

TESIS DOCTORAL

H_m^E y V_m^E de mezclas
de 1,2-/1,3-Dicloropropano
con disolventes no polares

Irene Baños Arribas



UNIVERSIDAD DE LA RIOJA

TESIS DOCTORAL

H_m^E y V_m^E de mezclas
de 1,2-/1,3-Dicloropropano
con disolventes no polares

Irene Baños Arribas

Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones
2010

Esta tesis doctoral, dirigida por los doctores D. José Manuel Valero Palomero y D. Mariano Gracia Torrecilla, fue leída el 22 de septiembre de 1989, y obtuvo la calificación de Sobresaliente Cum Laude.

© Irene Baños Arribas

Edita: Universidad de La Rioja
Servicio de Publicaciones

ISBN 978-84-693-6089-7

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

COLEGIO UNIVERSITARIO DE LA RIOJA

DEPARTAMENTO DE QUIMICA ORGANICA - QUIMICA FISICA

**" H_m^E y V_m^E de mezclas de 1,2-/1,3-dicloropropano con
disolventes no polares "**

MEMORIA QUE PRESENTA

D^a . IRENE BAÑOS ARRIBAS

PARA OPTAR AL
GRADO DE DOCTOR EN CIENCIAS
(SECCION DE QUIMICAS)

MARIANO GRACIA TORRECILLA, Catedrático de Química Física en la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza,

CERTIFICO:

Que la Memoria de Tesis Doctoral titulada: " **H_m^E y V_m^E de mezclas de 1,2-/1,3-dicloropropano con disolventes no polares**", que para aspirar al grado de Doctor en Ciencias (Sección Químicas) presenta Da. Irene Baños Arribas, ha sido realizada bajo mi inmediata dirección y la del Dr. D. José Manuel Valero Palomero, y que todos los resultados han sido obtenidos en el Laboratorio de Química Física del Colegio Universitario de La Rioja.

En Zaragoza, 10 de Julio de 1989

J. VALERO
Titular de Q. Física

M. GRACIA
Catedrático de Q. Física

A mis padres

Quiero expresar mi agradecimiento a las siguientes personas:

Al Dr. D. Celso Gutiérrez Losa, que me admitió en su día en el Departamento de Química Física, y me orientó en el campo de la investigación.

Al Dr. D. Mariano Gracia Torrecilla, director de este trabajo, y al Dr. D. José Valero Palomero, codirector, porque, con su esfuerzo e interés han hecho posible la realización de este trabajo.

Al Dr. D. Santos Otín Lacarra y al Dr. D. Pascual Pérez Pérez, por su colaboración en el tratamiento de los datos experimentales.

A todos los que me han animado y apoyado durante este tiempo, en especial a los compañeros del Colegio Universitario de La Rioja.

INDICE

1. INTRODUCCION	1
2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Líquidos	21
2.2 Entalpía de exceso	23
2.3 Volumen de exceso	25
3. RESULTADOS EXPERIMENTALES	
3.1 Ajuste analítico, tablas y figuras	27
3.2 Análisis directo de los resultados	91
4. PARTE TEORICA	
4.1 Fundamentos de la teoría de Kehiaian de contribución de grupos: modelos cuasiquímico y dispersivo (aproximación de orden cero)	92
4.2 Modelo DISQUAC (DISpersive QUAsi Chemical): tratamiento de resultados experimentales	98
a) Parámetros geométricos moleculares	100
b) Cálculo de coeficientes de energía de intercambio	102
c) Ensayo del modelo	106
4.3 $C_{p,m}^E$ de datos de H_m^E a distintas temperaturas	119
4.4 Teoría de Prigogine-Flory (PF) de mezclas binarias: relaciones fundamentales y tratamiento de resultados	128

5. DISCUSION	135
6. CONCLUSIONES	139
7. BIBLIOGRAFIA	141

1. INTRODUCCION

Durante los últimos años se ha desarrollado una intensa actividad en el estudio de fluidos densos.⁽¹⁻¹¹⁾ El objetivo final es poder predecir las propiedades termodinámicas de equilibrio a partir de las propiedades moleculares y de un potencial de interacción; aplicando el adecuado desarrollo estadístico se obtienen las correspondientes cantidades macroscópicas. Sin embargo, la gran variedad de especies moleculares, los distintos tipos de fuerzas y la existencia de efectos especiales, obligan a utilizar un elevado número de parámetros, lo que aumenta considerablemente la dificultad de una formulación teórica generalizada. Esto, unido al hecho de que los diferentes parámetros, en general, no son independientes, plantea un problema extraordinariamente complejo cuya solución definitiva queda todavía lejos. Hasta la fecha, las previsiones teóricas han sido satisfactorias sólo en el caso de los líquidos más simples (monoatómicos).

Un concepto fundamental en el tratamiento estadístico de fluidos densos es que la estructura de un líquido -cuyas moléculas obedecen a una ley de fuerzas de simetría esférica-, está controlada por las interacciones repulsivas, siendo prácticamente despreciable la contribución de las atractivas⁽¹²⁾; esto equivale a decir que la estructura de un líquido sencillo será muy parecida a la del correspondiente fluido de esferas rígidas(ER). Las teorías estadísticas modernas, conocidas como teorías de perturbación, se apoyan en esta idea y representan, en la actualidad, el mejor compromiso entre rigor y facilidad de cálculo.

Para una mezcla líquida, el sistema de referencia será la correspondiente mezcla de esferas rígidas de diferente diámetro.⁽²⁾ En esencia, en una teoría de perturbación -aplicada a moléculas esféricas-, la función de Helmholtz, A , se expande alrededor del valor A_{ER} del líquido de referencia:

$$A = A_{ER} + \frac{\rho^2 V}{2} \int_0^{\infty} u_p(r) g_{ER}(r) 4\pi r^2 dr + \dots \quad (1.1)$$

donde, $\rho = N/V$ es la densidad en número. Se acepta que la energía potencial de interacción $U(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)$, es la suma de interacciones de todos los pares de moléculas, $u(\vec{r}) = u_{ER} + u_p(\vec{r})$, donde $u_p(\vec{r})$ es la perturbación atractiva. $g_{ER}(r)$ es la función de distribución del sistema de esferas rígidas. Los resultados que se obtienen en un tratamiento de perturbación mejoran notablemente cuando se toma como fluido de referencia un sistema de esferas blandas, tal como se muestra en el tratamiento de Weeks, Chandler y Andersen (WCA),⁽¹³⁾ donde la energía de un par, $u(r)$, se desdobra en una parte repulsiva $u_0(r)$ y otra $u_1(r)$, atractiva.

El paso siguiente debe ser incorporar al formalismo de perturbación las modificaciones necesarias para su aplicación a fluidos de moléculas no-esféricas. Hasta el momento, no se ha desarrollado un tratamiento de perturbación que sea de aplicación general y no es previsible que se consiga a corto plazo.

Otra ruta estadística, para tratar el problema de fluidos densos, consiste en construir la función de partición $Q_N(T, V, N)$ que se encuentra directamente relacionada con la función de Helmholtz por la expresión:

$$A(T, V, N) = -kT \ln Q_N \quad (1.2)$$

de la que pueden obtenerse, por diferenciación, todas las propiedades termodinámicas. La ecuación de estado se obtiene:

$$p = - \left(\frac{\partial A}{\partial V} \right)_T = kT \left(\frac{\partial \ln Q_N}{\partial V} \right)_T \quad (1.3)$$

En un fluido puro de moléculas sencillas, pueden separarse los grados de libertad internos de los de traslación,

$$Q_N(T, V, N) = \frac{1}{N!} \frac{1}{\Lambda^{3N}} (q_r q_v q_e)^N Z_N(T, V, N) \quad (1.4)$$

donde, $\Lambda = (h^2 / 2\pi mkT)^{1/2}$ es la longitud de onda de de Broglie asociada a una molécula de masa m ; h , la constante de acción de Planck, y q_r , q_v y q_e las funciones de partición moleculares de rotación, vibración y electrónica, respectivamente. Z_N es la integral de configuración,

$$Z_N(T, V, N) = \int \dots \int \exp \left\{ - \frac{U_N(\vec{r}_1, \dots, \vec{r}_N)}{kT} \right\} d\vec{r}_1 \dots d\vec{r}_N \quad (1.5)$$

Esta integral ocupa un lugar central en las teorías moleculares de fluidos. Desgraciadamente, es difícil llevar a cabo un cálculo riguroso de la ec(5), excepto para unos pocos casos sencillos, tales como gases diluidos. Sin embargo, la integral de configuración puede ser construida a partir de un modelo físico para el fluido. Uno de los más utilizados ha sido el de van der Waals generalizado(VDWG);⁽¹⁴⁾ en él, las esferas rígidas se encuentran sumergidas en un pozo de potencial negativo, y la función de partición viene dada:

$$Q_N(T, V, N) = \frac{1}{N!} \left(\frac{V_1}{\Lambda^3} \right)^N (q_r q_v q_e)^N \left\{ \exp \left[- \frac{\Phi(T, V, N)}{2kT} \right] \right\}^N \quad (1.6)$$

donde Φ , es el potencial medio, y V_1 es el volumen libre accesible al centro de masa de una molécula rígida.

En el caso de líquidos poliatómicos, la aproximación introducida en la ec(4), puede conducir a errores significativos por la influencia que la densidad puede tener en las funciones de partición de rotación y vibración. Según Prigogine,⁽¹⁵⁾ una aproximación razonable consiste en factorizar ambas funciones en una parte externa, dependiente de la densidad y la temperatura, y otra interna, función sólo de la temperatura,

$$q_r q_v = (q_r q_v)_{\text{int}} (q_r q_v)_{\text{ext}} \quad (1.7)$$

En principio, la parte externa se puede calcular siguiendo el tratamiento de Prausnitz^(16,17) para los modos de traslación:

$$(q_r q_v)_{\text{ext}} = \left[\frac{V_1}{V} \exp \left(-\frac{\Phi}{2kT} \right) \right]^{c-1} \quad (1.8)$$

donde c , es un parámetro que mide la flexibilidad de la molécula.

Para un fluido poliatómico puro, la función de partición se obtiene sustituyendo (7) y (8) en (6):

$$Q_N = \frac{1}{N!} \left(\frac{V}{\Lambda^3} \right)^N \left[\frac{V_1}{V} \exp \left(-\frac{\Phi}{2kT} \right) \right]^{Nc} q(T) \quad (1.9)$$

siendo, $q(T) = (q_r q_v)_{\text{int}} q_e$. Para un sistema de esferas rígidas, Wilhelm⁽¹⁸⁾ ha deducido para el volumen libre la siguiente expresión:

$$\frac{V_1}{V} = \exp \left[-\frac{4\eta - 3\eta^2}{(1-\eta)^2} \right] \quad (1.10)$$

donde $\eta = \Pi \rho \sigma^3 / 6$, y σ es el diámetro de la esfera rígida.

Para tener en cuenta las atracciones moleculares, se puede utilizar un potencial medio de acuerdo con los resultados de la dinámica molecular de Alder⁽¹⁹⁾ para un fluido de pozo cuadrado, obteniéndose de esta forma la ecuación de estado VDWG:

$$Z = 1 + C \frac{4\eta - 2\eta^2}{(1-\eta)^3} - \frac{a(\tilde{T}, \tilde{V})}{N_A k T V_m} \quad (1.11)$$

donde los dos primeros términos representan la contribución repulsiva a la compresibilidad de un sistema de cadenas rígidas, y el tercero, la contribución atractiva. La temperatura reducida, $\tilde{T} = T/T^* = ckT/\epsilon^*q$ (ϵ^* , es la energía de interacción por unidad de área, y q es el área de la superficie molecular); el volumen reducido, $\tilde{V} = V_m/V_m^{0*} = \sqrt{2}/\rho r\sigma^3$ (V_m^{0*} es el volumen molar a OK (máximo empaquetamiento), y r , el número de segmentos por molécula).

Un tratamiento algo más complicado es el llevado a cabo por Chien, Greenkorn y Chao.⁽²⁰⁾ Introdúcen explícitamente en la función de partición las contribuciones rotacionales de moléculas lineales flexibles, obteniendo así, la ecuación de estado de un sistema de cadenas de rotores.

La extensión a mezclas de cualquier teoría del estado líquido, requiere definir los parámetros característicos de la mezcla a partir de los componentes puros y de reglas de combinación empíricas. En mezclas relativamente complejas, la variación con la concentración de los parámetros mixtos, refleja, no tanto un fallo de las reglas de combinación sino mas bien, lo inadecuado de utilizar el mismo modelo físico para los líquidos puros y la mezcla.

Cualquier esquema conceptual o teoría de líquidos puros y soluciones, requiere -aún para los líquidos reales más simples- introducir aproximaciones, bien en el modelo o en la técnica matemática. Por otro lado, no debe esperarse que el mejor modelo y las aproximaciones hechas con líquidos simples, sea válido, en general, para líquidos y soluciones; para estas últimas será necesario un esquema diferente. No es posible pasar deductivamente de lo simple a lo complejo sin llevar a cabo innovaciones drásticas. Teniendo en cuenta el estado actual del problema, cualquier teoría del estado líquido debe tratar de conseguir el mejor compromiso entre generalidad y bondad de las previsiones. En nuestra opinión, este compromiso existe en la teoría de Flory⁽²¹⁾ y en la versión modificada de Patterson.⁽²²⁾

La teoría de Flory arranca de un análisis crítico de la teoría celular de Prigogine⁽¹⁵⁾ que descansa en el principio de estados correspondientes y utiliza el potencial intermolecular como ingrediente primario. El principal defecto del modelo celular es la existencia de un orden excesivo en torno a una molécula o segmento, lo que se traduce en una dependencia de la energía respecto del volumen mayor que la observada. Además, cuando el rango de las interacciones es pequeño comparado con el diámetro molecular, la dependencia funcional del potencial intermolecular con la distancia centro-centro, puede variar de forma importante aún entre moléculas que muestren campos de fuerzas de simetría esférica; en estos casos, que son la mayoría de interés práctico, es más conveniente considerar que la energía intermolecular tiene su origen en las interacciones entre superficies de moléculas vecinas.

El punto central del trabajo de Flory y col. es la función de partición. El objetivo fue obtener una función de partición flexible, para dar respuesta a mezclas de moléculas con diferencias de forma y tamaño (caso límite, soluciones de polímeros), y al mismo tiempo sencilla para que fuera fácil su adaptación a mezclas. En esencia, la función de partición formulada, combina un factor de configuraciones espaciales, obtenido extrapolando a tres dimensiones el deducido por Tonks⁽²³⁾ para un sistema monodimensional, con una energía intermolecular tipo van der Waals. La función de partición configuracional, en variables reducidas, viene dada:

$$Z = Z_{\text{comb}} (g v^*)^{rNc} (\tilde{v}^{1/3} - 1)^{3rNc} \exp \left(\frac{rNc}{\tilde{v}\tilde{T}} \right) \quad (1.12)$$

Por diferenciación se obtiene la ecuación de estado reducida:

$$\frac{\tilde{p}\tilde{v}}{\tilde{T}} = \frac{\tilde{v}^{1/3}}{(\tilde{v}^{1/3} - 1)} - \frac{1}{\tilde{v}\tilde{T}} \quad (1.13)$$

donde, N es el número de moléculas, cada una dividida en r segmentos; Z_{comb} es un factor que tiene en cuenta el número de formas de entrecruzarse los rN segmentos; g es un factor geométrico, y las variables reducidas son:

$$\tilde{v} = \frac{v}{v^*}; \quad \tilde{T} = \frac{T}{T^*}; \quad \tilde{p} = \frac{p}{p^*} \quad (1.14)$$

Expresiones para las cantidades características, v^* (referido a 1 mol de segmentos), T^* y p^* se obtienen de la ecuación de estado, a $p=0$. Su cálculo requiere datos de coeficientes de expansión y compresibilidad. Uno de los argumentos más utilizados para justificar el buen comportamiento de la teoría de Flory en la interpretación termodinámica de mezclas conteniendo n-alcenos, es que utiliza el concepto de Prigogine de número

de grados externos de libertad (3c). De acuerdo con Heintz y Lichtenthaler,⁽²⁴⁾ el significado físico de c se obtiene si se considera que el movimiento de los rN segmentos de N moléculas en un determinado volumen, es equivalente al movimiento de rNc (c<1) segmentos libres.

En la teoría de Flory, las propiedades de mezcla están representadas por un término de interacción, caracterizado por el parámetro X_{12} , y términos "ecuación de estado" que dependen de la diferencia de volúmenes reducidos (sus inversos) y de los parámetros característicos p^* y T^* . Conviene hacer notar que estos términos, en general, no se anulan para $v^E=0$, por tanto, no es exacto -aunque sí, una buena aproximación- que la contribución de ecuación de estado sea debida a un cambio de "volumen libre".^(a) La separación de contribuciones, permite hacer una valoración de grado, acerca de su importancia en las propiedades de mezcla. Así, los términos de ecuación de estado, representan una contribución negativa y pequeña sobre H^E y, sin embargo, su efecto sobre V^E es grande.

Una de las características interesantes del modelo de Flory, es que el cálculo de los parámetros de reducción se lleva a cabo a partir de propiedades de los líquidos puros en lugar de utilizar datos de la fase gas.

Patterson y col.⁽²²⁾ han formulado una versión modificada de la teoría de Flory conocida como teoría de Prigogine-Flory-Patterson (PFP). En su aspecto fundamental, el tratamiento consiste en utilizar los parámetros de reducción (o escala) de la teoría de Flory y aplicar el

(a) Una excelente revisión de este concepto se recoge en el artículo: Haward, R.N. J. Macromol. Sci.-Revs. Macromol. Chem. 1970, C4(2), 191-242.

principio de estados correspondientes para obtener las propiedades de exceso mediante un desarrollo en serie de la propiedad de mezcla (X), alrededor de una temperatura reducida (\tilde{T}_X), característica de la propiedad, y que se obtiene de la relación:

$$\tilde{X}(\tilde{T}_X) = \psi_1 \tilde{X}(\tilde{T}_1) + \psi_2 \tilde{X}(\tilde{T}_2) \quad (1.15)$$

donde ψ_i ($i=1,2$) es la fracción de energía de interacción de i .

En la teoría PFP, las funciones de exceso resultan de una contribución de interacción y otra de volumen libre que se corresponden con los términos de interacción y ecuación de estado de la teoría de Flory. Ambas teorías presentan la misma raíz teórica en cuanto que se apoyan en la misma ecuación de estado para obtener los parámetros de reducción. Difieren, únicamente, en el formalismo del desarrollo y, así, no es de extrañar que los resultados sean comparables. La diferencia puede encontrarse en la contribución de volumen libre, cuando la diferencia de volumen libre (medido por \tilde{V}) de ambos componentes es grande.

Como ha sido apuntado por el mismo Flory, la teoría es rudimentaria y su mayor atractivo es la simplicidad. Se ha comprobado que modificaciones en las reglas de combinación (mezcla desordenada, aditividad de grados externos de libertad, e igual v^* para segmentos de ambos componentes)⁽²⁵⁻²⁷⁾ mejoran las previsiones teóricas, sin embargo, es cuestionable la generalidad de las conclusiones finales y, desde luego, la introducción de nuevos parámetros supone un considerable aumento de complejidad.

En la actualidad no existe un esquema teórico, aplicable a una extensa variedad de mezclas líquidas, capaz de tener en cuenta efectos que

tienen su origen a nivel molecular. En lugar de buscar tal esquema, es preferible analizar los resultados experimentales a la luz de un esquema general (como el de Flory) e interpretar, al menos cualitativamente, las separaciones de tal esquema con referencia a las características moleculares de los componentes particulares.

Uno de los resultados más interesantes obtenido, en los últimos años, en el estudio de propiedades de equilibrio de mezclas líquidas, ha sido la detección y/o confirmación de efectos inter/intramoleculares tales como: proximidad de grupos, orden/desorden y conformacional. Aunque, en general, la interpretación de los resultados experimentales se ha llevado a cabo atendiendo únicamente al efecto que se trata de estudiar, es razonable pensar que dichos efectos deben estar interrelacionados, de modo que su valoración cuantitativa va a resultar un problema realmente difícil. En cualquier caso, profundizar en su conocimiento, es paso previo a la elaboración de cualquier teoría del estado líquido que necesariamente habrá de incorporar éstas y otras singularidades.

El efecto de proximidad se presenta cuando átomos con electrones no compartidos, se encuentran suficientemente próximos en la molécula para que los correspondientes orbitales atómicos interactúen a través del espacio, o bien, en su caso, entre un orbital p atómico y un orbital molecular Π .⁽²⁸⁻³⁰⁾ Estos tipos de perturbación intramolecular han sido detectados por espectroscopía fotoelectrónica,⁽³¹⁻³³⁾ y sus consecuencias termodinámicas investigadas sistemáticamente por Kehiaian y col.⁽³⁴⁻³⁹⁾ Aplicando su esquema teórico de contribución de grupos, calcula parámetros de interacción, que permiten una estimación cuantitativa de

este efecto, a separaciones variables, observando que a partir de 4-5 átomos de carbono, desaparece la perturbación.

Medidas ópticas⁽⁴⁰⁻⁴²⁾ sugieren la existencia de una Correlación de Orientaciones Moleculares (COM) -orden de corto alcance- en alcanos normales de cadena larga y su ausencia en los correspondientes alcanos ramificados. Las consecuencias termodinámicas de este efecto han sido investigadas exhaustivamente por Patterson y col.⁽⁴³⁻⁵⁰⁾ (efecto Patterson). Una primera consecuencia importante de estos trabajos, fue poder interpretar el comportamiento termodinámico de mezclas de hidrocarburos saturados de cadena recta, sin necesidad de tener que forzar la intuición química, para aceptar una diferencia importante entre los campos de fuerza de los grupos metilo y metileno.

La existencia de orden de corto alcance representa una mayor cohesión -disminuye la entalpía, entropía y volumen del líquido- que disminuye con la temperatura. Patterson interpreta que la destrucción de orden con la temperatura se debe, principalmente, al aumento de volumen del líquido, y la consiguiente pérdida de empaquetamiento molecular, más que a la agitación térmica.

La contribución a las propiedades de exceso, por destrucción de orden en el proceso de mezcla, es positiva para H^E y S^E , positiva y pequeña en G^E (compensación entalpía-entropía), negativa en C_p^E , dV^E/dT , y positiva en dH^E/dp y dV^E/dp . Patterson y col. analizan sus resultados experimentales, particularmente H^E , a través del parámetro de interacción X_{12} (Flory), dentro de su esquema teórico (PFP), observando que aumenta rápidamente con la longitud del n-alcano y disminuye con la temperatura.

De acuerdo con la teoría de fluctuación de Bendler,⁽⁵¹⁾ la variación de COM, entre segmentos de n-alcenos líquidos, con la temperatura, debe ser análoga a la de la fase isotrópica de cristales líquidos. Concretamente, para la contribución positiva a H^E por destrucción de orden:

$$H^E(\text{COM}) \sim X_{12}(\text{COM}) \sim N_0 kT \left(\frac{T_0}{T-T_0} \right) \quad (1.16)$$

donde N_0 es el número de modos de fluctuación excitados térmicamente, y T_0 es una temperatura característica de orden que tiene lugar algo por debajo del punto de fusión del n-alceno. Una expresión similar ha sido deducida por Heintz y Lichtenthaler.⁽⁵²⁻⁵³⁾

La correlación de orientaciones moleculares no se modifica, cuando en el n-alceno se introduce un heteroátomo en posición 1. Medidas de H^E realizadas por nosotros^(54,55) con 1-cloro, o 1-bromoalcanos de cadena recta, han sido analizadas a través del parámetro de correlación binaria J_{ij} de Bothorel, encontrando que tiene, aproximadamente, el mismo valor para el derivado halogenado y el correspondiente n-alceno.

Costas⁽⁵⁶⁾ ha desarrollado un modelo reticular para interpretar el efecto de orden en n-alcenos. En esencia, el esquema conceptual consiste en considerar el líquido como una mezcla desordenada de pequeñas regiones de densidad elevada (COM) con otras de baja densidad. El parámetro de orden, p , representa la fracción de regiones densas en el n-alceno. La teoría ha sido ensayada con distintas propiedades de mezclas $c\text{-C}_6\text{H}_{12} + n\text{-C}_j\text{H}_{2j+2}$ con resultado satisfactorio.

Cuando se estudian mezclas del tipo $(A+n-C_1H_{2l+2})$, donde A es una molécula plana rígida (cloronaftalenos, éteres cíclicos, derivados halogenados del benceno, etc.) se observa un efecto de signo opuesto al efecto Patterson. Wilhelm, Grolier, Ingles y col.⁽⁵⁷⁻⁶²⁾ han racionalizado una gran cantidad de información experimental. En casi todos los casos, $H^E(l)$ disminuye al aumentar l, siendo más acusado el descenso cuando la cuantificación se lleva a cabo a través del parámetro de interacción X_{12} (Flory), o bien h_{12} (Kehiaian, teoría de contribución de grupos). El comportamiento es consistente con la creación de alguna clase de orden en la mezcla (efecto Wilhelm), que crece con l.

Grolier y col. sugieren que este orden es esencialmente intramolecular y está asociado a un cambio en la población de enlaces trans-gauche del n-alcano. Probablemente, las conformaciones trans deben interaccionar más favorablemente, con la molécula plana A (contribución negativa a H^E), que las gauche, de modo que $\Delta_{conf}H$ aumenta. El resultado, es un cambio en la población trans-gauche y una contribución positiva a la C_p del n-alcano (en la mezcla) y, por tanto, a C_p^E .

Cuando uno de los componentes de una mezcla es rotacionalmente activo (con uno o pocos grados de libertad), la diferencia de energía potencial entre isómeros rotacionales dependerá del disolvente y, por tanto, debe esperarse una influencia del equilibrio conformacional sobre el comportamiento termodinámico de la mezcla. Con este fin, en nuestro Departamento⁽⁶³⁻⁶⁹⁾ hemos llevado a cabo medidas dieléctricas y termodinámicas de mezclas conteniendo un derivado di-, o trihalogenado del etano -un sólo grado de libertad para la rotación interna- y moléculas no polares como segundo componente. Lo más relevante de nuestros

resultados ha sido, la aparente insensibilidad de la entalpía de exceso frente a la temperatura, con todos los disolventes excepto con benceno, donde resulta evidente la existencia de interacción específica. Un análisis detallado de este comportamiento, requiere, por la imprecisión experimental de H^E , medidas directas de C_p .

En los últimos años, Wilhelm, Grolier, Inglese y col. han llevado a cabo medidas de capacidad calorífica de mezclas de un componente rotacionalmente sencillo, 1,2-dicloroetano,⁽⁷⁰⁻⁷¹⁾ p-dioxano,⁽⁷²⁻⁷³⁾ y metil,etilcetona⁽⁷⁴⁾ con ciclohexano, metilciclohexano, o n-alcanos. En todos los casos, las curvas C_p^E muestran forma W, con un doble mínimo, menos profundo el que aparece en la región rica en componente clorado u oxigenado. La misma dependencia ha sido observada por Kimura y col⁽⁷⁵⁾ en mezclas de 2,5,8-trioxanonane con n-C₇. Aunque el origen de esta dependencia anómala con la concentración es una cuestión abierta, se ha sugerido prestar atención a la importancia que pueden tener los cambios conformationales, en moléculas que contienen grupos fuertemente polares.

El enorme esfuerzo que se ha realizado y se sigue realizando por el dominio del estado líquido no se debe, exclusivamente, a razones puramente científicas. La elaboración de proyectos de procesos químicos para separación de mezclas fluidas y manufactura de productos químicos requiere, en orden a eficacia y economía, disponer de información termodinámica de mezclas multicomponentes, particularmente coeficientes de actividad en fase líquida. Como los sistemas de interés práctico son complejos, es impensable la utilización de teorías fundamentales con este fin. En la actualidad, la única forma de tratar este tipo de sistemas es utilizar los métodos de contribución de grupos.

El atractivo de estos métodos se encuentra en que mientras existen miles de compuestos químicos de interés, el número de grupos funcionales que los constituyen es mucho menor. De este modo, si se acepta que las propiedades físicas de mezclas líquidas son una suma de contribuciones de grupos funcionales, estamos ante una posible técnica para correlacionar y predecir propiedades de una gran variedad de sistemas en términos de un número mucho menor de parámetros que caracterizan las contribuciones de grupos individuales.

Probablemente, fue Langmuir⁽⁷⁶⁾ quién primero sugirió la idea básica de que el campo de fuerza alrededor de un grupo particular, es característico de ese grupo e independiente de la naturaleza del resto de la molécula. Este principio de acción independiente, no debe ser tomado rígidamente ya que la estructura electrónica de un grupo se encuentra influenciada por la naturaleza química de su entorno más próximo.

Los modernos métodos de contribución de grupos tienen su origen en la importante discusión sobre propiedades de exceso de Pierotti, Deal y Derr.⁽⁷⁷⁻⁷⁹⁾ Estos autores, racionalizaron una gran cantidad de información sobre coeficientes de actividad a dilución infinita -obtenidos por cromatografía gas-líquido- observando, finalmente, que dichos coeficientes pueden expresarse como suma de funciones características de los distintos grupos.

La aplicación del método de contribución de grupos para describir propiedades de exceso a concentración finita, arranca del trabajo de Wilson y Deal.⁽⁸⁰⁾ La descripción de la mezcla líquida se apoya en cuatro hipótesis básicas:

1. El logaritmo del coeficiente de actividad ($\log \gamma_i$) de una molécula i en solución, se separa en dos contribuciones, una asociada con diferencias de tamaño ($\log \gamma_i^s$), y la segunda con interacciones entre grupos ($\log \gamma_i^g$):

$$\log \gamma_i = \log \gamma_i^s + \log \gamma_i^g \quad (1.17)$$

2. La contribución por diferencia de tamaño, viene dada por una relación Flory-Huggins. Para la molécula i ,

$$\log \gamma_i^s = \log \left(\frac{v_i}{\sum_{j=1}^N X_j v_j} \right) + 0,4343 \left[1 - \frac{v_i}{\sum_{j=1}^N X_j v_j} \right] \quad (1.18)$$

donde v_i es el número de átomos -distintos al hidrógeno- en la molécula i ; X_i , la fracción molar de i en la mezcla líquida, y los sumatorios se extienden a todos los componentes.

3. La contribución de interacción de la molécula i , viene dada:

$$\log \gamma_i^g = \sum_k v_{ki} \left(\log \Gamma_k - \log \Gamma_k^* \right) \quad (1.19)$$

donde v_{ki} es el número de grupos de tipo k en i ; Γ_k , es el coeficiente de actividad del grupo k en el entorno molecular de la solución, y Γ_k^* , es el coeficiente de actividad en el entorno molecular correspondiente al estado estándar. El estado estándar elegido para un grupo k en una molécula i , es el estado de k en el componente i puro.

