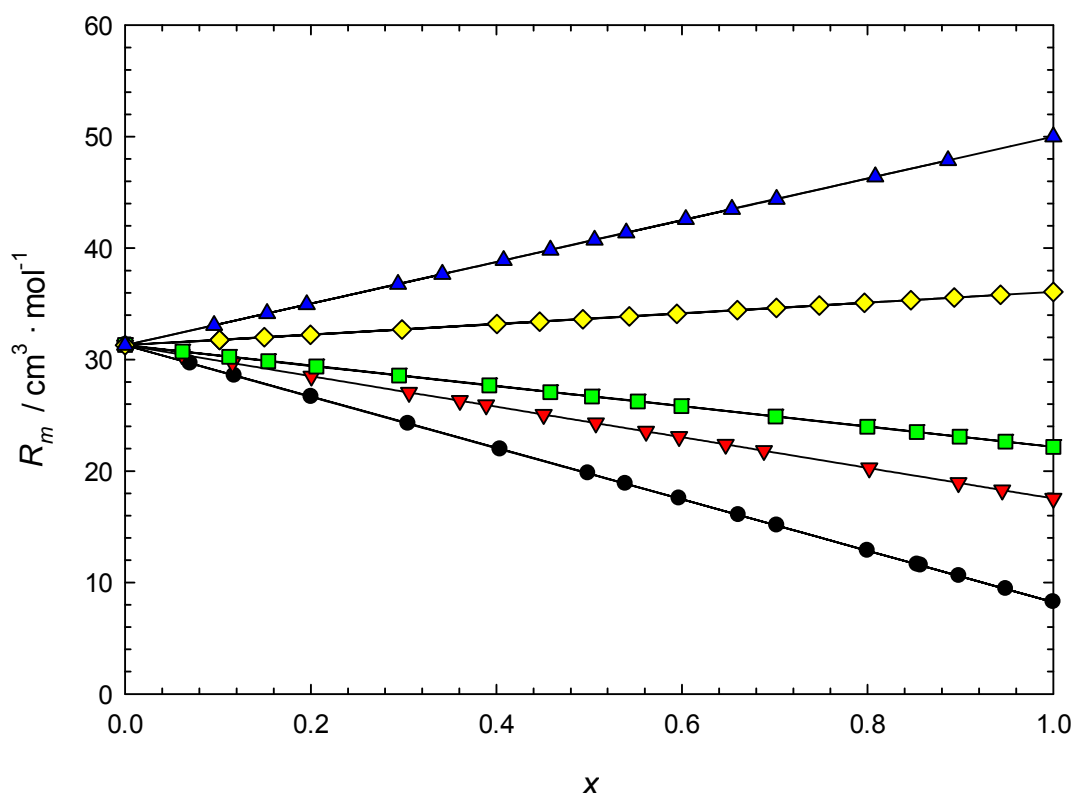


Figura 4.23: R_m frente a la fracción molar de los sistemas 1-alcohol (x) + ciclohexilamina ($1 - x$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15$ K.

A partir de los datos experimentales de la permitividad relativa, del índice de refracción y del volumen molar, se puede calcular el factor de correlación de Kirkwood g_K a partir de la ecuación 3.152. Esencialmente, el factor de Kirkwood da cuenta de la desviación desde una situación de orientación aleatoria de un dipolo molecular con respecto a sus vecinos próximos. En los sistemas 1-alcohol + ciclohexilamina se observa un aumento continuo del factor de Kirkwood con la fracción en volumen ϕ que indica un cambio estructural de la mezcla, probablemente asociado a la reorientación de las moléculas que tiene como fin, un alineamiento de los dipolos moleculares en sentido paralelo [106] (figura 4.24). Los valores obtenidos de g_K para estas mezclas, son mucho más grandes que la unidad y con la misma tendencia que otros sistemas 1-alcohol + amina y 1-alcohol + componente polar (tabla 4.19). Sin embargo, sistemas como el 1-butanol + *N,N*-dimetilacetamida [93] o 1-pentanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano [87] se comportan de manera diferente ya que g_K cambia de manera más suave hasta valores intermedios de ϕ , lo que parece indicar que la estructura de la mezcla cambia de manera más lenta en esa región de concentración.

Si se observa la figura 4.24 se puede concluir que las mezclas que contienen alcoholes cortos se encuentran más estructuradas. Además, la forma de la curva $g_K(\phi)$ del sistema con metanol sugiere que se produce un rápido alineamiento de los dipolos, hasta aproximadamente $\phi = 0.5$, hasta llegar a la saturación, lo que indica que a partir de esa concentración la mayor parte de los dipolos moleculares se encuentran alineados paralelamente [106].

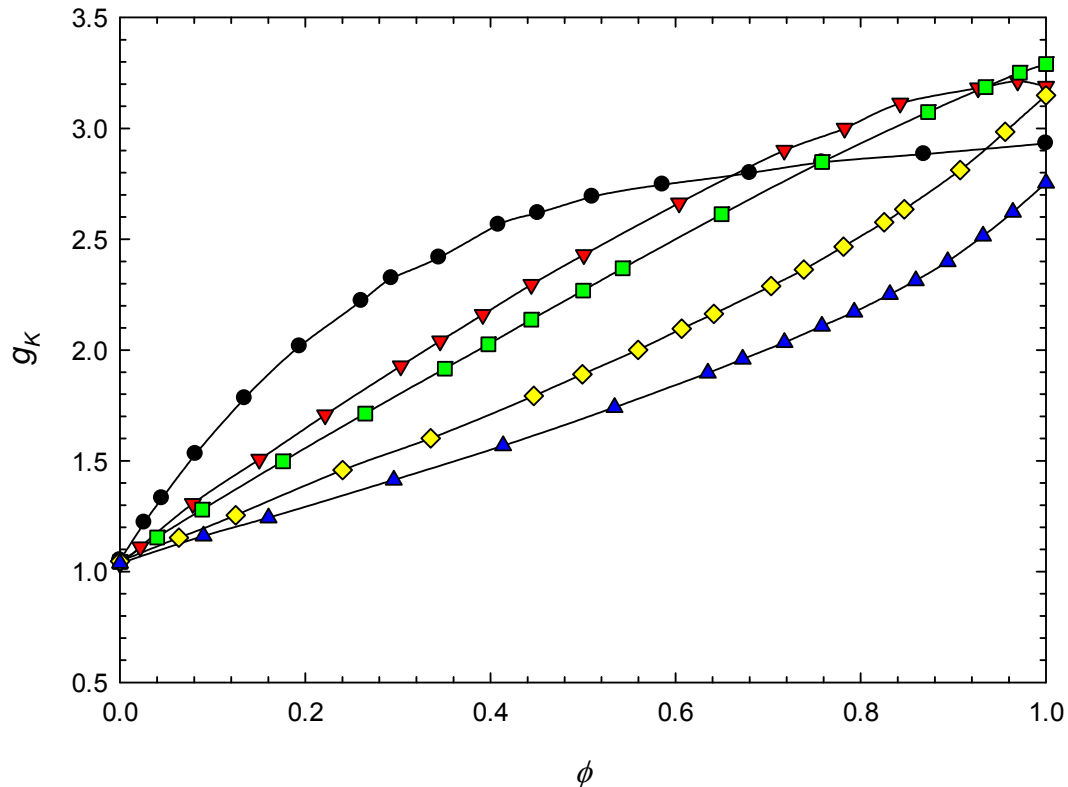


Figura 4.24: g_K frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + ciclohexilamina ($1 - \phi$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15$ K.

Por otra parte, la mezcla de metanol + ciclohexilamina se encuentra más estructurada que los sistemas con piridina o anilina como se refleja en sus respectivas curvas $g_K(\phi)$ (figura 4.25). Si consideramos sistemas de un 1-alcohol dado con ciclohexilamina, o *n*-propilamina, o *n*-butilamina o anilina, las curvas $g_K(\phi)$ indican que la mezcla con ciclohexilamina está más estructurada. La misma conclusión se puede extraer de la correspondiente comparación con mezclas de *N,N*-dimetilformamida y *N,N*-dimetilacetamida, indican que las disoluciones con aminas están más estructuradas (figura 4.26).

Sistema	T/K	g_K	g_K^E	$P_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$	$P_m^E/cm^3 \cdot mol^{-1}$	Referencias
Metanol + ciclohexilamina	293.15	2.67	0.21	263	24	Este trabajo
	298.15	2.65	0.21	256	23	
	303.15	2.63	0.19	250	22	
	293.15	2.41	-0.12	227	-9.1	
1-Propanol + ciclohexilamina	298.15	2.39	-0.12	220.4	-9.1	Este trabajo
	303.15	2.36	-0.12	213.8	-9	
	293.15	2.27	-0.27	207.7	-23	
1-Butanol + ciclohexilamina	298.15	2.24	-0.27	201.3	-22.3	Este trabajo
	303.15	2.22	-0.27	195.3	-21.3	
	293.15	1.89	-0.38	165.3	-31.3	
1-Heptanol + ciclohexilamina	298.15	1.87	-0.35	160.7	-28.2	Este trabajo
	303.15	1.86	-0.32	156.5	-25.3	
	293.15	1.69	-0.23	144.8	-18.1	
1-Decanol + ciclohexilamina	298.15	1.67	-0.19	140.9	-14.7	Este trabajo
	303.15	1.66	-0.15	137.5	-11.4	
	298.15	1.87	-0.45	159.9	-38.2	
1-Propanol + <i>n</i> -propilamina	298.15	1.87	-0.45	159.9	-38.2	[18]
1-Butanol + <i>n</i> -butilamina	298.15	1.72	-0.76	148.6	-64.3	[19, 109]
Metanol + anilina	303.15	1.99	-0.003	201.2	-20.6	[110, 111]
1-Propanol + anilina	303.15	1.54	-0.37	170.1	-39.7	[112, 113]

Sistema	T/K	g_K	g_K^E	$P_m/cm^3 \cdot mol^{-1}$	$P_m^E/cm^3 \cdot mol^{-1}$	Referencias
1-Propanol + N-metilaniolina	303.15	1.71	-0.22	203.7	-26.7	[112]
Metanol + piridina	298.15	2.01	0.20	287.5	31.6	[114, 70]
Metanol + N,N-dimetilformanida	298.15	1.75	0.11	431.4	26.9	[115, 70]
Metanol + N,N-dimetilacetamida	298.15	1.85	0.01	432.9	2.4	[93, 103]
Etanol + N,N-dimetilacetamida	298.15	1.73	-0.02	473.8	-7.7	[93, 103]
1-Butanol + N,N-dimetilacetamida	298.15	1.58	-0.08	516.7	-24.8	[93, 103]
Etanol + di-n-propileter	298.15	2.40	-0.22	213.2	-19.6	[116]
1-Butanol + di-n-propileter	298.15	2.29	-0.39	191.7	-31.9	[116]
1-Hexanol + di-n-propileter	298.15	1.96	-0.63	158.5	-48.9	[117]
1-Decanol + di-n-propileter	298.15	1.52	-0.43	119	-47.2	[116]
1-Pentanol + di-n-butileter	298.15	2.10	-0.66	178.2	-54.2	[118, 86]
Metanol + 2,5,8,11,14 pentaoxapentadecano	303.15	2.18	-0.14	270.7	-15.8	[119, 120]
1-Pentanol + 2,5,8,11,14 pentaoxapentadecano	298.15	1.70	-0.49	260.6	-73	[121, 87]
1-Heptanol + ciclohexano	298.15	1.59		71.1	-77.3	[84]

Tabla 4.19: Factor de correlación de Kirkwood g_K , Factor de correlación de Kirkwoodde exceso g_K^E , polarización molar P_m y polarización molar de exceso P_m^E a temperatura T y $\phi = 0.5$

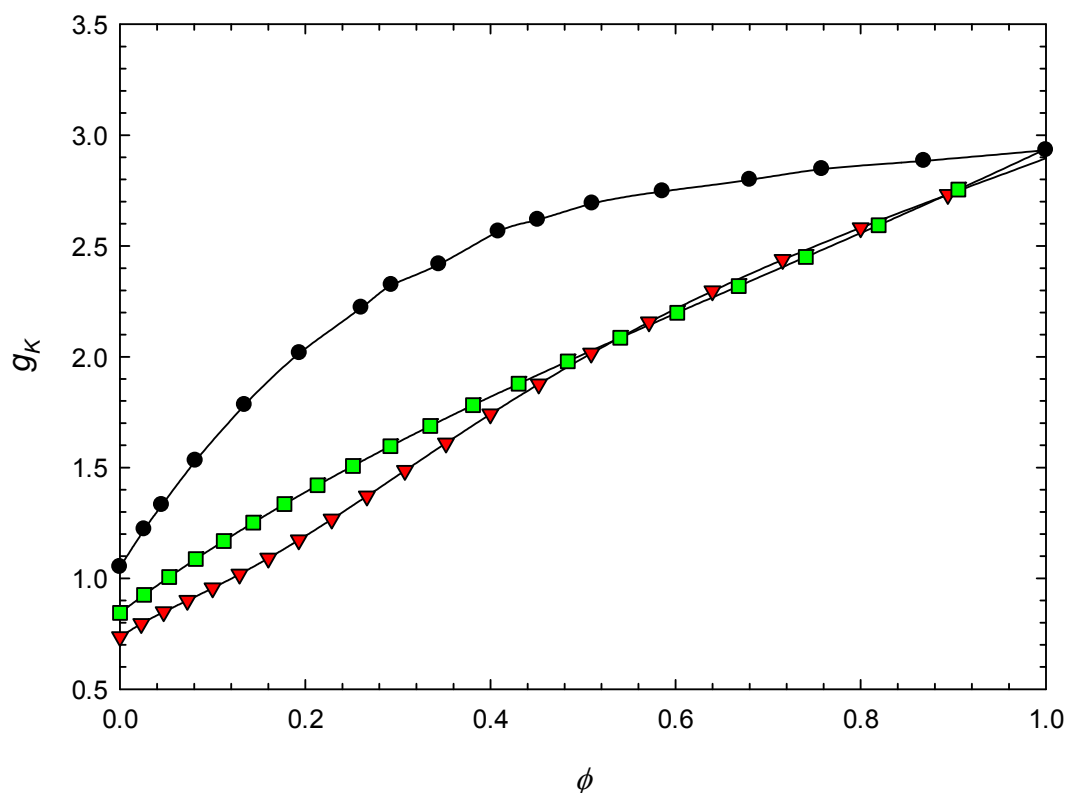


Figura 4.25: g_K frente a la fracción de volumen de los sistemas metanol (ϕ) + amina ($1 - \phi$). Símbolos: (●) ciclohexilamina ($T = 298.15$ K), (▼) anilina ($T = 303.15$ K), (■) piridina ($T = 298.15$ K).

La comparación de las curvas $g_K(\phi)$ de los sistemas 1-heptanol + ciclohexilamina, o + ciclohexano (figura 4.27) revela que la amina rompe mejor la autoasociación del alcohol ya que, en el sistema con el alcano aparece un mínimo en la zona de baja concentración del alcohol [96, 122, 123, 124, 125], síntoma inequívoco de la existencia de especies cíclicas, principalmente tetrámeros de momento dipolar nulo [124], que el alcano es incapaz de romper.

Los sistemas con un componente polar no presentan un mínimo en la curva $g_K(\phi)$ ya que este, es capaz de romper la mencionada especie cíclica [86]. En la zona de alta concentración de alcohol $g_K(\phi)$ cambia de manera contraria al comportamiento en la zona de baja concentración de alcohol. Si se tiene en cuenta que el momento dipolar de una cadena lineal es mayor que la de un monómero o un multímero de orden menor, la variación de g_K indica que los efectos relacionados con la autoasociación del alcohol, en la mencionada región, disminuye de forma más pronunciada en la mezcla con ciclohexano que con la ciclohexilamina.

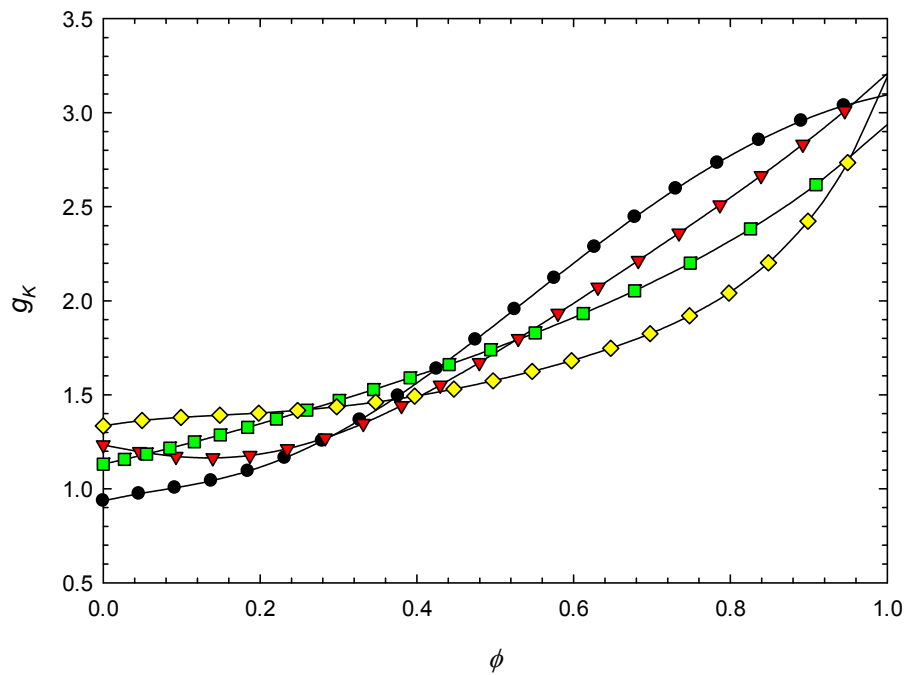


Figura 4.26: g_K frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + amina, o + amida ($1 - \phi$) a temperatura $T = 298.15$ K. Símbolos: (●) 1-propanol + n-propilamina, (▼) 1-butanol + n-butilamina, (■) metanol + N,N-dimetilformamida, (◆) 1-butanol + N,N-dimetilacetamida.