4. Por último, las contribuciones de grupo (Γ_k) en entornos conteniendo grupos de distintas clases, es una función de la composición, temperatura y presión:

$$\Gamma_k = \Gamma_k \left(X_1^g, X_2^g, \dots, X_k^g, \dots, T, p \right) \quad (1.20)$$

donde,

$$X_k^g = \frac{\sum_j X_j v_{jk}}{\sum_j X_j v_j}$$

De las distintas formas de tener en cuenta, $\log \gamma_i^s$ y $\log \gamma_i^g$ ("composición local") surgen los diferentes modelos empíricos de contribución de grupos: ASOG (Analitical Solution Of Group),⁽⁸¹⁾ AGSM (Analitical Group Solution Model),⁽⁸²⁾ UNIFAC (UNiversal Functional group Activity Coefficients).⁽⁸³⁾ El UNIFAC introduce el concepto de solución de grupos en el esquema teórico UNQUAC (UNiversal QUAsí Chemical), propuesto por Prausnitz y col.⁽⁸⁴⁻⁸⁵⁾

Una teoría de contribución de grupos, no sólo debe mostrar un buen poder de predicción, además, debe tener un soporte mecano-estadístico que permita descender a nivel molecular en la interpretación de propiedades macroscópicas. Apoyándose en el modelo pseudo-reticular de Guggenheim-Barker,⁽⁸⁶⁻⁸⁷⁾ Kehiaian,⁽⁸⁸⁻⁸⁹⁾ ha desarrollado una teoría cuasi-química (GBK, Guggenheim-Barker-Kehiaian), en términos de interacciones superficiales de grupo. Los parámetros geométricos, "volumen molecular relativo" y "superficie molecular relativa", se calculan sumando los correspondientes incrementos de grupo, determinados por el método de Bondi.⁽⁹⁰⁾ Los parámetros de intercambio se obtienen de experimentos sistemáticos y son posteriormente tabulados.

La teoría GBK, proporciona una buena correlación de G^E y H^E . Si se acepta que en la mezcla, las moléculas están distribuidas al azar (random-mixing) -moléculas homogéneas-, la teoría requiere el ajuste de dos parámetros de intercambio (g_{st} y h_{st}) por contacto, parámetros que dependen de la temperatura y están definidos por los coeficientes de intercambio.

Si existen efectos de orientación -moléculas heterogéneas-, se trabaja en la versión cuasi-química. En este modelo, aparece un nuevo parámetro, el número de coordinación z que realmente es una medida del efecto de orientación y define la probabilidad de los contactos a través del factor de Boltzmann. Además, hay que calcular las fracciones superficiales para simular la anisotropía del campo de fuerza.

Los trabajos sistemáticos de Kehiaian y col. han mostrado que la teoría trabaja mejor con z como variable. Se puede comprobar fácilmente, que un aumento de la superficie de la molécula polar, en una mezcla con una molécula no polar, produce el mismo efecto que un descenso de z . Sin embargo, este hecho no resuelve el problema ya que, ahora, a un mismo grupo habría que asignarle distinta superficie, dependiendo del tipo de mezcla. Además, tal como ha sido apuntado por Kehiaian,⁽⁹¹⁾ no es conveniente introducir modificaciones en las áreas superficiales para evitar pérdidas de significado físico y coherencia de los parámetros geométricos. Por ello, el mejor compromiso consiste en fijar un valor promedio de z , habiendo adoptado el valor $z=4$.

En mezclas de moléculas polares complejas con disolventes inertes, las propiedades de exceso experimentales, están representadas por curvas que son más anchas y planas que en la aproximación cuasi-

química. La consecuencia más importante de estas discrepancias es, una modificación en la aplicación de las ideas teóricas ya establecidas que se conoce como modelo DISQUAC (DISpersive-QUAsi-Chemical).⁽⁸⁹⁻⁹²⁾ En esta versión, cada contacto, polar o no polar, está caracterizado por dos parámetros de intercambio dispersivos χ y, si polar, dos parámetros más, cuasi-químicos. Las funciones de exceso, G^E y H^E , se obtienen, así, como suma de una contribución dispersiva y otra cuasiquímica.

Kehiaian,⁽⁹¹⁾ compara resultados de G^E y H^E -mezclas conteniendo derivados clorados- obtenidos de la versión Modified UNIFAC⁽⁹³⁻⁹⁴⁾ con los del modelo DISQUAC. Ambas teorías trabajan con un conjunto de cuatro parámetros y muestran un comportamiento parecido. Sin embargo, existe una diferencia importante, ya que la versión UNIFAC define grupos clorados de complejidad creciente con lo que se pierde la correlación parámetro-estructura. Precisamente, la existencia de esta correlación en el modelo DISQUAC, permite llevar a cabo estimaciones cuantitativas de efectos de proximidad y orden/desorden.

El modelo DISQUAC dispone, además, de un tercer parámetro relacionado con C_p^E que, en principio, debe ser sensible a efectos conformacionales y cuyo ajuste requiere una base experimental de C_p^E .

En la presente Memoria se someten a investigación termodinámica sistemas binarios conteniendo 1,2- o 1,3- dicloropropano (DCP) y un disolvente no polar. El trabajo está orientado al estudio de efectos especiales, particularmente, los debidos a equilibrio conformacional.

Se han medido H_m^E y V_m^E de los siguientes sistemas:

	n-hexano
	n-hexadecano
1,2- o 1,3-DCP	+ 2,2-dimetilbutano
	ciclohexano
	tetraclorometano
	benceno

La entalpía de exceso se ha medido a cuatro temperaturas en el intervalo 288.15-318.15K. Con n-hexadecano el intervalo fue de 298.15-328.15K. El volumen de exceso se determinó a 298.15 y 318.15K. En todos los casos, los resultados experimentales cubren el rango completo de fracción molar.

De los sistemas estudiados en este trabajo, las únicas referencias encontradas en la literatura han sido de mezclas de 1,3-DCP + n-hexano,^(38,99) +tetraclorometano,⁽⁹⁹⁾ y + benceno. ⁽⁹⁹⁾ La concordancia entre nuestros resultados de H_m^E y los de Polo y col., a $x=0.5$ es mejor que el uno por ciento, sin embargo, cuando se comparan con los de Royo y col. se observa una desviación del orden del quince por ciento.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Líquidos

Los líquidos utilizados fueron:

- n-hexano, Fluka (pureza > 99.5 moles por ciento)
- n-hexadecano, Fluka (> 98 moles por ciento)
- 2,2-dimetilbutano, Fluka (> 99 moles por ciento)
- ciclohexano, Merck (> 99.5 moles por ciento)
- tetracloruro de carbono, Merck (> 99.8 moles por ciento)
- benceno, Merck (> 99.5 moles por ciento)
- 1,2-dicloropropano, Fluka (> 99 moles por ciento)
- 1,3-dicloropropano, Fluka (> 98 moles por ciento)

La calidad de los productos hace innecesario someterlos a procesos de purificación, ya que el tanto por ciento de impurezas está, en general, por debajo de la imprecisión de las técnicas experimentales.

En la tabla 2.1, se recogen los resultados experimentales de densidad e índices de refracción, a 298.15K, que se comparan con datos de la literatura. Las densidades fueron determinadas por picnometría. Los índices de refracción se midieron con un refractómetro Zeiss de prismas intercambiables y termostatizables, utilizando como fuente de luz una lámpara de sodio. La imprecisión de estas medidas es de ± 0.00002 .

TABLA 2.1 Datos de densidad e índice de refracción, a 298.15 K

Compuesto	$d/g.cm^{-3}$		n_D	
	Experimental	Ref.(95)	Experimental	Ref.(95)
n-hexano	0.6555	0.65486	1.37312	1.37226
n-hexadecano	0.7710	0.76969	1.43226	1.43247
2,2-dimetilbutano	0.6448	0.64422	1.36607	1.36585
ciclohexano	0.7746	0.77410	1.42350	1.42354
tetracloruro de carbono	1.5842	1.58437	1.45721	1.45760
benceno	0.8742	0.87383	1.49809	1.4981
1,2-dicloropropano	1.1560 ^(a)	1.1560 ₄ ⁽⁹⁶⁾	1.4400 ^(a)	1.4394 ⁽⁹⁶⁾
1,3-dicloropropano	1.1860 ^(a)	1.1878 ₄ ⁽⁹⁶⁾	1.4495 ^(a)	1.4487 ⁽⁹⁶⁾

(a) Valores a 293.15K, obtenidos por interpolación de resultados experimentales, se comparan con datos de la ref(96) a la misma temperatura.

2.2 Entalpía de exceso

Estas medidas se llevaron a cabo con una técnica puesta a punto en este Departamento.⁽⁹⁷⁾ El calorímetro es isotérmico, y trabaja a presión constante y en ausencia de fase vapor.

El calorímetro utiliza mercurio para mantener separados los líquidos antes del proceso de mezcla.

Una fuente de corriente continua estabilizada (ATAIO Mod. 303A), alimenta una resistencia no-inductiva de unos 150Ω -construida con hilo de constantán ($\varnothing=0.01\text{mm}$) y protegida por una fina película de resina epoxi- que suministra la energía necesaria para compensar el enfriamiento producido durante la mezcla. La energía liberada por la resistencia, se conoce midiendo la caída de tensión con un multímetro digital Keithley-179 (resolución 1mV en el rango de 20V), y el tiempo, con un cronómetro a $\pm 0.1\text{s}$. Las variaciones de temperatura en el calorímetro se controlan de forma continua por medio de un termistor ($\approx 10\text{k}\Omega$, a 298.15K) que, alimentado por un acumulador de plomo, actúa como elemento referencial a través de su potencial eléctrico, medido con un multímetro digital Keithley-191 (resolución $10\ \mu\text{V}$ en el rango de 2V). La resistencia de calefacción y el termistor están soportados por un tubo de vidrio Pyrex ($\varnothing_{\text{ext}}=7\text{mm}$) y en contacto directo con el mercurio. La mezcla se lleva a cabo haciendo pasar los líquidos de un compartimento a otro a través del mercurio, por lo que el equilibrio térmico se alcanza rápidamente.

El calorímetro se coloca en el interior de un reactor de vidrio (fig. 2.1) que, a su vez, se sumerge en un baño termostático cuya temperatura se encuentra estabilizada con un termoregulador Haake-E52, a $\pm 2\text{mK}$. Entre el calorímetro y el baño existe una cámara de aire que amortigua las

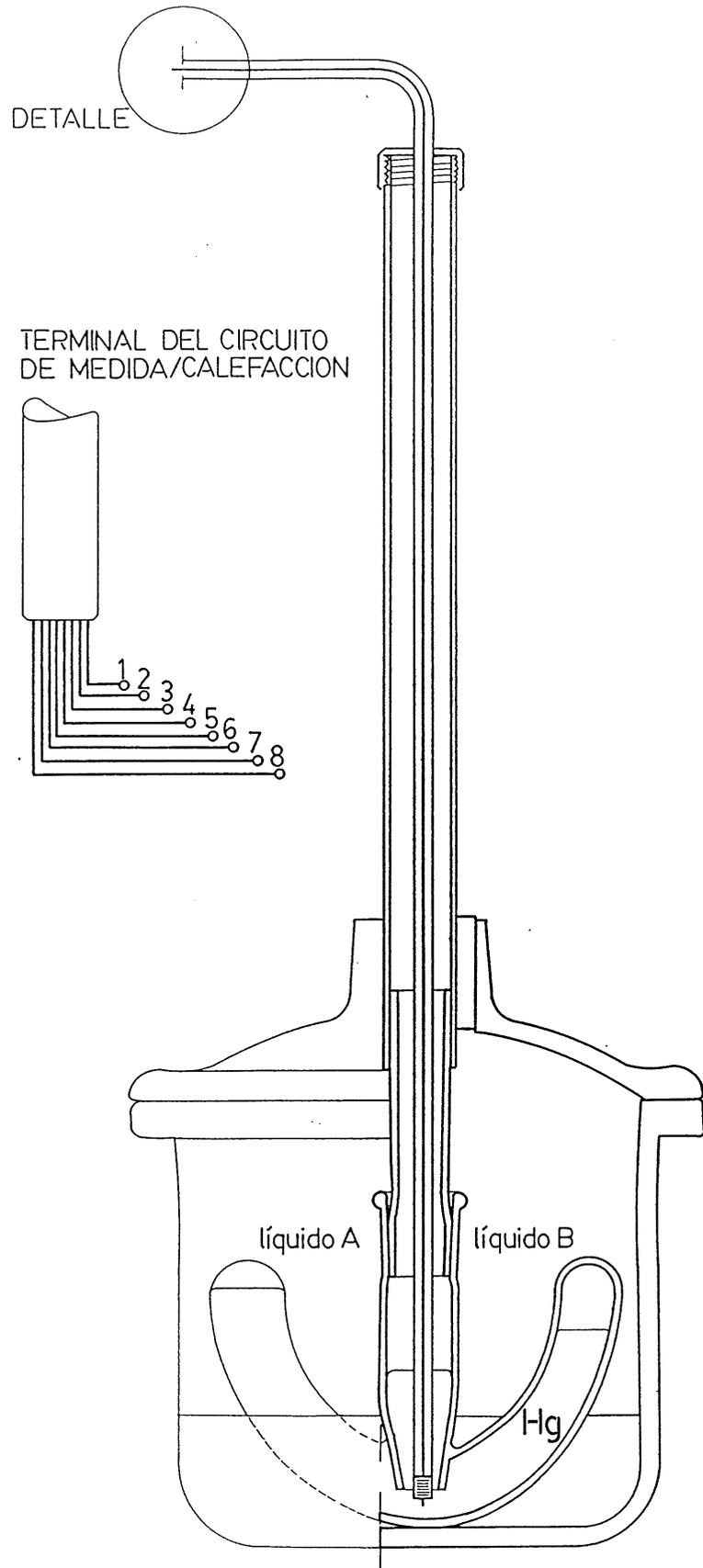


Fig. 2.1 Reactor para la determinación de H_m^E

oscilaciones térmicas del baño, y se comprueba experimentalmente que la temperatura del calorímetro se mantiene estable en $\pm 0.2\text{mK}$.

La carga del calorímetro con los líquidos requiere tres pesadas, una, cuando se llena con mercurio (a vacío), y otra por cada líquido introducido. Para esta operación se utiliza una balanza Mettler-B5C1000 que permite pesadas hasta 1000g con una imprecisión de $\pm 0.1\text{mg}$.

El error relativo de nuestros resultados experimentales de entalpías de exceso (a $x=0.5$) es, en general, inferior al uno por ciento.

2.3 Volumen de exceso

Los resultados experimentales de volumen de exceso se han obtenido siguiendo la técnica dilatométrica descrita por Duncan y col.⁽⁹⁸⁾

En esencia, el cuerpo del dilatómetro es similar al del calorímetro. La carga con mercurio y la introducción de los líquidos se lleva a cabo de idéntica forma. En estas medidas es importante someter a los líquidos a un proceso previo de desgasificación y asegurar la ausencia de burbujas. Por último, se cierra con un capilar, previamente calibrado con mercurio bidestilado, cuya relación de equivalencia es:

$$\frac{\Delta V}{\Delta h} = 2.865 \times 10^{-4} \text{cm}^3 \cdot \text{mm}^{-1}$$

donde ΔV es la variación de volumen que corresponde a una longitud Δh del capilar.

La observación del menisco de mercurio en el capilar se sigue con un catetómetro "Wild" que permite lecturas con una imprecisión de $\pm 0.01\text{mm}$.

El proceso de mezcla se lleva a cabo haciendo oscilar el dilatómetro un ángulo, aproximadamente, de 60° , en sentidos opuestos. Unas pinzas de acero inoxidable dispuestas en la pared del baño termostático, sirven de soporte al dilatómetro a través de un juego de conos de bronce, mecanismo éste que permite realizar la mezcla sin sacar el dilatómetro del baño y sin modificar su posición; de este modo, sólo son necesarias dos lecturas del menisco de mercurio, una antes, y otra después de la mezcla.

La temperatura del baño termostático -controlado por un termoregulador Haake-E52- se mantiene estable en $\pm 2\text{mK}$. El control de la temperatura se sigue con un termómetro Beckmann.

El error relativo, a $x=0.5$, es, en general, inferior al uno por ciento, es decir, del mismo orden que la entalpía de exceso.

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

3.1 Ajuste Analítico y Tablas de Resultados

Los resultados experimentales se han fijado a la ya clásica función polinómica del tipo Redlich-Kister:

$$Q_m^E = x(1-x) \sum_{i=0} A_i (1-2x)^i \quad (3.1)$$

donde $Q=H$ ó V , y x representa la fracción molar de DCP.

En las tablas 3.1-3.24 se recogen las medidas de entalpía y volumen de exceso junto con los valores analíticos y la correspondiente desviación (δQ_m^E).

En las tablas 3.25 y 3.26 se presentan los valores de los coeficientes A_i , obtenidos de un análisis por mínimos cuadrados, así como la desviación estándar $s(Q_m^E)$ definida por:

$$s(Q_m^E) = \left[\frac{\sum (\delta Q_m^E)^2}{N-m} \right]^{1/2} \quad (3.2)$$

donde N representa el número de datos experimentales, y m el número de coeficientes utilizados en la ec(3.1).

En las figuras 3.1-3.24 se han representado los puntos experimentales frente a la fracción molar de DCP. Cada figura contiene los resultados a las distintas temperaturas, y en algunos sistemas -cuando los puntos están suficientemente diferenciados- se han representado también las curvas analíticas.

TABLA 3.1 n-hexano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0596	285	285	0
0,1323	548	548	0
0,2159	768	767	1
0,2468	828	831	-3
0,3108	955	952	3
0,3753	1027	1024	3
0,4558	1102	1090	12
0,4949	1109	1106	3
0,5242	1093	1111	-18
0,5771	1094	1103	-9
0,6498	1055	1051	4
0,7249	937	941	-4
0,7911	792	792	0
0,8590	598	587	11
0,9307	310	314	-4

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0525	214	213	1
0,1500	547	551	-4
0,1942	680	677	3
0,2532	817	820	-3
0,3191	942	945	-3
0,3665	1008	1012	-4
0,4236	1073	1067	6
0,4893	1112	1097	15
0,5521	1084	1092	-8
0,6157	1050	1054	-3
0,7025	947	947	0
0,7628	830	832	-2
0,8158	708	702	6
0,8807	497	503	-6
0,9629	178	177	1

TABLA 3.1 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0999	385	381	4
0,1831	633	636	-3
0,2085	695	703	-8
0,2512	798	804	-6
0,3122	929	923	6
0,3325	957	957	0
0,4492	1092	1081	11
0,4898	1095	1098	-3
0,5542	1089	1097	-8
0,6417	1052	1036	16
0,7185	925	924	1
0,7846	772	782	-10
0,8698	534	534	0
0,9359	288	287	1

T=318.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0659	246	247	-1
0,1695	594	587	7
0,2030	676	681	-5
0,2371	768	767	1
0,3375	960	964	-4
0,4266	1061	1064	-3
0,4998	1101	1093	8
0,5599	1088	1082	6
0,6338	1027	1026	1
0,6870	951	956	-5
0,7551	822	831	-9
0,8159	681	684	-3
0,8877	475	464	11
0,9674	150	151	-1

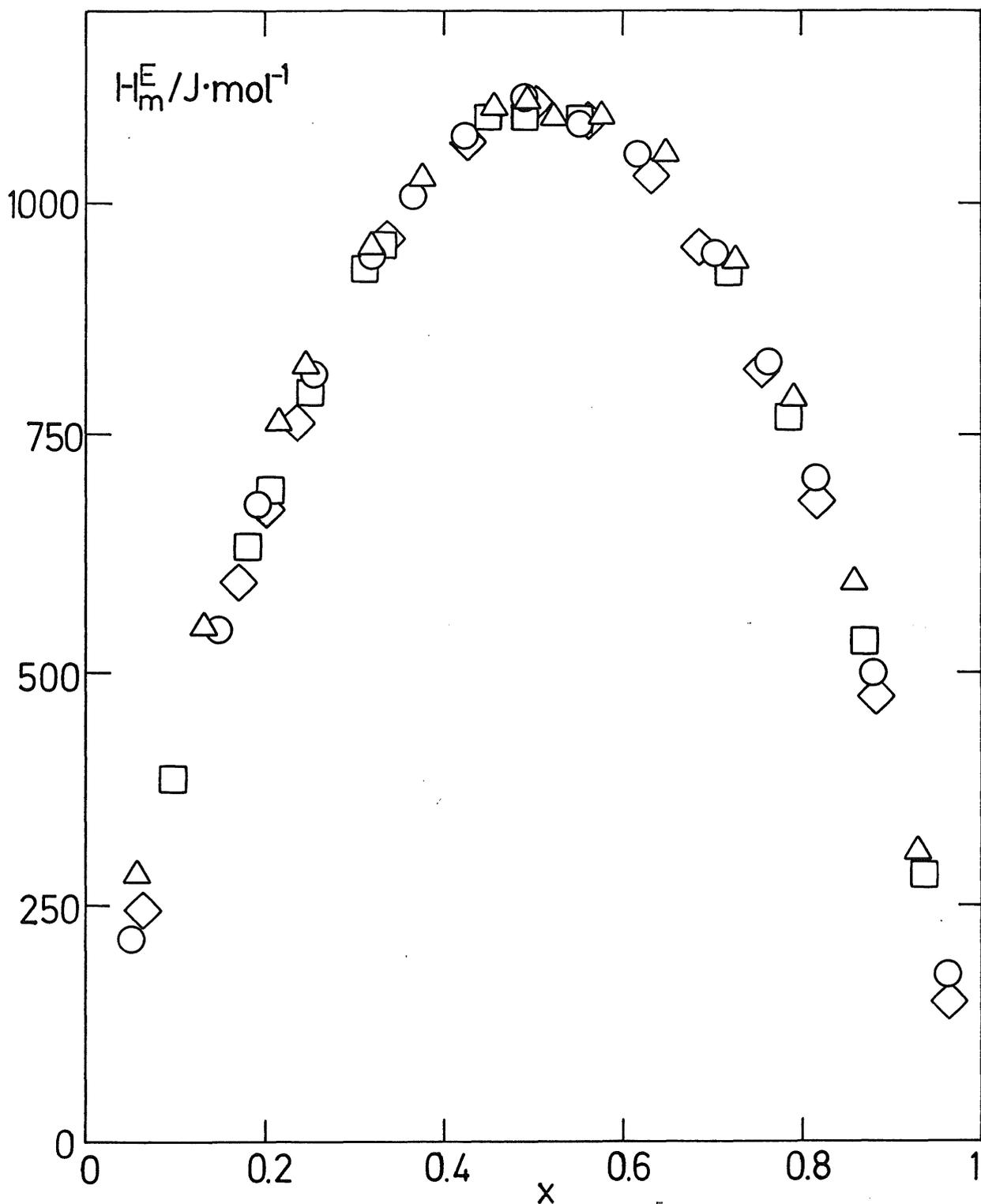


Fig. 3.1 (1-x) hexano + (x) 1,2-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K;
 \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.2 hexadecano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=298.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	x_2	Experimental	
0,1212	528	532	-4
0,1789	775	768	7
0,2238	948	938	10
0,3121	1216	1228	+12
0,3897	1411	1421	-10
0,4403	1515	1518	-3
0,5209	1622	1621	1
0,5612	1654	1647	7
0,5961	1664	1654	10
0,6565	1623	1629	-6
0,6701	1620	1617	3
0,6940	1593	1588	5
0,7945	1347	1354	-7
0,8640	1054	1056	-2
0,9380	576	575	1

T=308.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	x_2	Experimental	
0,0537	227	228	-1
0,1437	611	606	5
0,2370	957	957	0
0,2855	1118	1114	4
0,3284	1220	1236	-16
0,3879	1382	1378	4
0,4466	1477	1486	-9
0,5275	1585	1579	6
0,5749	1615	1602	13
0,6547	1589	1582	7
0,7135	1503	1512	-9
0,7858	1350	1345	5
0,8482	1098	1109	-11
0,9211	692	689	3

TABLA 3.2 (continuación)

T=318.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0695	251	256	-5
0,1631	635	620	15
0,2298	870	867	3
0,2776	1029	1027	2
0,4003	1353	1355	-2
0,4590	1446	1463	-17
0,5302	1533	1546	-13
0,5935	1565	1572	-7
0,6483	1568	1555	13
0,7425	1438	1423	15
0,8022	1252	1256	-4
0,8674	983	981	2
0,9391	532	534	-2

T=328.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0627	234	237	-3
0,1211	466	460	6
0,2055	776	770	6
0,2851	1030	1032	-2
0,3946	1313	1321	-8
0,4641	1436	1450	-14
0,5177	1515	1516	-1
0,5989	1570	1550	20
0,6656	1516	1512	4
0,7283	1404	1413	-9
0,7929	1241	1237	4
0,8688	914	917	-3
0,9284	565	564	1

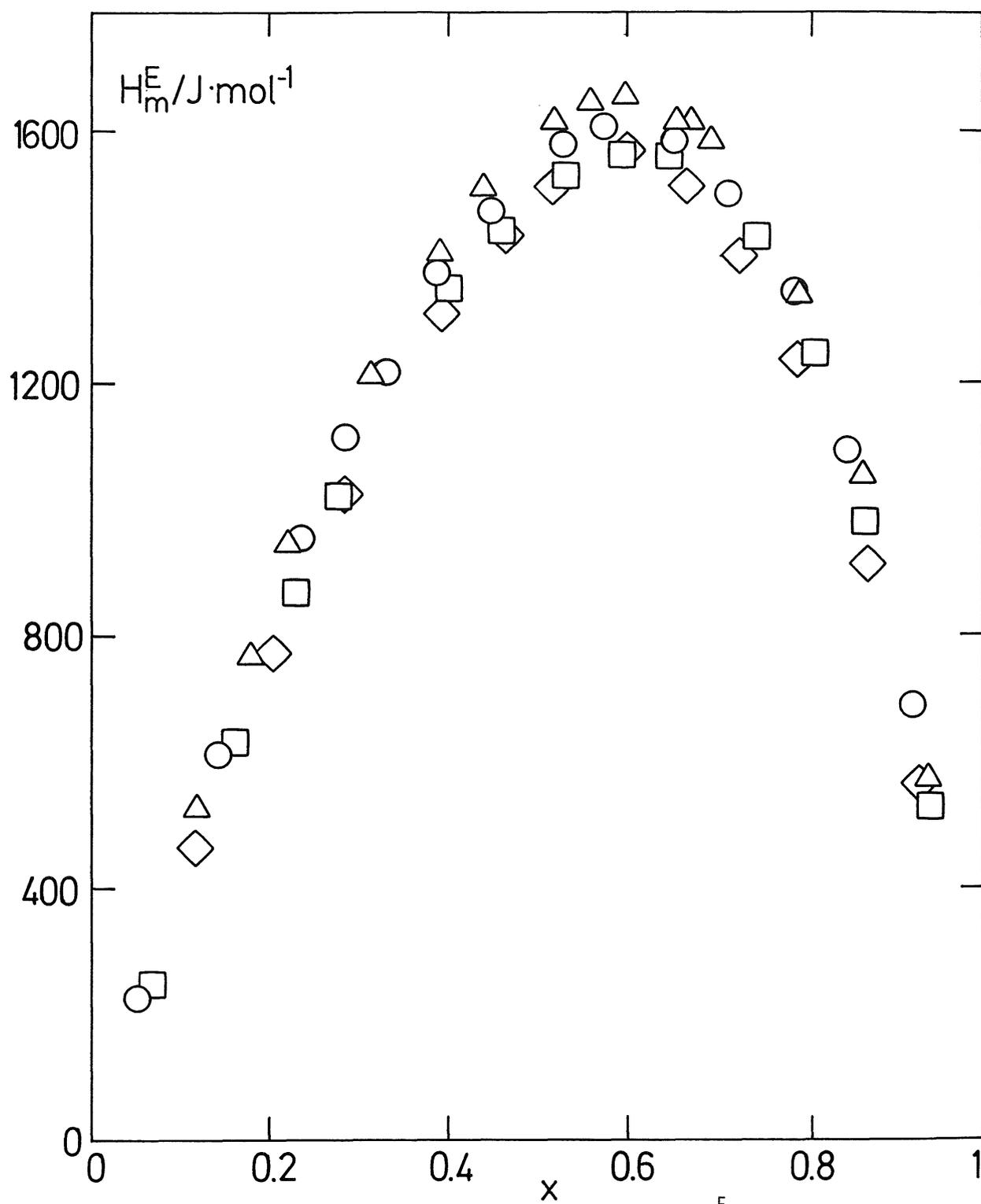


Fig. 3.2 (1-x) hexadecano + (x) 1,2-dicloropropano H_m^E : Δ , 298.15K;
 \circ , 308.15K; \square , 318.15K; \diamond , 328.15K.