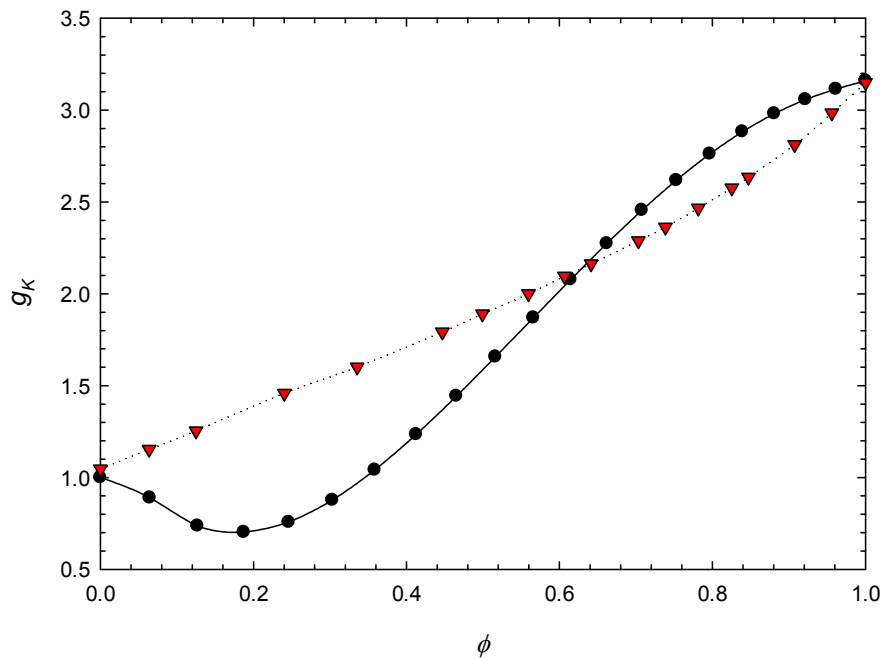


Figura 4.27: g_K frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-heptanol (ϕ) + amina, o + alcano ($1 - \phi$). Símbolos: (●) ciclohexano, (▼) ciclohexilamina a temperatura $T = 298.15$ K

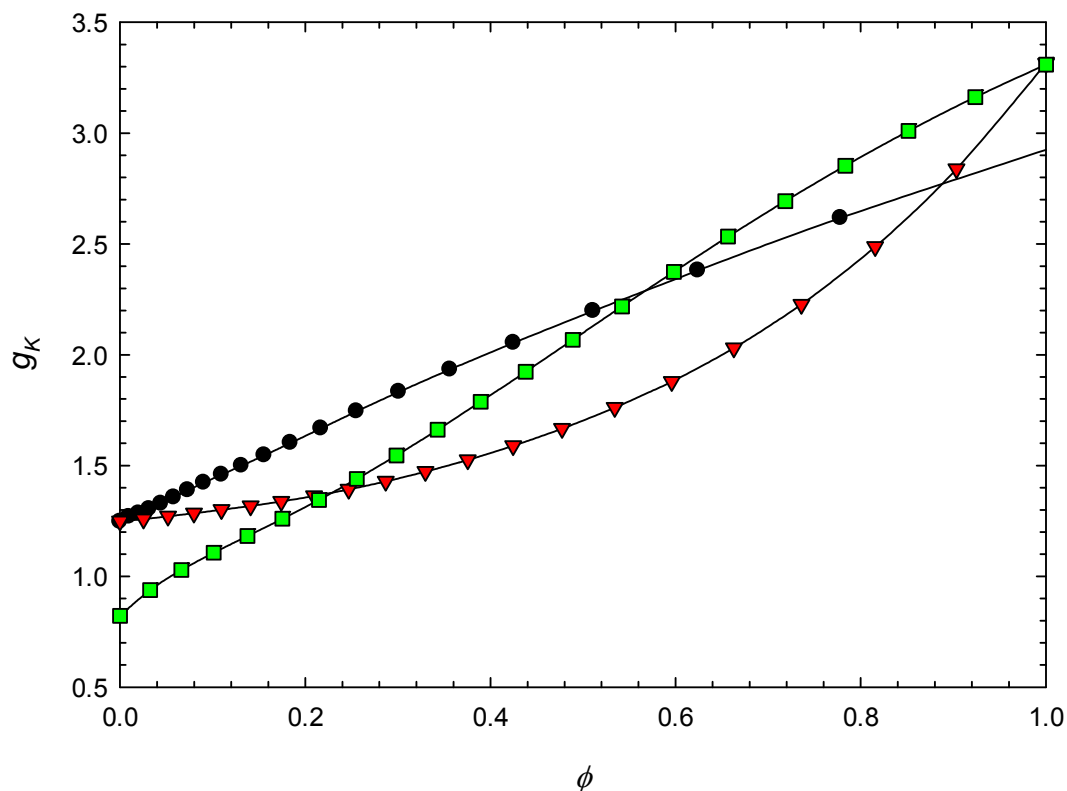


Figura 4.28: g_K frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + éter ($1 - \phi$) a temperatura T . Símbolos: (●) metanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 303.15$ K), (▼) 1-pentanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 298.15$ K), (■) 1-pentanol + dibutileter ($T = 298.15$ K)

Utilizando las ecuaciones 3.153 y 3.154, se ha calculado el factor de correlación de Kirkwood de exceso g_K^E :

$$g_K^E = g_K - g_K^{id} \quad (4.8)$$

donde recordamos que el factor de correlación de Kirkwood en el caso de una disolución ideal tiene la forma:

$$g_K^{id} = \frac{9 k T V_m^{id} \epsilon_0 (\epsilon_r^{id} - \epsilon_{r\infty}^{id}) (2 \epsilon_r^{id} + \epsilon_{r\infty}^{id})}{N_A (\epsilon_{r\infty}^{id} + 2)^2 \mu_V^2 \epsilon_r^{id}} \quad (4.9)$$

siendo $\epsilon_r^{id} = 1.1 n_D^2$

Se ha podido observar que existe una cierta similitud en los patrones de las curvas $g_K^E(\phi)$ y $\varepsilon_r^E(\phi)$ (figuras 4.18 y 4.29) de los sistemas 1-alcohol + aminas, lo que lleva a suponer, que en comparación con una disolución ideal, valores negativos de ε_r^E son característicos de mezclas menos estructuradas, en cambio, valores positivos de ε_r^E indican sistemas más estructurados.

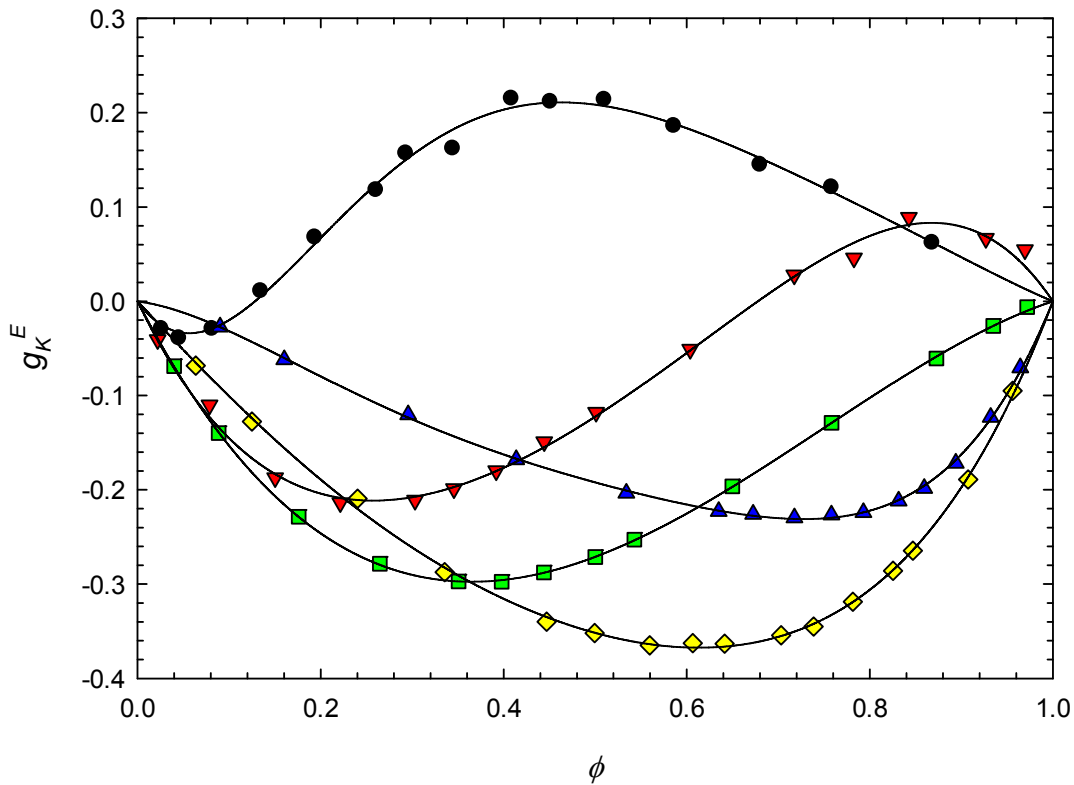


Figura 4.29: Valores del factor de correlación de Kirkwood de exceso g_K^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + ciclohexilamina ($1 - \phi$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15$ K.

En los sistemas metanol + ciclohexilamina, o + piridina, se encuentran valores positivos de g_K^E que indican que los efectos cooperativos entre las moléculas alcohol-amina forman multímeros mucho más estructurados que en los restantes sistemas estudiados. Valores positivos de g_K^E se pueden encontrar también en la disolución metanol + *N,N*-dimetilformamida. Es interesante también comparar los resultados de $|g_K^E|$ de los sistemas 1-alcohol + amina, + *N,N*-dimetilformamida y + *N,N*-dimetilacetamida encontrándose valores más elevados en los sistemas con aminas lo que significa, que las mezclas con componentes altamente polares se aproximan mejor a la situación de una mezcla ideal.

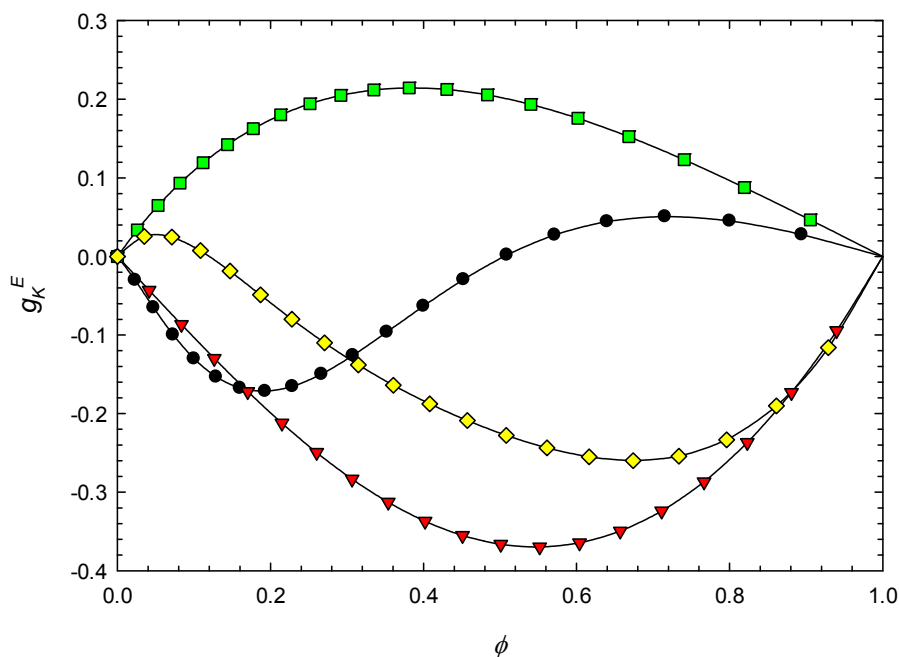


Figura 4.30: g_K^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + aminas aromáticas ($1 - \phi$). Símbolos: (●) metanol + anilina ($T = 303.15$ K), (▼) 1-propanol + anilina ($T = 303.15$ K), (■) metanol + piridina ($T = 298.15$ K), (◆) 1-propanol + *N*-metilanilina ($T = 303.15$ K).

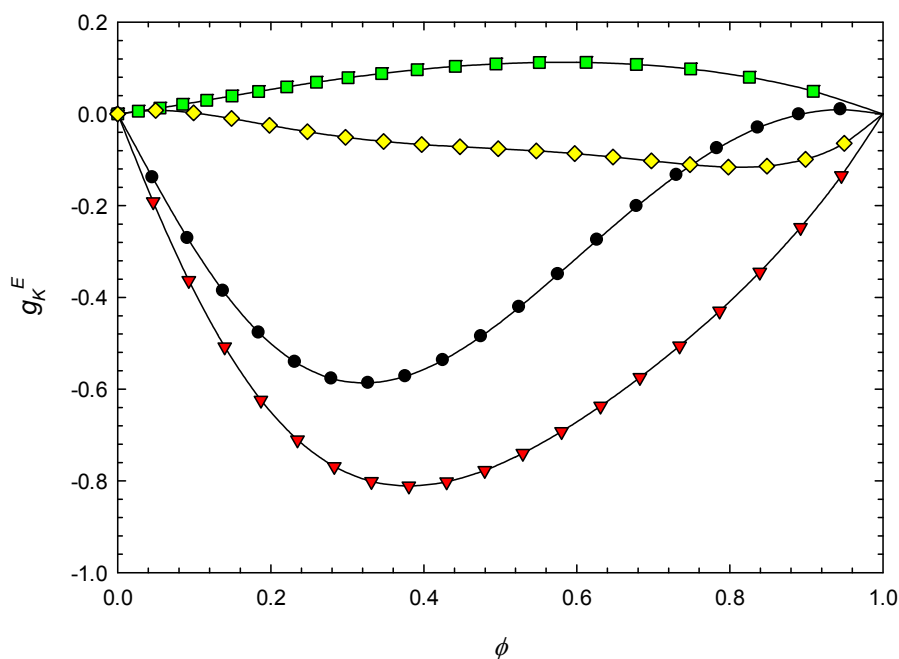


Figura 4.31: g_K^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + amina, o + amida ($1 - \phi$) a temperatura $T = 298.15$ K. Símbolos: (●) 1-propanol + *n*-propilamina, (▼) 1-butanol + *n*-butilamina, (■) metanol + *N,N*-dimetilformamida, (◆) 1-butanol + *N,N*-dimetilacetamida.

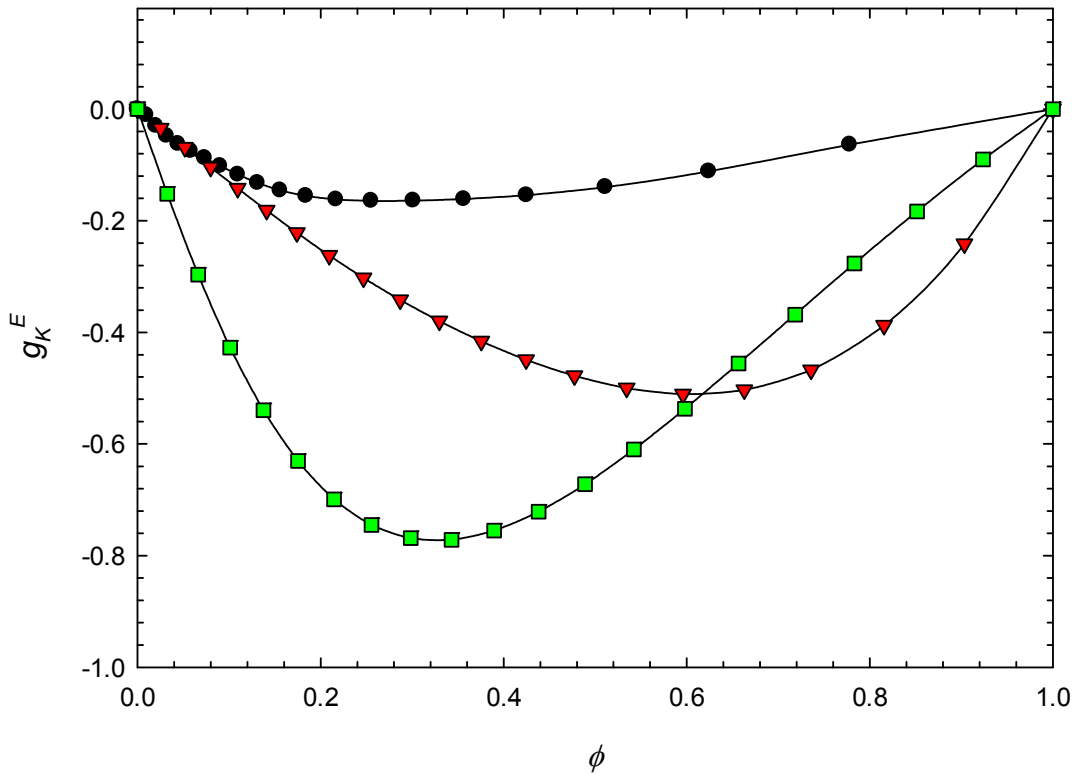


Figura 4.32: g_K^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + éter ($1 - \phi$) a temperatura T . Símbolos: (●) metanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 303.15$ K), (▼) 1-pentanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 298.15$ K), (■) 1-pentanol + dibutileter ($T = 298.15$ K)

Se puede realizar un análisis de los sistemas desde otro punto de vista, a partir de los datos de permitividad relativa, utilizando la magnitud polarización orientacional de la mezcla P_m [126, 127], y de su correspondiente desviación con respecto a una mezcla ideal $P_m^E = P_m - P_m^{id}$, donde para calcular P_m^{id} se utilizaron los valores ideales de ϵ_r , n_D y V_m . La expresión de la polarización orientacional se obtiene a partir de la ecuación de Kirkwood – Fröhlich (ecuación 3.152):

$$P_m = \frac{(\epsilon_r - n_D^2)(2\epsilon_r + n_D^2)V_m}{9\epsilon_r} \quad (4.10)$$

Los valores de P_m del sistema 1-alcohol + ciclohexilamina aumentan al incrementarse la concentración del alcohol, del mismo modo que ocurre con g_K , debido al progresivo alineamiento de los momentos dipolares del alcohol y que producen un aumento de la polarización dipolar (figura 4.33). La disminución de P_m al

aumentar la longitud de la cadena del 1-alcohol (tabla 4.18), ratifica estas afirmaciones.