TABLA 3.3 dimetilbutano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0875	345	347	-2
0,1786	618	618	0
0,2409	768	759	9
0,3077	870	876	-6
0,3735	965	958	7
0,4260	997	1000	-3
0,4978	1021	1023	-2
0,5538	1001	1014	-13
0,6357	954	954	0
0,6961	875	874	1
0,7661	749	742	7
0,8229	605	603	2
0,8845	423	422	1
0,9318	259	261	-2

T=298.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0597	230	231	-1
0,1089	399	398	1
0,1695	571	574	-3
0,2504	774	763	11
0,2941	834	843	-9
0,3315	907	899	8
0,4282	995	993	2
0,4848	1014	1014	0
0,4933	1010	1015	-5
0,5461	1000	1009	-9
0,6015	984	979	5
0,6702	914	908	6
0,7234	824	826	-2
0,7811	703	710	-7
0,8549	523	520	3
0,9299	277	277	0

TABLA 3.3 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0840	312	308	4
0,1118	388	396	-8
0,1805	584	587	-3
0,2000	645	635	10
0,2953	825	827	-2
0,3476	894	904	-10
0,4278	987	982	5
0,5015	1017	1010	7
0,5594	1001	1002	-1
0,6257	955	958	-3
0,6809	899	893	6
0,7487	765	776	-11
0,8267	594	591	3
0,9054	354	352	2
0,9530	183	183	0

T=318.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,1177	432	437	-5
0,1788	620	611	9
0,2302	731	733	-2
0,3068	874	872	2
0,3766	956	957	-1
0,4400	1003	1001	2
0,4996	1013	1014	-1
0,5563	993	1001	-8
0,6245	960	952	8
0,7107	826	839	-13
0,7892	692	684	8
0,8570	508	508	0
0,9244	292	292	0

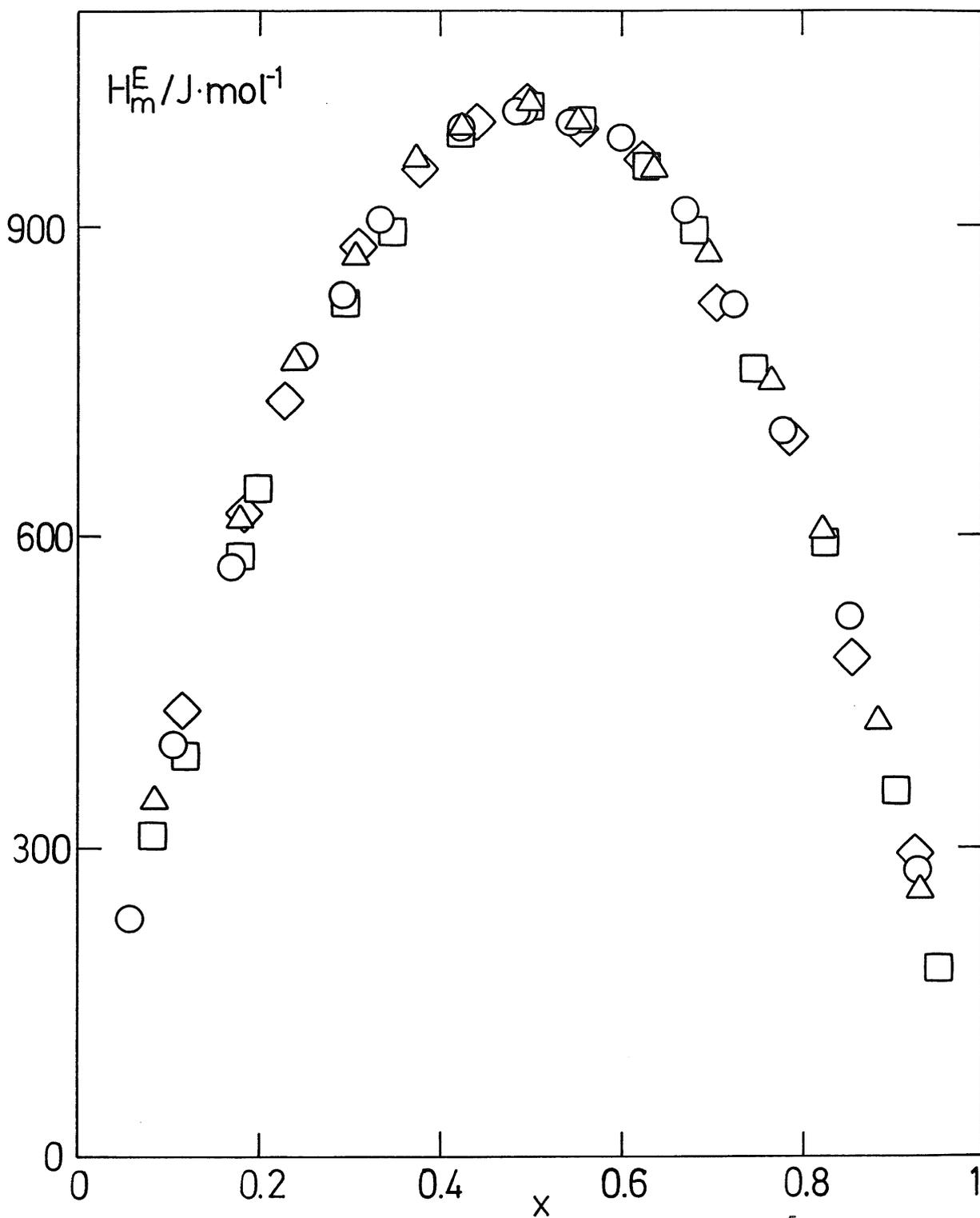


Fig. 3.3 (1-x) 2,2-dimetilbutano + (x) 1,2-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K;

\circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.4 ciclohexano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0557	230	232	-2
0,1397	527	524	3
0,1757	631	628	3
0,2548	823	815	8
0,3445	960	960	0
0,4201	1016	1028	-12
0,4966	1042	1049	-7
0,5568	1026	1032	-6
0,6279	983	973	10
0,7198	838	838	0
0,7861	698	698	0
0,8582	510	505	5
0,9386	238	240	-2

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,1153	455	454	1
0,1564	578	581	-3
0,2164	738	737	1
0,2580	825	825	0
0,3363	951	951	0
0,3982	1020	1014	6
0,4803	1046	1050	-4
0,5668	1026	1027	-1
0,5918	1006	1009	-3
0,6175	983	985	-2
0,6889	891	890	1
0,7543	770	765	5
0,8205	608	604	4
0,8888	393	401	-8
0,9225	292	289	3

TABLA 3.4 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0739	279	282	-3
0,1358	506	494	12
0,2072	695	699	-4
0,2723	837	845	-8
0,3486	964	965	-1
0,4349	1030	1034	-4
0,4894	1045	1043	2
0,5764	1015	1008	7
0,6636	911	916	-5
0,7212	836	826	10
0,7614	756	749	7
0,8204	611	615	-4
0,8787	439	453	-14
0,9311	285	279	6

T=318.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0723	292	292	0
0,1835	643	641	2
0,2048	690	695	-5
0,2708	839	838	1
0,3509	966	960	6
0,4210	1018	1023	-5
0,4856	1040	1043	-3
0,5835	1003	1006	-3
0,6468	951	939	12
0,7155	835	829	6
0,7931	657	659	-2
0,8340	540	550	-10
0,9279	261	259	2

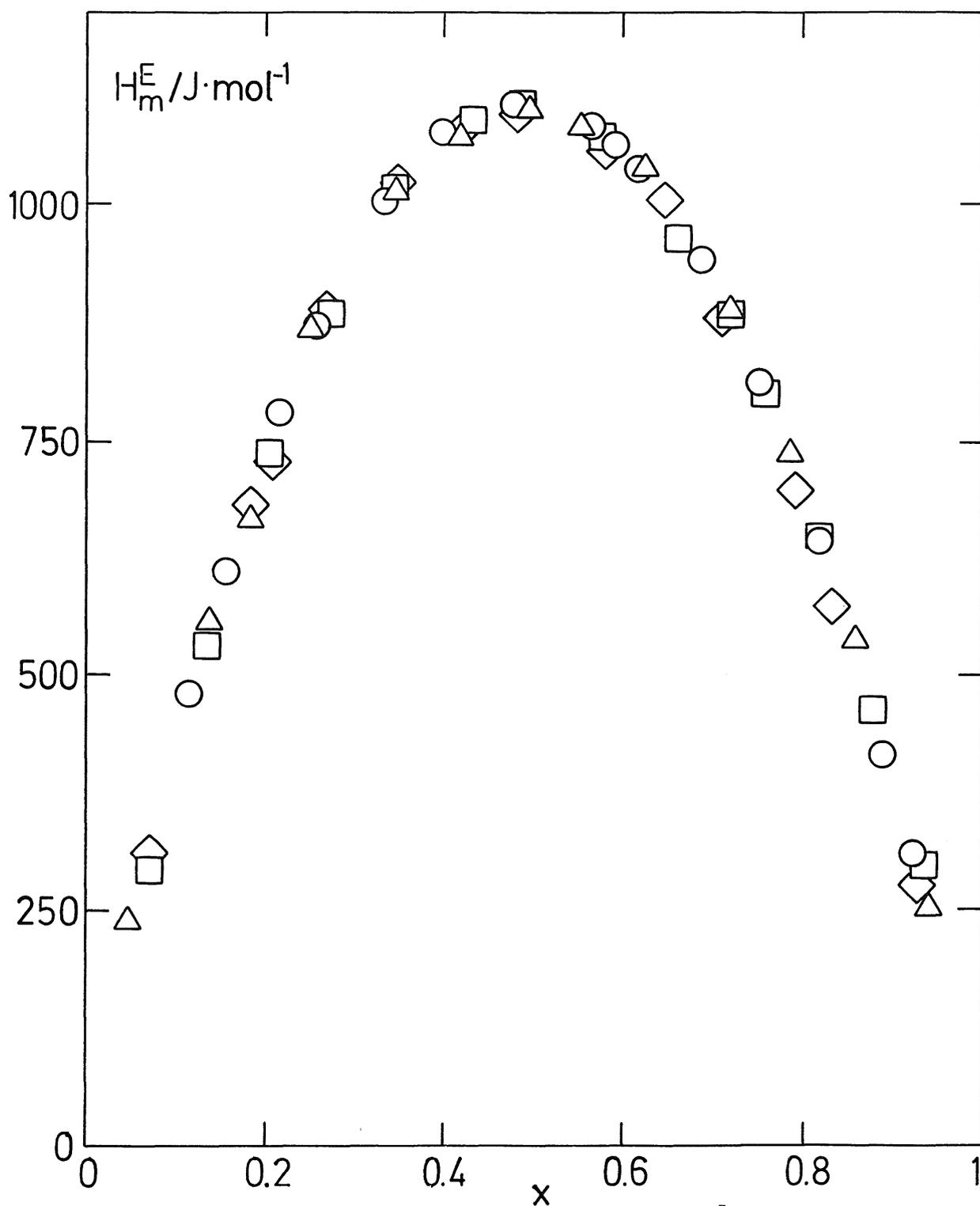


Fig. 3.4 (1-x) ciclohexano + (x) 1,2-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K; \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.5 tetracloruro de carbono(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,1109	126	130	-4
0,1520	174	170	4
0,2197	229	224	5
0,2826	269	263	6
0,3507	288	292	-4
0,4282	304	311	-7
0,4872	308	314	-6
0,4968	312	314	-2
0,5245	307	311	-4
0,5794	303	301	2
0,6510	283	277	6
0,7172	245	244	1
0,7924	198	194	4
0,8539	145	145	0
0,9323	71	72	-1

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0969	114	115	-1
0,1541	170	172	-2
0,2195	233	225	8
0,3053	280	277	3
0,3575	299	298	1
0,4136	311	313	-2
0,4693	314	318	-4
0,5069	315	317	-2
0,5447	309	313	-4
0,6031	293	298	-5
0,6712	273	270	3
0,7317	241	236	5
0,8009	189	187	2
0,8614	137	137	0
0,9288	73	74	-1

TABLA 3.5 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0468	58	58	0
0,1308	147	149	-2
0,2005	211	210	1
0,2506	249	245	4
0,3342	289	290	-1
0,4026	311	312	-1
0,4929	319	322	-3
0,5397	318	318	0
0,6125	299	301	-2
0,6880	276	270	6
0,7611	223	226	-3
0,8297	174	173	1
0,8594	148	147	1
0,9291	79	79	0

T=318.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0659	87	86	1
0,1277	154	155	-1
0,1982	218	218	0
0,2617	261	263	-2
0,3493	305	305	0
0,4178	321	323	-2
0,4610	329	327	2
0,4908	327	327	0
0,5848	316	312	4
0,6278	300	297	3
0,7043	258	259	-1
0,7855	205	204	1
0,8601	136	141	-5
0,9383	67	65	2

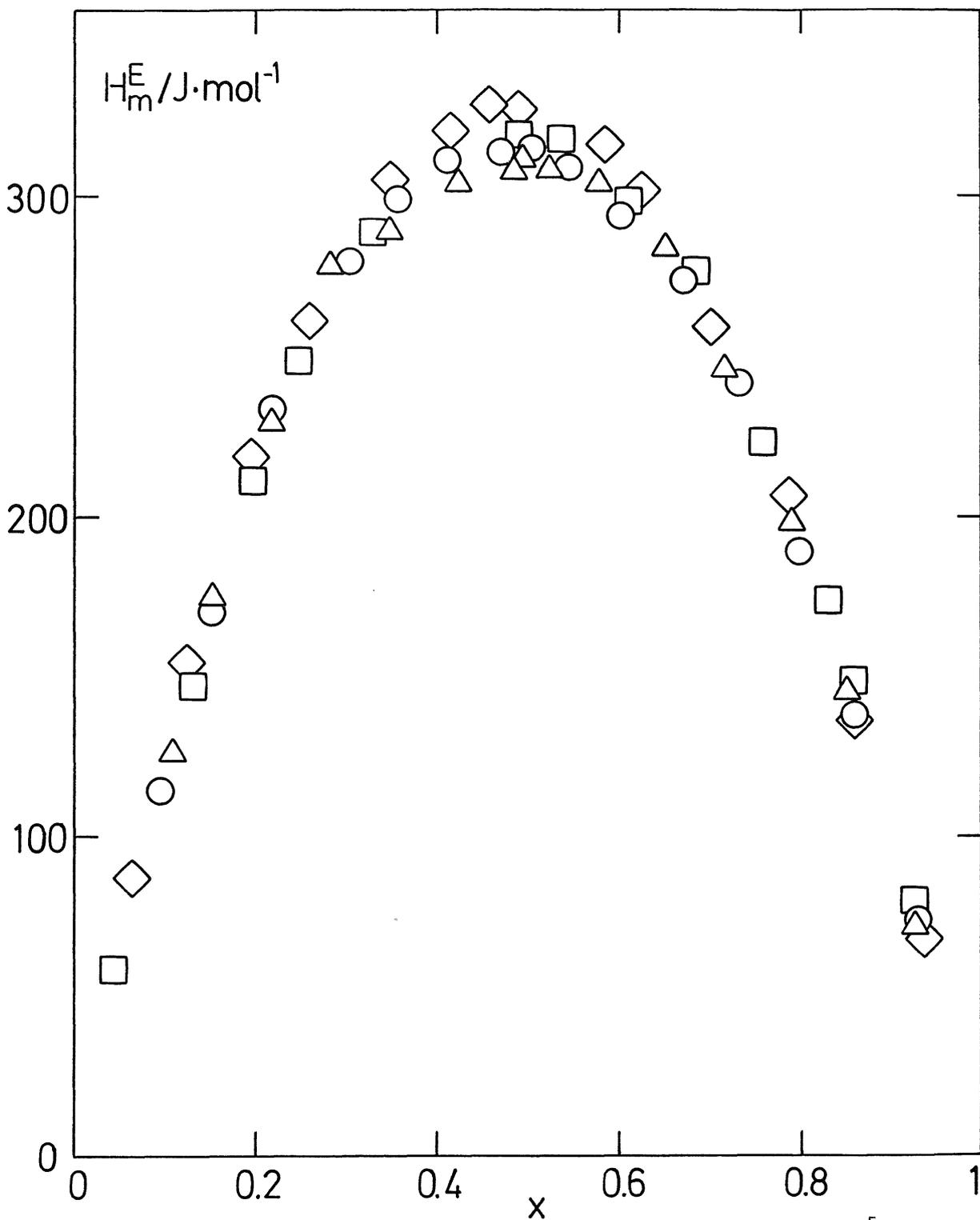


Fig. 3.5 (1-x) tetracloruro de carbono + (x) 1,2-dicloropropano H_m^E :

△, 288.15K; ○, 298.15K; □, 308.15K; ◇, 318.15K.

TABLA 3.6 benceno(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0756	9	9	0
0,1680	19	18	1
0,2225	22	22	0
0,2949	28	27	1
0,3731	30	31	-1
0,4381	33	33	0
0,4901	33	35	-2
0,4956	34	35	-1
0,5627	36	35	1
0,6060	35	35	0
0,6086	34	35	-1
0,6517	35	34	1
0,7027	33	32	1
0,7548	30	29	1
0,8078	25	25	0
0,8686	19	19	0
0,9234	12	12	0

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0736	7	7	0
0,1689	15	14	1
0,2296	18	18	0
0,3109	22	23	-1
0,3882	27	27	0
0,4623	29	29	0
0,4886	30	30	0
0,5437	31	31	0
0,6235	32	30	2
0,6933	28	29	-1
0,7689	24	25	-1
0,8522	18	18	0
0,9289	10	10	0

TABLA 3.6 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0832	5	5	0
0,1512	9	9	0
0,2410	12	13	-1
0,3051	15	16	-1
0,3619	18	18	0
0,4409	20	20	0
0,5043	22	21	1
0,5521	22	21	1
0,6234	20	20	0
0,6745	18	18	0
0,7443	15	16	-1
0,8170	11	12	-1
0,8692	8	9	-1
0,9430	4	4	0

T=318.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0314	1	1	0
0,1375	7	6	1
0,2241	10	10	0
0,2685	12	12	0
0,3537	14	15	-1
0,4407	16	17	-1
0,5192	18	18	0
0,5324	18	18	0
0,5927	18	18	0
0,6157	18	18	0
0,6778	17	16	1
0,7661	13	13	0
0,8546	8	8	0
0,9210	4	4	0

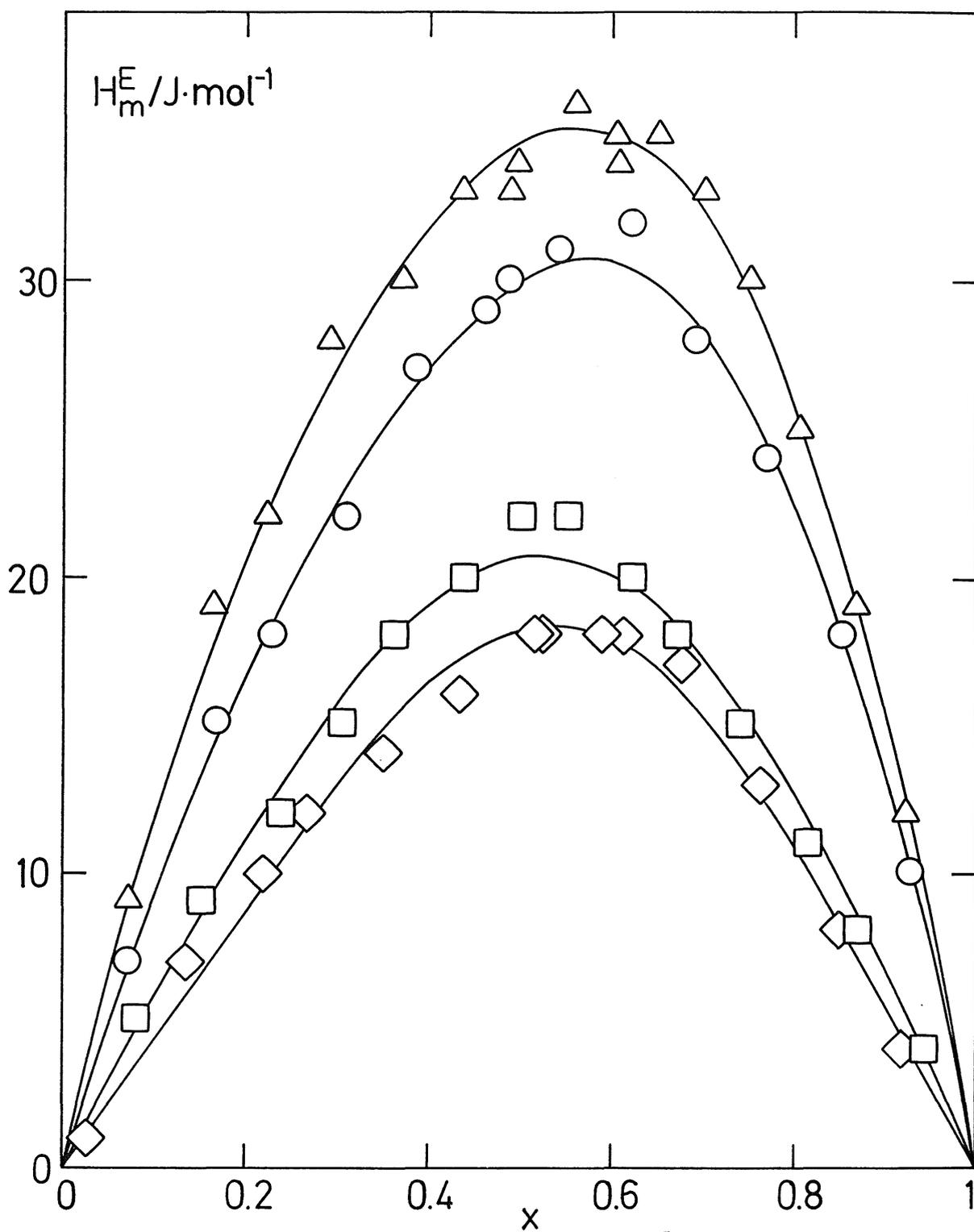


Fig. 3.6 (1-x) benceno + (x) 1,2-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K; \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.7 n-hexano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E	
	x_2	Experimental		Calculado
	0,0850	458	459	-1
	0,1594	748	746	2
	0,2076	878	888	-10
	0,2650	1033	1021	12
	0,3234	1130	1123	7
	0,3563	1169	1166	3
	0,4167	1212	1222	-10
	0,4955	1250	1251	-1
	0,5079	1251	1250	1
	0,5385	1246	1244	2
	0,6069	1189	1201	-12
	0,6843	1097	1098	-1
	0,7330	1004	1002	2
	0,8364	718	710	8
	0,8990	474	474	0
	0,9453	269	271	-2

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E	
	x_2	Experimental		Calculado
	0,0791	426	423	3
	0,1551	721	726	-5
	0,2220	919	925	-6
	0,2914	1077	1076	1
	0,3645	1191	1183	8
	0,4180	1232	1229	3
	0,4840	1247	1252	-5
	0,5539	1239	1235	4
	0,6257	1177	1171	6
	0,7019	1045	1051	-6
	0,7543	934	934	0
	0,8373	687	691	-4
	0,9010	456	455	1
	0,9446	268	267	1

TABLA 3.7 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0687	361	361	0
0,1387	657	656	1
0,1855	817	817	0
0,2680	1041	1036	5
0,3221	1138	1137	1
0,4244	1237	1246	-9
0,5036	1255	1260	-5
0,5433	1233	1246	-13
0,6254	1168	1171	-3
0,7050	1042	1040	2
0,7691	908	891	17
0,8479	657	653	4
0,9063	437	434	3
0,9590	199	203	-4

T=318.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0495	281	277	4
0,0999	500	512	-12
0,1784	798	798	0
0,2578	1010	1007	3
0,3217	1137	1125	12
0,4108	1225	1226	-1
0,5021	1250	1255	-5
0,5632	1232	1233	-1
0,6312	1160	1166	-6
0,6874	1082	1077	5
0,7643	906	904	2
0,8318	700	701	-1
0,8944	471	472	-1
0,9465	252	252	0

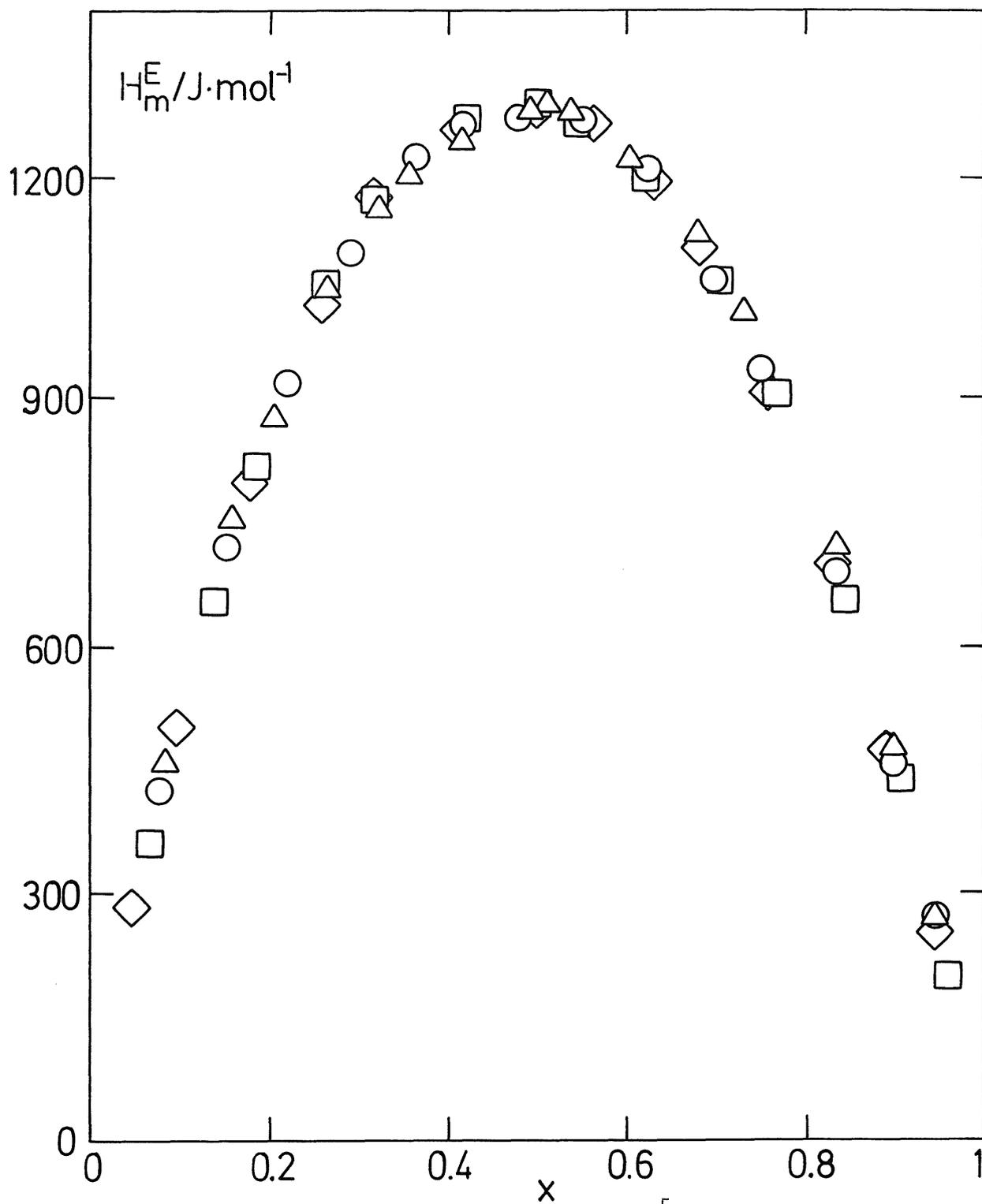


Fig. 3.7 (1-x) hexano + (x) 1,3-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K;
 \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.8 n-hexadecano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0320	200	200	0
0,1134	661	661	0
0,2362	1222	1222	0
0,2835	1387	1395	-8
0,3747	1656	1660	-4
0,4425	1805	1798	7
0,4940	1874	1868	6
0,5241	1887	1894	-7
0,5704	1914	1912	2
0,6180	1909	1899	10
0,7037	1790	1786	4
0,8027	1469	1476	-7
0,8669	1139	1143	-4
0,9259	719	722	-3
0,9600	422	419	3

T=308.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0856	464	469	-5
0,1334	726	716	10
0,2453	1222	1217	5
0,3267	1479	1498	-19
0,4041	1693	1694	-1
0,4945	1843	1829	14
0,5780	1860	1861	-1
0,6759	1777	1774	3
0,7546	1577	1589	-12
0,8310	1284	1287	-3
0,8935	937	926	11
0,9504	485	488	-3

TABLA 3.8 (continuación)

T=318.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,1125	545	543	2
0,1619	776	782	-6
0,1985	957	951	6
0,2900	1323	1322	1
0,3272	1442	1447	-5
0,3961	1634	1634	0
0,4496	1737	1737	0
0,4895	1783	1788	-5
0,5111	1803	1807	-4
0,5745	1842	1826	16
0,6354	1784	1789	-5
0,7201	1649	1641	8
0,7819	1451	1453	-2
0,8812	966	973	-7
0,9513	465	463	2

T=328.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0888	474	471	3
0,1673	806	810	-4
0,2415	1079	1088	-9
0,3583	1465	1453	12
0,5194	1766	1764	2
0,5925	1790	1792	-2
0,6553	1743	1741	2
0,7790	1401	1404	-3
0,8888	822	825	-3
0,9396	475	473	2

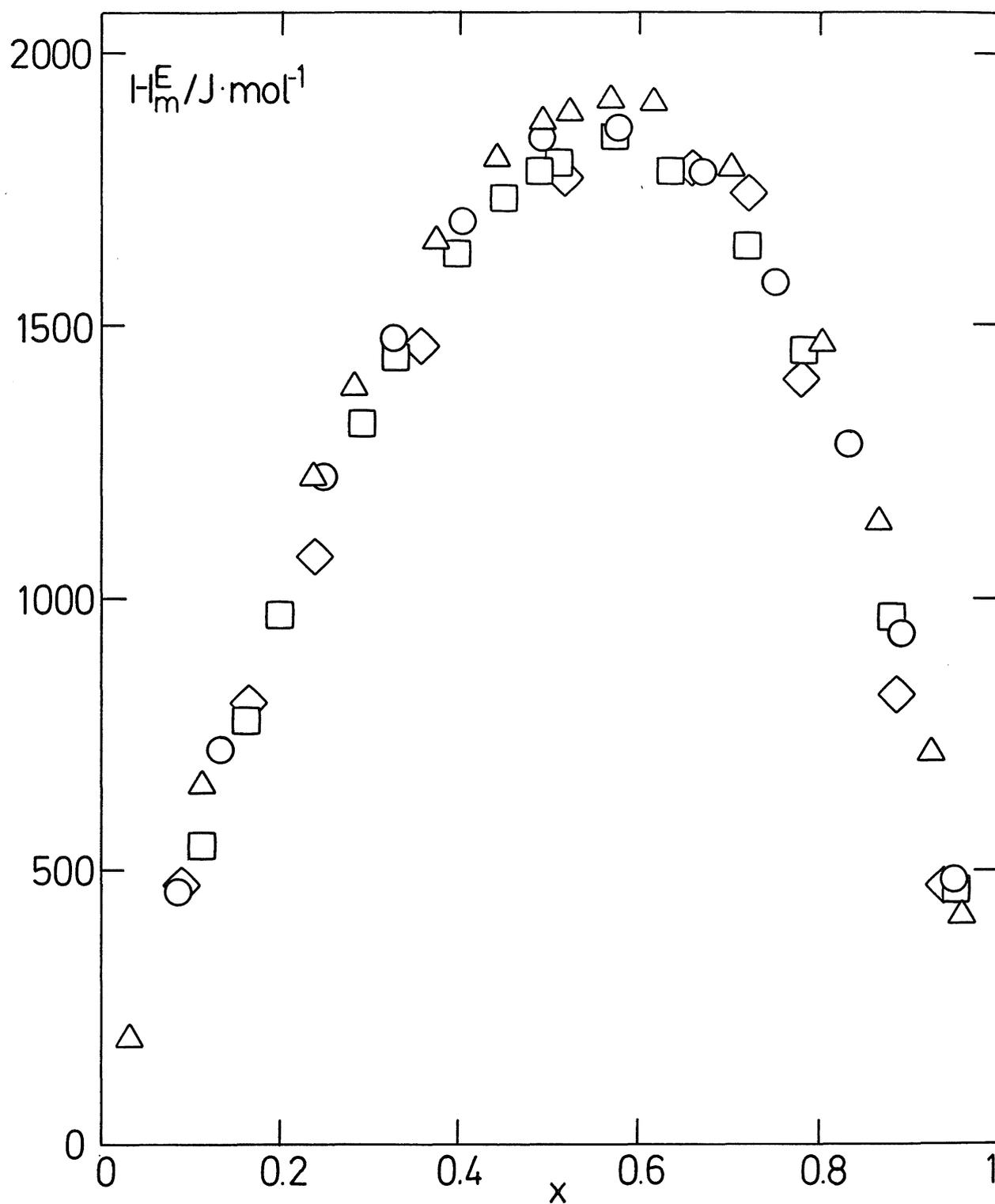


Fig. 3.8 (1-x) hexadecano + (x) 1,3-dicloropropano H_m^E : Δ , 298.15K;

\circ , 308.15K; \square , 318.15K; \diamond , 328.15K.

TABLA 3.9 dimetilbutano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0628	322	323	-1
0,1366	623	616	7
0,1973	791	800	-9
0,3010	1008	1014	-6
0,3599	1096	1088	8
0,4293	1140	1136	4
0,5003	1146	1142	4
0,5084	1140	1140	0
0,5700	1098	1106	-8
0,6577	1002	1003	-1
0,7495	828	826	2
0,8241	625	629	-4
0,8839	443	439	4
0,9539	184	185	-1

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0317	168	167	1
0,1130	524	527	-3
0,2051	826	824	2
0,2757	983	981	2
0,3889	1121	1123	-2
0,5069	1134	1141	-7
0,5925	1075	1080	-5
0,6344	1022	1029	-7
0,7017	923	918	5
0,7496	823	818	5
0,8180	652	645	7
0,9026	386	380	6
0,9525	191	195	-4

TABLA 3.9 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0335	166	167	-1
0,1373	604	595	9
0,2121	818	822	-4
0,3005	1017	1010	7
0,3693	1097	1100	-3
0,4571	1138	1148	-10
0,5267	1135	1135	0
0,6375	1030	1028	2
0,6993	927	925	2
0,7868	718	726	-8
0,8666	504	494	10
0,9390	240	242	-2

T=318.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0583	324	321	3
0,1421	644	654	-10
0,2062	830	832	-2
0,2985	1003	1003	0
0,3697	1083	1081	2
0,4470	1128	1120	8
0,5325	1124	1109	15
0,5875	1065	1072	-7
0,6994	917	917	0
0,7822	723	732	-9
0,8641	491	492	-1
0,9269	278	276	2

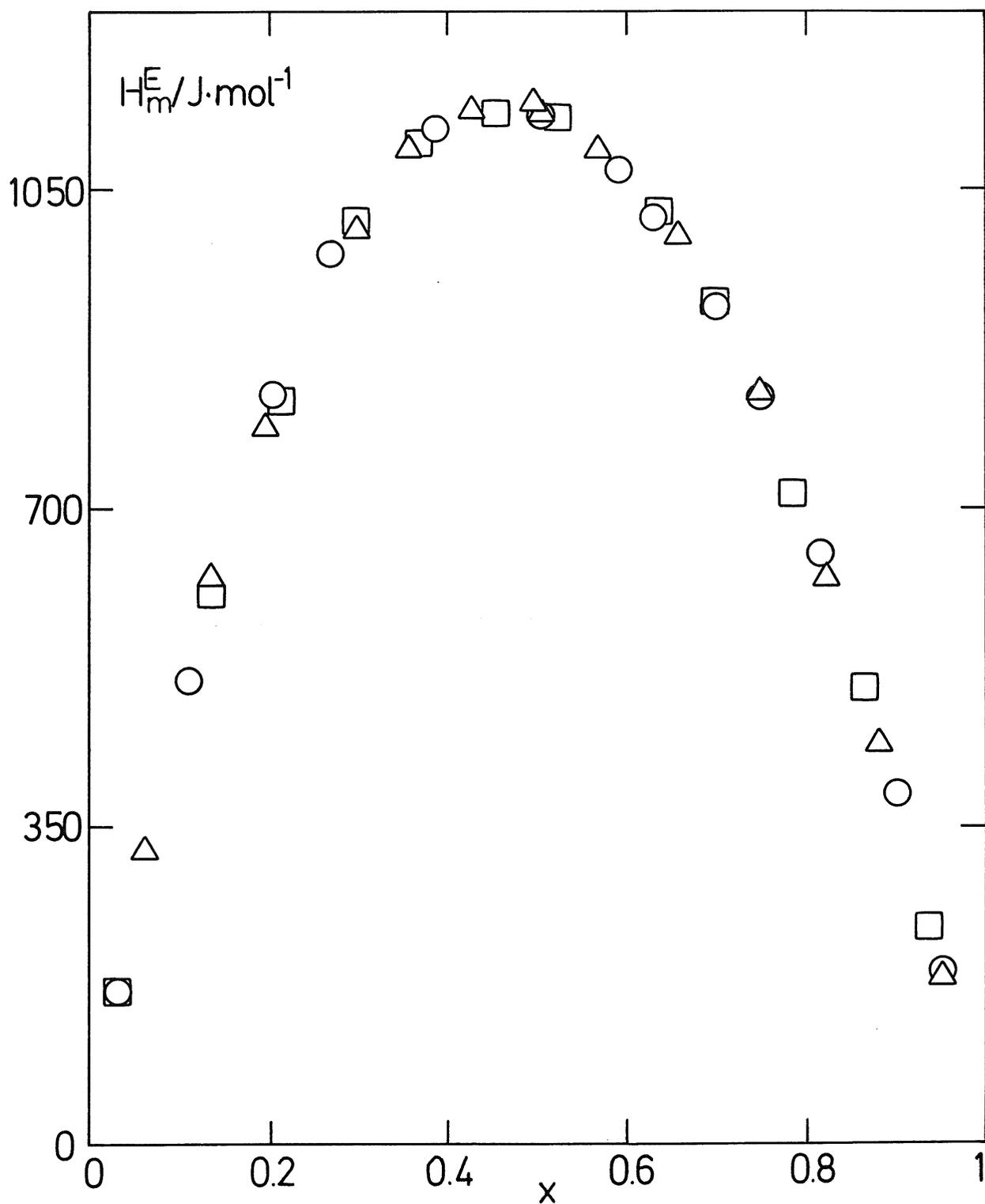


Fig. 3.9 (1-x) 2,2-dimetilbutano + (x) 1,3-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K; \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.10 ciclohexano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0583	319	319	0
0,1214	596	594	2
0,1726	765	770	-5
0,2521	973	971	2
0,3157	1070	1076	-6
0,3702	1125	1132	-7
0,4299	1175	1160	15
0,4954	1169	1155	14
0,4971	1156	1155	1
0,5743	1093	1105	-12
0,6364	1026	1032	-6
0,7122	905	905	0
0,7770	767	763	4
0,8557	545	546	-1
0,9344	274	274	0

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0489	257	259	-2
0,1336	631	620	11
0,1685	737	738	-1
0,2442	941	940	1
0,3024	1053	1049	4
0,3240	1068	1080	-12
0,4149	1152	1160	-8
0,4901	1162	1164	-2
0,5478	1141	1136	5
0,6184	1063	1064	-1
0,6956	942	940	2
0,7643	793	792	1
0,8525	556	549	7
0,9301	280	283	-3

TABLA 3.10 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0780	393	400	-7
0,1180	571	566	5
0,1732	760	755	5
0,2819	1012	1016	-4
0,3852	1134	1140	-6
0,4330	1161	1161	0
0,5003	1164	1155	9
0,5513	1115	1125	-10
0,6270	1040	1042	-2
0,7075	913	905	8
0,7622	790	785	5
0,8233	619	624	-5
0,8907	414	415	-1
0,9471	213	213	0

T=318.15K	$H^E/J.\text{mol}^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0723	368	371	-3
0,0945	466	466	0
0,1719	755	743	12
0,2159	862	864	-2
0,2759	994	994	0
0,3617	1111	1114	-3
0,4240	1147	1157	-10
0,5113	1159	1159	0
0,5956	1107	1098	9
0,6548	1010	1019	-9
0,7205	901	896	5
0,7915	715	723	-8
0,8609	527	515	12
0,9265	283	287	-4

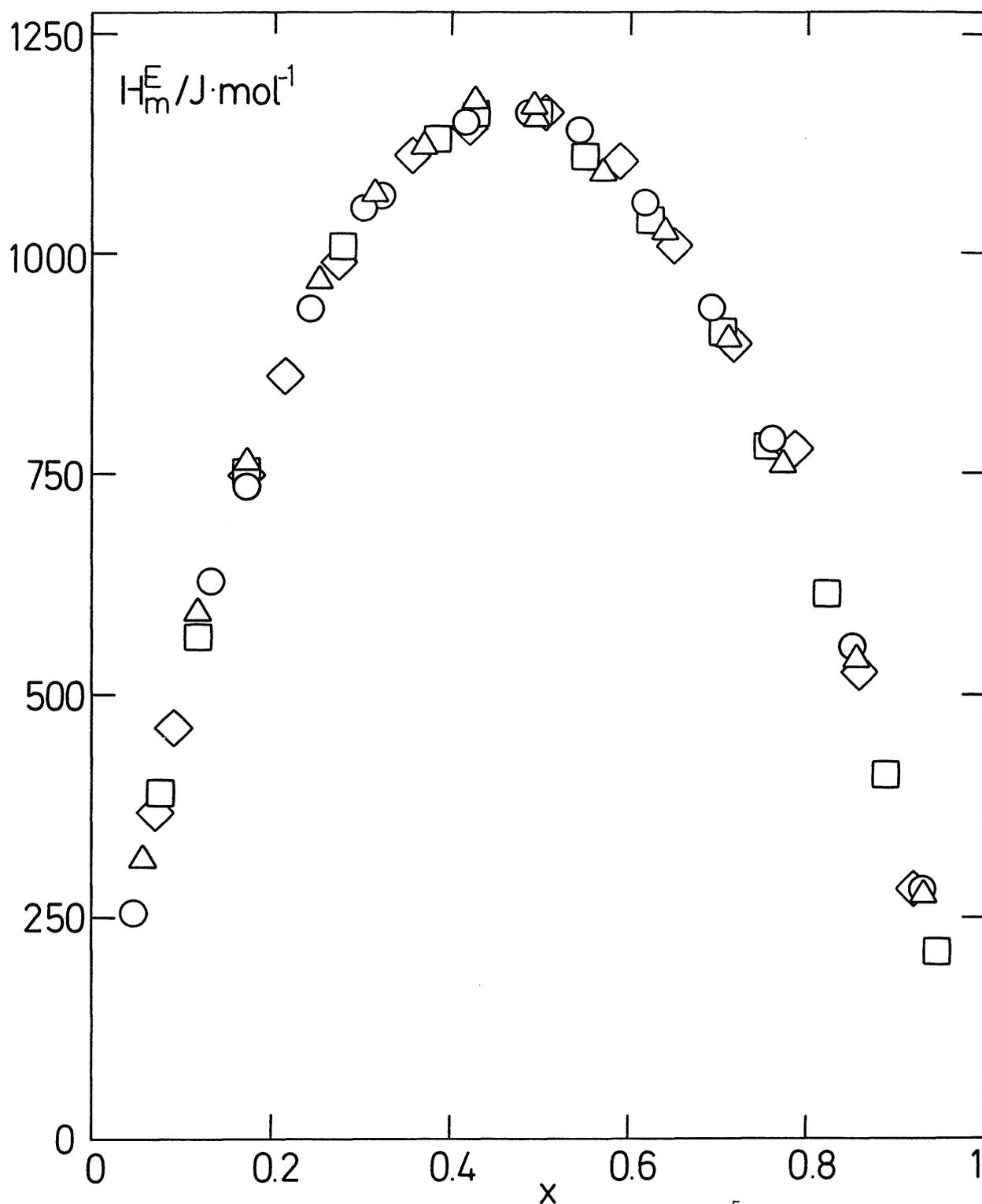


Fig. 3.10 (1-x) ciclohexano + (x) 1,3-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K; \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.11 tetracloruro de carbono(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=288,15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0918	144	142	2
0,1573	198	203	-5
0,2248	241	242	-1
0,2913	264	263	1
0,3307	269	270	-1
0,3871	273	273	0
0,4033	273	273	0
0,4063	271	273	-2
0,4603	270	268	2
0,5017	264	261	3
0,5025	266	261	5
0,5063	261	261	0
0,5452	255	251	4
0,5979	230	234	-4
0,6480	211	214	-3
0,7212	174	177	-3
0,8360	106	104	2
0,9081	55	55	0

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0844	131	130	1
0,1315	181	182	-1
0,1889	226	229	-3
0,2890	280	276	4
0,3624	285	289	-4
0,4398	284	287	-3
0,4883	280	278	2
0,5565	264	259	5
0,6233	236	232	4
0,6979	194	195	-1
0,7751	149	150	-1
0,8471	100	104	-4
0,9276	51	49	2

TABLA 3.11 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0399	53	53	0
0,0962	144	146	-2
0,1448	203	200	3
0,2175	258	257	1
0,2878	292	291	1
0,3544	302	304	-2
0,4403	298	301	-3
0,5129	284	283	1
0,5792	259	258	1
0,6330	229	232	-3
0,6836	205	205	0
0,7639	159	157	2
0,8381	110	109	1
0,9181	55	56	-1

T=318.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0545	89	90	-1
0,1425	208	204	4
0,2031	257	259	-2
0,2654	296	297	-1
0,3383	319	319	0
0,4443	317	316	1
0,5194	295	295	0
0,5813	263	269	-6
0,6617	226	227	-1
0,7401	184	182	2
0,8074	145	140	5
0,8775	93	94	-1
0,9387	50	50	0

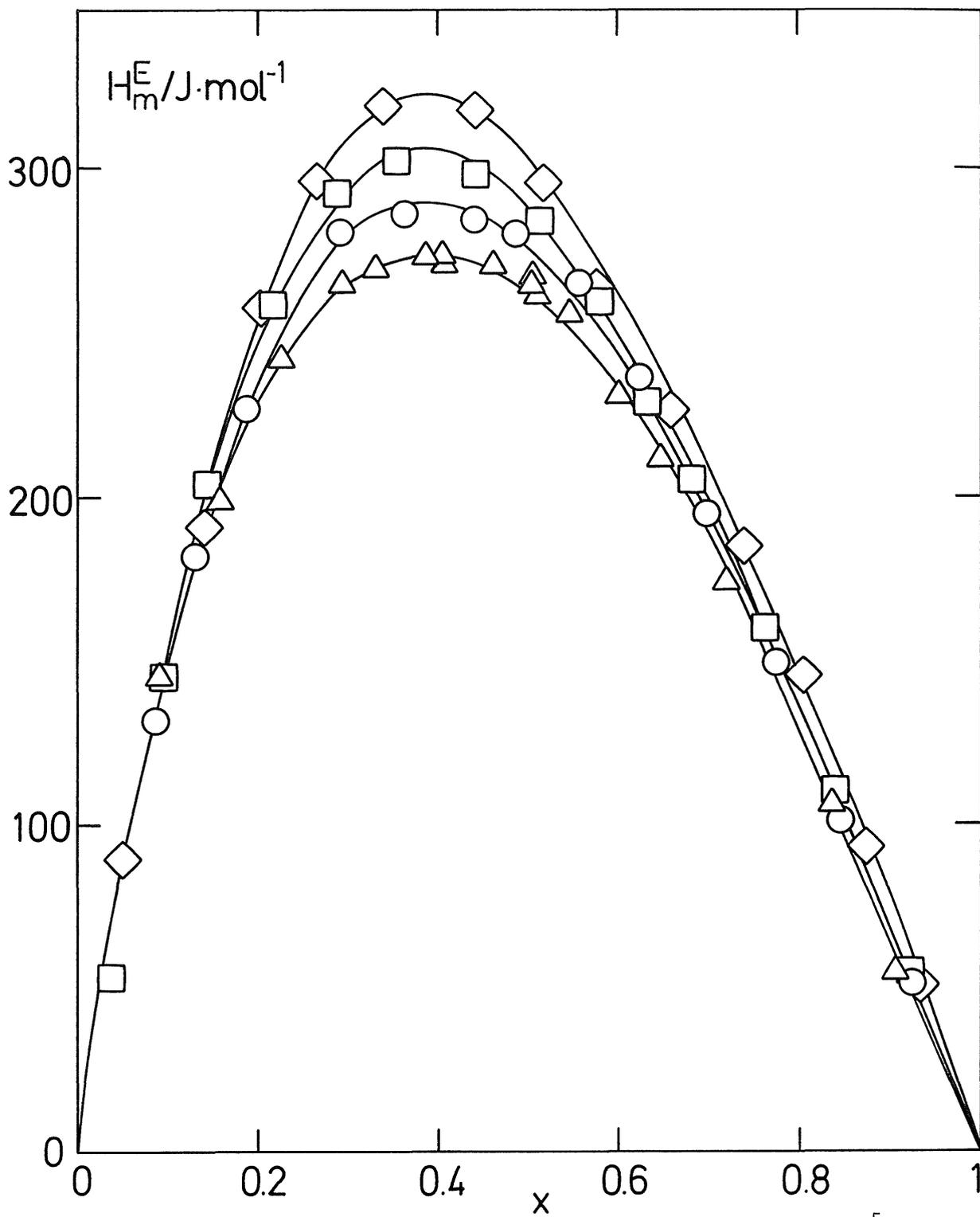


Fig. 3.11 (1-x) tetracoloruro de carbono + (x) 1,3-dicloropropano H_m^E :

Δ , 288.15K; \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.12 benceno(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=288.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0741	-22	-22	0
0,1081	-30	-30	0
0,1644	-41	-42	1
0,1990	-47	-47	0
0,2822	-56	-56	0
0,3464	-59	-59	0
0,3889	-61	-59	-2
0,4511	-57	-57	0
0,4919	-55	-55	0
0,5521	-50	-50	0
0,5975	-45	-45	0
0,6670	-37	-37	0
0,7330	-29	-29	0
0,7746	-23	-23	0
0,8363	-15	-16	1
0,9199	-7	-7	0

T=298.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0466	-24	-24	0
0,0692	-35	-35	0
0,1304	-57	-58	1
0,2110	-79	-79	0
0,2793	-90	-89	-1
0,3257	-92	-93	1
0,4002	-94	-94	0
0,5098	-85	-87	2
0,5419	-83	-83	0
0,5873	-77	-77	0
0,6390	-70	-69	-1
0,7100	-57	-56	-1
0,7803	-42	-42	0
0,8591	-24	-26	2
0,9428	-11	-10	-1

TABLA 3.12 (continuación)

T=308.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0546	-36	-37	1
0,1306	-75	-74	-1
0,1722	-90	-89	-1
0,2584	-109	-109	0
0,3190	-116	-116	0
0,3716	-118	-119	-1
0,4323	-116	-118	2
0,4919	-114	-114	0
0,5599	-107	-106	-1
0,6224	-97	-97	0
0,6822	-86	-86	0
0,7471	-71	-72	1
0,8219	-55	-53	-2
0,9374	-20	-20	0

T=318.15K	$H^E/J.mol^{-1}$		δH^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0685	-53	-52	-1
0,1113	-77	-77	0
0,1501	-94	-94	0
0,2154	-113	-115	2
0,2728	-124	-126	2
0,3404	-133	-132	-1
0,3863	-132	-133	1
0,4365	-132	-131	-1
0,5064	-127	-124	-3
0,5663	-118	-116	-2
0,6183	-106	-107	1
0,6819	-96	-94	-2
0,7648	-73	-74	1
0,8299	-54	-56	2
0,8842	-39	-40	1
0,9438	-21	-20	-1

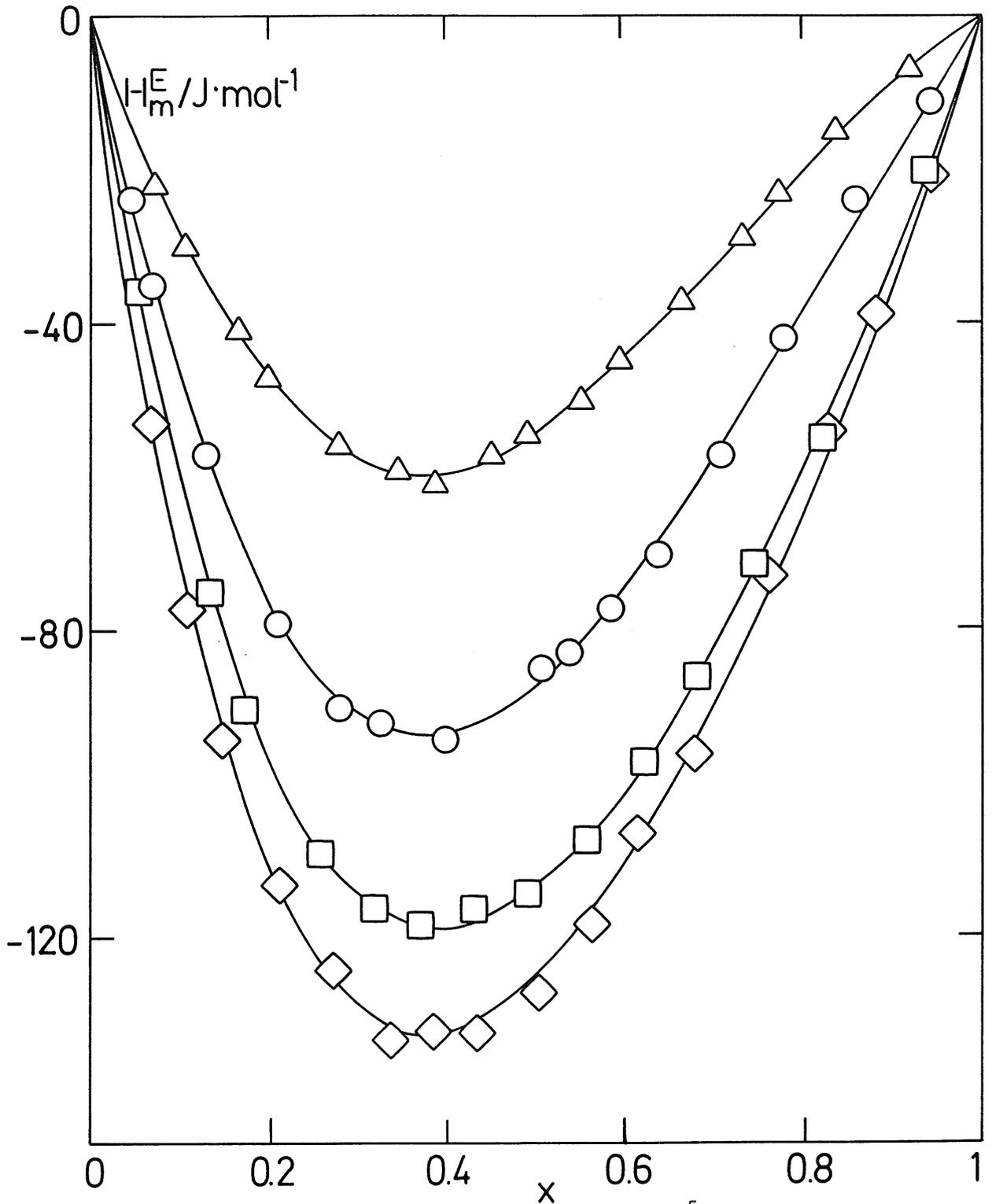


Fig. 3.12 (1-x) benceno + (x) 1,3-dicloropropano H_m^E : Δ , 288.15K; \circ , 298.15K; \square , 308.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.13 n-hexano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=298.15K	$V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0509	0,1508	0,1506	0,0002
0,1822	0,4154	0,4161	-0,0007
0,3144	0,5222	0,5253	-0,0031
0,3797	0,5408	0,5413	-0,0005
0,4886	0,5490	0,5368	0,0122
0,5597	0,5226	0,5185	0,0041
0,6491	0,4569	0,4754	-0,0185
0,7724	0,3642	0,3611	0,0031
0,8460	0,2599	0,2557	0,0042
0,9365	0,0992	0,1002	-0,0010

T=318.15K	$V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0450	0,1401	0,1403	-0,0002
0,1628	0,3808	0,3760	0,0048
0,2033	0,4241	0,4295	-0,0054
0,2651	0,4926	0,4925	0,0001
0,3797	0,5561	0,5566	-0,0005
0,4929	0,5539	0,5525	0,0014
0,6482	0,4491	0,4473	0,0018
0,7592	0,3240	0,3274	-0,0034
0,8473	0,2241	0,2226	0,0015
0,9521	0,0824	0,0825	-0,0001

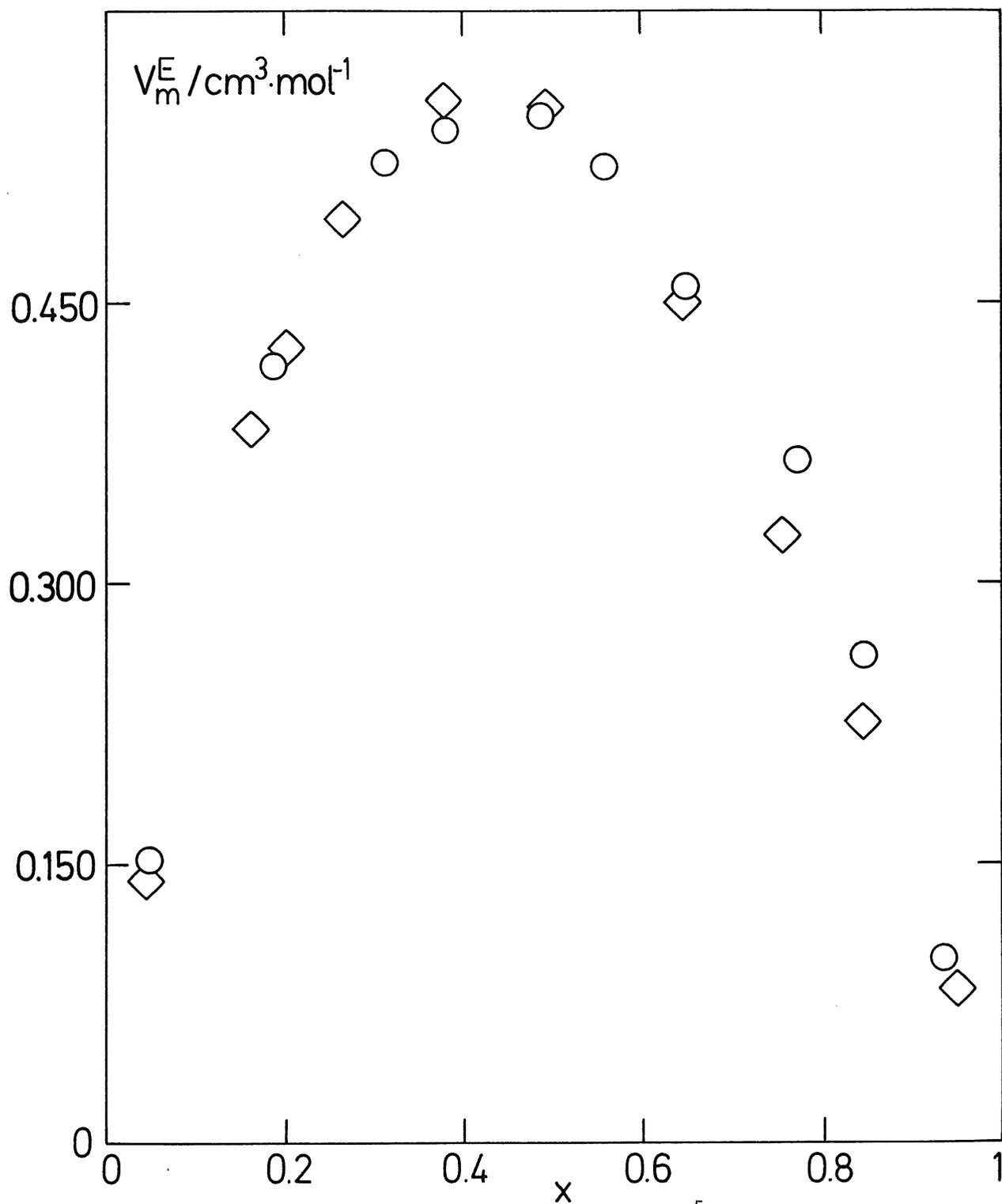


Fig. 3.13 (1-x) hexano + (x) 1,2-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K;
 \diamond , 318.15K.