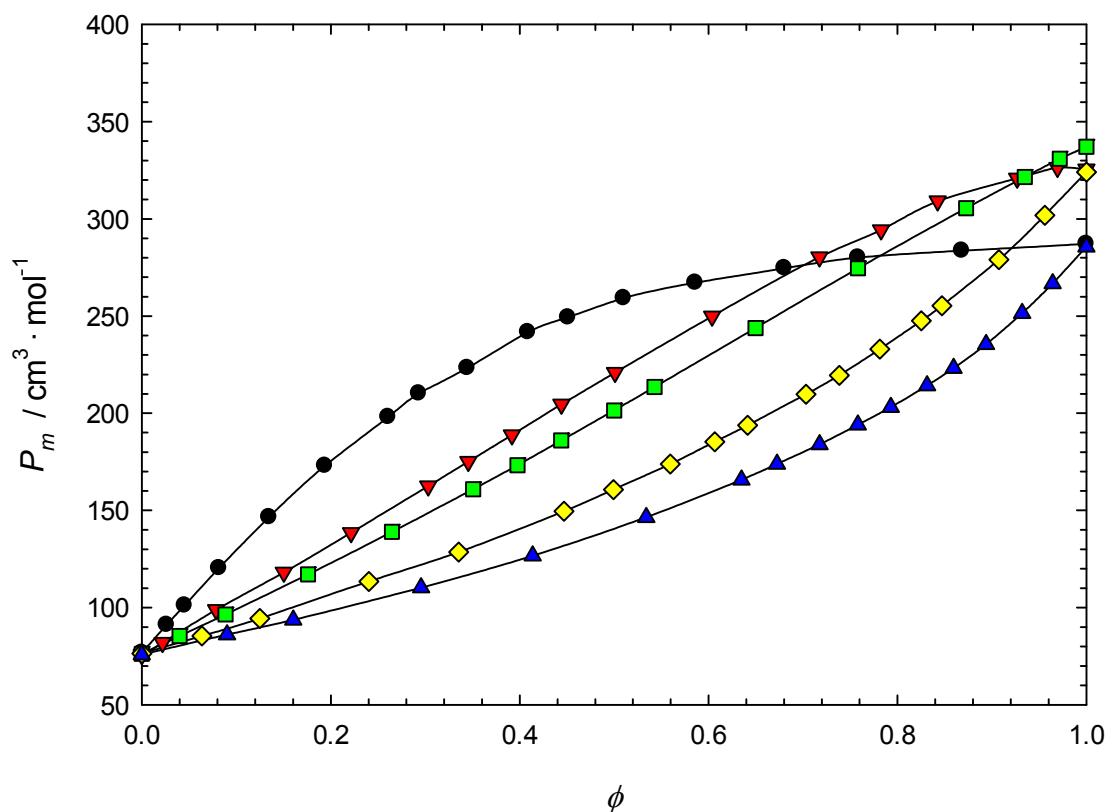


Figura 4.33: P_m frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + ciclohexilamina ($1 - \phi$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15$ K.

Si consideramos otros sistemas 1-alcohol + amina, se puede observar que las curvas $P_m(\phi)$ y $g_K(\phi)$ aumentan al aumentar la concentración de alcohol debido al progresivo alineamiento de los dipolos moleculares que producen un incremento de la polarización dipolar. En cambio, en la curva $P_m(\phi)$ de la mezcla metanol + piridina aparece, en la región de alta concentración del alcohol, valores casi constantes de la polarización orientacional (figura 4.34).

Se puede encontrar un comportamiento similar en el sistema 1-pentanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano (figura 4.36). Los efectos estructurales, como el aumento de la magnitud (P_m/V_m) con la concentración del alcohol, son la causa del este comportamiento de $P_m(\phi)$.

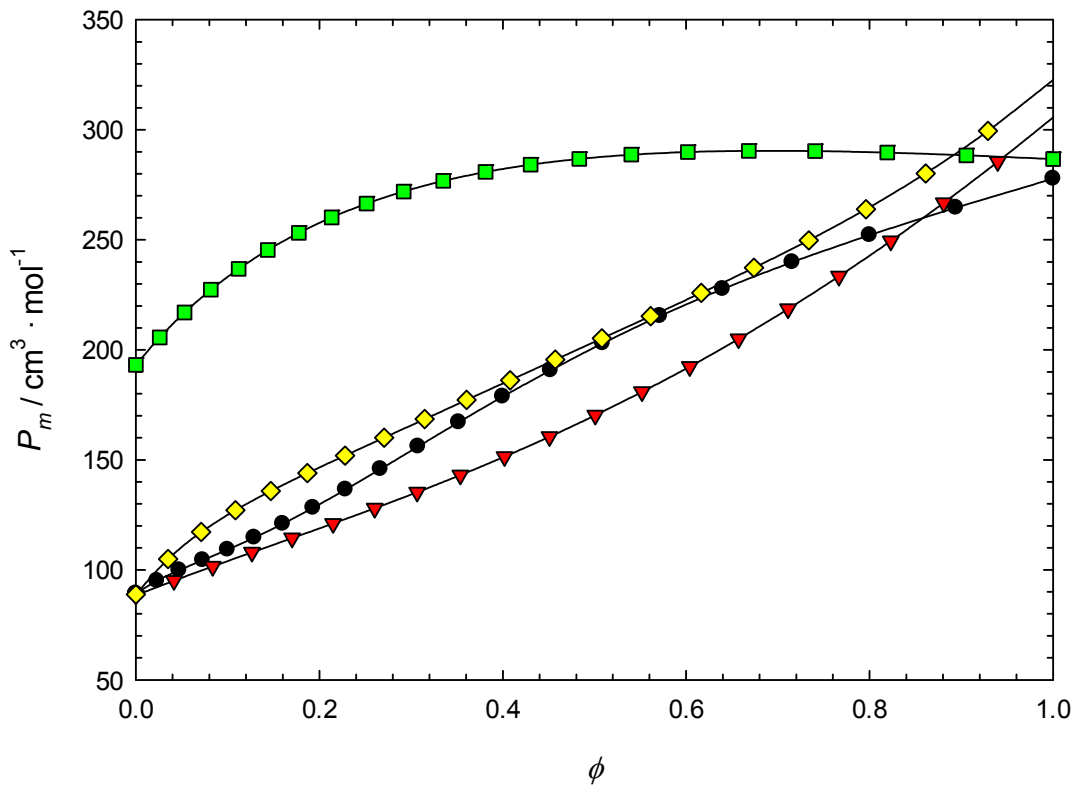


Figura 4.34: P_m frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + aminas aromáticas ($1 - \phi$). Símbolos: (●) metanol + anilina ($T = 303.15$ K), (▼) 1-propanol + anilina ($T = 303.15$ K), (■) metanol + piridina ($T = 298.15$ K), (♦) 1-propanol + N-metil-anilina ($T = 303.15$ K).

La fuerte dependencia de P_m con la permitividad relativa y con el momento dipolar se refleja en los altos valores que presentan los sistemas con *N,N*-dimetilformamida y *N,N*-dimetilacetamida (figura 4.35). Así, en el sistema metanol + *N,N*-dimetilacetamida tanto P_m como g_K aumentan al aumentar la concentración de metanol, esto muestra que los efectos dipolares se debilitan cuando disminuye la concentración de *N,N*-dimetilacetamida mientras que, los efectos cooperativos se vuelven más relevantes al aumentar la concentración del alcohol.

Los patrones similares de las curvas $P_m^E(\phi)$ y $g_K^E(\phi)$ de los sistemas 1-alcohol + amina, revelan la influencia que tiene la polarización orientacional en la estructura de la disolución real en comparación con la disolución ideal. Así, valores positivos de ambas magnitudes indican una mayor estructura de la disolución real, en comparación con una disolución ideal, debida a la orientación de los dipolos moleculares. En cambio, valores negativos caracterizan una mezcla menos estructurada debido al debilitamiento de la polarización orientacional (figuras 4.37 a 4.40).

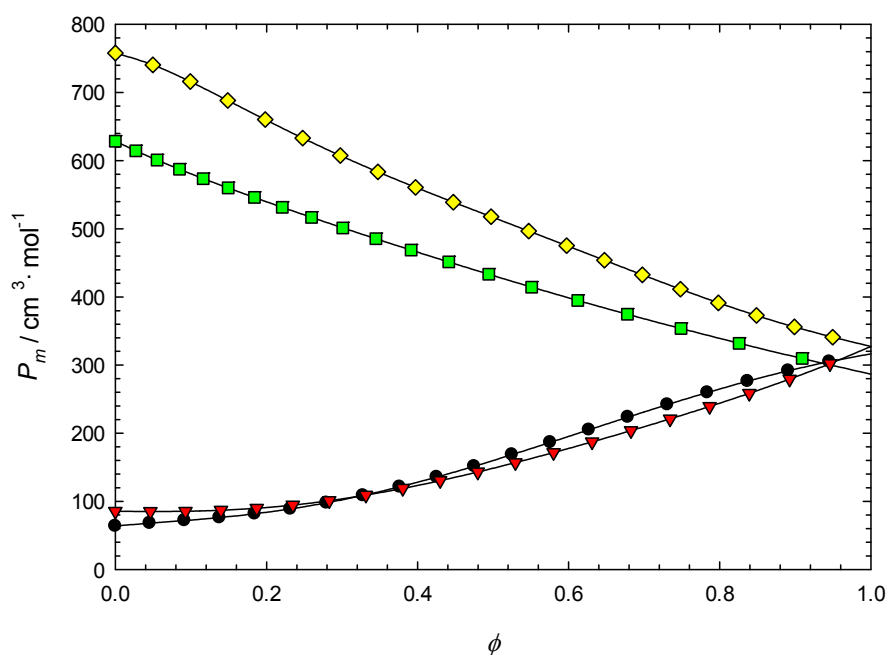


Figura 4.35: P_m frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + amina, o + amida ($1 - \phi$) a temperatura $T = 298.15$ K. Símbolos: (●) 1-propanol + n-propilamina, (▼) 1-butanol + n-butilamina, (■) metanol + N,N-dimetilformamida, (◆) 1-butanol + N,N-dimetilacetamida.

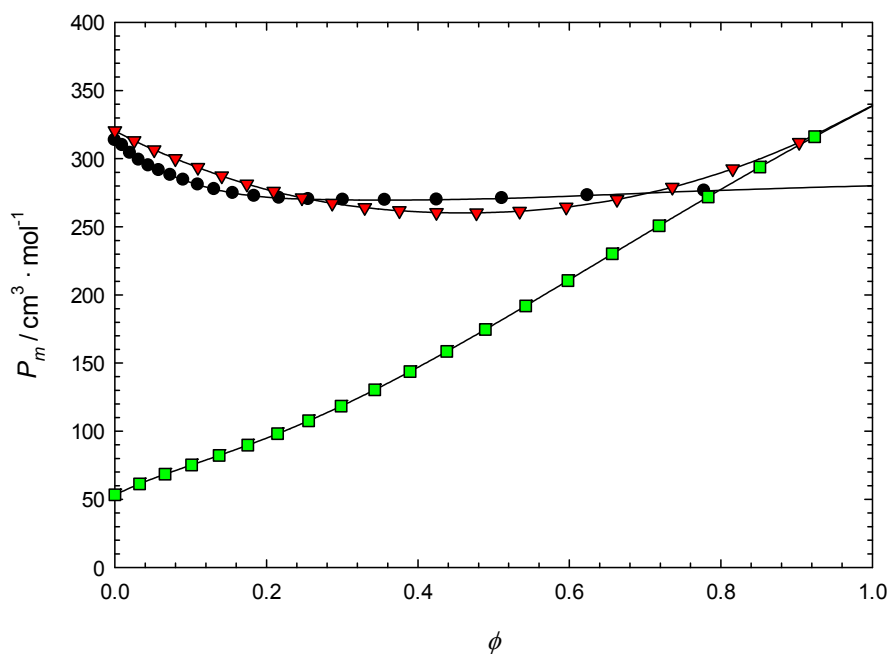


Figura 4.36: P_m frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + éter ($1 - \phi$) a temperatura T . Símbolos: (●) metanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 303.15$ K), (▼) 1-pentanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 298.15$ K), (■) 1-pentanol + dibutileter ($T = 298.15$ K)

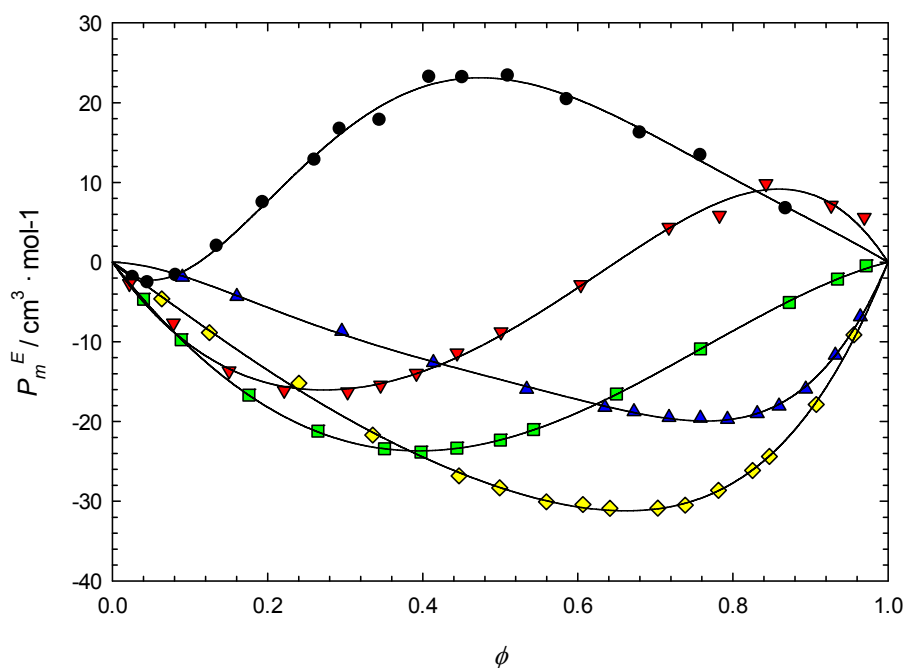


Figura 4.37: P_m^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + ciclohexilamina ($1 - \phi$). Símbolos: (●) metanol, (▼) 1-propanol, (■) 1-butanol, (◆) 1-heptanol, (▲) 1-decanol a temperatura $T = 298.15 \text{ K}$.

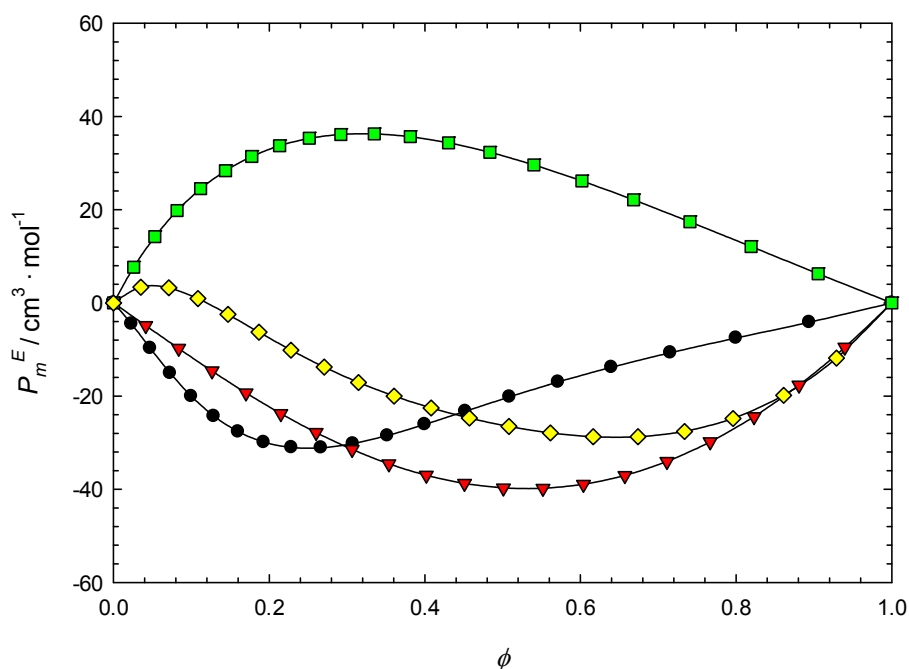


Figura 4.38: P_m^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + aminas aromáticas ($1 - \phi$). Símbolos: (●) metanol + anilina ($T = 303.15 \text{ K}$), (▼) 1-propanol + anilina ($T = 303.15 \text{ K}$), (■) metanol + piridina ($T = 298.15 \text{ K}$), (◆) 1-propanol + N-metilanilina ($T = 303.15 \text{ K}$).

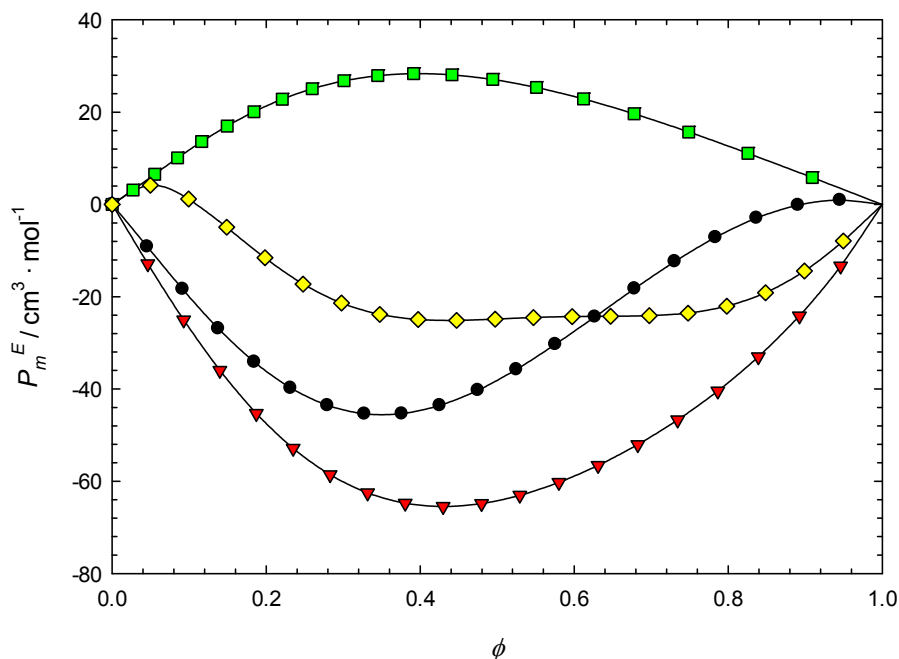


Figura 4.39: P_m^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + amina, o + amida ($1 - \phi$) a temperatura $T = 298.15 \text{ K}$. Símbolos: (●) 1-propanol + n-propilamina, (▼) 1-butanol + n-butilamina, (■) metanol + N,N-dimetilformamida, (◆) 1-butanol + N,N-dimetilacetamida.

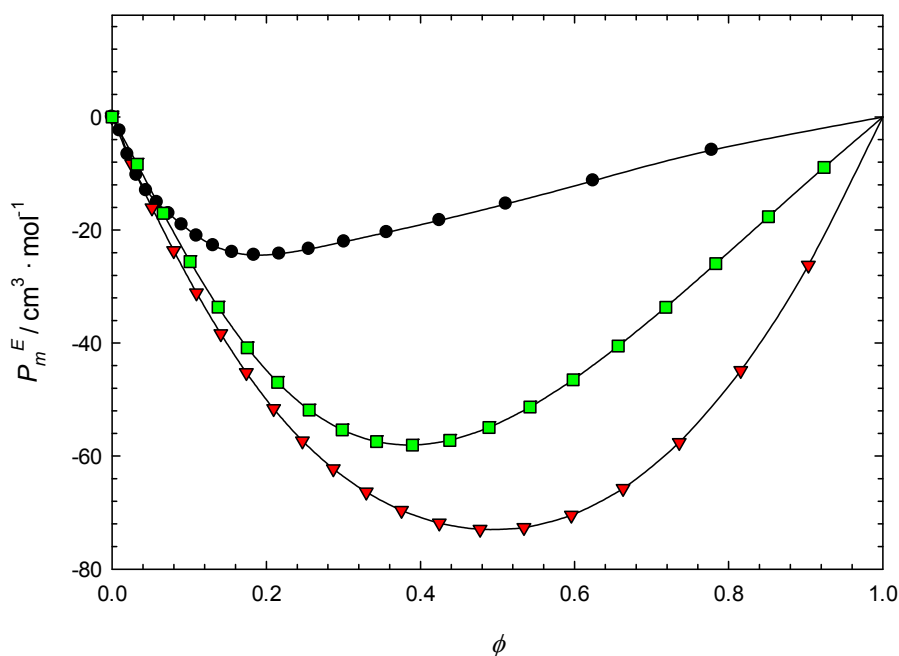


Figura 4.40: P_m^E frente a la fracción de volumen de los sistemas 1-alcohol (ϕ) + éter ($1 - \phi$) a temperatura T . Símbolos: (●) metanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 303.15 \text{ K}$), (▼) 1-pentanol + 2,5,8,11,14 pentaóxapentadecano ($T = 298.15 \text{ K}$), (■) 1-pentanol + dibutileter ($T = 298.15 \text{ K}$)

Referencias

- [1] S. Villa, N. Riesco, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 5. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanol + dipropylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model. *Fluid Phase Equilib.*, 190 (2001) 113-125.
- [2] S. Villa, N. Riesco, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 8. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanol + isomeric amine (C₆H₁₅N). Characterization in terms of the ERAS model. *Fluid Phase Equilib.*, 216 (2004) 123-133.
- [3] J.L. Copp, T.J.V. Findlay. Thermodynamics of binary mixtures containing amines. Part 4. *Trans. Faraday Soc.* 56 (1960) 13-22.
- [4] R.C. Reid, J.M. Praustniz, B.E. Poling. *The properties of gases and liquids*. 4 th. Edition. McGraw Hill. 1995
- [5] K. Nakanishi, H. Shirai. Studies on associated solutions. I. Excess volume of binary systems of alcohols with various organic liquids. *Bull. Chem. Soc. Jnp.* 43, (1970), 1634-1642.
- [6] I. Nagata, K. Tamura, A. Ksiazczak. Excess molar volumes of $(x \text{ CH}_3 (\text{CH}_2)_{u-1} \text{ NH}_2 + (1-x) \text{ CH}_3 (\text{CH}_2)_{v-2} \text{ CH}_3$ or $(1-x) \text{ c-C}_6\text{H}_{12}$) for $u=5$ to 8 and $v=6$ to 8 at the temperature of 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 28, (1996), 595-601.
- [7] K.N. Marsh, C. Burfitt. Excess volumes for alcohols + non polarsolvents. 1. Ethanol+cyclohexane, + *n*-heptane, + benzene, + carbon-tetrachloride, + cyclopentane and *p*-xilene. *J. Chem. Thermodyn.* 7, (1975), 955-968.
- [8] T.M. Letcher. Thermodynamics of aliphatic amines mixtures. 2. Excess volumes of primary or secondary or tertiary aliphatic amines with benzene and substituted benzene compounds. *J. Chem. Thermodyn.* 4, (1972), 159-173.
- [9] N. Riesco, S. Villa, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. I. Excess molar volumes at 298.15 K for triethylamine or tributylamine + *n*-alkane systems. Comparison with Flory results. *Fluid Phase Equilib.* 202, (2002), 345-358.
- [10] A. Grenner, M. Klauck, M. Kramer, J. Schmelzer. Activity coefficients at infinite dilution of cyclohexylamine + octane, toluene, ethylbenzene, or aniline and excess molar volumes in binary mixtures of cyclohexylamine + heptane, octane, nonane, decane, undecane, aniline or water. *J. Chem. Eng. Data* 51, (2006), 176-180.

- [11] M. Kaspárek, I. Cibulka, L. Hnedkovský. Excess molar volumes of binary mixtures of some aliphatic amines with selected members of homologous series of *n*-alkanes at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 28, (1996), 595-601.
- [12] A. Heintz, P.K. Naicker, S.P. Verevkin, R. Pfestorf. Thermodynamics of alkanol plus amine mixtures. Experimental results and ERAS model calculations of the heat of mixing. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 102, (1998), 953-959.
- [13] F. Sarmiento, M.I. Paz Andrade, J. Fernández, R. Bravo, M. Pintos. Excess enthalpies of 1-heptanol + *n*-alkane and di-*n*-propylamine + *n*-alcohol mixtures at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 30, (1985), 321-323.
- [14] T.J.V. Findlay. Heat of mixing for binary mixtures of triethylamine with alcohols. *Aust. J. Chem.* 14, (1961), 520-526.
- [15] F. Mato, J. Berrueta. Heat of mixing of exothermic systems. *An. Quim.* 74, (1978), 1290-1293.
- [16] S.L. Oswal, H.S. Desai. Studies of viscosity and excess volumen of binary mixtures. 1. Propylamine + 1-alkanol mixtures at 303.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 149, (1998), 359-376.
- [17] J.G. Magalhaes, T.B. Tôrres, P.L.O. Volpe. Volumetric behavior of binary mixtures of (trichloromethane + amines) at temperatures between $T=(288.15$ and $303.15)$ K at $p=0.1$ Mpa. *J. Chem. Thermodyn.* 40, (2008), 1402-1417.
- [18] D. Papaioannou, C. Panayiotou. Viscosity of binary mixtures of propylamine with alkanols at moderately high pressures. *J. Chem. Eng. Data* 40, (1995), 202-209.
- [19] D. Papaioannou, M. Bridakis, C. Panayiotou. Excess dynamic viscosity and excess volume of *n*-butylamine + alkanol mixture at moderately high pressures. *J. Chem. Eng. Data* 38, (1993), 370-378.
- [20] S. Villa, N. Riesco, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. Part 6. Excess molar volumes at 298.15 K for 1-alkanol + dibutylamine systems. Characterization in terms of the ERAS model, *Fluid Phase Equilib.*, 198 (2002) 313-329.
- [21] T.M. Letcher, B.C. Bricknell. Excess molar volumes of some hydrogen-bonded complexes at 298.15 K and the application of the ERAS model. *J. Chem. Eng. Data* 41, (1996), 639-643.
- [22] A. Heintz, D. Papaioannou. Excess enthalpies of alcohol + amine mixtures. Experimental results and theoretical description using ERAS model. *Thermochim. Acta* 310, (1998), 69-76.

- [23] J. Fernández, M.I. Paz Andrade, M. Pintos, F. Sarmiento, R. Bravo. Excess enthalpies of secondary amine + alcohol at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 15, (1983), 581-584.
- [24] T.M. Letcher, B.C. Bricknell. Calorimetric investigation of the interactions of some hydrogen – bonded systems at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 41, (1996), 166-169.
- [25] N. Riesco, S. Villa, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. II. Excess molar volumes at 298.15 K for tripropylamine + *n*-alkane systems. Comparison with Flory results. *Phys. Chem. Liq.* 41, (2003), 309-321.
- [26] S. Murakami, R. Fujishiro. Heats of mixing for binary mixtures. 3. Intermolecular energy of hydrogen bonding between alcohol and several other polar molecules. *Bull. Chem. Soc. Jnp.* 39, (1966), 720-725.
- [27] M. Kern, L. Abello, D. Cáceres, G. Pannetier. Contribution à l'étude de la liaison N-H...N. XIV Étude thermodynamique de l'autoassociation de l'exylamine normale. Énergie des liaisons d' autoassociation des cyclohexilamines et de l'hexylamine normale. *Bull. Soc. Chim. France* 11, (1970), 3849-3856.
- [28] T.M. Letcher, J.W. Bayles. Thermodynamics of some binary liquids mixtures containing aliphatic amines. *J. Chem. Eng. Data* 16, (1971), 266-271.
- [29] R. Pfestorf, D. Kucenbecker, K. Quitzsch. Caloric excess characteristic of liquids nonelectrolyte systems. Experimental determination and predetermination of the mean molar enthalpies of *n*-alkylamine *n*-alkane systems. *Z. Phys. Chem-Leipzig* 263, (1982), 233-240.
- [30] I. Velasco, J. Fernández, S. Otín, H.V. Kehiaian. Estimation of DISQUAC interchange energy parameters for *n*-alkylamine + *n*-alkane mixtures. *Fluid Phase Equilib.* 69, (1991), 15-32.
- [31] E. Matteoli, P. Gianni, L. Lepori. Thermodynamic study of heptane + secondary, tertiary and cyclic amines mixtures. Part IV. Excess and solvation enthalpies at 298.15 K *Fluid Phase Equilib.* 306, (2011), 234-241.
- [32] F. Sarmiento, R. Bravo, M.I. Paz Andrade, R. Kechavarz, J.P. Dubes, H. Tachoire. Excess properties of binary mixtures: secondary amine + *n*-alkane systems. *Thermochim. Acta* 68, (1983), 273-281.
- [33] I. Velasco, S. Otín, C. Gutierrez Losa. Excess enthalpies of some aliphatic amine + *n*-hexane or benzene mixtures. *J. Chim. Phys.* 75, (1978), 706-708.

- [34] R. Philippe, G. Delmas. Excess enthalpies of triethylamine or tripropylamine + some normal or branched alkanes. *Select Data on Mixtures Int. Dta. Ser.A*, (1983), 154-168.
- [35] J.A. González, I. Mozo, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, N. Riesgo. Thermodynamics of (1-alkanol + linear monoether) systems. *J. Chem. Thermodyn.* 40, (2008), 1495-1508.
- [36] J.A. González, A. Mediavilla, I. García de la Fuente, J.C. Cobos, C. Alonso-Tristán, N. Riesgo. Orientational Effects and Random Mixing in 1-Alkanol + Alkanone Mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 52, (2013), 10317-10328.
- [37] J.A. González, A. Mediavilla, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of 1-alkanol + linear polyether mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* 59, (2013), 195-208.
- [38] E. Matteoli, L. Lepori, A. Spanedda. Thermodynamic study of heptane + amine mixtures: I. Excess and solvation enthalpies at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 212, (2003), 41-52.
- [39] K.V. Zaitseva, M.A. Varfolomeev, B.N. Solomonov. Thermodynamic functions of hydrogen bonding of amines in methanol derived from solution calorimetry data and headspace analysis. *Thermochim. Acta* 535, (2012), 8-16.
- [40] M. Bender, J. Hauser, A. Heintz. Thermodynamics of the Ternary Mixture Propan-1-ol + Trimethylamine + *n*-Heptane. Experimental Results and ERAS-Model Calculations of H^E and V^E . *Ber. Bunsen Ges. Phys. Chem.* 95, (1991), 801-811.
- [41] J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's Law: Part 4. Application of the DISQUAC model to mixtures of 1-alkanols with primary or secondary linear amines. Comparison with Dortmund UNIFAC and ERAS results. *Fluid Phase Equilib.* 168, (2000), 31-58.
- [42] A. Heintz. A new theoretical approach for predicting excess properties of alkanol / alkane mixtures. *Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 89, (1985), 172-181.
- [43] J.A. González, L.F. Sanz, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures containing amines: XIII. Application of the ERAS model to cyclic amine + alkane mixtures. *Thermochim. Acta* 573, (2013), 229-236.
- [44] I.R. Radovic, M.L.J. Kijevcanin, A.Z. Tasic, B.D. Djordjevic, S.P. Serbanovic. Densities and excess molar volumes of alcohol + cyclohexylamine mixtures. *J. Serb. Chem. Soc.* 74, (2009), 1303-1318.
- [45] F. Mato, J. Berrueta. Heat of mixing of exothermic systems. *An. Quim.* 74, (1978), 1290-1293.

- [46] C. Franjo, E. Jiménez, T.P. Iglesias, J.L. Legido, M.I. Paz Andrade. Viscosities and densities of hexane + butan-1-ol, + hexan-1-ol, and + octan-1-ol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 40, (1995), 98-70.
- [47] S.L. Oswal,, K.D. Prajapti, P. Oswal, N.Y. Ghael, S.P. Ijardar. Viscosity of binary mixtures of 1-alkanol + cyclohexane, 2-alkanol + cyclohexane and 1-alkanol + methylcyclohexane at 303.15 K. *J. Mol. Liq.* 116, (2005), 73-82.
- [48] N.V. Sastry, M.K. Valand. Densities, speeds of sound, viscosities, and relative permittivities for 1-propanol + and 1-butanol + heptane at 298.15 K and 308.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 41, (1996), 1421-1425.
- [49] N.V. Sastry, M.K. Valand. Viscosities and densities for heptane + 1-pentanol, +1-hexanol, +1-heptanol, +1-octanol, +1-decanol, and +1-dodecanol at 298.15 K and 308.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 41, (1996), 1426-1428.
- [50] R.J. Fort, W.R. Moore. Viscosities of binary liquid mixtures. *Trans. Faraday Soc.* 62, (1966), 1112-1119.
- [51] R.P. Schutte, T.C. Liu, L.H. Hepler. Viscosities of mixtures of chloroform + triethylamine: analysis in terms of three components (A, B, and AB). *Can. J. Chem.* 67, (1989), 446-448.
- [52] R.A. Clará, A.C. Gómez Marigliano, H.N. Sólamo. Density, viscosity, vapor-liquid equilibrium, excess molar volume, viscosity deviation, and their correlations for the chloroform + 2-butanone binary system. *J. Chem. Eng. Data* 51, (2006), 1473-1478.
- [53] D. Papaioannou, C. Panayiotou. Viscosity of alkanol + alkane mixtures at moderately high pressures. *J. Chem. Eng. Data* 39, (1994), 463-466.
- [54] G.V. Rama, Rao, A. Viswanatha Sarma, C. Rambabu. Excess volumes, deviation in viscosities and compressibilities of binary mixtures consisting of morpholine, piperidine with methanol and pyridine at different temperatures. *Ind. J. Pure & Appl. Phys.*, 42 (2004) 820-826.
- [55] S.L. Oswal, H.S. Desai. Studies of viscosity and excess molar volume of binary mixtures. 3. 1-Alkanol + di-*n*-propylamine, and + di-*n*-butylamine mixtures at 303.15 and 313.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 186, (2001), 81-102.
- [56] R.L. Gardas, S.L. Oswal. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-propanol, triethylamine or tri-*n*-butylamine and cyclohexane at 303.15 K: Experimental data, correlation and prediction by ERAS model. *Thermochim. Acta* 479, (2008), 17-27.
- [57] R.L. Gardas, S.L. Oswal. Volumetric and transport properties of ternary mixtures containing 1-butanol or 1-pentanol, triethylamine and cyclohexane at 303.15

K: experimental data, correlation and prediction by the ERAS model. *J. Solution Chem.* 37, (2008), 1449-1470.

[58] S. Zhu, S. Shen, G.C. Benson, B.C.-Y. Lu. Excess enthalpies of (ethanol or propan-1-ol + cyclohexane + decane) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 25, (1993), 909-917.

[59] L. Wang, G.C. Benson, B.C.-Y. Lu. Excess enthalpies of (ethanol + hexane + decane or dodecane) at the temperature 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 24, (1992), 1135-1143.

[60] D.R. Lide, Editor, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, CRC Press Boca Raton, FL, 2003.

[61] R.C. Reid, J.M. Prausnitz, B.E. Poling. *The Properties of Gases and Liquids*. Four ed. McGraw-Hill, New York 1987.

[62] Q. Wang, Q. Jia, P. Ma. Prediction of the acentric factor of organic compounds with positional distributive contribution method. *J. Chem. Eng. Data*, 57 (2012) 169-189.

[63] A. Kumar, O. Prakash, S. Prakash. Ultrasonic velocities, densities and viscosities of triethylamine in methanol, ethanol and 1-propanol. *J. Chem. Eng. Data* 26, (1981), 64-67.

[64] R.E. Powell, W.E. Roseveare, H. Eyring. Diffusion, thermal conductivity and viscous flow of liquids. *Ind. Eng. Chem.* 33, (1941), 430-435.

[65] R.J. Martins, M.J.E. de M. Cardoso, O.E. Barcia. Excess Gibbs free energy model for calculating the viscosity of binary liquid mixtures. *Ind. Eng. Chem. Res.* 39, (2000), 849-854.

[66] S. Chen, Q. Lei, W. Fang. Viscosities and densities for binary mixtures of N-methylpiperazine with methanol, ethanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol and iso-butanol at 293.15, 298.15 and 303.15 K. *Fluid Phase Equilib.*, 234 (2005) 22-33.

[67] B. González, N. Calvar, A. Domínguez, J. Tojo. Dynamic viscosities of binary mixtures of cycloalkanes with primary alcohols at T = (293.15, 298.15, and 303.15) K: New UNIFAC-VISCO interaction parameters. *J. Chem. Thermodyn.* 39, (2007), 322-334.

[68] J. Liszi, T. Salomon, F. Ratkovics. *Acta Chim.* Properties of alcohol-amine mixtures. II. Static dielectric properties of the binary mixtures propylamine – propanol and butylamine – butanol. *Acad. Sci. Hung.* 81, (1974), 467-474.

[69] A.E. Lutskii, E.M. Obukhova. Mixtures of isoperiodic compounds. *Zh. Obshch. Khim.* 31, (1961), 2692-2702.

- [70] M.S. Backshi, G. Kaur. Thermodynamic Behavior of Mixtures. 4. Mixtures of Methanol with Pyridine and N,N-Dimethylformamide at 25 °C. J. Chem. Eng. Data 42, (1997), 298-300.
- [71] R.H. Fattepur, M.T. Hosemani, D.K. Deshpande, S.C. Mehrotra. Dielectric relaxation and structural study of aniline–methanol mixture using picosecond time domain reflectometry. J. Chem. Phys. 101, (1994), 9956-9960.
- [72] V.A. Rana, A.D. Vyas, S.C. Mehrotra. Dielectric relaxation study of mixtures of 1-propanol with aniline, 2-chloroaniline and 3-chloroaniline at different temperatures using time domain reflectometry. J. Mol. Liq. 102 (1-3), (2002), 379-391.
- [73] S.P. Patil, A.S. Chaudhari, M.P. Lokhande, M.K. Lande, A.G. Shankarvar, S.N. Helambe, B.R. Arbad, S.C. Mehrotra. Dielectric measurements of aniline and alcohol mixtures at 283, 293, 303, and 313 K using the time domain technique. J. Chem. Eng. Data 44, (1999), 875-878.
- [74] T.V. Krishna, S.S. Sastry, V.R.K. Murthy. Correlation studies on dielectric and thermodynamic parameters in the binary mixtures of N-methyl aniline and alcohols. Ind. J. Phys. 85, (2011), 1495-1511.
- [75] Y.Y. Borovikov, M.I. Shmanko, L.I. Zolotun. Zh. Obshch. Khim. 47, (1977), 1904-1910. Cf [130].
- [76] S. Jaubert, G. Maurer. Reprint of quantitative NMR spectroscopy of binary liquid mixtures (aldehyde + alcohol). Part II: (Propanal or butanal or heptanal) + (methanol or ethanol or 1-propanol). J. Chem. Thermodyn. 68, (2014), 343-356.
- [77] J.A.R. Renuncio, A. Cabanas, B. Coto, C. Menduiña, C. Pando. Excess enthalpies of ethanol-propanal binary mixtures at 298.15 and 318.15 K. Fluid Phase Equilib. 108, (1995), 153-158.
- [78] K. Quitzsch, H.P. Prinz, K. Sühnel, G. Geiseler. Studien zur thermodynamik binärer flüssigkeitsgemische mit homologen formamiden. IX. Mittlere molare zusatzeigenschaften binärer systeme aus N-disubstituierten formamiden und stark polaren flüssigkeiten. J. Prakt. Chem. 311, (1969), 420-428.
- [79] J.A. González, J.C. Cobos, I. García de la Fuente. Thermodynamics of liquid mixtures containing a very strongly polar compound: Part 6. DISQUAC characterization of N,N-dialkylamides Fluid Phase Equilib. 224, (2004), 169-183.
- [80] J.A. Malecki. Study of self-association of 2-methyl-2-butanol based on non-linear dielectric effect. Chem. Phys. Lett. 297, (1998), 29-37.