TABLA 3.14 hexadecano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=298.15K	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0984	0,3728	0,3728	0,0000
0,1947	0,7093	0,7107	-0,0014
0,2847	0,9829	0,9823	0,0006
0,3885	1,2314	1,2245	0,0069
0,4650	1,3433	1,3448	-0,0015
0,6058	1,4004	1,4126	-0,0122
0,7255	1,2873	1,2801	0,0072
0,8401	0,9438	0,9426	0,0012
0,9287	0,4996	0,5003	-0,0007

T=318.15K	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0753	0,2699	0,2711	-0,0012
0,1662	0,6197	0,6130	0,0067
0,1958	0,7216	0,7185	0,0031
0,3123	1,0590	1,0729	-0,0139
0,4057	1,2555	1,2690	-0,0135
0,4986	1,3819	1,3797	0,0022
0,6074	1,4326	1,4014	0,0312
0,7084	1,3126	1,3092	0,0034
0,7874	1,1310	1,1435	-0,0125
0,8565	0,8991	0,9078	-0,0087
0,9440	0,4414	0,4383	0,0031

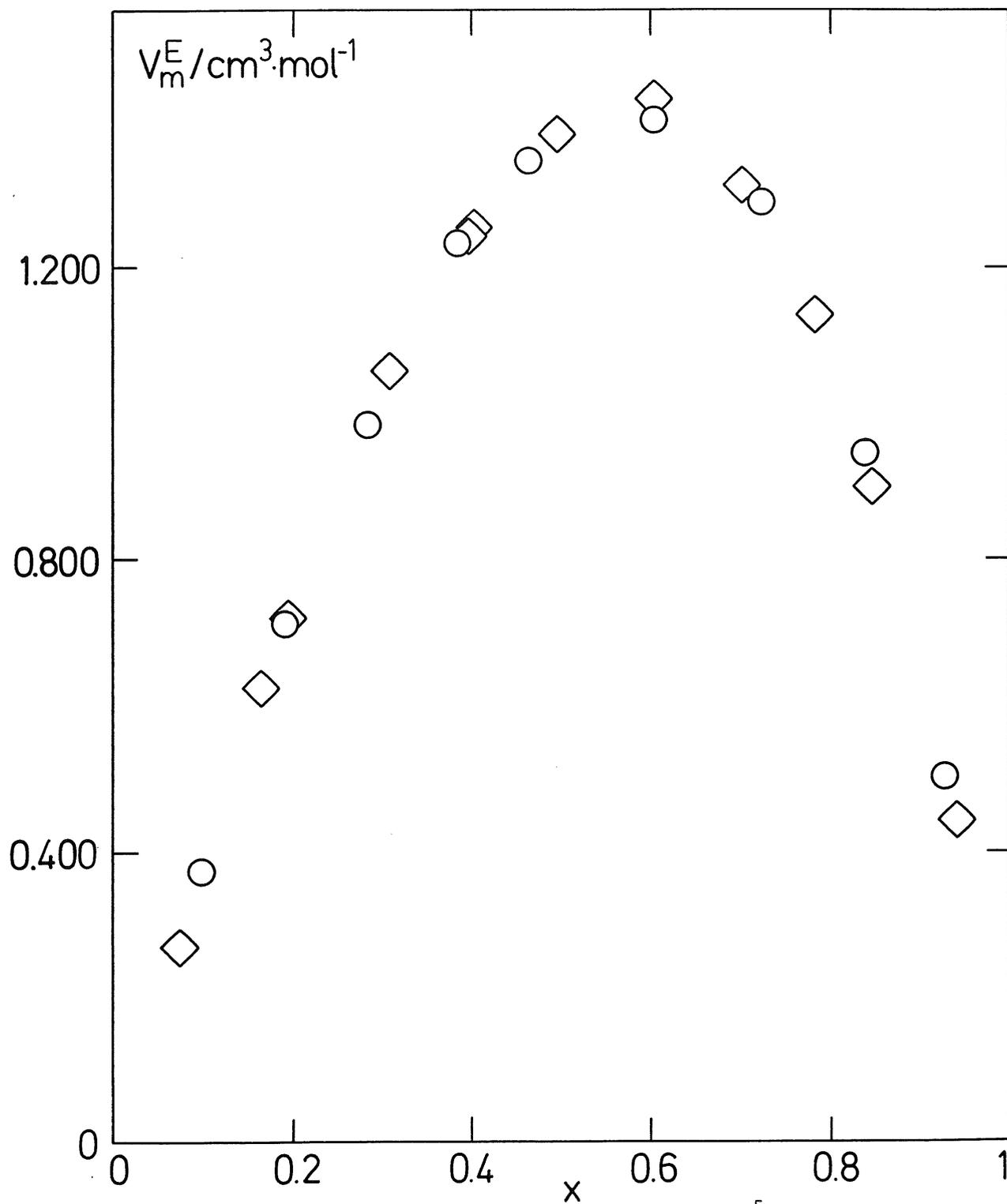


Fig. 3.14 (1-x) hexadecano + (x) 1,2-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.15 dimetilbutano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=298.15K	$v^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δv^E	
	x_2	Experimental		Calculado
	0,0577	0,0636	0,0631	0,0005
	0,1519	0,1284	0,1284	0,0000
	0,1967	0,1432	0,1454	-0,0022
	0,3147	0,1515	0,1565	-0,0050
	0,4034	0,1436	0,1409	0,0027
	0,4467	0,1374	0,1283	0,0091
	0,5057	0,1078	0,1076	0,0002
	0,6033	0,0635	0,0691	-0,0056
	0,6951	0,0344	0,0342	0,0002
	0,8025	0,0027	0,0030	-0,0003
	0,8122	0,0012	0,0010	0,0002
	0,8973	-0,0090	-0,0092	0,0002

T=318.15K	$v^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δv^E	
	x_2	Experimental		Calculado
	0,0728	0,0608	0,0605	0,0003
	0,1308	0,0933	0,0953	-0,0020
	0,2063	0,1245	0,1227	0,0018
	0,2553	0,1313	0,1301	0,0012
	0,3505	0,1222	0,1231	-0,0009
	0,4943	0,0728	0,0704	0,0024
	0,5521	0,0412	0,0404	0,0008
	0,6451	-0,0125	-0,0102	-0,0023
	0,7935	-0,0710	-0,0689	-0,0021
	0,9103	-0,0608	-0,0616	0,0008

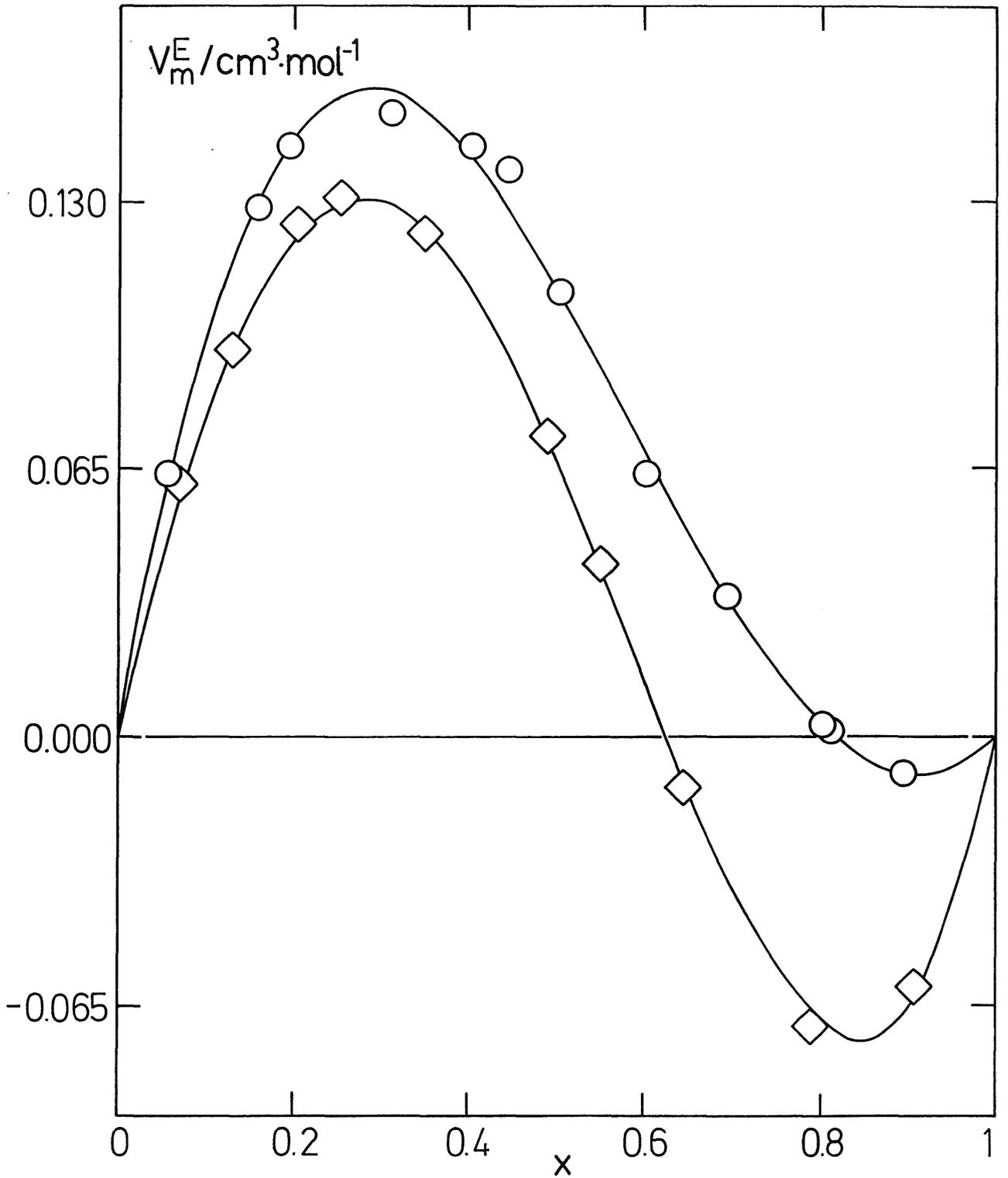


Fig. 3.15 (1-x) 2,2-dimetilbutano + (x) 1,2-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.16 ciclohexano(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=298.15K	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0712	0,2786	0,2730	0,0056
0,1148	0,3981	0,4076	-0,0095
0,1989	0,6024	0,6083	-0,0059
0,3035	0,7752	0,7668	0,0084
0,3705	0,8238	0,8233	0,0005
0,4587	0,8488	0,8498	-0,0010
0,4616	0,8482	0,8498	-0,0016
0,5386	0,8433	0,8303	0,0130
0,5665	0,8091	0,8140	-0,0049
0,6487	0,7452	0,7387	0,0065
0,7708	0,5378	0,5533	-0,0155
0,8432	0,4074	0,4044	0,0030
0,9176	0,2262	0,2248	0,0014

T=318.15K	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0683	0,2506	0,2496	0,0010
0,1535	0,4885	0,4917	-0,0032
0,2153	0,6278	0,6256	0,0022
0,3329	0,7906	0,7954	-0,0048
0,4176	0,8496	0,8537	-0,0041
0,4922	0,8711	0,8623	0,0088
0,5925	0,8171	0,8121	0,0050
0,6667	0,7300	0,7305	-0,0005
0,7460	0,6045	0,6040	0,0005
0,8533	0,3705	0,3768	-0,0063
0,9515	0,1301	0,1288	0,0013

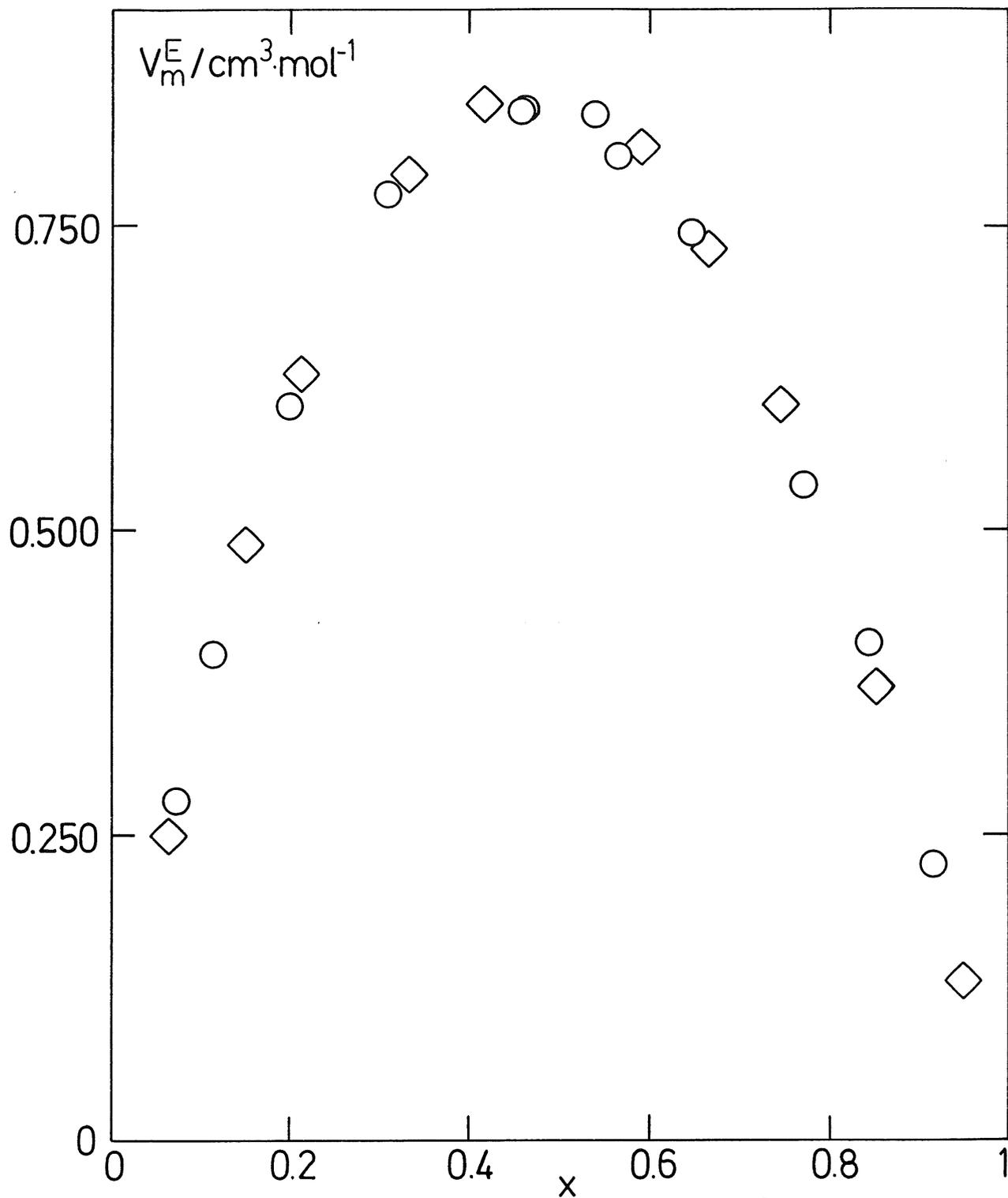


Fig. 3.16 (1-x) ciclohexano + (x) 1,2-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.17 tetracloruro de carbono(1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=298.15K	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0715	0,0847	0,0847	0,0000
0,1689	0,1587	0,1590	-0,0003
0,2953	0,2176	0,2168	0,0008
0,4178	0,2386	0,2388	-0,0002
0,5081	0,2329	0,2322	0,0007
0,6047	0,2008	0,2046	-0,0038
0,6658	0,1789	0,1788	0,0001
0,7596	0,1384	0,1323	0,0061
0,8437	0,0851	0,0889	-0,0038
0,9390	0,0390	0,0386	0,0004

T=318.15K	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0248	0,0217	0,0223	-0,0005
0,0991	0,0970	0,0937	0,0033
0,1760	0,1610	0,1618	-0,0008
0,3100	0,2363	0,2376	-0,0013
0,4196	0,2468	0,2509	-0,0041
0,5373	0,2285	0,2259	0,0026
0,6478	0,1828	0,1820	0,0008
0,7596	0,1313	0,1324	-0,0011
0,8512	0,0927	0,0913	0,0014
0,9341	0,0474	0,0495	-0,0021

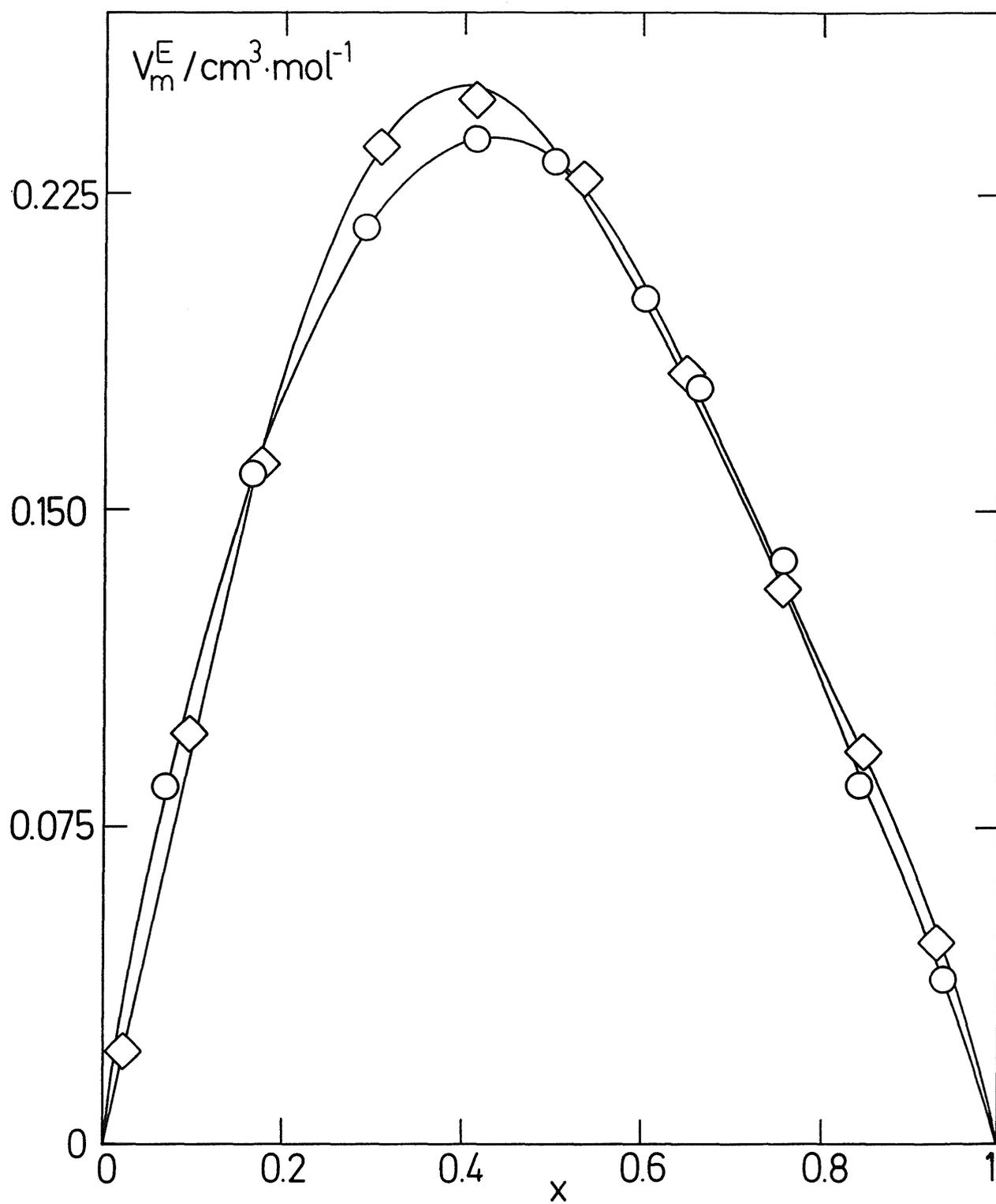


Fig. 3.17 (1-x) tetracoloruro de carbono + (x) 1,2-dicloropropano V_m^E :
○, 298.15K; ◇, 318.15K.

TABLA 3.18 benceno (1) + 1,2-dicloropropano(2)

T=298.15K	$v^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0472	0,0024	0,0025	-0,0001
0,1677	0,0943	0,0936	0,0007
0,3061	0,1977	0,1954	0,0023
0,4076	0,2202	0,2241	-0,0039
0,4951	0,2184	0,2204	-0,0020
0,5989	0,1940	0,1955	-0,0015
0,6724	0,1762	0,1715	0,0047
0,7662	0,1411	0,1367	0,0044
0,8557	0,0912	0,0966	-0,0054
0,9504	0,0398	0,0391	0,0007

T=318.15K	$v^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0406	0,0313	0,0313	0,0000
0,1451	0,1004	0,1005	-0,0001
0,2591	0,1511	0,1512	-0,0001
0,3003	0,1645	0,1631	0,0014
0,3951	0,1773	0,1792	-0,0019
0,5433	0,1785	0,1778	0,0007
0,6582	0,1559	0,1566	-0,0007
0,7636	0,1227	0,1208	0,0019
0,8536	0,0771	0,0784	-0,0013
0,9506	0,0256	0,0255	0,0001

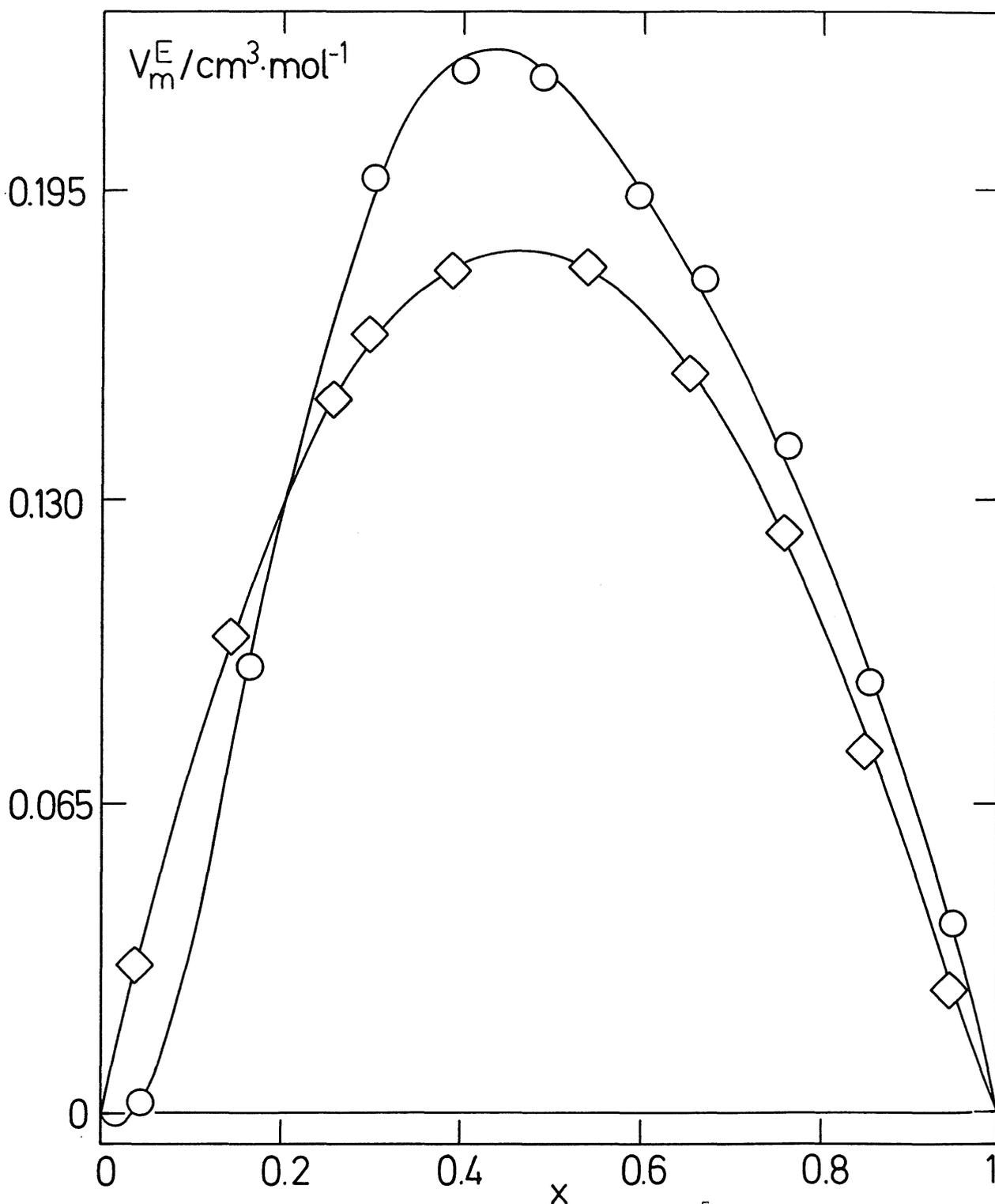


Fig. 3.18 (1-x) benceno + (x) 1,2-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.19 n-hexano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=298.15K	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δV^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0422	0,0330	0,0332	-0,0002
0,1334	0,0756	0,0754	0,0002
0,1897	0,0845	0,0825	0,0020
0,2829	0,0677	0,0691	-0,0014
0,4073	0,0169	0,0213	-0,0044
0,5387	-0,0330	-0,0372	0,0042
0,6461	-0,0730	-0,0741	0,0011
0,7399	-0,0919	-0,0910	-0,0009
0,8602	-0,0835	-0,0826	-0,0009
0,9338	-0,0523	-0,0526	0,0003

T=318.15K	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δV^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0719	0,0705	0,0703	0,0002
0,1761	0,1017	0,1029	-0,0012
0,3174	0,0519	0,0493	0,0026
0,4048	-0,0086	-0,0089	0,0003
0,4700	-0,0535	-0,0518	-0,0017
0,4887	-0,0639	-0,0630	-0,0009
0,5853	-0,1107	-0,1098	-0,0009
0,6791	-0,1291	-0,1329	0,0038
0,7594	-0,1372	-0,1343	-0,0029
0,8437	-0,1159	-0,1167	0,0008
0,9476	-0,0572	-0,0571	-0,0001

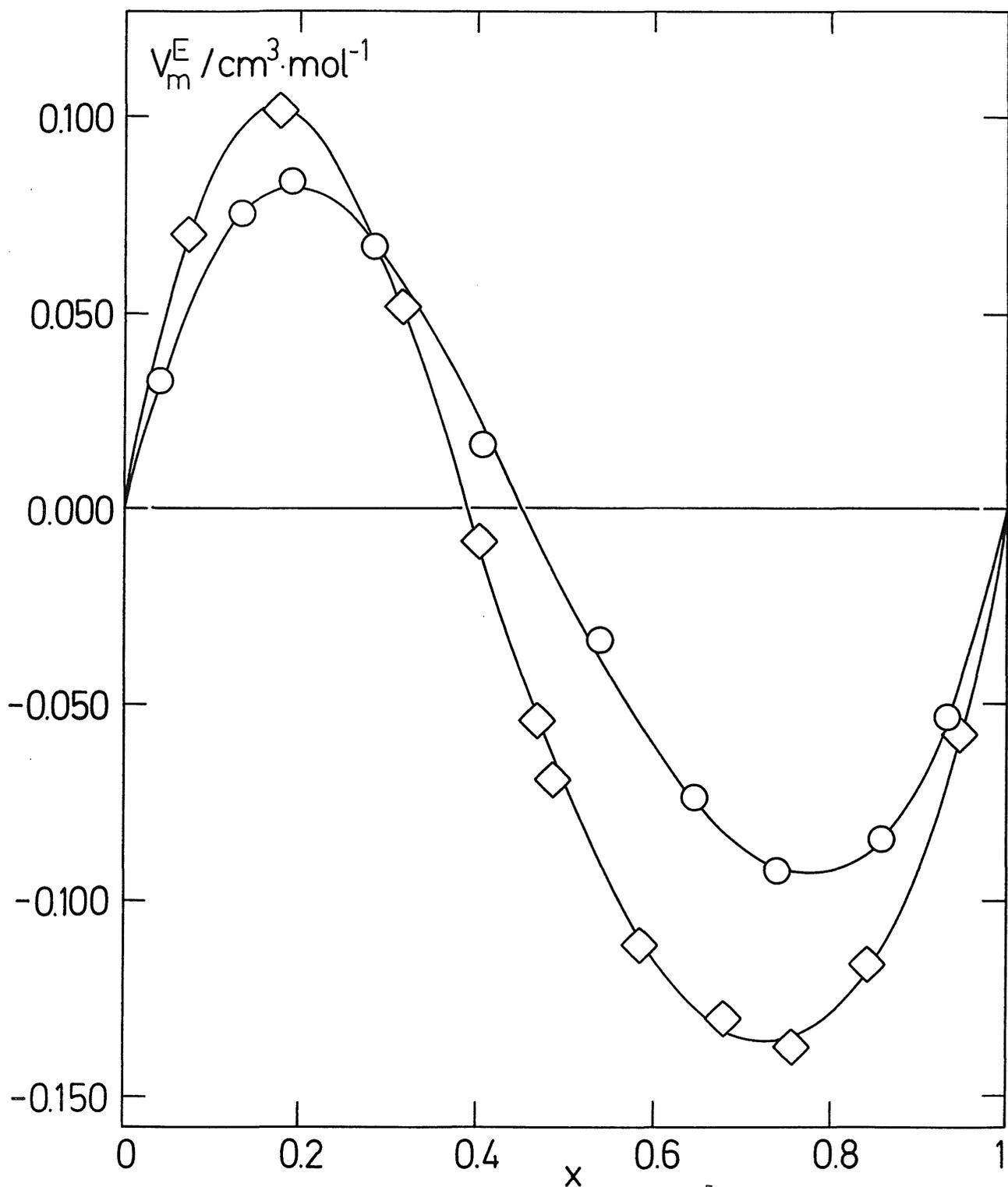


Fig. 3.19 (1-x) hexano + (x) 1,3-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.20 hexadecano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=298.15K	$V^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0871	0,3111	0,3108	0,0003
0,1706	0,5538	0,5559	-0,0021
0,2539	0,7526	0,7504	0,0022
0,3766	0,9517	0,9488	0,0029
0,4405	1,0110	1,0109	0,0001
0,5497	1,0421	1,0499	-0,0078
0,6595	0,9962	0,9963	-0,0001
0,7610	0,8598	0,8501	0,0097
0,8549	0,6078	0,6139	-0,0061
0,9379	0,3061	0,3053	0,0008

T=318.15K	$V^E/\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0514	0,1875	0,1907	-0,0032
0,0899	0,3318	0,3228	0,0090
0,1805	0,5881	0,5950	-0,0069
0,2491	0,7666	0,7635	0,0031
0,3683	0,9645	0,9779	-0,0134
0,4145	1,0365	1,0339	0,0026
0,5794	1,1227	1,1057	0,0170
0,6768	1,0412	1,0440	-0,0028
0,7652	0,9038	0,9066	-0,0028
0,8643	0,6326	0,6370	0,0044
0,9351	0,3516	0,3499	0,0017

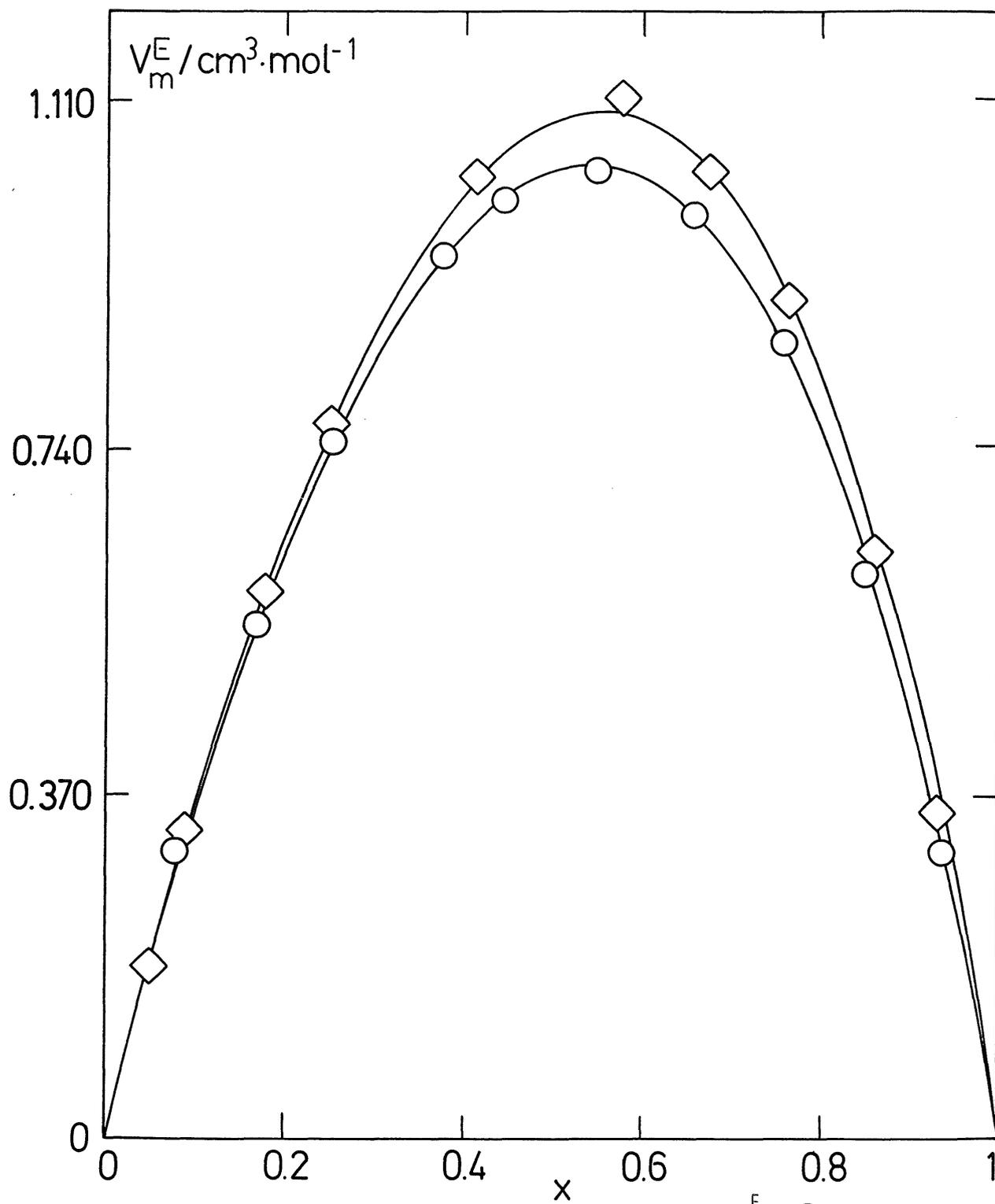


Fig. 3.20 (1-x) hexadecano + (x) 1,3-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K;
 \diamond , 318.15K.