- [81] J.P. Martínez Jiménez, J.M. Forniés-Marquina, D. Digón Rodríguez, S. Otín Lacarra. Dielectric behaviour and molecular polarization process in some polar - non polar mixtures: Alcohol + *n*-alkane. *J. Mol. Liq.* 139, (2008), 48-54.
- [82] P. Bordewijk, F. Gransch, C.J.F. Böttcher. Dielectric behavior of mixtures of 1-heptanol and 4-heptanol and the fluid structure of the monoalcohols. *J. Phys. Chem.* 73, (1969), 3255-3258.
- [83] C. Brot. Open and cyclic multimers in alcohol solutions. A quantitative model for the association and the permittivity. *J. Mol. Struct.* 250, (1991), 253-257.
- [84] T.P. Iglesias, J.M. Forniés-Marquina, B. de Cominges. Excess permittivity behaviour of some mixtures *n*-alcohol + alkane: an interpretation of the underlying molecular mechanism. *Mol. Phys.* 103, (2005), 2639-2646.
- [85] J.A. Malecki. Investigations of 1-hexanol multimers and complexes by the method of dielectric polarization in weak and strong electric fields. *J. Chem. Phys.* 43, (1965), 1351-1355.
- [86] V. Alonso, J.A. González, J.C. Cobos, I. García de la Fuente. Dielectric and refractive index measurements for the systems 1-pentanol + octane, or + dibutyl ether or for dibutyl ether + octane at different temperatures. *Thermochim. Acta* 543, (2012), 246-253.
- [87] V. Alonso, J.A. González, J.C. Cobos, I. García de la Fuente. Dielectric and refractive index measurements for the systems 1-pentanol + 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane, or for 2,5,8,11,14-pentaoxapentadecane + octane at (293.15–303.15) K. *Thermochim. Acta* 551, (2013), 70-77.
- [88] C.F. Riadigos, R. Iglesias, M.A. Rivas, T.P. Iglesias. Permittivity and density of the systems (monoglyme, diglyme, triglyme, or tetraglyme + *n*-heptane) at several temperatures. *J. Chem. Thermodyn.* 43, (2011), 275-283.
- [89] G.E. Rajala, J. Crossley. Association of the butyl alcohols and *n*-decanol. *Can. J. Chem.* 49, (1971), 3617-3622.
- [90] B.E. de Cominges, M.M. Piñeiro, E. Mascato, L. Mosteiro, T.P. Iglesias, J.L. Legido. Relative permittivities of binary mixtures of 1-butanol + *n*-alkane at 298.15 K. *J. Therm. Anal. Calorim.* 72, (2003), 129-133.
- [91] T.P. Iglesias, J.L. Legido, S.M. Pereira, B.E. de Cominges, M.I. Paz Andrade. Relative permittivities and refractive indices on mixing for (*n*-hexane + 1-pentanol, or 1-hexanol, or 1-heptanol) at T = 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 32, (2000), 923-930.
- [92] M.C. Mateos, P. Pérez, R.F.M. Royo, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. *Rev. Acad. Cienc. Exactas Fis. Quim. Nat. Zaragoza* 41, (1986), 107-114. Cf [130].

- [93] G. Ritzoulis, A. Fidantsi. Relative permittivities, refractive indices, and densities for the binary mixtures *N,N'*-dimethylacetamide with methanol, ethanol, 1-butanol, and 2-propanol at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 45, (2000), 207-209.
- [94] M.C. Mateos, P. Pérez, R.F.M. Royo, M. Gracia, C. Gutiérrez Losa. Permitividad estática de mezclas de mono-alcoholes + dipropil-éter, + butanona, + butironitrilo. *Rev. Acad. Cienc. Exactas Fis. Quim. Nat. Zaragoza* 41, (1986), 73-82.
- [95] S.M. Pereira, T.P. Iglesias, J.L. Legido, M.A. Rivas, J.N. Real. Relative permittivity increments for $\{x\text{CH}_3\text{OH} + (1 - x) \text{CH}_3\text{OCH}_2(\text{CH}_2\text{OCH}_2)_3\text{CH}_2\text{OCH}_3\}$ from $T = 283.15 \text{ K}$ to $T = 323.15 \text{ K}$. *J. Chem. Thermodyn.* 33, (2001), 433-440.
- [96] M. El-Hefnawy, K. Sameshima, T. Matsushita, R. Tanaka. Apparent dipole moments of 1-alkanols in cyclohexane and *n*-heptane, and excess molar volumes of (1-alkanol + cyclohexane or *n*-heptane) at 298.15 K. *J. Solution Chem.* 34, (2005), 43-69.
- [97] J.A. Riddick, W.B. Bunger, T.K. Sakano. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification.* (Fourth edition). John Wiley & Sons, 1986.
- [98] D.R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics, 90th Edition (CD-ROM Version 2010)*, CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL
- [99] A.L. McClellan. *Tables of Experimental Dipole Moments*, vols. 1, 2, 3. Raha Enterprises. El Cerrito US, 1974.
- [100] A. Chaudhari, S.C. Mehrotra. Dielectric relaxation study of pyridine-alcohol mixtures using time domain reflectometry. *Mol. Phys.* 100, (2002), 3907-3913.
- [101] J.A. González, I. Mozo, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of organic mixtures containing amines. IV. Systems with aniline. *Can. J. Chem.* 83, (2005), 1812-1825.
- [102] K. Nakanishi, H. Tohuara. Excess molar enthalpies of (methanol + aniline), (methanol + *N*-methylaniline), and (methanol + *N,N*-dimethylaniline). *J. Chem. Thermodyn.* 18, (1986), 657-660.
- [103] M. Oba, S. Murakami, R. Fujishiro. Excess enthalpies and volumes for *N,N*-dimethylacetamide + *n*-alcohols at 298.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 9, (1977), 407-414.
- [104] Y. Daruich, C. Magallanes, L. Giordan, E. Garis, A. Catenaccio. Dependence of the permittivity of a binary mixture upon temperature. *J. Mol. Liq.* 76, (1998), 107-110.
- [105] K. Tamura, K. Nakanishi. Excess molar enthalpies of methanol + pyridine, + methylpyridine, and 2,6-dimethylpyridine. *J. Chem. Thermodyn.*, 17 (1986) 909-914.

- [106] P. Sivagurunathan, K. Dharmalingam, K. Ramachandran, B. Prabhakar Undre, P.W. Khirade, S.C. Mehrotra. Dielectric studies on binary mixtures of ester with alcohol using time domain reflectometry. *J. Mol. Liq.* 133, (2007), 139-145.
- [107] C.T. Lin, A.D. S. Marques, F.B.T. Pessine, W.O.N. Guimaraes. The shape of the refractive index versus composition curves for hydrogen-bonded liquid mixtures. *J. Mol. Struct.* 73, (1981), 159-169
- [108] B.V. Ioffe. Refractometry as a method for the physicochemical analysis of organic systems. *Russ. Chem. Rev.* 29, (1960), 53-56.
- [109] S. Singh, S. Parveen, D. Shukla, M. Gupta, J.P. Shukla. Volumetric, optical, acoustica and viscometric study of molecular association in binary mixtures of butylamine with 1-butanol and tert-butanol. *Acta Phys. Pol. A* 111, (2007), 847-858.
- [110] R. Thiyagarajan, L. Palaniappan. Ultrasonic investigation of molecular association in binary mixtures of aniline with aliphatic alcohols. *C.R. Chim.* 10, (2007), 1157-1161.
- [111] K.M. Sumer, A.R. Thompson. Refraction, dispersion, and densities for methanol solutions of benzene, toluene, aniline, and phenol. *J. Chem. Eng. Data* 12, (1967), 489-493.
- [112] M.M. Saleh, M. Alauddin, S. Begum. Excess Molar Volume of 1-propanol + Aniline, + *N*-methylaniline, + *N,N*-dimethylaniline. *Phys. Chem. Liq.* 39, (2001), 453-469.
- [113] A.K. Naim. Deviations in refractive indices and applicability of mixing rules in aniline + alkanol binary mixtures at different temperatures. *Phys. Chem. Liq.* 48, (2010), 41-49.
- [114] K. Nakanishi, K. Ashitani, H. Tohuara. Excess Gibbs free energy and excess volume of methanol + pyridine, + 2-methylpyridine, and + 2,6-dimethylpyridine. *J. Chem. Thermodyn.* 8, (1976), 121-126.
- [115] H.C. Zegers, G. Somsen. Partial molar volumes and heat capacities in (dimethylformamide + an *n*-alkanol). *J. Chem. Thermodyn.* 16, (1984), 225-235.
- [116] J. Iñarrea, J. Valero, P. Pérez, M. García, C. Gutiérrez Losa. H_m^E and V_m^E of some (butanone or dipropylether + an alkanol) mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* 20, (1988), 193-199.
- [117] A. Serna, I. García de la Fuente, J. A. González, J.C. Cobos, C. Casanova. Excess molar volumes of 1-alcohol + aliphatic monoethers at 298.15 K. *Fluid Phase Equilib.* 110, (1995), 361-367.

- [118] I. Mozo, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Densities, excess molar volumes, speeds of sound at (293.15, 298.15, and 303.15) K and isentropic compressibilities at 298.15 K for 1-butanol, 1-pentanol, or 1-hexanol + dibutylether Systems. *J. Chem. Eng. Data* 53, (2008), 857-862.
- [119] S.M. Pereira, M.A. Rivas, T.P. Iglesias. Speeds of sound, densities, and isentropic compressibilities of the system methanol + tetraethylene glycol dimethyl ether at the temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 47, (2002), 1363-1366.
- [120] S.M. Pereira, T.P. Iglesias, J.L. Legido, L. Rodríguez, J. Vijande. Changes of refractive index on mixing for the binary mixtures $\{x \text{ CH}_3 \text{ OH} + (1-x) \text{ CH}_3 \text{ O CH}_2 (\text{CH}_2 \text{ OCH}_2)_3 \text{ CH}_2 \text{ O CH}_3\}$ and $\{x \text{ CH}_3 \text{ OH} + (1-x) \text{ CH}_3 \text{ O CH}_2 (\text{CH}_2 \text{ O CH}_2)_n \text{ CH}_2 \text{ O CH}_3\}$ ($n=3-9$) at temperatures from 293.15 K to 333.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 30, (1998), 1279-1287.
- [121] F.J. Carmona, F.J. Arroyo, I. García de la Fuente, J.A. González, J.C. Cobos. Excess molar volumes of methanol or ethanol + n -polyethers at 298.15 K. *Can. J. Chem.* 77, (1999), 1608-1616.
- [122] H.T. French, M. Koshla, K.N. Marsh. Dielectric constants and apparent dipole moments of (butan-1-ol or butan-2-ol + cyclohexane) at 298.15 and 318.15 K and of (2-methylpropan-2-ol + cyclohexane) at 299.15 and 318.15 K. *J. Chem. Thermodyn.* 20, (1988), 1175-1182.
- [123] M. El-Hefnawy, R. Tanaka. Density and relative permittivity for 1-alkanols + dodecane at 298.15 K. *J. Chem. Eng. Data* 50, (2005), 1651-1656.
- [124] T. Vasiltsova, A. Heintz. Application of a new statistical mechanical model for calculating Kirkwood factors in alkanol-heptane mixtures. *J. Phys. Chem. B* 112, (2008), 7544-7554.
- [125] C. Campbell, G. Brink, L. Glasser. Dielectric studies of molecular association. Concentration dependence of dipole moment of 1-octanol in solution. *J. Phys. Chem.* 79, (1975), 660-665.
- [126] C. Moreau, G. Douh ret. Thermodynamic and physical behaviour of water + acetonitrile mixtures. Dielectric properties. *J. Chem. Thermodyn.* 8, (1976), 403-410.
- [127] P. Bordewijk. On the derivation of the Kirkwood – Fröhlich equation. *Physica* 69, (1973), 422-433.
- [128] R. Philippe, G. Delmas. Excess enthalpies of tributylamine, tridecylamine or tridodecylamine + some normal or branched alkanes. *Select Data on Mixtures Int. Dta. Ser. A*, (1983), 51-72.

[129] M.F. Bolotnikov, Y.A. Neruchev, Y.F. Melikhov, V.N. Verveyko, M.V. Verveyko. Temperature dependence of the speed of sound, densities, and isentropic compressibilities of hexane + hexadecane in the range of (293.15 to 373.15) K. *J. Chem. Eng. Data* 50, (2005), 1095-1098.

[130] Landolt – Börnstein. Numerical data and functional relationships in science and technology. Group IV: Macroscopic and technical properties of matter. Volume 6. Static dielectric constants of pure liquids and binary liquid mixtures. Springer. Verlag Berlin Heidelberg 1991.

Capítulo 5

Conclusiones

En este capítulo se pretende enumerar, de manera breve, el trabajo realizado a lo largo de esta tesis doctoral y las conclusiones a las que se ha llegado del estudio de los diferentes sistemas medidos.

- Se ha puesto en marcha el sistema automático de medición de viscosidad de líquidos Schott AVS-350, utilizando para la medida los viscosímetros de tipo micro- Ubbelohde y Ubbelohde. Para aumentar la estabilidad térmica del sistema se ha implementado al baño termostático un sistema de refrigeración. Se ha realizado un programa de control, tanto del sistema de medida como el de temperatura, y de adquisición de datos que permite un tratamiento posterior sencillo mediante un fichero Excel. Una vez comprobado que el sistema funcionaba de forma correcta, se ha procedido a calibrar los viscosímetros y posteriormente se ha realizado el sistema test dimetilcarbonato + 1-propanol a 293.15 K y 303.15 K para comprobar la bondad del calibrado.
- Se ha implementado un nuevo sistema de control de temperatura LAUDA modelo RE 304 en el densímetro Anton Paar DMA-602 y se ha realizado un nuevo programa de control de temperatura y de adquisición y filtrado de datos, de características similares al realizado para el sistema de medición de la viscosidad. Para asegurar que las medidas se realizan de forma adecuada, se realizó el consiguiente calibrado con líquidos puros y se comprobó mediante el sistema test ciclohexano + benceno a 298.15 K.
- Para comprobar el buen funcionamiento del refractómetro Bellingham + Stanley RFM970, se ha realizó el sistema test metilciclohexano + heptano a 298.15 K.
- Debido al complejo procedimiento de medida y de adquisición de datos del analizador Agilent 4294, se hizo necesario realizar un programa que facilitara el manejo del equipo de medida y del sistema de control de temperatura LAUDA RE 306. Así mismo, el programa realizado simplifica el

tratamiento de la gran cantidad de datos que suministra el equipo mediante un filtrado, y posterior volcado a un fichero Excel en el que se ha tenido un especial cuidado en ordenar de manera lo más sencilla posible toda la información suministrada por el equipo. Para asegurar el correcto funcionamiento se realizaron medidas de permitividad relativa estática de líquidos puros y su comparación con la bibliografía.

- Se realizaron medidas de viscosidad, densidad, índice de refracción y permitividad relativa estática de los sistemas metanol, 1-propanol, 1-butanol, 1-heptanol y 1-decanol + ciclohexilamina a (293.15, 298.15 y 303.15) K. Posteriormente, a partir de estas magnitudes, se realizaron los correspondientes cálculos para la obtención de magnitudes derivadas como el volumen molar de exceso V_m^E , la desviación con respecto al comportamiento lineal de la de la viscosidad $\Delta\eta$, del índice de refracción n_D^E y de la permitividad relativa ϵ_r^E , la refracción molar R_m , el factor de correlación de Kirkwood g_K , la polarización orientacional P_m ...etc.

Del posterior tratamiento de los resultados obtenidos así como del consiguiente análisis y comparación con otros sistemas de la bibliografía, se ha llegado a las siguientes conclusiones:

- Los elevados valores negativos del volumen molar de exceso V_m^E indican fuertes interacciones entre las moléculas del 1-alcohol y de la ciclohexilamina. Estas interacciones se debilitan a medida que aumenta la longitud de la cadena del 1-alcohol. Los valores positivos de $\Delta\eta$ de las mezclas con metanol, 1-propanol y 1-butanol, y su disminución progresiva al aumentar el tamaño del alcohol, hasta llegar a valores negativos con el 1-decanol, corroboran esta conclusión.
- Los resultados obtenidos del modelo ERAS, indican la existencia de fuertes interacciones entre las moléculas de 1-alcohol y de la ciclohexilamina así como, un debilitamiento de estas interacciones al incrementarse el tamaño de los 1-alcoholes. Por otra parte, la contribución química es la que principalmente determina el valor de las propiedades de exceso V_m^E y H_m^E .
- Se han comprobado varias ecuaciones semi-empíricas de predicción de la viscosidad, arrojando, en general, buenos resultados en las mezclas estudiadas. En particular, los valores del parámetro ajustable G_{12} de la ecuación de Grumberg - Nissan es positivo para los sistemas estudiados en este trabajo, indicativo de que existen fuertes interacciones entre moléculas distintas dentro de la mezcla.

- Los valores obtenidos de la desviación con respecto a una disolución ideal del índice de refracción n_D^E , positivos y mayores de 0.004, sugieren la formación de complejos y la existencia de fuertes interacciones entre moléculas distintas que se debilitan al aumentar el tamaño del alcohol. La variación de la refracción molar R_m , muestra que las interacciones dispersivas son más importantes en los alcoholes más largos.
- Los resultados obtenidos de la permitividad relativa ε_r y de su correspondiente desviación con respecto a una disolución ideal ε_r^E , sugieren que los valores positivos de ε_r^E encontrados en las mezclas con metanol y 1-propanol (en alta composición de este), son resultado de la formación de multímeros con un elevado momento dipolar efectivo. En cambio, los valores negativos encontrados en los sistemas con 1-butanol, 1-heptanol y 1-decanol indican que los multímeros formados poseen un momento dipolar más bajo debido, fundamentalmente, a la geometría del multímero predominando la rotura de las interacciones alcohol-alcohol y amina-amina.
- El estudio del factor de correlación de Kirkwood g_K , de la polarización orientacional P_m y de sus respectivas desviaciones con respecto a una disolución ideal g_K^E y P_m^E se puede concluir que las mezclas con 1-alcoholes cortos se encuentran más estructuradas. En comparación con sistemas de 1-alcohol + aminas lineales, o + anilina, las mezclas con ciclohexilamina se encuentran más estructuradas.