TABLA 3.21 dimetilbutano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=298.15K	$V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0993	-0,1450	-0,1464	0,0014
0,1595	-0,2283	-0,2246	-0,0037
0,2647	-0,3718	-0,3715	-0,0003
0,3583	-0,4941	-0,5010	0,0069
0,5202	-0,6411	-0,6369	-0,0042
0,5634	-0,6443	-0,6423	-0,0020
0,6498	-0,6089	-0,6099	0,0010
0,7415	-0,5189	-0,5193	0,0004
0,8544	-0,3453	-0,3461	0,0008
0,9314	-0,1885	-0,1882	-0,0003

T=318.15K	$V^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δV^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0348	-0,0632	-0,0650	0,0018
0,1139	-0,2212	-0,2147	-0,0065
0,2051	-0,3842	-0,3812	-0,0030
0,2846	-0,5107	-0,5116	0,0009
0,3654	-0,6146	-0,6217	0,0071
0,5037	-0,7429	-0,7372	-0,0057
0,6219	-0,7387	-0,7423	0,0036
0,7374	-0,6423	-0,6471	0,0048
0,8462	-0,4583	-0,4554	-0,0029
0,9279	-0,2413	-0,2413	0,0000

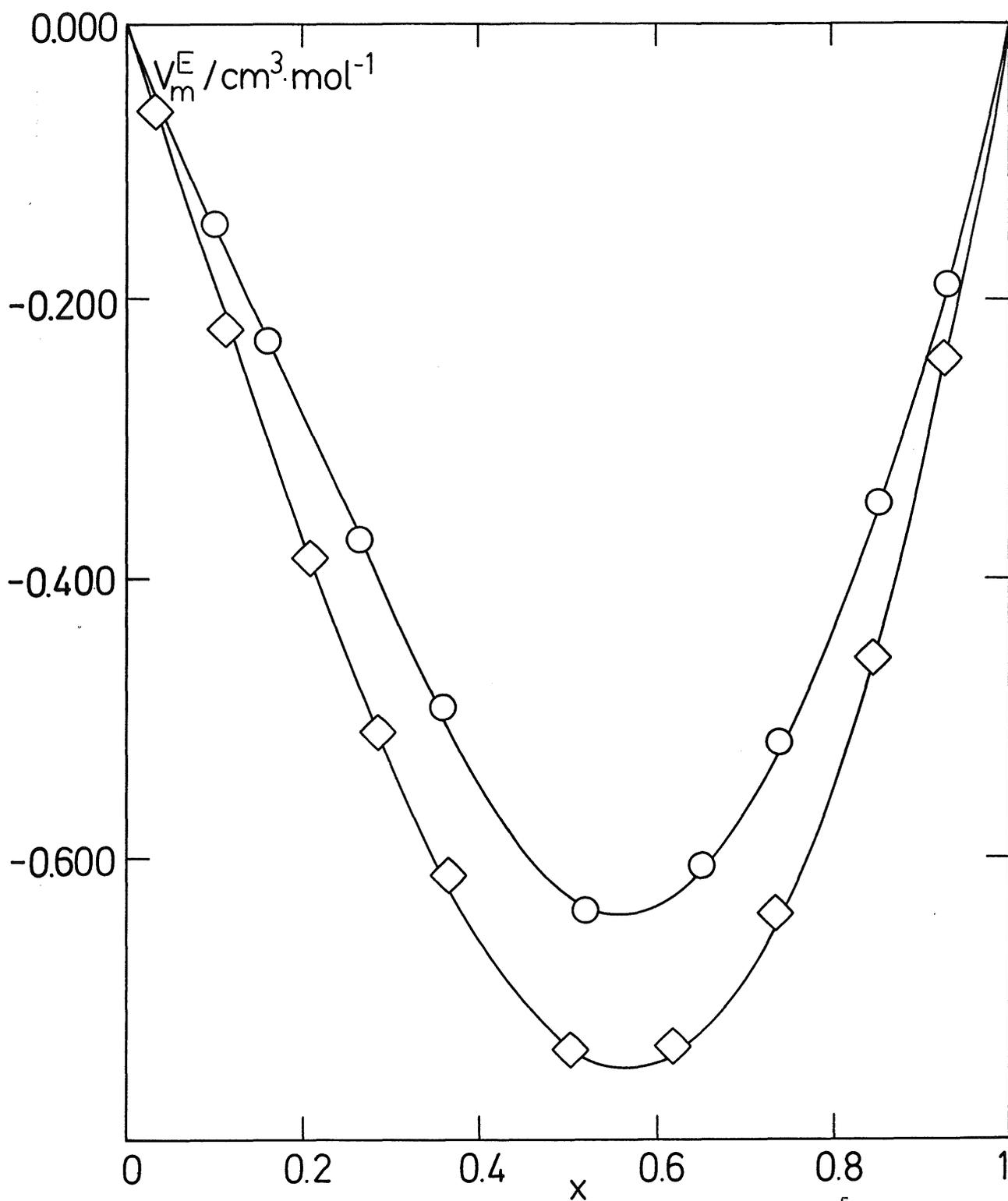


Fig. 3.21 (1-x) 2,2-dimetilbutano + (x) 1,3-dicloropropano V_m^E : ○, 298.15K; ◇, 318.15K.

TABLA 3.22 ciclohexano(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=298.15K	$v^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0793	0,2380	0,2358	0,0022
0,1363	0,3544	0,3611	-0,0067
0,2312	0,5010	0,5002	0,0008
0,3287	0,5781	0,5686	0,0095
0,3922	0,5889	0,5808	0,0081
0,4346	0,5718	0,5773	-0,0055
0,4834	0,5549	0,5634	-0,0085
0,5640	0,5137	0,5211	-0,0074
0,7031	0,4125	0,4045	0,0080
0,7810	0,3222	0,3198	0,0024
0,8662	0,2079	0,2114	-0,0035
0,9484	0,0891	0,0887	0,0004

T=318.15K	$v^E/\text{cm}^3\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0422	0,1454	0,1463	-0,0009
0,1175	0,3493	0,3449	0,0044
0,2379	0,5323	0,5342	-0,0019
0,3087	0,5818	0,5901	-0,0083
0,4211	0,6254	0,6157	0,0097
0,5072	0,5911	0,5923	-0,0012
0,6019	0,5310	0,5302	0,0008
0,6861	0,4454	0,4471	-0,0017
0,7733	0,3298	0,3378	-0,0080
0,8599	0,2202	0,2121	0,0081
0,9524	0,0693	0,0704	-0,0011

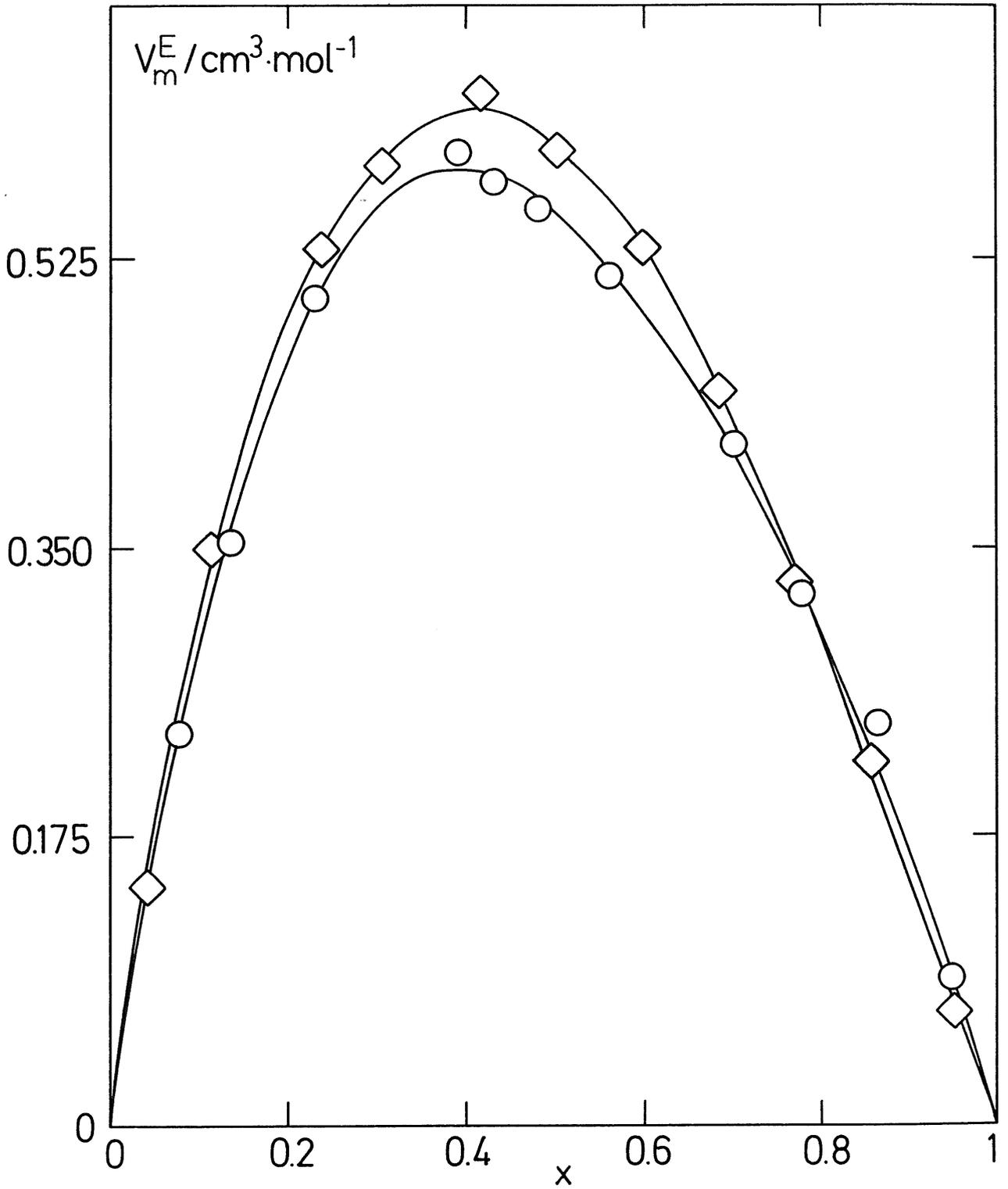


Fig. 3.22 (1-x) ciclohexano + (x) 1,3-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K; \diamond , 318.15K.

TABLA 3.23 tetracloruro de carbono(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=298.15K	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0507	-0,0149	-0,0151	0,0002
0,1107	-0,0352	-0,0354	0,0002
0,2366	-0,0853	-0,0817	-0,0036
0,3170	-0,1080	-0,1098	0,0018
0,4121	-0,1344	-0,1372	0,0028
0,5038	-0,1558	-0,1545	-0,0013
0,6252	-0,1591	-0,1586	-0,0005
0,6889	-0,1485	-0,1508	0,0023
0,7693	-0,1303	-0,1300	-0,0003
0,8624	-0,0931	-0,0901	-0,0030
0,9147	-0,0587	-0,0601	0,0014

T=318.15K	$v^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δv^E
x_2	Experimental	Calculado	
0,0647	-0,0150	-0,0172	0,0022
0,1226	-0,0389	-0,0352	-0,0037
0,2302	-0,0747	-0,0721	-0,0026
0,3086	-0,0995	-0,0990	-0,0005
0,4538	-0,1390	-0,1406	0,0016
0,5757	-0,1570	-0,1592	0,0022
0,6557	-0,1576	-0,1594	0,0018
0,7490	-0,1432	-0,1444	0,0012
0,8526	-0,1074	-0,1050	-0,0024
0,9481	-0,0439	-0,0441	0,0002

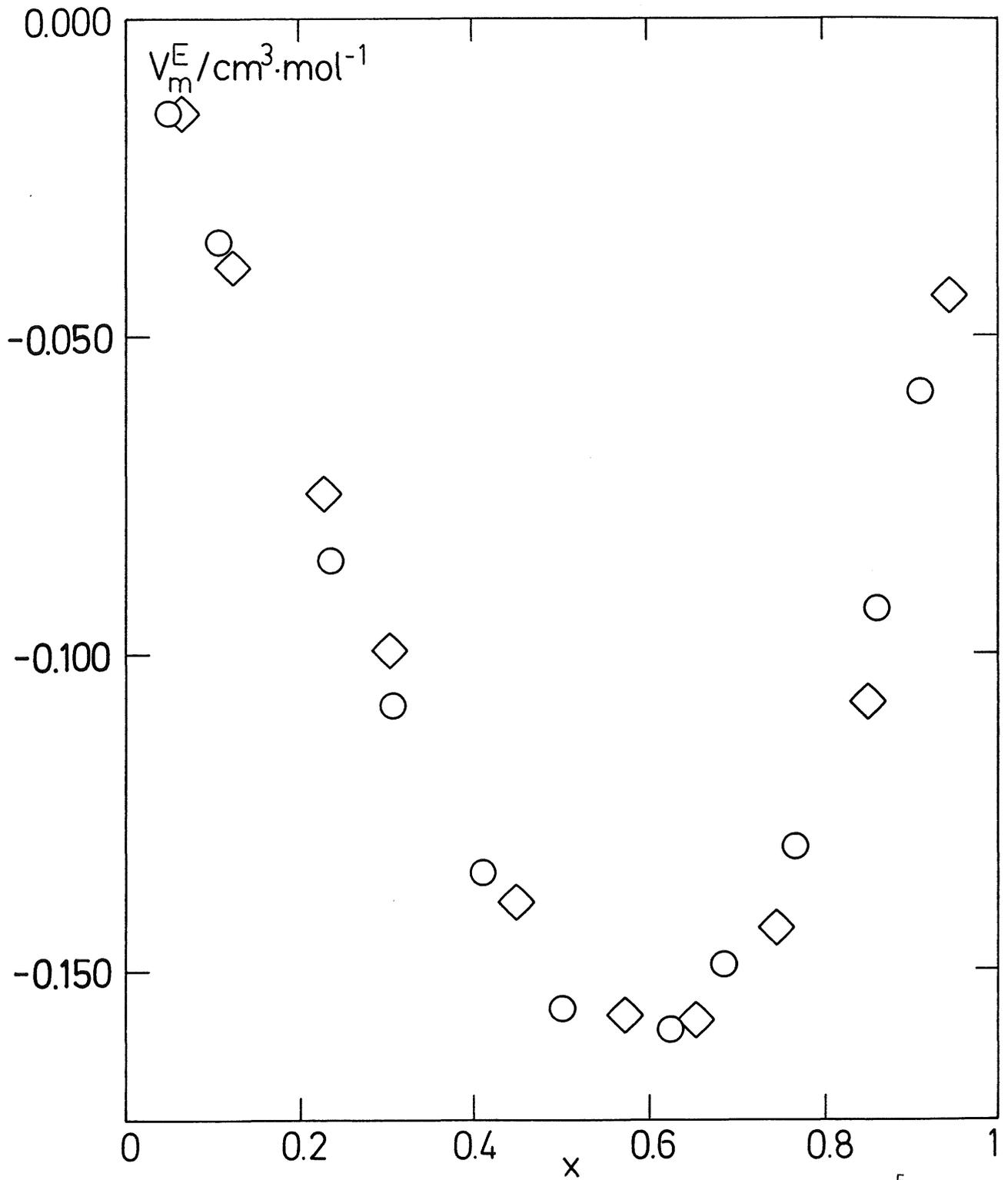


Fig. 3.23 (1-x) tetracoloruro de carbono + (x) 1,3-dicloropropano V_m^E :

○, 298.15K; ◇, 318.15K.

TABLA 3.24 benceno(1) + 1,3-dicloropropano(2)

T=298.15K	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δV^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0300	0,0131	0,0123	0,0008
0,0547	0,0191	0,0207	-0,0016
0,1023	0,0326	0,0331	-0,0005
0,2313	0,0531	0,0520	0,0011
0,3364	0,0615	0,0599	0,0016
0,4007	0,0645	0,0632	0,0013
0,4838	0,0650	0,0655	-0,0005
0,6137	0,0591	0,0627	-0,0036
0,7110	0,0517	0,0532	-0,0015
0,8088	0,0371	0,0370	0,0001
0,8310	0,0359	0,0326	0,0033
0,9364	0,0100	0,0106	-0,0006

T=318.15K	$V^E/\text{cm}^3\cdot\text{mol}^{-1}$		δV^E
	Experimental	Calculado	
x_2			
0,0324	0,0044	0,0045	-0,0001
0,0997	0,0111	0,0107	0,0004
0,2109	0,0151	0,0155	-0,0004
0,2921	0,0163	0,0164	-0,0001
0,3981	0,0160	0,0157	0,0003
0,5140	0,0129	0,0135	-0,0006
0,5961	0,0121	0,0119	0,0002
0,6984	0,0110	0,0106	0,0004
0,7739	0,0106	0,0102	0,0004
0,8276	0,0099	0,0100	-0,0001
0,8981	0,0081	0,0086	-0,0005
0,9510	0,0058	0,0056	0,0002

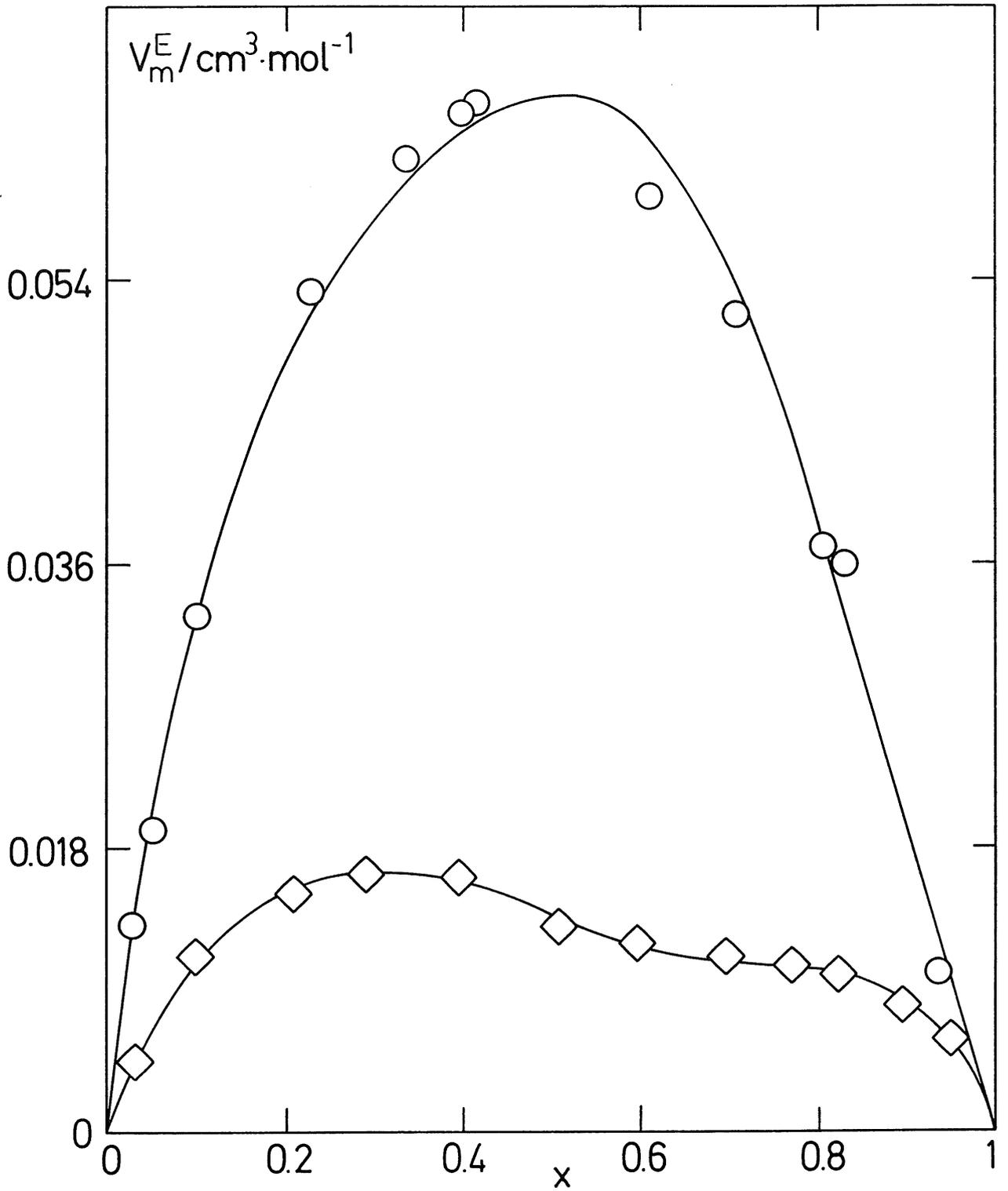


Fig. 3.24 (1-x) benceno + (x) 1,3-dicloropropano V_m^E : \circ , 298.15K;
 \diamond , 318.15K.

TABLA 3.25 Coeficientes de la ecuación 3.1 para H_m^E

B	T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	$s(H_m^E)$
(x) 1,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ + (1-x) B						
n-C ₆ H ₁₄	288.15	4430.5	478.22	703.19	-785.06	8
	298.15	4393.6	194.84	263.96	200.85	7
	308.15	4402.3	322.16	136.02		8
	318.15	4373.5	147.34	-2.47	360.22	7
n-C ₁₆ H ₃₄	298.15	6403.8	2156.8	1173.4	1023.6	8
	308.15	6218.8	2047.5	1168.2	1180.7	9
	318.15	6069.6	2216.6	702.7	1142.4	12
	328.15	5990.5	2243.1	399.5	452.9	10
(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	288.15	4093.1	72.99	197.96	-307.19	6
	298.15	4063.2	75.44	153.97		6
	308.15	4039.7	206.94	22.64	-201.69	7
	318.15	4055.1	-30.52	216.05		7
o-C ₆ H ₁₂	288.15	4195.1	-142.47	115.30		7
	298.15	4199.8	-136.39	96.39	-193.70	4
	308.15	4168.7	-289.79	93.13	571.60	9
	318.15	4171.9	-162.70	-89.68	-161.38	7
CCl ₄	288.15	1253.7	-108.14	-25.36		5
	298.15	1271.7	-117.72	-73.70		4
	308.15	1286.2	-61.77	-40.91		3
	318.15	1307.7	-125.02	-52.10	-41.21	3
C ₆ H ₆	288.15	138.8	33.94	18.30	-16.39	1
	298.15	119.9	36.83	7.77	-13.88	1
	308.15	82.3	11.06	-21.64	-9.64	1
	318.15	72.7	15.26	-31.60	-9.86	1

TABLA 3.25 (continuación)

B	T/K	A ₀	A ₁	A ₂	A ₃	s(H _m ^E)
(x) 1,3-C ₃ H ₆ Cl ₂ + (1-x) B						
n-C ₆ H ₁₄	288.15	5003.0	-4.78	810.44	-579.28	7
	298.15	5007.3	-163.1	635.82	-368.7	5
	308.15	5044.2	-294.58	456.13		8
	318.15	5021.5	-146.73	499.04	-449.52	6
n-C ₁₆ H ₃₄	298.15	7495.7	1956.7	1409.3	550.8	6
	308.15	7336.3	1715.0	924.3	979.1	11
	318.15	7193.9	1761.1	338.7	1270.8	7
	328.15	6970.1	2446.5	175.1	-1346.9	7
(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	288.15	4566.6	-430.12	372.71	-383.95	6
	298.15	4571.8	-603.87	359.47		5
	308.15	4581.5	-513.15	127.82		7
	318.15	4480.6	-405.75	588.83	-792.66	8
c-C ₆ H ₁₂	288.15	4615.0	-750.62	670.76		8
	298.15	4646.0	-676.46	392.81		7
	308.15	4622.3	-750.34	367.07		7
	318.15	4650.6	-522.21	295.85	-338.44	8
CCl ₄	288.15	1047.3	-393.43	199.85	-368.52	3
	298.15	1101.6	-491.24	161.64	-101.57	4
	308.15	1149.3	-593.97	101.07	30.26	2
	318.15	1206.6	-655.74	131.83	211.76	3
C ₆ H ₆	288.15	-217.6	150.52	19.47	-24.04	1
	298.15	-350.6	197.77	-20.04		1
	308.15	-453.5	190.34	-91.86	16.61	1
	318.15	-500.2	226.96	-136.71	38.11	2

TABLA 3.26 Coeficientes de la ecuación 3.1 para V_m^E

B	T/K	A_0	A_1	A_2	A_3	A_4	$s(V_m^E) \cdot 10^3$
(x) 1,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ + (1-x) B							
n-C ₆ H ₁₄	298.15	2.139	-0.402	1.008	-0.531	-0.891	10
	318.15	2.200	-0.733	-0.301	-0.077	0.858	4
n-C ₁₆ H ₃₄	298.15	5.526	1.738	0.413	0.375		7
	318.15	5.523	1.446	0.636	1.403		15
(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	298.15	0.439	-0.744	0.082			4
	318.15	0.271	-0.997	-0.308			2
c-C ₆ H ₁₂	298.15	3.379	-0.509	0.223	-0.236		9
	318.15	3.444	-0.408	-0.083	-0.293		5
CCl ₄	298.15	0.934	-0.326	-0.236	-0.038	0.392	4
	318.15	0.947	-0.535	-0.079	0.538		3
C ₆ H ₆	298.15	0.876	-0.330	-0.146	0.924	-0.469	4
	318.15	0.725	-0.103	0.066	-0.054	-0.159	2
(x) 1,3-C ₃ H ₆ Cl ₂ + (1-x) B							
n-C ₆ H ₁₄	298.15	-0.083	-0.879	0.228	-0.081	-0.219	3
	318.15	-0.278	-1.132	0.694	-0.165	-0.463	3
n-C ₁₆ H ₃₄	298.15	4.172	0.648	0.523	0.150		6
	318.15	4.388	0.840	0.603	0.288		10
(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃	298.15	-2.518	-0.893	1.225	0.199	-1.259	4
	318.15	-2.942	-0.923	0.171			5
c-C ₆ H ₁₂	298.15	2.226	-0.890	0.417	0.068		7
	318.15	2.382	-0.865	0.235	-0.323		7
CCl ₄	298.15	-0.616	-0.267	0.088	0.011		2
	318.15	-0.600	-0.347	0.018			3
C ₆ H ₆	298.15	0.263	0.010	0.029	-0.174		2
	318.15	0.055	-0.041	0.048	0.040	0.052	1

3.2 Análisis directo de los resultados

Las entalpías de exceso son positivas excepto para el sistema (1,3-DCP+C₆H₆), $H_m^E(x=0.5) \approx -100 \text{ J.mol}^{-1}$, donde resulta evidente la contribución negativa de la interacción específica $\text{Cl} \leftrightarrow \Pi$. El comportamiento calorimétrico de todos los sistemas es coherente con el efecto de proximidad que disminuye la intensidad de las interacciones.

El volumen de exceso es una propiedad de la que resulta difícil extraer información de un análisis directo del comportamiento experimental, especialmente por el efecto de volumen libre. Mezclas binarias isoméricas de n-hexano o 2,2-dimetilbutano (DMB) con 1,2- o 1,3-DCP muestran entalpías de exceso del mismo orden de magnitud (ver figuras 3.1 y 3.3; 3.7 y 3.10) y, sin embargo, los volúmenes de exceso están claramente diferenciados, observando mezclas positivas (expansión), negativas (contracción), y otras, cuyas curvas experimentales muestran forma sigmoide (ver figuras 3.15 y 3.19). Este comportamiento volumétrico puede racionalizarse, en parte, atendiendo al componente hidrocarbonado ya que existe evidencia experimental^(100,101) de que el volumen de exceso es menor con el isómero ramificado. Nuestro estudio⁽¹⁰¹⁾ de mezclas de n-hexano o DMB+DCE muestra que V_m^E , a $x=0.5$, es unos $0.4 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ más bajo con DMB que con n-hexano y, además, que la mayor parte de esa diferencia (~75%) se debe al efecto de volumen libre.

Es notable también, el distinto comportamiento volumétrico de ambos dicloropropanos frente al mismo disolvente. Así, el volumen de exceso de mezclas conteniendo 1,3-DCP es sensiblemente menor que con 1,2-DCP.

4. PARTE TEORICA

4.1 Fundamentos de la Teoría de Kehiaian de Contribución de Grupos; modelos cuasi-químico y dispersivo (aproximación de orden cero)

Consideremos una mezcla de c componentes, y sea N_i el número total de moléculas de componente i . El número total de moléculas del sistema será:

$$N = \sum_i N_i \quad (i=1,2,\dots,c) \quad (4.1)$$

y la fracción molar de i ,

$$x_i = \frac{N_i}{N} \quad (4.2)$$

Cada molécula i está caracterizada por una superficie q_i , de modo que la superficie total de las moléculas i , A_i , es,

$$A_i = q_i N_i \quad (4.3)$$

y la superficie total de todas las moléculas del sistema,

$$A = N \sum_i q_i x_i \quad (4.4)$$

por tanto, la fracción superficial de i en la mezcla vendrá dada:

$$\xi_i = \frac{A_i}{A} = \frac{q_i x_i}{\sum_j q_j x_j} \quad (i,j=1,2,\dots,c) \quad (4.5)$$

Para tener en cuenta el efecto entrópico del proceso de mezcla, definimos la fracción en volumen de componente i ,

$$\varphi_i = \frac{r_i x_i}{\sum_j r_j x_j} \quad (4.6)$$

donde r_i es el volumen molar de i .

Supongamos, ahora, que la superficie de las moléculas no es homogénea, entonces, cada tipo de superficie estará caracterizada por un potencial de interacción distinto. El área de la superficie de tipo \underline{s} en la molécula \underline{i} , será:

$$q_{si} = \alpha_{si} q_i \quad (s=a,b,\dots,\sigma) \quad (4.7)$$

y el área total A_s de superficie \underline{s} en el sistema,

$$A_s = A \alpha_s \quad (4.8)$$

donde, $\alpha_s = \sum \alpha_{si} \xi_i$ es la fracción de superficie de tipo \underline{s} en el sistema. Las fracciones superficiales así definidas cumplirán las condiciones,

$$\sum_s \alpha_{si} = 1 \quad \text{y} \quad \sum_s \alpha_s = 1 \quad (4.9)$$

Supongamos que las moléculas en la mezcla están en contacto y que toda la superficie de las moléculas interviene en la formación de contactos, independientemente de sus posiciones relativas. La superficie total de contacto será la mitad de la superficie de todas las moléculas,

$$\frac{A}{2} = \frac{1}{2} N \sum_i q_i x_i \quad (4.10)$$

Para diferenciar contactos entre superficies del mismo y distinto tipo se utilizan los subíndices ss y st , respectivamente, y los símbolos A_{ss}^c y A_{st}^c

representan las correspondientes áreas de contacto en la configuración \underline{c} . Puesto que una superficie de tipo \underline{s} debe estar en contacto con otra de tipo \underline{s} o de tipo \underline{t} , las superficies de contacto obedecerán la ecuación de conservación:

$$2A_{ss}^c + \sum_t A_{st}^c = A\alpha_s \quad (4.11)$$

La energía configuracional U^c del sistema en la configuración \underline{c} , es la suma de las energías de interacción de todos los contactos, y viene dada:

$$U^c = \sum_s A_{ss}^c \epsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st}^c \epsilon_{st} \quad (4.12)$$

donde ϵ_{ss} y ϵ_{st} representan energías de interacción por unidad de superficie de contacto, y el doble sumatorio se extiende a todos los contactos entre superficies de distinto tipo ($s \neq t$). Sustituyendo A_{ss}^c por su valor dado por la ec.11 se obtiene:

$$U^c = \frac{1}{2} A \sum_s \alpha_s \epsilon_{ss} + \frac{1}{2} \sum_s \sum_t A_{st}^c \Delta\epsilon_{st} \quad (4.13)$$

donde las cantidades,

$$\Delta\epsilon_{st} = \epsilon_{st} - \frac{\epsilon_{ss} + \epsilon_{tt}}{2} \quad (4.14)$$

son, por definición, las energías de intercambio.

La función de partición configuracional, Ω , viene dada:

$$\Omega = \sum_{U^c} g^c \exp \left(-\frac{U^c}{kT} \right) \quad (4.15)$$

donde el sumatorio se extiende a todas las energías U^c posibles, y el factor combinatorial, g^c , representa el número de configuraciones asociadas a un valor dado de U^c .

El tratamiento termodinámico-estadístico conduce a expresiones para la entalpía y entalpía libre de mezcla, en función de los parámetros de intercambio que caracterizan los contactos.

En una mezcla constituida por moléculas superficialmente no homogéneas, existirán efectos de orientación que requieren la utilización de un parámetro z (número de coordinación) para medir el número de orientaciones que pueden existir entre dos superficies en contacto. Este modelo de mezcla se conoce como modelo cuasi-químico.

La relación termodinámica para la entalpía libre de exceso molar es,

$$G_m^E = \sum_i X_i \mu_i^E \quad (4.16)$$

donde el potencial químico de exceso, μ_i^E , viene dado:

$$\frac{\mu_i^E}{RT} = \frac{\mu_i^{*E}}{RT} + zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \quad (4.17)$$

Si aceptamos que la contribución combinatorial debida al potencial químico estándar es del tipo Flory-Huggins, resulta:

$$\frac{G_m^E}{RT} = \sum_i X_i \left[\ln \frac{\varphi_i}{X_i} + zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \right] \quad (4.18)$$

donde φ_i es la fracción en volumen de i .

Para la entalpía de exceso molar, se obtiene:

$$H_m^E = \frac{1}{2} \left[\sum_i q_i X_i \right] \sum_s \sum_t \left(X_s X_t - \sum_i \xi_i X_{si} X_{ti} \right) \eta_{st} h_{st} \quad (4.19)$$

siendo,

$$\eta_{st} = \exp \left[- \frac{g_{st}}{zRT} \right] \quad (4.20)$$

g_{st} y h_{st} , son los parámetros de intercambio de la entalpía libre y entalpía, respectivamente, para el contacto (s,t). Las cantidades X_s (s=a,b,... σ), relacionadas con las superficies de contacto, se obtienen resolviendo el sistema de σ ecuaciones con σ incógnitas:

$$X_s \left(X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad (4.21)$$

X_{si} son los valores de X_s para el componente i puro ($x_i=1$), y se obtienen resolviendo el sistema (4.21) con α_{si} en lugar de α_s .

Aceptando que la capacidad calorífica interaccional, a presión constante, es independiente de la temperatura, los parámetros de intercambio estarán relacionados con la temperatura por las expresiones:⁽¹⁰²⁾

$$\begin{aligned} \frac{g_{st}(T)}{RT} = & C_{st,1} + C_{st,2} \left(\frac{T^0}{T} - 1 \right) + \\ & C_{st,3} \left[\ln \left(\frac{T^0}{T} \right) - \left(\frac{T^0}{T} \right) + 1 \right] \end{aligned} \quad (4.22)$$

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st,2} \left(\frac{T^0}{T} \right) - C_{st,3} \left(\frac{T^0}{T} - 1 \right) \quad (4.23)$$

$$\frac{C_{p,st}}{R} = C_{st,3} \quad (4.24)$$

donde, $T^0=298.15\text{K}$ es una temperatura de referencia, y los coeficientes $C_{st,i}$ son cantidades adimensionales que se conocen como coeficientes de intercambio.

Si la mezcla está constituida por moléculas superficialmente homogéneas donde, en principio, no existen efectos orientacionales, la mezcla estará controlada por fuerzas de dispersión y se conoce como modelo dispersivo. Las relaciones termodinámicas que definen las propiedades de exceso surgen de las ecs. 18-20 cuando $z \rightarrow \infty$ (aproximación de orden cero) ya que, entonces, $\eta_{st}=1$, $X_s=\alpha_s$, $X_{st}=\alpha_{st}$, y resulta:

$$G_m^E = G_{\text{comb}}^E + G_{\text{int}}^E \quad (4.25)$$

donde el término combinatorial se calcula mediante la relación de Flory-Huggins:

$$G_{\text{comb}}^E = RT \sum_i x_i \ln \frac{\phi_i}{x_i} \quad (4.26)$$

y el de interacción,

$$G_{\text{int}}^E = \frac{1}{2} \left[\sum_i q_i x_i \right] \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j g_{ij} \quad (4.27)$$

con,

$$g_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{tj}) g_{st} \quad (4.28)$$

Para la entalpía de exceso se obtiene:

$$H_m^E = \frac{1}{2} \left[\sum_i q_i x_i \right] \sum_i \sum_j \xi_i \xi_j h_{ij} \quad (4.29)$$

con,

$$h_{ij} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{si} - \alpha_{sj}) (\alpha_{ti} - \alpha_{tj}) h_{st} \quad (4.30)$$

Los parámetros de intercambio dispersivos g_{st} y h_{st} varían con la temperatura de acuerdo con las ecs. 22-24, y se definen por los correspondientes coeficientes de intercambio dispersivos.

4.2 Modelo DISQUAC (DISpersive QUAsi Chemical): tratamiento de resultados experimentales

En mezclas de moléculas polares con disolventes inertes se observa que las curvas experimentales son más anchas y planas que las calculadas en la aproximación cuasi-química. Para reducir estas diferencias se desarrolla el modelo DISQUAC en el que se acepta que los efectos energéticos resultan, aditivamente, de una contribución dispersiva y otra cuasi-química. En esencia, la idea guarda paralelismos con las teorías de soluciones asociadas, donde la contribución "química" por enlace de hidrógeno, se complementa con una dispersiva "física" entre asociados.

En este modelo, cada contacto (s,t) polar o no polar, está caracterizado por dos coeficientes de intercambio dispersivos $C_{st,l}^{dis}$, y si polar, dos más cuasi-químicos $C_{st,l}^{quac}$.

Las propiedades de exceso vienen dadas:

$$G_m^E = G_{comb}^E + G_{int}^{E,dis} + G_{int}^{E,quac} \quad (4.31)$$

$$H_m^E = H^{E,dis} + H^{E,quac} \quad (4.32)$$

Para un sistema binario,

$$\frac{G_{comb}^E}{RT} = x_1 \ln \left(\frac{\phi_1}{x_1} \right) + x_2 \ln \left(\frac{\phi_2}{x_2} \right) \quad (4.33)$$

y los términos dispersivos,

$$G_{int}^{E,dis} = (q_1 X_1 + q_2 X_2) \xi_1 \xi_2 g_{12}^{dis} \quad (4.34)$$

y,

$$H^{E,dis} = (q_1 X_1 + q_2 X_2) \xi_1 \xi_2 h_{12}^{dis} \quad (4.35)$$

donde,

$$g_{12}^{dis} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) g_{st}^{dis} \quad (4.36)$$

y,

$$h_{12}^{dis} = -\frac{1}{2} \sum_s \sum_t (\alpha_{s1} - \alpha_{s2}) (\alpha_{t1} - \alpha_{t2}) h_{st}^{dis} \quad (4.37)$$

siendo g_{st}^{dis} y h_{st}^{dis} , los coeficientes de intercambios dispersivos para el

contacto (s,t).

Las ecuaciones cuasi-químicas son:

$$G_{int}^{E,quac} = X_1 \mu_{int,1}^{E,quac} + X_2 \mu_{int,2}^{E,quac} \quad (4.38)$$

donde,

$$\mu_{int,i}^{E,quac} = zq_i \sum_s \alpha_{si} \ln \frac{X_s \alpha_{si}}{X_{si} \alpha_s} \quad (i=1,2) \quad (4.39)$$

y,

$$H^{E,quac} = \frac{1}{2} (q_1 X_1 + q_2 X_2) \sum_s \sum_t \left[X_s X_t - (\xi_1 X_{s1} + \xi_2 X_{s2} X_{t2}) \right] \eta_{st} h_{st}^{quac} \quad (4.40)$$

con,

$$\eta_{st} = \exp \left[-\frac{g_{st}^{quac}}{zRT} \right]$$

g_{st}^{quac} y h_{st}^{quac} son los parámetros de intercambio cuasiquímicos para el

contacto (s,t), y z el número de coordinación.

X_s y X_t se obtienen resolviendo el sistema de σ ecuaciones (σ es el número de superficies de contacto):

$$X_s \left(X_s + \sum_t X_t \eta_{st} \right) = \alpha_s \quad (s,t=a,b,\dots,\sigma) \quad (4.41)$$

X_{si} y X_{ti} son las soluciones del sistema (4.41) para $x_i=1$ (i puro).

La relación con la temperatura de los parámetros de intercambio dispersivos o cuasi-químicos, viene dada por las ecuaciones 22-24:

$$\frac{g_{st}(T)}{RT} = C_{st,1} + C_{st,2} \left(\frac{T^0}{T} - 1 \right) \quad (4.42)$$

y,

$$\frac{h_{st}(T)}{RT} = C_{st,2} \left(\frac{T^0}{T} \right) \quad (4.43)$$

donde se ha hecho $C_{st,3}=0$, y se acepta, por tanto, que la contribución dispersiva a C_p^E (calculada) es cero, y la cuasiquímica resulta, exclusivamente, del factor de Boltzmann.

En la aplicación de la teoría se utiliza el valor $z=4$, tomado como resultado de estudios sistemáticos de Kehiaian por ser el valor que, globalmente, mejor representa el comportamiento de este tipo de sistemas.

a) Parámetros geométricos moleculares

Los símbolos utilizados como subíndices para representar los distintos tipos de superficie son:

- a, alifático (grupos CH, CH₂, CH₃)
- b, benceno (superficie homogénea)

- c, ciclohexano (superficie homogénea)
- d, cloro (en 1,2- o 1,3-dicloropropano)
- t, cloro (en tetraclorometano)

Los parámetros geométricos r_i , q_i y α_{si} fueron calculados de los volúmenes, V_G , y superficies, A_G , de grupos tabulados por Bondi⁽¹⁰³⁾ tomando V_{CH_4} y A_{CH_4} igual a la unidad. En la tabla 4.1 se recogen los parámetros de grupo, volumen (r_G) y área (q_G).

TABLA 4.1 $r_G = V_G / V_{CH_4}$, $q_G = A_G / A_{CH_4}$
 ($V_{CH_4} = 17.12 \times 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$; $A_{CH_4} = 2.90 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$)

Grupo	r_G	q_G
CH ₃	0.79848	0.73103
CH ₂	0.59755	0.46552
CH	0.39603	0.19655
Cl ^a	0.67874	0.62069
Cl ^b	0.71495	0.62759

^a En $-\text{CH}_2\text{Cl}$, CHCl ; ^b en CCl_4

En la tabla 4.2 se muestran los parámetros geométricos moleculares relativos; volumen (r_i), superficie (q_i), y fracción superficial (α_{si} , $s=a,b,c,d,t$), calculados con datos de la tabla 4.1

TABLA 4.2

molécula	r_i	q_i	α_{ai}	α_{bi}	α_{ci}	α_{di}	α_{ti}
$n-C_6H_{14}$	3.9871	3.3241	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$n-C_{16}H_{34}$	9.9626	7.9793	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$(CH_3)_3CCH_2CH_3$	3.9860	2.8200 ^a	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$c-C_6H_{12}$	3.5187	2.5966	0.0000	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000
CCl_4	3.0543	2.5104	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	1.0000
$C_6H_6^b$	2.8248	2.0724	0.0000	1.0000	0.0000	0.0000	0.0000
$1,2-C_3H_6Cl_2$	3.1495	2.6345	0.5288	0.0000	0.0000	0.4712	0.0000
$1,3-C_3H_6Cl_2$	3.1501	2.6379	0.5294	0.0000	0.0000	0.4706	0.0000

^a Ajustado en este trabajo; ^b datos tomados de la ref. 104

b) Cálculo de coeficientes de energía de intercambio

En el modelo DISQUAC cada contacto (s,t) está caracterizado por dos coeficientes de intercambio dispersivos, y si existen efectos de orientación, por dos más cuasiquímicos. En la aproximación $C_{st,3}=0$, el cálculo de una pareja de coeficientes de intercambio (dispersivos o

cuasiquímicos) requiere datos experimentales de G_m^E y H_m^E . A $T=298.15K$, $C_{st,1} = g_{st}/RT$ (ec.42) y $C_{st,2} = h_{st}/RT$ (ec.43) se fijan a datos experimentales de entalpía libre de exceso y entalpía de exceso, a $x=0.5$, respectivamente. Entalpías libres de exceso, a 298.15K, para todos los sistemas (excepto con 2,2-dimetilbutano), han sido calculadas de datos isotérmicos de presión de vapor.⁽¹⁰⁵⁾

Sistemas dicloropropano + alcano poseen dos tipos de superficie: a, alifático (CH, CH₂, CH₃, que se acepta ejercen el mismo campo de fuerza), y d, cloro. Para el contacto (a,d), los coeficientes dispersivos $C_{ad,1}^{dis}=0.093$ y $C_{ad,2}^{dis}=0.180$ han sido tomados del trabajo de Kehiaian (91) sobre policloroalcanos. Los coeficientes cuasiquímicos [1,2-C₃H₆Cl₂: $C_{ad,1}^{quac}=1.456$, $C_{ad,2}^{quac}=2.637$; 1,3-C₃H₆Cl₂: $C_{ad,1}^{quac}=1.943$, $C_{ad,2}^{quac}=3.133$] han sido calculados de los datos experimentales de G_m^E ($x=0.5$) y H_m^E con n-hexano.

Con ciclohexano (superficie, tipo c), hay que considerar tres contactos, (a,c), (a,d) y (c,d). Los coeficientes dispersivos se han tomado de la ref. 91: $C_{ac,1}^{dis}=0.030$, $C_{ac,2}^{dis}=0.117$, $C_{cd,1}^{dis}=0.049$, $C_{cd,2}^{dis}=0.105$. En orden a mantener el número de parámetros ajustables lo más bajo posible, se admite para los contactos (c,d) los mismos coeficientes cuasi-químicos calculados para el contacto (a,d), [$C_{cd,1}^{quac}=C_{ad,1}^{quac}$], lo que supone aceptar que las diferencias observadas en mezclas con alcano o ciclohexano resultan únicamente de los parámetros dispersivos.

En mezclas dicloropropano + tetraclorometano hay tres tipos de superficie, a, d, t que generan tres pares de contactos: (a,d), (a,t) y (d,t). Los coeficientes dispersivos para el contacto (a,t) son los mismos que para el (a,d) [$C_{at,1}^{dis} = C_{ad,1}^{dis}$]. Quedan por determinar los parámetros que caracterizan el contacto (d,t); un punto difícil es decidir el peso de las contribuciones dispersiva y cuasiquímica. Kehiaian,⁽¹⁰⁶⁾ en su estudio de mezclas de cloroalcanos con tetraclorometano, analiza los resultados experimentales en los supuestos de que el contacto (d,t) sea dispersivo puro o cuasi-químico puro, observando que las curvas de H^E se reproducen mejor en el modelo dispersivo. Trabajando en esta aproximación, [$C_{ct,1}^{cuq} = 0$], hemos ajustado los coeficientes dispersivos que representan los valores de $G_m^E(x=0.5)$ y $H_m^E(x=0.5)$ (1,2- $C_3H_6Cl_2$: $C_{dt,1}^{dis} = 0.977$, $C_{dt,2}^{dis} = 1.508$; 1,3- $C_3H_6Cl_2$: $C_{dt,1}^{dis} = 1.248$, $C_{dt,2}^{dis} = 1.592$).

Con benceno (superficie tipo b), se actualizan los contactos: (a,d), (a,b) y (b,d). Para el contacto alifático/benceno, (a,b) , los coeficientes dispersivos⁽¹⁰⁷⁾ son: $C_{ab,1}^{dis} = 0.251$ y $C_{ab,2}^{dis} = 0.560$. El contacto (b,d) se considera dispersivo puro, y los coeficientes que lo definen se han fijado a los valores equimolares de G_m^E y H_m^E (1,2- $C_3H_6Cl_2$: $C_{bd,1}^{dis} = 0.573$, $C_{bd,2}^{dis} = 0.702$; 1,3- $C_3H_6Cl_2$: $C_{bd,1}^{dis} = 0.708$, $C_{bd,2}^{dis} = 0.667$).

En la tabla 4.3 se recogen los coeficientes de energía de intercambio que intervienen en los sistemas estudiados,

TABLA 4.3 Coeficientes de energía de intercambio.

l	$C_{ac,l}^{dis}$	$C_{cd,l}^{dis}$	$C_{ab,l}^{dis}$	$C_{at,l}^{dis}$	$C_{ad,l}^{dis}$	$C_{bd,l}^{dis\ h}$	$C_{dt,l}^{dis\ h}$	$C_{sd,l}^{quac\ h}$
<u>1,2-C₃H₆Cl₂</u>								
1	0.030	0.049	0.251	0.093	0.093	0.573	0.977	1.456
2	0.117	0.105	0.560	0.180	0.180	0.702	1.508	2.637
<u>1,3-C₃H₆Cl₂</u>								
1	0.030	0.049	0.251	0.093	0.093	0.708	1.248	1.943
2	0.117	0.105	0.560	0.180	0.180	0.667	1.592	3.133

a=alifático; b=benceno; c=ciclohexano; d=cloro en dicloropropano; t=cloro en tetraclorometano;
s= alifático ó ciclohexano.

^h Calculados en este trabajo.

Los coeficientes cuasi-químicos $C_{sd,l}^{quac}$ [s=a,c], muestran que el efecto de orientación es mayor entre moléculas del isómero 1,3. Si se ignoran los efectos asociados a la geometría molecular, esto sugiere que la anisotropía del campo de fuerza disminuye con la proximidad de los átomos de cloro ("efecto de proximidad").

c) Ensayo del modelo

Mezclas conteniendo alcanos están controladas por el contacto alifático/cloro, (a,d) caracterizado por dos coeficientes dispersivos y dos cuasiquímicos. Los cuasiquímicos diferencian el comportamiento de los dicloropropanos. En las figuras 4.1-4.8 se representan las previsiones del modelo DISQUAC junto a los puntos (H_m^E) y curvas (G_m^E) experimentales, a 298.15K.

Con 2,2-dimetilbutano (DMB), el DISQUAC predice, a $x=0.5$, una entalpía de exceso un 10 por ciento mayor que el valor experimental (figs. 4.5,4.6). El sentido de la desviación sugiere que la superficie de contacto en la mezcla debe ser menor que la teórica por efecto de la ramificación. Así, hemos ajustado un área molecular efectiva para el DMB ($q_{DMB}=2.8200$) a partir del dato experimental de H_m^E ($x=0.5$) con 1,3-dicloropropano.

En las figuras 4.9 - 4.12 se muestran los sistemas conteniendo tetraclorometano y benceno, respectivamente. Para cada propiedad (H_m^E y G_m^E) se han dibujado dos curvas DISQUAC, una representa la previsión teórica para un contacto (d,t) ó (d,b) dispersivo puro, y la otra cuasi-químico puro. Únicamente para el sistema $\{1,3-C_3H_6Cl_2 + CCl_4\}$ resulta aparente un mejor comportamiento para el contacto (d,t) totalmente cuasiquímico.

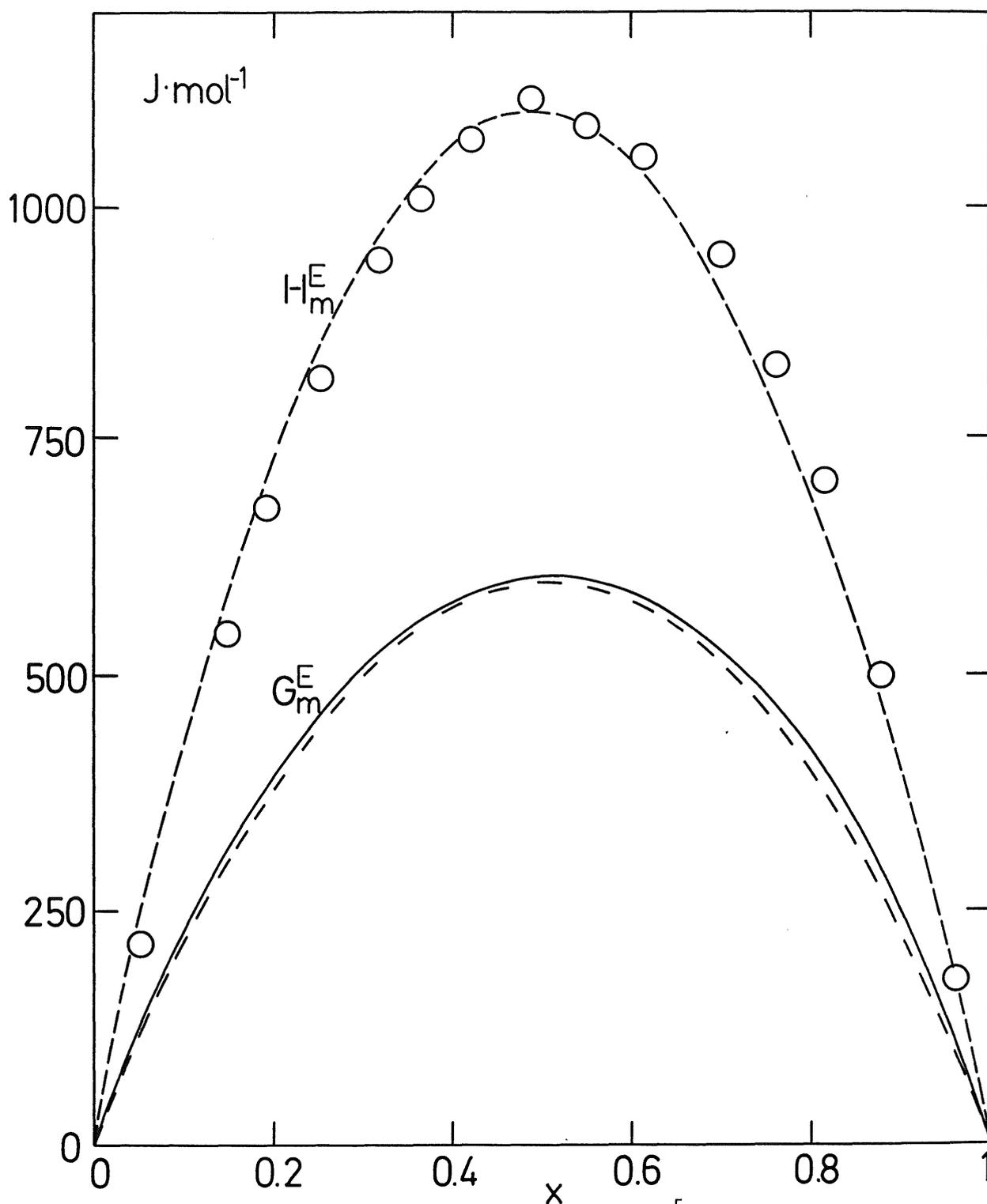


Fig. 4.1 (1-x) hexano + (x) 1,2-dicloropropano; H_m^E : \circ , experimental;

— — —, disquac. G_m^E : —, experimental; - - -, disquac.

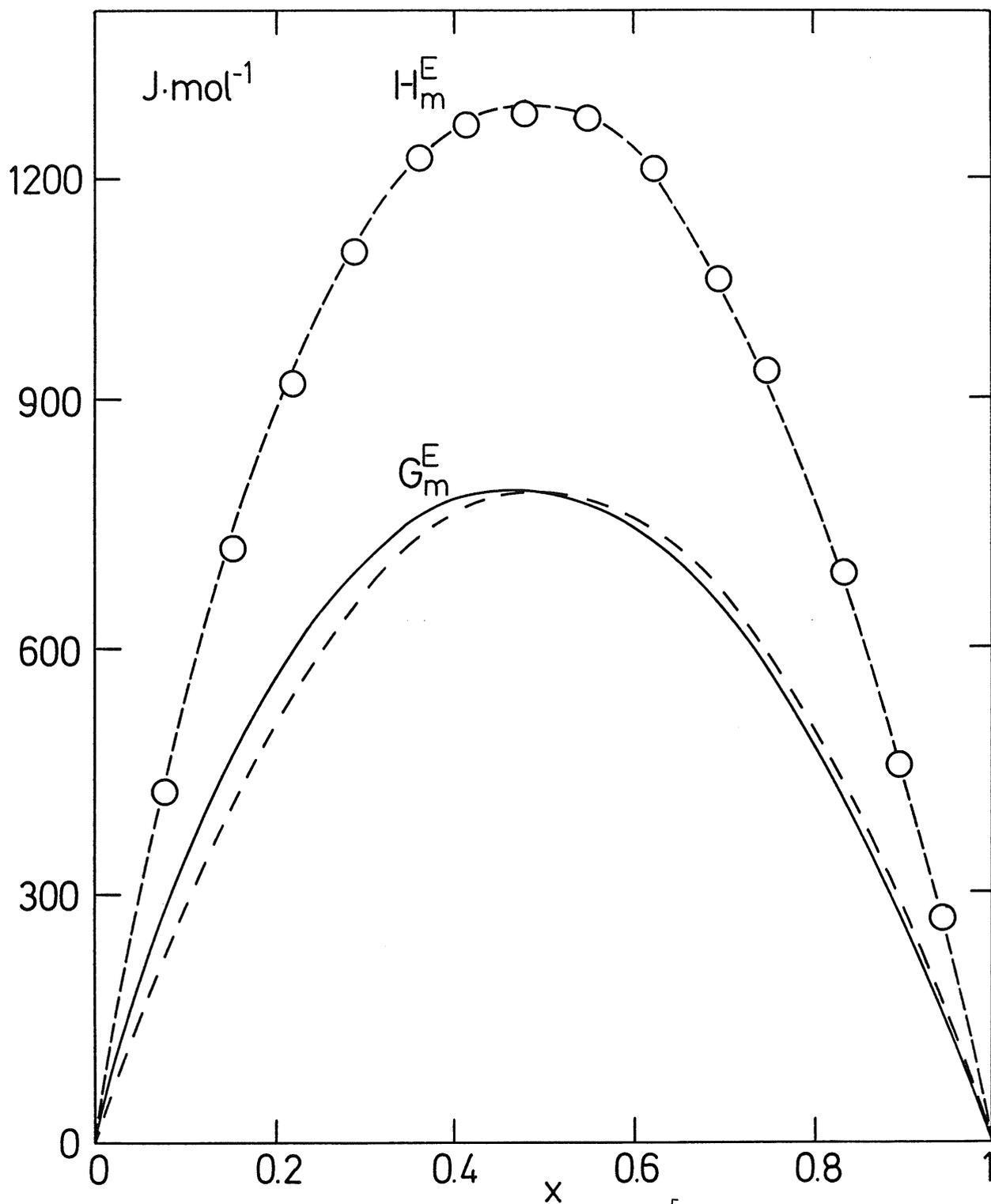


Fig. 4.2 (1-x) hexano + (x) 1,3-dicloropropano; H_m^E : \bigcirc , experimental;

-----, disquac. G_m^E : ———, experimental; - - -, disquac.