Fruto del trabajo realizado para esta tesis doctoral, se han publicado los siguientes artículos:

- L.F. Sanz, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. XI. Densities, viscosities and refractive indices at (293.15–303.15) K for cyclohexylamine + 1-propanol, or +1-butanol systems. J. Mol. Liquids 172, (2012), 26-33.
- J.A. González, L.F. Sanz, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures containing amines: XIII. Application of the ERAS model to cyclic amine + alkane mixtures. Thermochim. Acta 573, (2013), 229-236.
- L.F. Sanz, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strongly negative deviations from Raoult's law. XII. Densities, viscosities and refractive indices at T = (293.15 to 303.15) K for (1-heptanol, or 1-decanol + cyclohexylamine) systems. Application of the ERAS model to (1-alkanol + cyclohexylamine) mixtures. J. Chem. Thermodyn. 80, (2015), 161-171.

- J.A. González, L.F. Sanz, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strong negative deviations from Raoult's law. XIII. Relative permittivities for (1-alkanol + cyclohexylamine) systems, and dielectric study of (1-alkanol + polar) compound (amine, amide or ether) mixtures. *J. Chem. Thermodyn.* 91, (2015), 267-278.
- L.F. Sanz, J.A. González, I. García de la Fuente, J.C. Cobos. Thermodynamics of mixtures with strong negative deviations from Raoult's law. XIV. Density, permittivity, refractive index and viscosity data for the methanol + cyclohexylamine mixture at (293.15–303.15) K. *Thermochim. Acta* 631, (2016), 18-27.

Apéndice A

Cálculo de errores

Una vez realizadas las medidas, y efectuados los cálculos necesarios para la obtención de las diferentes magnitudes que caractericen los sistemas, se hace necesario conocer la incertidumbre de dichas magnitudes. Para ello se han realizados los correspondientes cálculos de errores.

1. Fracción Molar

Para el cálculo de la fracción molar de las mezclas líquidas binarias (x_i), sólo es necesario conocer las masas de los componentes que forman la mezcla (m_i) y sus pesos moleculares (M_i). Como se realiza una única pesada para cada componente y los pesos moleculares se obtienen de la bibliografía, solo se va a considerar los errores de escala. El error de escala de la balanza utilizada es de ± 0.00001 g.

$$E_{esc}(x_i) = \left| \frac{\partial x_i}{\partial m_1} \right| E_{esc}(m_1) + \left| \frac{\partial x_i}{\partial m_2} \right| E_{esc}(m_2) + \left| \frac{\partial x_i}{\partial M_1} \right| E_{esc}(M_1) + \left| \frac{\partial x_i}{\partial M_2} \right| E_{esc}(M_2) \quad (A.1)$$

El error de escala de la fracción molar es menor de $\pm 1 \cdot 10^{-4}$ para las medidas realizadas.

2. Viscosidad

Para la obtención de la constante del viscosímetro K y del factor de corrección E de los diferentes viscosímetros se realizó una regresión por el método de mínimos cuadrados de la ecuación propuesta por Cannon.

$$\nu = K t - \frac{E}{t^2} \quad (\text{A.2})$$

donde recordamos que: ν es la viscosidad cinemática y t es el tiempo de fluencia

El método de mínimos cuadrados se basa en minimizar la suma de los cuadrados de las desviaciones entre los puntos experimentales y la ecuación ajustada:

$$D = \sum_i \left(\nu_i - K t_i + \frac{E}{t_i^2} \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

Las dos condiciones que hay que exigir para minimizar la desviación son:

$$\left(\frac{\partial D}{\partial K} \right)_{E, t_i, \nu_i} = 0$$

$$\left(\frac{\partial D}{\partial E} \right)_{K, t_i, \nu_i} = 0$$

Una vez realizadas las operaciones correspondientes se obtienen los valores de la constante del viscosímetro y del factor de corrección mediante las expresiones:

$$K = \frac{\sum_i \frac{1}{t_i} \sum_i \frac{\nu_i}{t_i^2} - \sum_i \nu_i t_i \sum_i \frac{1}{t_i^4}}{\left(\sum_i \frac{1}{t_i} \right)^2 - \left(\sum_i t_i^2 \sum_i \frac{1}{t_i^4} \right)} \quad (\text{A.3})$$

$$E = \frac{\sum_i t_i^2 \sum_i \frac{\nu_i}{t_i^2} - \sum_i \nu_i t_i \sum_i \frac{1}{t_i}}{\left(\sum_i \frac{1}{t_i} \right)^2 - \left(\sum_i t_i^2 \sum_i \frac{1}{t_i^4} \right)} \quad (\text{A.4})$$

Para la determinación de los errores de los parámetros obtenidos en el ajuste se han utilizado las siguientes expresiones:

$$E(K) = \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left(\frac{\partial K}{\partial v_i} \right)_{v_j}^2 \right)^{1/2} = \left(\sigma^2 \frac{\left(\sum_i \frac{1}{t_i^4} \right)^2 \sum_i t_i^2 - \left(\sum_i \frac{1}{t_i} \right)^2 \left(\sum_i \frac{1}{t_i^4} \right)}{\left(\left(\sum_i \frac{1}{t_i} \right)^2 - \left(\sum_i t_i^2 \sum_i \frac{1}{t_i^4} \right) \right)^2} \right)^{1/2} \quad (A.5)$$

$$E(E) = \left(\sum_{i=1}^N \sigma_i^2 \left(\frac{\partial E}{\partial v_i} \right)_{v_j}^2 \right)^{1/2} = \left(\sigma^2 \frac{\left(\sum_i t_i^2 \right)^2 \sum_i \frac{1}{t_i^4} - \left(\sum_i \frac{1}{t_i} \right)^2 \sum_i t_i^2}{\left(\left(\sum_i \frac{1}{t_i} \right)^2 - \left(\sum_i t_i^2 \sum_i \frac{1}{t_i^4} \right) \right)^2} \right)^{1/2} \quad (A.6)$$

$$\sigma_i^2 = \sigma^2 \cong \frac{1}{N-2} \sum_i \left(v_i - K t_i + \frac{E}{t_i^2} \right)^2 \quad (A.7)$$

donde N es el número de puntos

Los errores de la viscosidad cinemática se determinan a partir de la constante del viscosímetro y del factor de corrección, obtenidos en el ajuste.

Tenemos que considerar el error de escala y el error accidental de la medida del tiempo. Se han realizado en cada experimento 10 medidas de tiempo y se ha calculado la media de los valores. El error de escala del cronómetro es de ± 0.01 s.

$$E(v) = E_{esc}(v) + E_{acc}(v) \quad (A.8)$$

$$E_{esc}(v) = \left| \frac{\partial v}{\partial t} \right| E_{esc}(t) = \left(K + 2 \frac{E}{t^3} \right) 0.01 \quad (A.9)$$

$$E_{acc}(v) = s(\bar{v}) \quad (A.10)$$

$$s^2(\bar{v}) = \left(\frac{\partial v}{\partial t} \right)_{t=\bar{t}}^2 s^2(\bar{t}) + \left(\frac{\partial v}{\partial K} \right)^2 s^2(K) + \left(\frac{\partial v}{\partial E} \right)^2 s^2(E) \quad (A.11)$$

$$s^2(\bar{v}) = \left(K + 2\frac{E}{t^3}\right)^2 s^2(\bar{t}) + t^2 s^2(K) + \frac{1}{t^4} s^2(E) \quad (A.12)$$

$$s(\bar{t}) = \frac{s(t)}{\sqrt{N}} \quad (A.13)$$

$$s^2(t) = \sum_{i=1}^N \frac{(t_i - \bar{t})^2}{N-1} \quad (A.14)$$

donde identificamos

$$s(K) = E(K)$$

$$s(E) = E(E)$$

El error total estimado de la viscosidad cinemática de las medidas realizadas es menor de $\pm 3 \cdot 10^{-3} \text{ mm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ y un error relativo menor que un 1%.

3. Densidad

La expresión utilizada para determinar la densidad de los líquidos es la siguiente:

$$\rho = \rho_{ref} + B(\tau^2 - \tau_{ref}^2) \quad (A.15)$$

donde ρ es la densidad del líquido, ρ_{ref} es la densidad del líquido de referencia, B es una constante que se obtiene del calibrado del densímetro, τ^2 el periodo del líquido a medir y τ_{ref}^2 el periodo del líquido de referencia.

El error de escala de la medida del periodo de oscilación es de 1 ns, y se realizan 80 medidas de esta magnitud. Por lo tanto, tenemos que los errores en la medida de la densidad son los siguientes:

$$E(\rho) = E_{esc}(\rho) + E_{acc}(\rho) \quad (A.16)$$

$$E_{esc}(\rho) = \left| \frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right| E_{esc}(\tau) + \left| \frac{\partial \rho}{\partial \tau_{ref}} \right| E_{esc}(\tau_{ref}) \quad (A.17)$$

$$E_{esc}(\rho) = 2B \left(\tau E_{esc}(\tau) + \tau_{ref} E_{esc}(\tau_{ref}) \right) \quad (A.18)$$

$$E_{acc}(\rho) = s(\bar{\rho}) \quad (A.19)$$

$$s^2(\bar{\rho}) = \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau} \right)_{\tau=\bar{\tau}}^2 s^2(\bar{\tau}) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial \tau_{ref}} \right)_{\tau_{ref}=\bar{\tau}_{ref}}^2 s^2(\bar{\tau}_{ref}) + \left(\frac{\partial \rho}{\partial B} \right)^2 s^2(B) \quad (A.20)$$

$$s^2(\bar{\rho}) = 4B^2 \left(\tau^2 s^2(\bar{\tau}) + \tau_{ref}^2 s^2(\bar{\tau}_{ref}) \right) + (\tau^2 - \tau_{ref}^2)^2 s^2(B) \quad (A.21)$$

$$s(\bar{\tau}) = \frac{s(\tau)}{\sqrt{N}} \quad (A.22)$$

$$s^2(\tau) = \sum_{i=1}^N \frac{(\tau_i - \bar{\tau})^2}{N-1} \quad (A.23)$$

El error total de la densidad es menor de $\pm 5 \cdot 10^{-2} \text{ Kg} \cdot \text{m}^{-3}$ para las medidas realizadas.

4. Viscosidad dinámica

Recordamos que la viscosidad dinámica η se obtiene mediante la expresión:

$$\eta = \nu \rho \quad (A.24)$$

Para determinar los errores de la viscosidad dinámica hay que tener en cuenta los errores tanto de la viscosidad cinemática como de la densidad:

$$E(\eta) = s(\bar{\eta}) \quad (A. 25)$$

$$s^2(\bar{\eta}) = \left(\frac{\partial \eta}{\partial v}\right)_{v=\bar{v}}^2 s^2(\bar{v}) + \left(\frac{\partial \eta}{\partial \rho}\right)_{\rho=\bar{\rho}}^2 s^2(\bar{\rho}) = \rho^2 s^2(\bar{v}) + v^2 s^2(\bar{\rho}) \quad (A. 26)$$

El error relativo estimado para la viscosidad dinámica es menor a un 3%.

La desviación con respecto a la idealidad de la viscosidad dinámica $\Delta\eta$ se obtiene mediante la ecuación:

$$\Delta\eta = \eta - (x_1\eta_1 + x_2\eta_2) \quad (A. 27)$$

siendo η la viscosidad dinámica de la mezcla, η_i la viscosidad dinámica del componente i y x_i la fracción molar del componente i .

El error de escala proviene de la fracción molar, mientras que el error accidental viene derivado de las restantes magnitudes.

$$E(\Delta\eta) = E_{acc}(\Delta\eta) + E_{esc}(\Delta\eta) \quad (A. 28)$$

$$E_{acc}(\Delta\eta) = \left(\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \eta}\right)_{\eta=\bar{\eta}}^2 s^2(\bar{\eta}) + \left(\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \eta_1}\right)_{\eta_1=\bar{\eta}_1}^2 s^2(\bar{\eta}_1) + \left(\frac{\partial \Delta\eta}{\partial \eta_2}\right)_{\eta_2=\bar{\eta}_2}^2 s^2(\bar{\eta}_2) \quad (A. 29)$$

$$E_{acc}(\Delta\eta) = s^2(\bar{\eta}) + x_1^2 s^2(\bar{\eta}_1) + x_2^2 s^2(\bar{\eta}_2) \quad (A. 30)$$

$$E_{esc}(\Delta\eta) = \left|\frac{\partial \Delta\eta}{\partial x_1}\right| E_{esc}(x_1) + \left|\frac{\partial \Delta\eta}{\partial x_2}\right| E_{esc}(x_2) \quad (A. 31)$$

$$E_{esc}(\Delta\eta) = \eta_1 E_{esc}(x_1) + \eta_2 E_{esc}(x_2) \quad (A. 32)$$

El error relativo para la viscosidad dinámica de exceso se estima en un valor menor al 3%.

5. Volumen molar de exceso

Para el cálculo del volumen molar de exceso de las mezclas líquidas V_m^E se requieren las fracciones molares de ambos compuestos x_i , sus pesos moleculares M_i , sus densidades ρ_i y la densidad de la mezcla ρ_m . Con ellas puede calcularse el error de escala y el error accidental.

$$V_m^E = x_1 M_1 \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_1} \right) + (1 - x_1) M_2 \left(\frac{1}{\rho_m} - \frac{1}{\rho_2} \right) \quad (A.33)$$

$$\begin{aligned} E_{esc}(V_m^E) &= \left| \frac{\partial V_m^E}{\partial x_1} \right| E_{esc}(x_1) + \left| \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \right| E_{esc}(\rho_1) + \left| \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \right| E_{esc}(\rho_2) \\ &+ \left| \frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_m} \right| E_{esc}(\rho_m) + \left| \frac{\partial V_m^E}{\partial M_1} \right| E_{esc}(M_1) + \left| \frac{\partial V_m^E}{\partial M_2} \right| E_{esc}(M_2) \end{aligned} \quad (A.34)$$

$$E_{acc}(V_m^E) = \left(\left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_1} \right)^2 s^2(\overline{\rho_1}) + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_2} \right)^2 s^2(\overline{\rho_2}) + \left(\frac{\partial V_m^E}{\partial \rho_m} \right)^2 s^2(\overline{\rho_m}) \right)^{1/2} \quad (A.35)$$

El error total es $\pm(10^{-2} \cdot |V_m^E(max)| + 5 \cdot 10^{-3}) \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$

6. Índice de refracción

En la determinación del error del índice de refracción tenemos una limitación al desconocer el número de medidas y el tratamiento de datos que realiza el refractómetro antes de dar la lectura en pantalla. Por lo tanto, sólo que se puede considerar el error de escala del aparato que es ± 0.00001 .

La desviación con respecto de la idealidad del índice de refracción se obtiene mediante la ecuación:

$$n_D^E = n_D - (\phi_1 n_{D1}^2 + \phi_2 n_{D2}^2)^{1/2} \quad (A.36)$$

donde ϕ_i y n_{Di} , con $i = 1, 2$, son la fracción en volumen y el índice de refracción del componente i de la mezcla. Si aplicamos la teoría de errores y tenemos en cuenta que en este caso la mayor contribución al error de esta magnitud proviene del error de escala de los índices de refracción, llegamos a la expresión:

$$E_{esc}(n_D^E) = \left| \frac{\partial n_D^E}{\partial n_D} \right| E_{esc}(n_D) + \left| \frac{\partial n_D^E}{\partial n_{D1}} \right| E_{esc}(n_{D1}) + \left| \frac{\partial n_D^E}{\partial n_{D2}} \right| E_{esc}(n_{D2}) + \left| \frac{\partial n_D^E}{\partial \phi_1} \right| E_{esc}(\phi_1) + \left| \frac{\partial n_D^E}{\partial \phi_2} \right| E_{esc}(\phi_2) \quad (A.37)$$

Para obtener el error de escala de la fracción en volumen partimos de su definición:

$$\phi_i = \frac{x_i V_{mi}}{x_1 V_{m1} + x_2 V_{m2}} \quad (A.38)$$

con V_{mi} siendo el volumen molar del componente i de la mezcla.

El error de escala de la fracción en volumen será entonces:

$$E_{esc}(\phi_i) = \left| \frac{\partial \phi_i}{\partial x_i} \right| E_{esc}(x_i) + \left| \frac{\partial \phi_i}{\partial V_{m1}} \right| E_{esc}(V_{m1}) + \left| \frac{\partial \phi_i}{\partial V_{m2}} \right| E_{esc}(V_{m2}) \quad (A.39)$$

Si se supone que $E_{esc}(x_1) = E_{esc}(x_2) = E_{esc}(x)$ se llega a que $E_{esc}(\phi_1) = E_{esc}(\phi_2) = E_{esc}(\phi)$ cuya expresión es:

$$E_{esc}(\phi) = \frac{V_{m1} V_{m2} E_{esc}(x) + x_1 x_2 (V_{m2} E_{esc}(V_{m1}) + V_{m1} E_{esc}(V_{m2}))}{[x_1 V_{m1} + x_2 V_{m2}]^2} \quad (A.40)$$

Necesitamos ahora conocer el error de escala del volumen molar. La expresión del volumen molar del componente i es:

$$V_{mi} = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_i} = \frac{x_1 (M_1 - M_2) + M_2}{\rho_i} \quad (A.41)$$

Por lo que, su error de escala, en este caso, será de la forma:

$$E_{esc}(V_{mi}) = \frac{|M_1 - M_2|}{\rho_i} E_{esc}(x) + \frac{|x_1 (M_1 - M_2) + M_2|}{\rho_i^2} E_{esc}(\rho) \quad (A.42)$$

Si tenemos en cuenta que $E_{esc}(n_{D1}) = E_{esc}(n_{D2}) = E_{esc}(n_D)$, y todos los resultados obtenidos anteriormente, llegamos a la expresión:

$$E_{esc}(n_D^E) = E_{esc}(n_D) + (\phi_1 n_{D1}^2 + \phi_2 n_{D2}^2)^{-1/2} \cdot \left[(\phi_1 n_{D1} + \phi_2 n_{D2}) E_{esc}(n_D) + \frac{1}{2} (n_{D1}^2 + n_{D2}^2) E_{esc}(\phi) \right] \quad (A.43)$$

Una vez efectuados las operaciones correspondientes, se ha encontrado que el error relativo de n_D^E se encuentra entre un 10% para el sistema Decanol + Ciclohexilamina y un 3% para el sistema Metanol + Ciclohexilamina. El error de escala de la fracción molar en volumen $E_{esc}(\phi)$ es el término con mayor peso en la determinación del error relativo de n_D^E .

7. Permitividad dieléctrica relativa

La incertidumbre en la medida de la permitividad es mucho más complicada de determinar. Hay que tener en cuenta los errores de escala provenientes del analizador de impedancias, así como, los derivados de la celda de medida. En ambos casos el fabricante suministra la información necesaria para la determinación de la incertidumbre de la permitividad relativa.

Como se ha visto en capítulos anteriores la ecuación para determinar la permitividad relativa, a partir de las medidas de capacidad y de resistencia, tiene la siguiente forma:

$$\dot{\epsilon}_r = \alpha \epsilon_r = \alpha \left(\frac{C_p}{C_0} - i \frac{1}{\omega C_0 R_p} \right) \quad (A.44)$$

$$|\dot{\epsilon}_r| = \alpha \sqrt{\left(\frac{C_p}{C_0} \right)^2 + \frac{1}{(\omega C_0 R_p)^2}} \quad (A.45)$$

con

$$\alpha = \frac{100 |\epsilon_r|}{97.0442 |\epsilon_r| + 2.9558} \quad (A.46)$$

donde

$$|\varepsilon_r| = \sqrt{\left(\frac{C_P}{C_0}\right)^2 + \frac{1}{(\omega C_0 R_P)^2}} \quad (A.47)$$

El error de escala de esta magnitud vendrá dado por:

$$E_{esc}(|\dot{\varepsilon}_r|) = \left| \frac{\partial |\dot{\varepsilon}_r|}{\partial C_P} \right| E_{esc}(C_P) + \left| \frac{\partial |\dot{\varepsilon}_r|}{\partial C_0} \right| E_{esc}(C_0) + \left| \frac{\partial |\dot{\varepsilon}_r|}{\partial R_P} \right| E_{esc}(R_P) + \left| \frac{\partial |\dot{\varepsilon}_r|}{\partial \omega} \right| E_{esc}(\omega) \quad (A.48)$$

Realizando las operaciones correspondientes llegamos a la expresión:

$$E_{esc}(|\dot{\varepsilon}_r|) = \frac{100 \cdot (97.0442 |\varepsilon_r| + 5.9116)}{(97.0442 |\varepsilon_r| + 2.9558)^2} \left[\frac{C_P}{C_0^2} E_{esc}(C_P) + \frac{|\varepsilon_r|^2}{C_0} E_{esc}(C_0) + \frac{1}{\omega^2 C_0^2 R_P^3} E_{esc}(R_P) + \frac{1}{\omega^3 C_0^2 R_P^2} E_{esc}(\omega) \right] \quad (A.49)$$

Los errores de escala de las diferentes magnitudes se pueden calcular, a partir de la información del manual, según las condiciones de medida. Se estima un valor menor del 1 % para el error de escala de la permitividad dieléctrica teniendo en cuenta únicamente los errores de escala debidos al analizador.

Por medio de dos gráficas, suministrada por el fabricante, podemos obtener el error relativo de permitividad debido a la celda la medida. Según esta información el error relativo de la permitividad es menor del 3%.

Por otra parte, el error accidental proviene de realizar la media de $N = 200$ medidas, tanto de capacidad como de resistencia (o del módulo de impedancia y de la fase).

$$E_{acc}^2(|\dot{\varepsilon}_r|) = \left(\frac{\partial |\dot{\varepsilon}_r|}{\partial C_P} \right)_{C_P=\bar{C}_P}^2 s^2(\bar{C}_P) + \left(\frac{\partial |\dot{\varepsilon}_r|}{\partial C_0} \right)_{C_0=\bar{C}_0}^2 s^2(\bar{C}_0) + \left(\frac{\partial |\dot{\varepsilon}_r|}{\partial R_P} \right)_{R_P=\bar{R}_P}^2 s^2(\bar{R}_P) \quad (A.50)$$

$$E_{acc}(|\varepsilon_r|) = \frac{100 \cdot (97.0442 |\varepsilon_r| + 5.9116)}{(97.0442 |\varepsilon_r| + 2.9558)^2} \left[\left(\frac{\overline{C_p}}{\overline{C_0^2}} \right)^2 s^2(\overline{C_p}) + \left(\frac{|\varepsilon_r|^2}{\overline{C_0}} \right)^2 s^2(\overline{C_0}) + \left(\frac{1}{\overline{R_p^3 \omega^2 \overline{C_0^2}}} \right)^2 s^2(\overline{R_p}) \right]^{1/2} \quad (A.51)$$

$$s(\bar{\xi}) = \frac{s(\xi)}{\sqrt{N}} \quad (A.52)$$

$$s^2(\xi) = \sum_{i=1}^N \frac{(\xi_i - \bar{\xi})^2}{N - 1} \quad (A.53)$$

Una vez realizado los cálculos correspondiente se observó que el error accidental es mucho menor que el error de escala, por lo que se puede despreciar.

La desviación con respecto a la idealidad del módulo de la permitividad relativa de la mezcla ε_r^E se define como:

$$\varepsilon_r^E = \varepsilon_r - \phi_1 \varepsilon_{r1} - \phi_2 \varepsilon_{r2} \quad (A.54)$$

donde ε_r es el módulo de la permitividad relativa de la mezcla, ϕ_i la fracción en volumen del componente i y ε_{ri} el módulo de la permitividad relativa del componente i.

Utilizando la teoría de errores aplicada hasta ahora, el error de escala de esta magnitud será:

$$E_{esc}(\varepsilon_r^E) = \left| \frac{\partial \varepsilon_r^E}{\partial \varepsilon_r} \right| E_{esc}(\varepsilon_r) + \left| \frac{\partial \varepsilon_r^E}{\partial \phi_1} \right| E_{esc}(\phi_1) + \left| \frac{\partial \varepsilon_r^E}{\partial \phi_2} \right| E_{esc}(\phi_2) + \left| \frac{\partial \varepsilon_r^E}{\partial \varepsilon_{r1}} \right| E_{esc}(\varepsilon_{r1}) + \left| \frac{\partial \varepsilon_r^E}{\partial \varepsilon_{r2}} \right| E_{esc}(\varepsilon_{r2}) \quad (A.55)$$

Teniendo en cuenta todos los resultados anteriores se puede obtener el valor del error de escala de la desviación con respecto a la idealidad del módulo de la permitividad relativa:

$$E_{esc}(\varepsilon_r^E) = E_{esc}(\varepsilon_r) + (\varepsilon_{r1} + \varepsilon_{r2}) E_{esc}(\phi) + \phi_1 E_{esc}(\varepsilon_{r1}) + \phi_2 E_{esc}(\varepsilon_{r2}) \quad (A.56)$$

El error accidental de ε_r^E proviene del cálculo de la densidad, pero es muy pequeño en comparación con el error de escala, por lo que se puede despreciar.

Los resultados obtenidos para los sistemas medidos indican que el error relativo de escala de la desviación con respecto a la idealidad del módulo de la permitividad relativa de la mezcla varía desde un 3% en el sistema decanol + ciclohexilamina hasta un 10% para el sistema 1-propanol + ciclohexilamina. Estos resultados tan dispares son debidos a la diferencia de los valores entre los datos de ε_r^E con los del error de escala de la permitividad de la mezcla $E_{esc}(\varepsilon_r)$. En el caso del sistema 1-propanol + ciclohexilamina, $E_{esc}(\varepsilon_r)$ es un término con un valor que llega a ser casi un 10% de ε_r^E .

Apéndice B:

Procedimientos a seguir con los equipos de medida.

Este apéndice está dirigido a los futuros usuarios de los equipos de medida, ya descritos en capítulos anteriores, para así disponer de una base en la metodología de las medidas de las diferentes magnitudes. Para ello, se describen los procedimientos seguidos y problemas que han aparecido a lo largo de la realización de esta Tesis. Así mismo, se exponen las soluciones utilizadas para resolver dichos problemas.

1. Viscosímetro

Una buena limpieza es clave a la hora de realizar medidas de viscosidad con los viscosímetros de capilar. Para ello, aparte de usar los disolventes adecuados para la limpieza (normalmente etanol y acetona), se utiliza una pequeña bomba de presión que hace que el disolvente fluya a través del capilar del viscosímetro, produciendo un efecto de arrastre a la acción del disolvente. Se debe de repetir el paso del disolvente por el capilar las veces que sean necesarias para asegurar la limpieza. Después de eliminar los restos del disolvente, por medio de una estufa de secado, es necesario pasar aire seco por el viscosímetro para asegurar la limpieza.

Los tiempos de fluencia, según la norma UNE 400313, se recomiendan que sean como mínimo de unos 200 s para que el término E/t^2 de la ecuación sea lo más pequeño posible, y un límite arbitrario máximo de 1000 s. Sin embargo, hay que tener en cuenta los límites de medición de cada viscosímetro. Por ejemplo, el límite de medida de un viscosímetro de tipo Ic es de 18 cSt que corresponde a un tiempo de fluencia de aproximadamente 600 s.

La misma norma nos recomienda que para introducir la muestra en el viscosímetro, debe inclinarse unos 30° con respecto a la vertical, y se debe introducir cantidad suficiente para que al colocarlo de nuevo en posición vertical, el líquido se sitúe en las marcas de llenado dispuestas para ese fin en el reservorio del viscosímetro.

Se debe tener especial precaución tanto al introducir el viscosímetro en el soporte de medición como al insertar los tubos de control de presión (rojo=presión, negro=ventilación) que provienen de la unidad de medida AVS 350, puesto que una manipulación deficiente puede provocar la rotura del viscosímetro.

El programa de control es de manejo sencillo. Como se puede observar, en la pantalla de inicio, existen varios controles e indicadores. En el selector de viscosímetros se especifica el viscosímetro que se va a utilizar en la medida y así poder calcular la viscosidad de la muestra (utilizando la constante y la corrección obtenido en el calibrado) que se implementará en la hoja Excel. Las estadísticas de los tiempos de fluencia también están indicados y también se van implementar en la hoja Excel junto con todas las medidas realizadas.

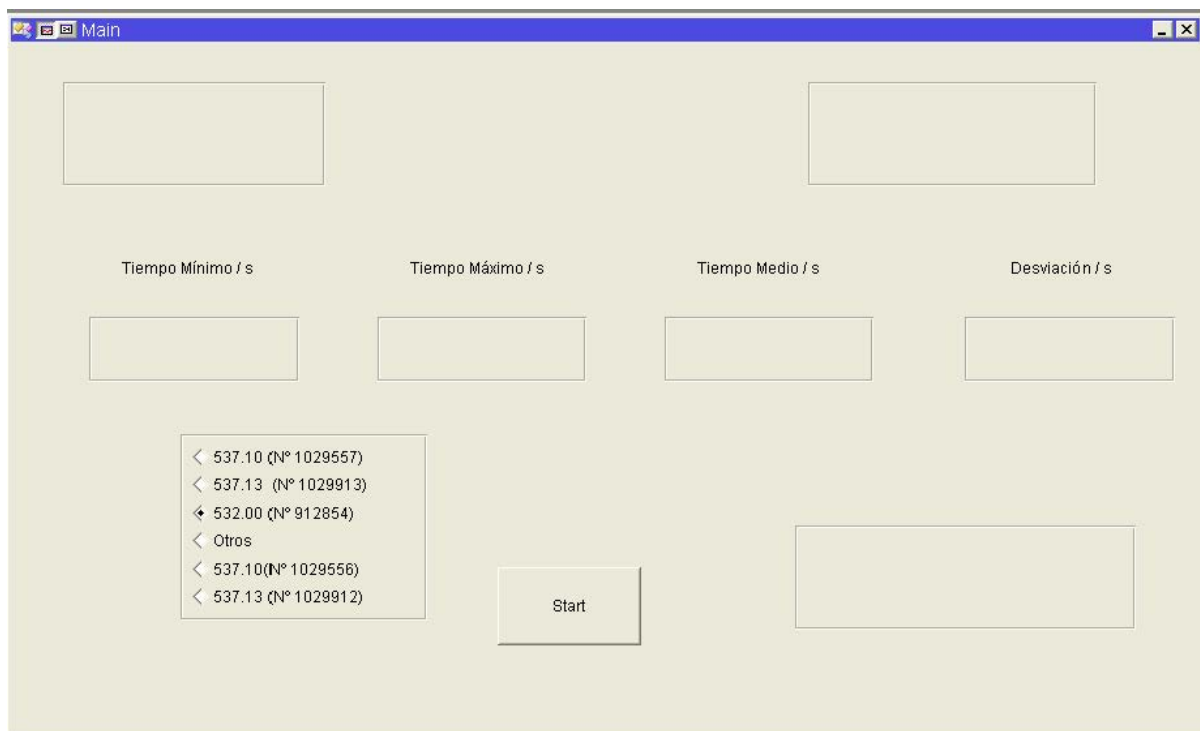


Figura B.1: Pantalla inicial del programa de control y adquisición de datos del sistema de medida de la viscosidad AVS 350.

Cuando se inicia el programa, y mediante sucesivas ventanas emergentes, se puede indicar las temperaturas de trabajo y su estabilidad, el tiempo en que debe permanecer la muestra a una determinada temperatura, el número de medidas y el nombre del fichero Excel donde aparecerán las medidas realizadas. Además, a partir de la masa de los componentes y de su peso molecular, el programa calcula la fracción molar que posteriormente sitúa en una celda de la hoja Excel. Una vez finalizadas las medidas, la hoja Excel se cierra para no perder los datos con el nombre especificado

por el usuario al que se añade automáticamente la fecha, la clase y el número de serie del viscosímetro utilizado. Por último, el programa queda a la espera de nuevas instrucciones.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	Temperatura		20		Temperatura		25		Temperatura		30		
2	Tiempo / s			Tiempo mínimo / s		Tiempo / s		Tiempo mínimo / s		Tiempo / s		Tiempo mínimo / s	
3	219.03			219.03		195.01		194.88		174.64		174.64	
4	219.03					194.88				174.76			
5	219.18			Tiempo Máximo / s		195.03		Tiempo Máximo / s		174.7		Tiempo Máximo / s	
6	219.16			219.18		194.92		195.03		174.82		174.82	
7	219.08					194.94				174.71			
8				Tiempo Medio / s				Tiempo Medio / s				Tiempo Medio / s	
9				219.096				194.956				174.726	
10													
11				Desviación Estándar				Desviación Estándar				Desviación Estándar	
12				0.07092249				0.06268971				0.0676757	
13													
14				Viscosidad cinemática / cSt				Viscosidad cinemática / cSt				Viscosidad cinemática / cSt	
15				2.1857561				1.95062284				1.73774867	
16													
17				Fracción Molar									
18				0.59605628									
19													
20													
21													
22													
23													
24													
25													
26													

Figura B.2: Hoja Excel con los datos y las estadísticas de las medidas realizadas por sistema de medida de la viscosidad AVS 350.

Para una determinada temperatura, al terminar la medida se comprueba la desviación de las medidas (σ). Si esta es menor que un 0.1 % del tiempo medio, el programa pasa a la siguiente tarea. Si no es así, el sistema volverá a medir y sustituirá las medidas que se sitúan fuera del intervalo $\bar{t} \pm \sigma$ hasta llegar al criterio de paso. Si realizado un número de medidas, que se puede especificar, el criterio no se ha cumplido este se cambia para que no sea tan exigente.

2. Refractómetro

La precaución más importante que se debe de tener en cuenta para el manejo de este equipo es no utilizar nunca acetona en la limpieza ya que puede provocar daños. Los disolventes recomendados para la limpieza son el agua y el metanol que junto con papel de filtro y una bayeta para lentes deben asegurar una buena limpieza.

El volumen de muestra es de unos 10 μl aunque para líquidos o mezclas, con algún componente volátil, es recomendable introducir un volumen de unos 20 μl . Para minimizar la evaporación de los compuestos volátiles se ha cubierto la zona de medida con una junta de teflón.

No se ha podido realizar el programa de control para este equipo, ya que, no se suministra con la información suficiente para poder realizar la programación. En cambio, sí se dispone de un programa que descarga los datos de la memoria del equipo y los exporta a una hoja Excel o a un archivo de datos. Esto representa una pequeña ventaja al poder realizar manualmente todas las medidas que se crea necesario y guardarlas en memoria. Una vez exportadas al formato deseado se puede realizar las estadísticas de la medida.

3. Densímetro

Las medidas de densidad, por medio de este equipo, se realizan de forma estática, es decir, se utiliza una única muestra en el proceso de medida. Para introducir el líquido al tubo de medida se utiliza una jeringa de material plástico desechable de 2 cm^3 con la ayuda de un tornillo milimétrico. Posteriormente se cierran sus extremos del tubo con dos tapones de teflón. La utilización del tornillo milimétrico reduce el riesgo de formación de burbujas durante el llenado. En el caso de que, a pesar de todas las precauciones tomadas, se formen burbujas se producirían fluctuaciones que influirían en el periodo de vibración impidiendo su estabilidad.

Debemos asegurar la limpieza del interior del tubo antes de introducir una nueva muestra. Como norma general, inyectaremos en primer lugar etanol para eliminar los restos de la muestra, y a continuación acetona para eliminar los restos de etanol. Para eliminar la acetona de la celda de medida, se hace pasar un flujo de aire utilizando la bomba de que dispone el aparato. Para comprobar que se ha realizado una limpieza exhaustiva, el periodo de oscilación debe coincidir con el del tubo conteniendo sólo aire.

Como se puede observar, la pantalla de inicio del programa de control consiste en una gráfica donde se muestra el valor del periodo con respecto al número de medida, los paneles de las estadísticas del periodo y el botón de inicio.

Al iniciar el programa van apareciendo sucesivamente diferentes pantallas emergentes que nos piden información de las condiciones de la medida. En primer lugar aparecen diversas ventanas que nos solicitan información sobre las diferentes temperaturas de trabajo, su estabilidad y el tiempo en que debe permanecer la muestra a una determinada temperatura. A continuación, una ventana nos solicita el nombre del fichero Excel en el queremos que se exporte las medidas. Por último, antes de comenzar a medir, nos pregunta si el líquido introducido es puro o una mezcla. Si es

una mezcla aparece otra ventana donde podemos indicar la masa de cada componente y su peso molecular, y así, calcular la fracción molar de la mezcla que aparecerá en la hoja Excel. Si el líquido es puro comienza a medir directamente.

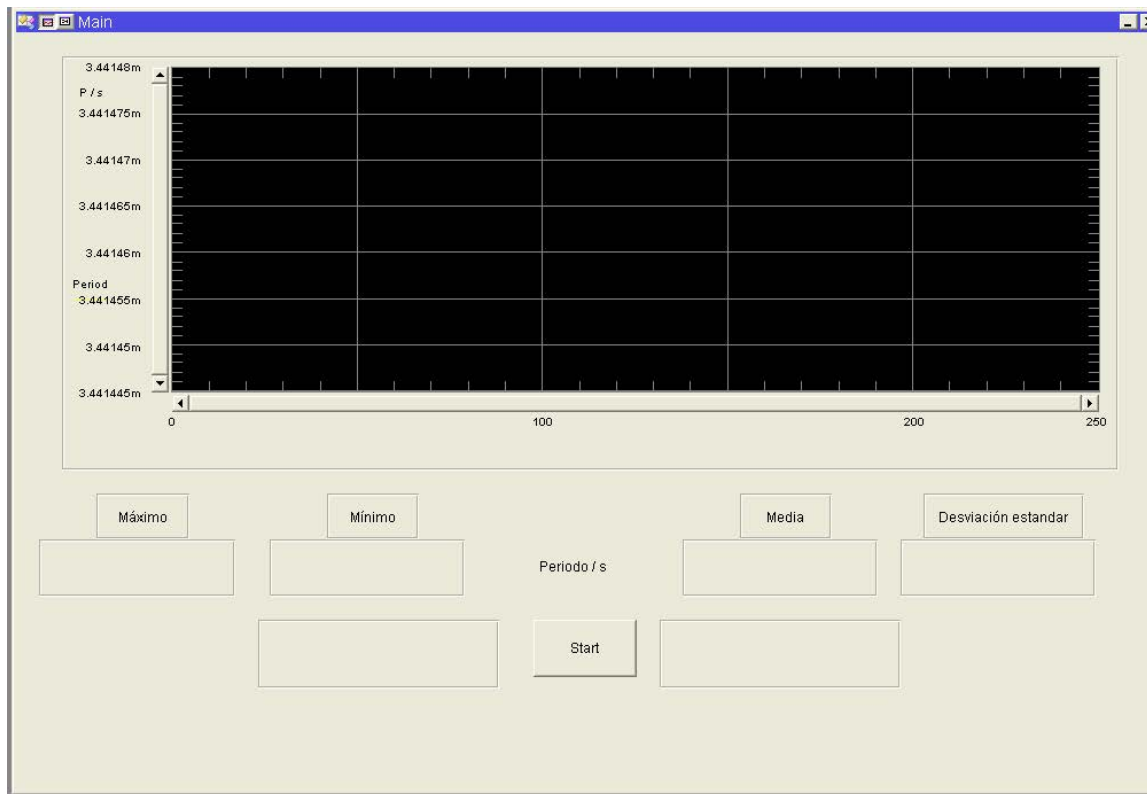


Figura B.3: Pantalla inicial del programa de control y adquisición de datos del densímetro Anton Paar DMA-602.

Inicialmente, el sistema va a realizar una medida de periodo de oscilación cada 10 s hasta llegar a 80 medidas. Una vez llegado a este punto, el programa comprueba que la desviación de las medidas cumple los valores que se han definidos por el usuario, que en este caso es el $5 \cdot 10^{-5} \%$ del valor medio. Si se cumple esta condición el programa cierra el fichero Excel con los datos y detiene el baño termostático. Si no se cumple la condición, seguirá realizando medidas comprobando que la nueva medida hace converger la desviación al valor deseado. Si la nueva medida es válida sustituye a otra medida que esté fuera del intervalo $\bar{t} \pm \sigma$, en caso contrario se desecha. Cuando se llega a 150 medidas nuevas, la condición se relaja a $6.6 \cdot 10^{-5} \%$ del valor medio y al llegar a 230 nuevas medidas cambia la condición a $10^{-4} \%$. Al llegar a 300 nuevas medidas sin que se haya cumplido la última condición el sistema se detiene, cierra el fichero Excel e informa que el sistema no es estable.

En el fichero Excel aparecerán las 80 medidas finales, las estadísticas del periodo a las diferentes temperaturas y la fracción molar de la mezcla. Igualmente que en el caso del viscosímetro, el nombre del fichero Excel lo introduce el usuario al que se le añade automáticamente la fecha.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
1	Temperatura / C	20			Temperatura / C	25			Temperatura / C	30		
2	Periodo / s		Periodo mínimo		Periodo / s		Periodo mínimo		Periodo / s		Periodo mínimo	
3	0.003606042		0.00360604		0.003600743		0.00360074		0.003595458		0.00359545	
4	0.003606039				0.003600745				0.003595455			
5	0.003606039		Periodo Máximo		0.003600748		Periodo Máximo		0.003595459		Periodo Máximo	
6	0.003606042		0.00360604		0.003600745		0.00360075		0.003595458		0.00359546	
7	0.003606043				0.003600743				0.003595456			
8	0.003606043		Periodo Medio		0.003600746		Periodo Medio		0.003595455		Periodo Medio	
9	0.003606039		0.00360604		0.003600742		0.00360075		0.003595454		0.00359546	
10	0.00360604				0.003600744				0.003595459			
11	0.003606044		Desviación Estándar		0.003600744		Desviación Estándar		0.003595459		Desviación Estándar	
12	0.003606043		1.7919E-09		0.003600745		1.7857E-09		0.003595454		1.7837E-09	
13	0.00360604				0.003600745				0.003595454			
14	0.00360604		Fracción Molar		0.003600747				0.003595455			
15	0.003606041		0.4930607274943499		0.003600747				0.003595457			
16	0.003606041				0.003600748				0.003595455			
17	0.003606042				0.003600745				0.003595456			
18	0.003606043				0.003600744				0.003595457			
19	0.003606043				0.003600743				0.003595459			
20	0.003606044				0.003600747				0.003595457			
21	0.003606043				0.003600747				0.003595455			
22	0.00360604				0.003600742				0.003595455			
23	0.003606041				0.003600748				0.003595455			
24	0.003606044				0.003600747				0.003595459			
25	0.003606041				0.003600748				0.003595457			
26	0.003606042				0.003600742				0.003595459			

Figura B.4: Hoja Excel con los datos y las estadísticas de las medidas realizadas por el densímetro Anton Paar DMA-602.

4. Analizador de Impedancias

Para la medida de la permitividad relativa de una mezcla a varias temperaturas y frecuencias utilizamos un analizador de impedancias conectado a una celda de medida que forma un condensador cuyo dieléctrico es la mezcla. Hay que prestar atención en la conexión entre estos dos elementos que forman el sistema de medida, ya que se dispone de cuatro terminales.

La celda de medida Agilent 16452A dispone de varios separadores cuya finalidad es variar el volumen de la muestra y la capacidad del condensador que se forma. Para las medidas realizadas en esta Tesis se ha escogido el separador de 2 mm, que determina un volumen de muestra de 4.8 cm^3 y un valor de capacidad del aire de $10.9 \text{ pF} \pm 10\%$. Se eligió este separador ya que, proporciona la configuración más

equilibrada entre el volumen de muestra y la indeterminación en la medida de la capacidad.

Hay que tener en cuenta, que para asegurar la estanqueidad de la celda, se utilizan juntas de Viton y estas se degradan si se utiliza como disolvente de limpieza la acetona. En el manual suministrado se puede encontrar toda la información sobre la incompatibilidad de los diferentes elementos que forman la celda con diversos compuestos químicos.

En los líquidos más polares, como en el caso del metanol, y a bajas frecuencias, por debajo de 100 KHz, se observó un aumento en la parte real de la permitividad relativa a causa de un incremento de la capacidad del condensador formado. Esto es debido a un efecto de polarización dieléctrica que se produce en las placas del condensador.



Figura B.5: Elementos que componen la celda de medida de permitividades de líquidos Agilent 16452A.

En el capítulo de equipos de medida, se hizo hincapié en la necesidad de realizar la compensación del cable y calibrar de nuevo realizando un cortocircuito en la celda. La adaptación de la longitud del cable consiste en realizar dos compensaciones, una compensación de fase y otra de carga. Para ello se deben de realizar las siguientes conexiones con la resistencia de 100Ω suministrada. El programa de control pedirá la conexión adecuada para realizar la compensación

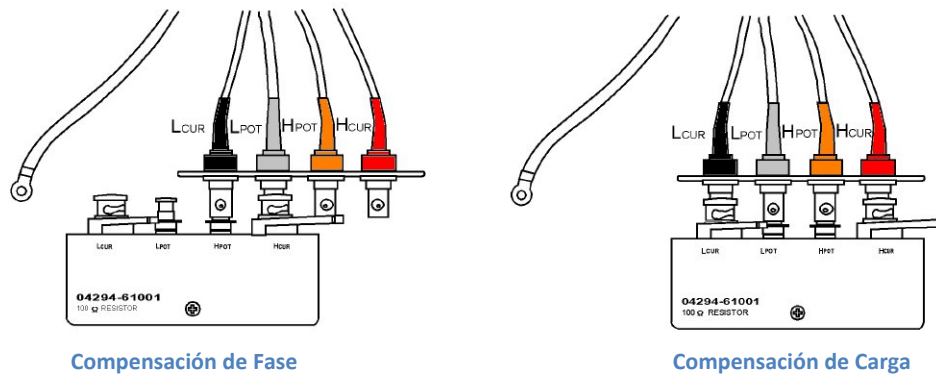


Figura B.6: Esquemas de conexión a la resistencia de 100 Ω para realizar la compensación de los cables.

La calibración del nuevo plano de medida, consiste en cortocircuitar las placas de condensador con un accesorio suministrado, y como en el caso del cable de medida, el programa de control indica cuando se debe de realizar la conexión.

A pesar de seguir todos los pasos exigidos y realizar las compensaciones necesarias para obtener datos fiables, y de acuerdo con las especificaciones, se observó que a altas frecuencias, alrededor de 5 MHz, se produce una discontinuidad de los datos y un error excesivo en la medida del ángulo de fase.

El principal signo del incremento en el error de la medida del ángulo de fase, es la aparición de resistencias negativas. Este efecto es debido a que, a altas frecuencias, el analizador asigna automáticamente al puerto de medida una impedancia característica de salida de 50 Ω en previsión de que aparezcan efectos de resonancia con la celda, y en consecuencia, de que el puente de medida se desequilibre.

Estos problemas, que se producen a alta frecuencia, se podrían solucionar fácilmente realizando la compensación de la longitud del cable con una carga conocida en el interior de la celda y posteriormente, calibrar el nuevo plano de medida, situado en los electrodos de la celda, utilizando las conexiones de circuito abierto, cortocircuito y carga. Sin embargo, sólo podemos realizar la calibración por cortocircuito ya que, el circuito abierto es utilizado para realizar la medida de la capacidad en vacío que es necesaria para determinar la permitividad relativa del líquido. Por otra parte, la estructura de la celda impide realizar la compensación y calibración utilizando una carga conocida.

Existe una técnica, no oficialmente establecida por Agilent, que optimiza la compensación de la longitud del cable teniendo en cuenta la celda de medida.

Primeramente hay que realizar la compensación de fase de la forma anteriormente descrita.

La compensación de carga consiste, esencialmente, en emular la situación de situar una carga conocida entre los electrodos de la celda. Para ello, se utiliza la resistencia de $100\ \Omega$ para realizar la compensación de la longitud del cable pero modificando la conexión eléctrica mediante adaptadores BNC. En la figura B.7, se muestra cómo se deben de conectar los adaptadores BNC a la resistencia.

Una vez realizada dicha compensación se realizó pruebas en todo el rango de frecuencias de la celda de medida (40 Hz – 30 MHz) con Etanol (Merck GC \geq 99.8%). El resultado fue, efectivamente, una mejora substancial en la medida del ángulo de fase, y como resultado, las medidas de resistencia, en todo el rango de frecuencias, fueron positivas.



Figura B.7: Esquema de conexión alternativo para optimizar la compensación por carga de los cables.

El funcionamiento del programa de control sigue un esquema muy parecido a los programas que controlan los restantes equipos. En la pantalla de inicio sólo aparece un botón de inicio. Al iniciarse el programa irán apareciendo las diferentes ventanas de selección y de petición de datos necesarios para realizar las medidas.

En primer lugar el programa pregunta si se quiere realizar la compensación del cable, en caso afirmativo, el programa guía al usuario en los pasos y conexiones que debe de realizar. Los datos de la compensación del cable se almacenan en una memoria EEPROM (memoria no volátil), por lo que no es necesario realizar esta operación cada vez que se vaya a realizar una medida. Si la temperatura ambiente en la que se va a realizar la medida varía ± 5 K con respecto a la temperatura en la que se realizó la compensación, es aconsejable realizar una nueva compensación de los cables. Es recomendable realizar esta compensación periódicamente, o si el aparato ha tenido un periodo prolongado de inactividad, para poder asegurar la fiabilidad de las medidas. El último paso de esta operación es realizar un chequeo mediante la resistencia 100Ω y así determinar si se ha realizado correctamente.

La siguiente secuencia del programa es la calibración del nuevo plano de medida cortocircuitando la celda de medida con el accesorio suministrado a los efectos. Para ello, previamente, se debe ensamblar la celda con el separador de 1.3 mm y la placa de cortocircuito. Los datos se almacenan en una memoria RAM (memoria volátil), por lo que cuando se apaga el analizador los datos se pierden. Como en el caso anterior, es aconsejable realizar periódicamente esta operación. Una vez terminada la calibración por cortocircuito, se realiza un chequeo para determinar que se ha realizado correctamente, y en caso contrario, el programa tiene la opción de repetir de nuevo la secuencia.

El paso siguiente es introducir los datos de las temperaturas y frecuencias de trabajo, así como, las variables a medir (capacidad y resistencia en paralelo y/o impedancia y fase). Además, en una ventana se introducen los datos de la masa y peso molecular de los componentes de la mezcla, para poder calcular la fracción molar. Finalmente, antes de comenzar a medir, se introduce el nombre del fichero Excel donde se van a exportar todos los datos.

Seguidamente, se inician las medidas con la celda vacía a las temperaturas y a las frecuencias definidas. Una vez finalizadas, se introduce el líquido en la celda y se ordena al programa que inicie de nuevo el proceso de medida. Hay que indicar que la temperatura final de las medidas con la celda vacía se transforma en temperatura inicial para las nuevas medidas con la celda llena, y viceversa.

Los datos de las variables medidas son filtrados de tal manera que para la impedancia y la capacidad se utilizan los datos cuyo valor esté dentro del intervalo $\bar{x} \pm \sigma$, donde la desviación (σ) es el 0.5 % del valor medio (\bar{x}). Para la fase el valor de la desviación es el 1 %, y para la resistencia el 10 %. La precisión de los datos depende de la frecuencia, por lo que se han elegido las condiciones de filtrado para el caso más desfavorable según la experiencia adquirida. El sistema realiza 200 medidas para cada temperatura y frecuencia, el filtrado nunca elimina más de 140 datos para así disponer de un número mínimo adecuado para realizar las estadísticas.

Una vez efectuando el filtrado de datos se realiza el cálculo de la permitividad relativa, tanto de la parte real como de la parte compleja además del módulo, a las diferentes temperaturas y frecuencias. Todos los datos filtrados, no filtrados, las variables calculadas con sus respectivas estadísticas, se exportan a diferentes hojas del fichero Excel.

Terminadas todas las medidas programadas, el fichero Excel se guarda y se cierra automáticamente con el nombre definido por el usuario al que se añade automáticamente la fecha. Por último, el baño termostático se detiene, quedando el programa a la espera de nuevas instrucciones.

	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M
1	Fracción Molar	0.498627495											
2	Temperatura / C	20											
3	Frecuencia / Hz	100000	500000	1000000	2000000	3000000	4500000	5000000	7000000	10000000	15000000	20000000	30000000
4	Módulo Erm1	47.17510449	15.8376636	13.7292675	13.1392054	13.0229271	12.9722209	12.9664551	12.9010815	12.8914595	12.8927065	12.8993675	12.9038975
5	Alfa1	1.029793407	1.02848036	1.02817728	1.02807508	1.02805385	1.02804448	1.02804341	1.0280312	1.02802939	1.02802962	1.02803088	1.02803173
6	Real Er1	13.3891942	13.3327083	13.3141677	13.3014821	13.296097	13.2953374	13.2972057	13.2488652	13.2469842	13.2521939	13.2601848	13.2651971
7	Imaginario Er1	46.69909313	9.35742935	4.69018202	2.35352066	1.56830817	1.04088076	0.93558304	0.60593787	0.39255456	0.22384345	0.14227291	0.1054201
8	Módulo Er1	48.58061157	16.288726	14.1161209	13.5080897	13.3882704	13.33602	13.3300786	13.2627143	13.2527993	13.2540842	13.2609481	13.265616
9	Temperatura / C	25											
10	Frecuencia / Hz	100000	500000	1000000	2000000	3000000	4500000	5000000	7000000	10000000	15000000	20000000	30000000
11	Módulo Erm1	50.12239757	15.9155073	13.4940521	12.8070801	12.6715818	12.6125569	12.6027698	12.5433663	12.5332755	12.5290546	12.5266022	12.5327844
12	Alfa1	1.029832479	1.02849001	1.02813761	1.02801343	1.02798734	1.02797581	1.02797389	1.02796215	1.02796014	1.0279593	1.02795882	1.02796005
13	Real Er1	13.01120935	12.9556923	12.9367183	12.9237323	12.9181598	12.9176673	12.9170066	12.8777413	12.8767958	12.8771578	12.8758606	12.8827705
14	Imaginario Er1	49.95090182	10.0046112	5.01219009	2.5133161	1.67442701	1.11155578	0.99559576	0.64941672	0.42196368	0.23806704	0.15809658	0.10538779
15	Módulo Er1	51.61767295	16.3689404	13.8737424	13.1658503	13.0262258	12.9654033	12.9553183	12.8941058	12.8837077	12.8793582	12.8768311	12.8832016
16	Temperatura / C	30											
17	Frecuencia / Hz	100000	500000	1000000	2000000	3000000	4500000	5000000	7000000	10000000	15000000	20000000	30000000
18	Módulo Erm1	50.51238443	15.6896771	13.1726096	12.4552148	12.3151929	12.2536553	12.245353	12.1683776	12.1525561	12.140403	12.133621	12.1347232
19	Alfa1	1.029837308	1.02846174	1.02808111	1.02794453	1.02791601	1.02790328	1.02790155	1.02788542	1.02788208	1.0278795	1.02787807	1.0278783
20	Real Er1	12.63446767	12.5801453	12.5609429	12.5493445	12.5456978	12.5457174	12.5470005	12.4905693	12.4841786	12.4766546	12.4709343	12.4726624
21	Imaginario Er1	50.46189217	10.1053425	5.06184951	2.53725675	1.68977578	1.11956366	1.00288746	0.65435997	0.42452723	0.23520807	0.15382157	0.09427835
22	Módulo Er1	52.01953801	16.1362326	13.5425111	12.8032699	12.658984	12.5955725	12.5870173	12.5076979	12.4913946	12.4788714	12.4718829	12.4730187
23													
24													
25													
26													
27													
28													
29													
30													
31													
32													
33													
34													
35													

Figura B.8: Hoja Excel donde aparecen los resultados del cálculo de la permitividad relativa así como de los datos medidos para su obtención.