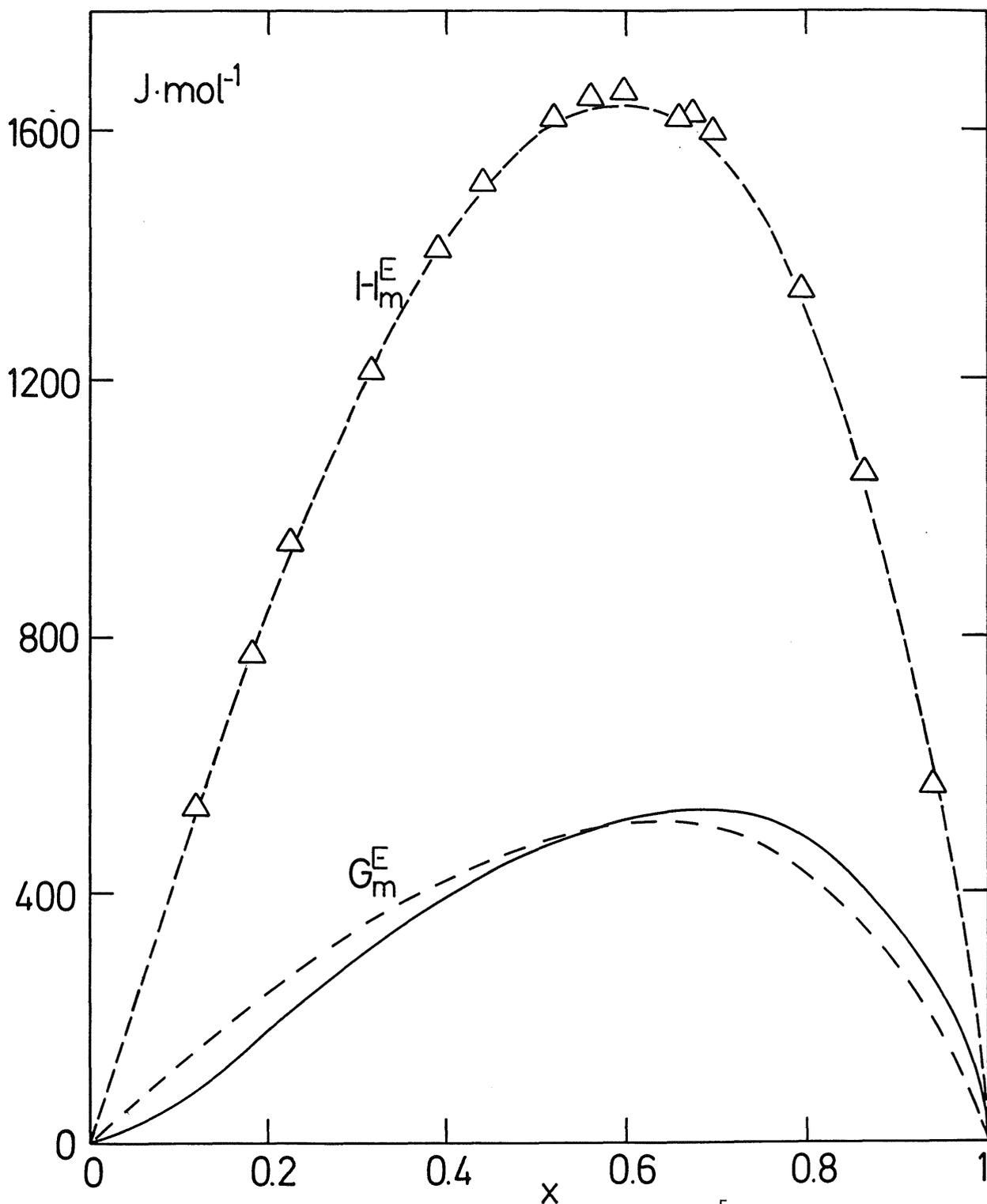


Fig. 4.3 (1-x) hexadecano + (x) 1,2-dicloropropano; H_m^E : Δ , experimental;

-----, disquac. G_m^E : —, experimental; - - -, disquac.

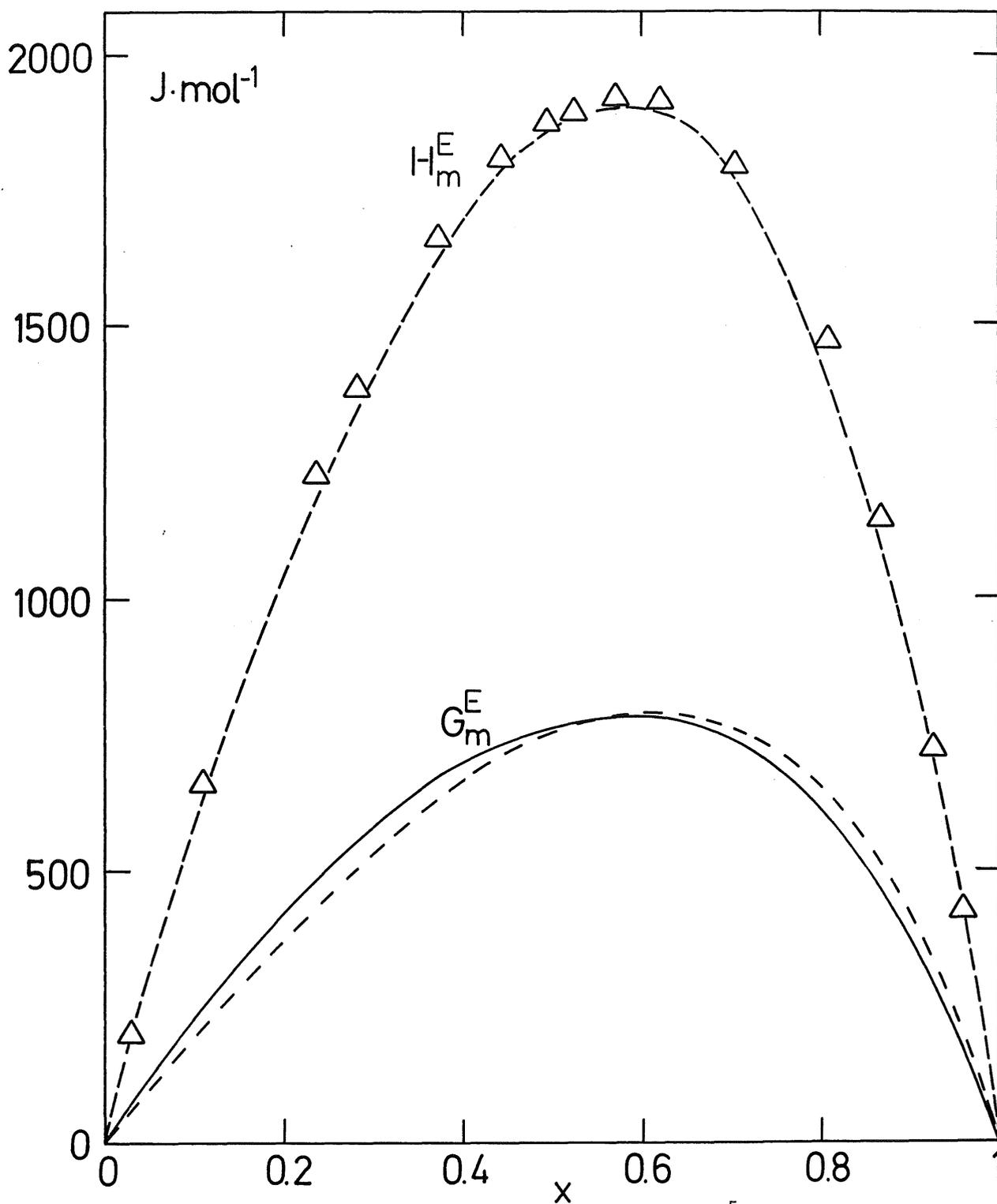


Fig. 4.4 (1-x) hexadecano + (x) 1,3-dicloropropano; H_m^E : Δ , experimental;

-----, disquac. G_m^E : ———, experimental; - - -, disquac.

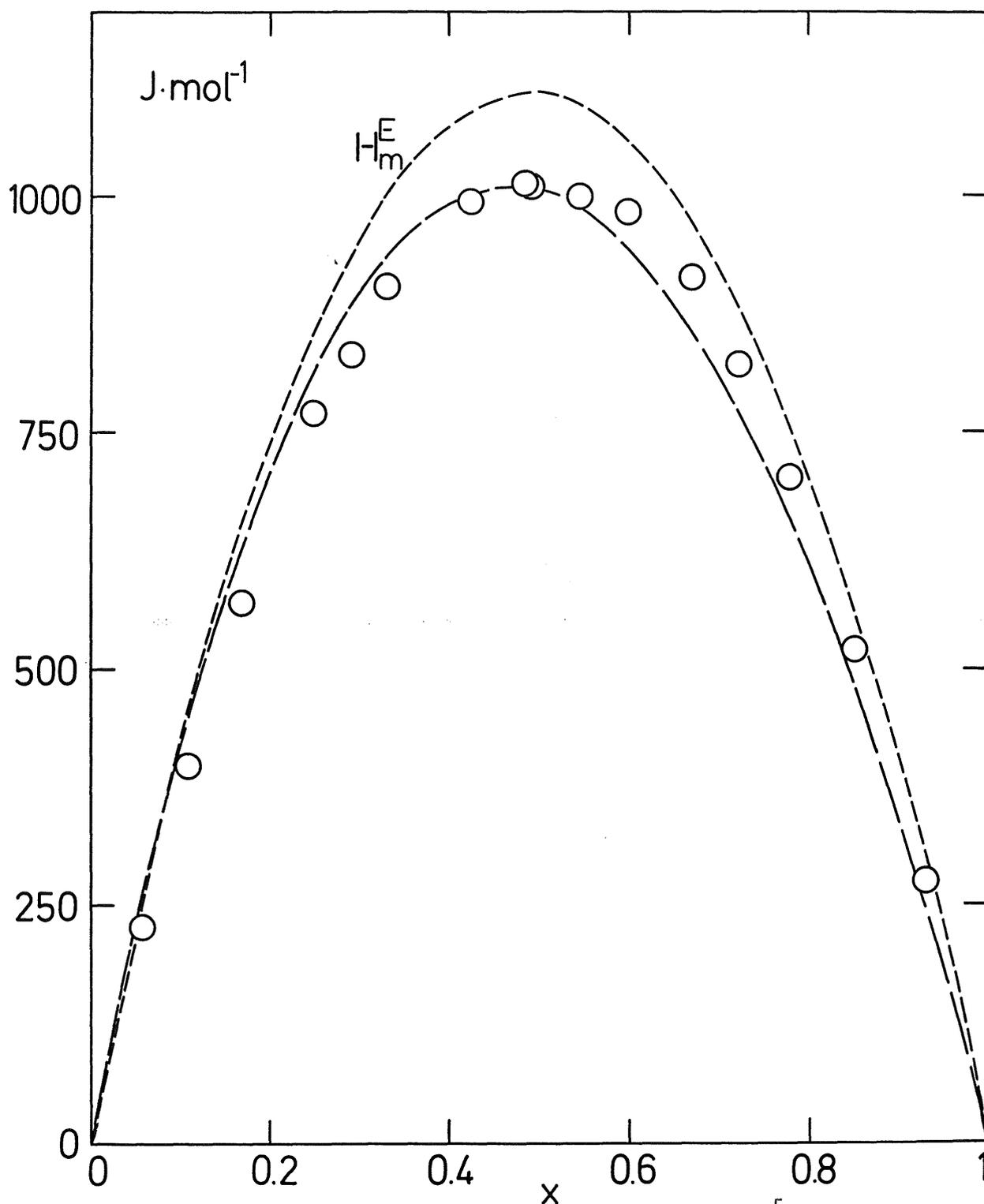


Fig. 4.5 (1-x) 2,2-dimetilbutano + (x) 1,2-dicloropropano; H_m^E : \circ , experimental;
 - - - - - , disquac ($q_{\text{DMB}} = 3.3896$); — — — — — , disquac ($q_{\text{DMB}} = 2.8200$)

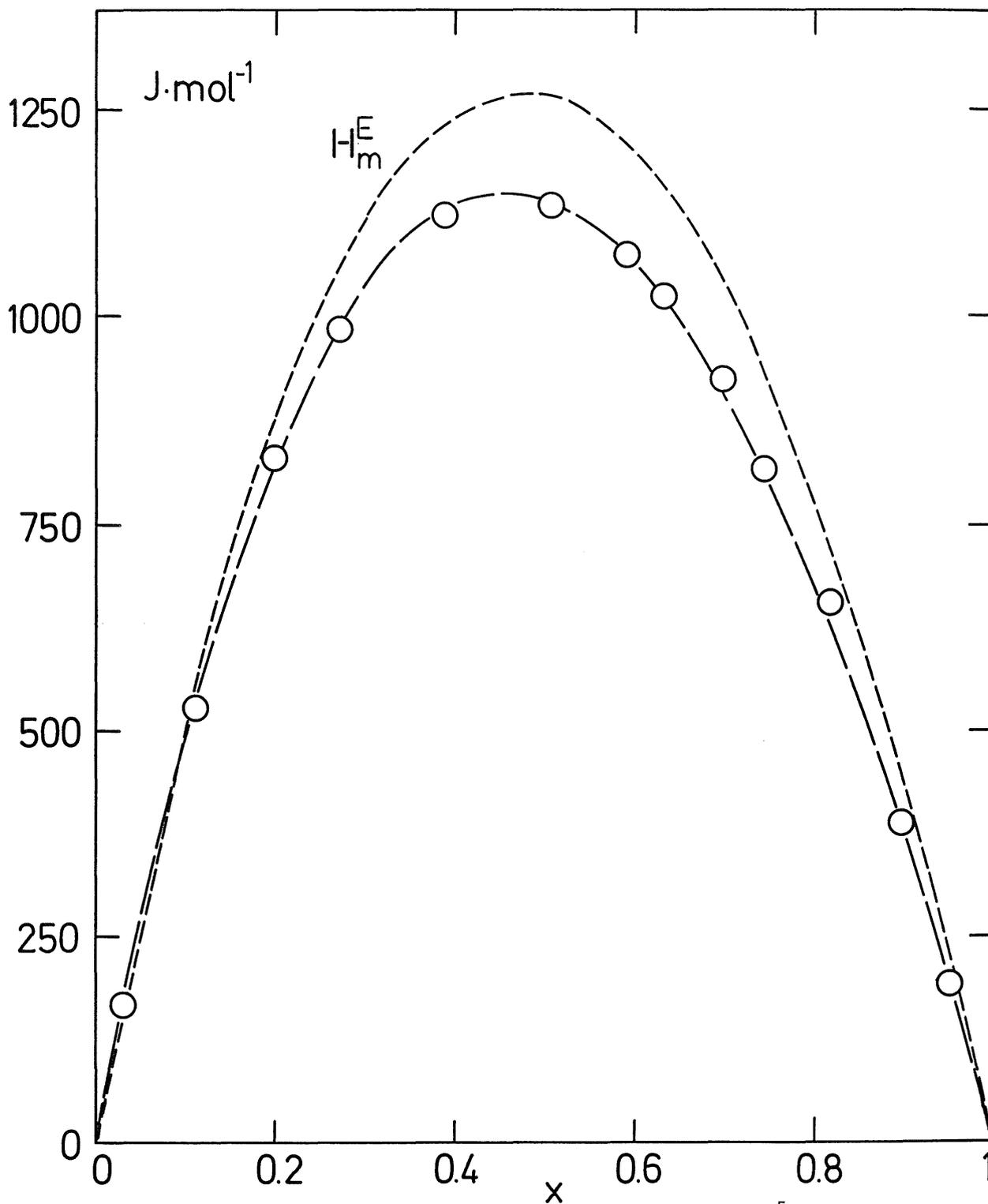


Fig. 4.6 (1-x) 2,2-dimetilbutano + (x) 1,3-dicloropropano; H_m^E : \circ , experimental;
 -----, disquac ($q_{\text{DMB}}=3.3896$); ———, disquac ($q_{\text{DMB}}=2.8200$)

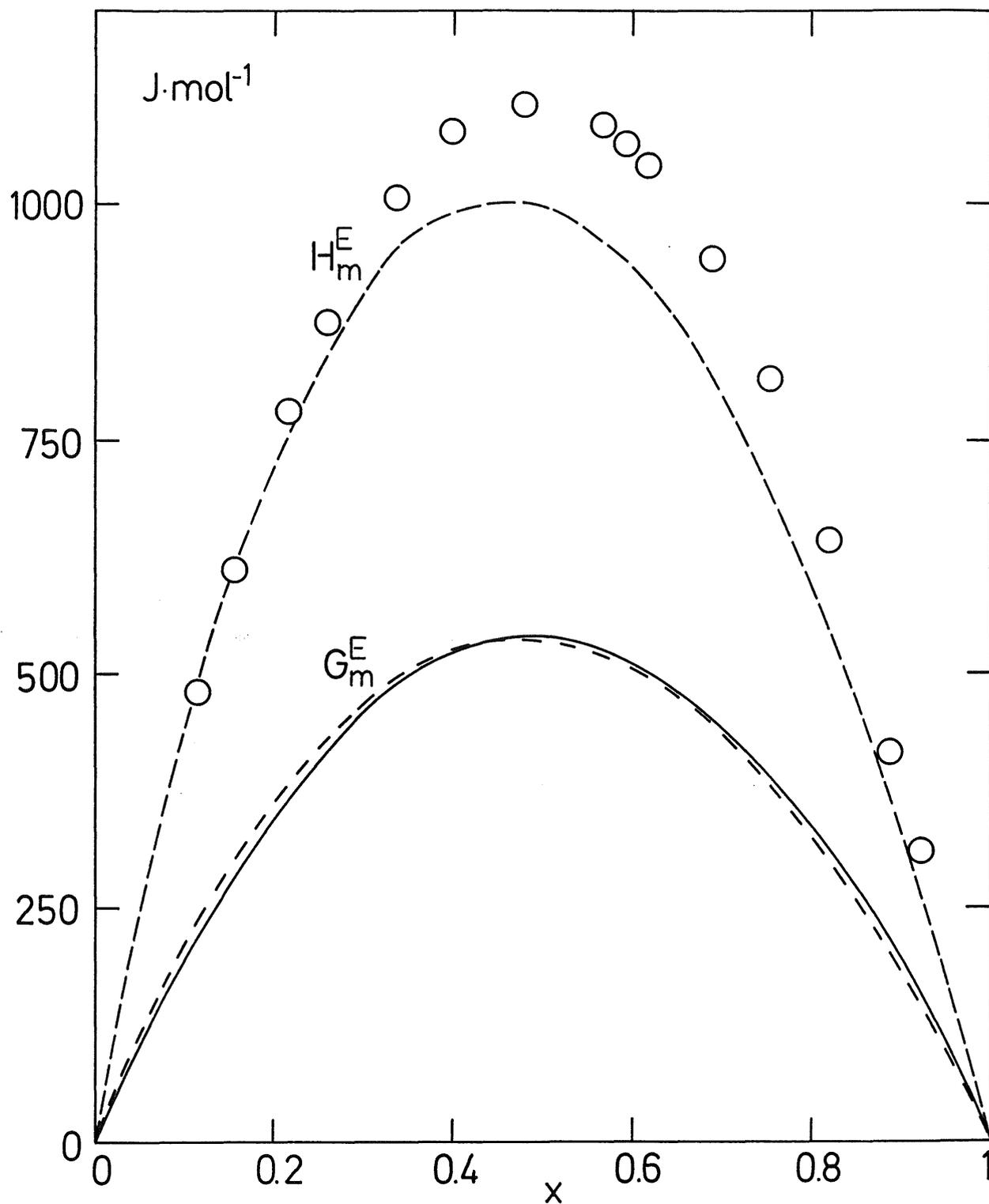


Fig. 4.7 (1-x) ciclohexano + (x) 1,2-dicloropropano; H_m^E : \circ , experimental;

-----, disquac. G_m^E : —, experimental; - - -, disquac.

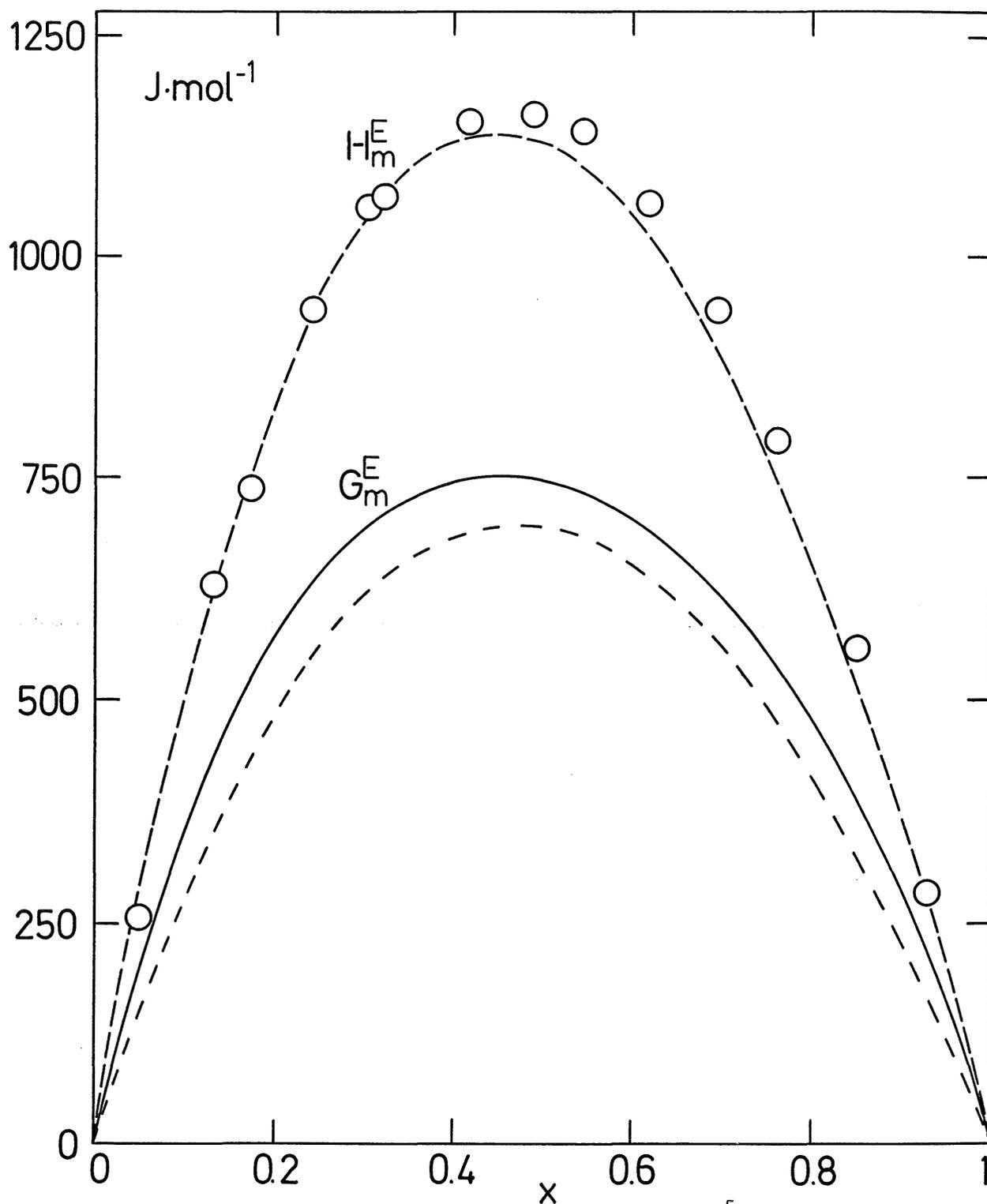


Fig. 4.8 (1-x) ciclohexano + (x) 1,3-dicloropropano; H_m^E : \circ , experimental;

-----, disquac. G_m^E : —, experimental; - - -, disquac.

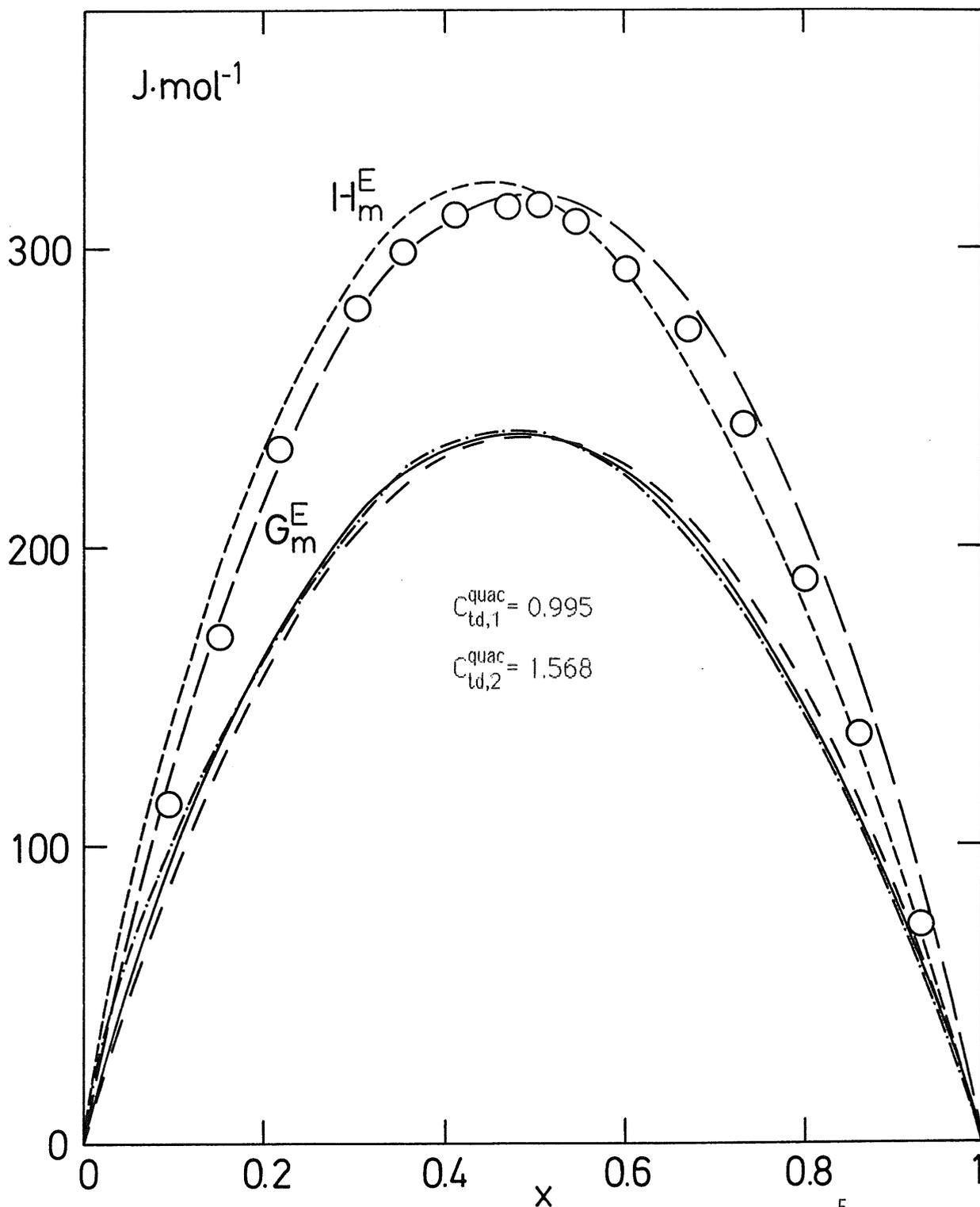


Fig. 4.9 (1-x) tetracloruro de carbono + (x) 1,2-dicloropropano; H_m^E :

○, experimental; — — —, modelo dispersivo; - - - - , modelo cuasiqímico.
 G_m^E : — — —, experimental; - - - - , modelo dispersivo; - · - · - · , modelo cuasiqímico.

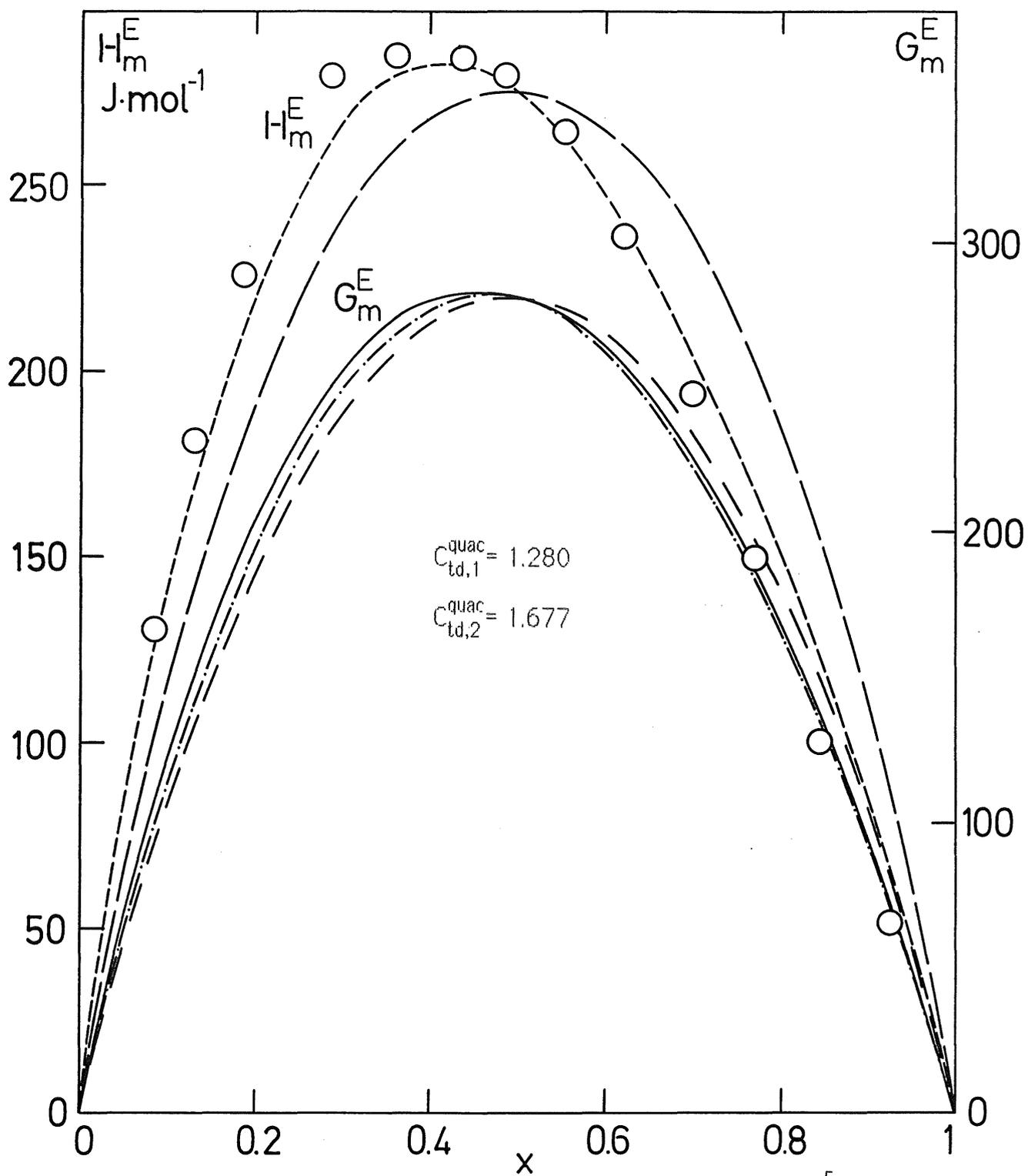


Fig. 4.10 (1-x) tetracloruro de carbono + (x) 1,3-dicloropropano; H_m^E :

\bigcirc , experimental; ———, modelo dispersivo; - - - - , modelo cuasiquímico.
 G_m^E : ———, experimental; — — —, modelo dispersivo; - · - · - , modelo cuasiquímico.

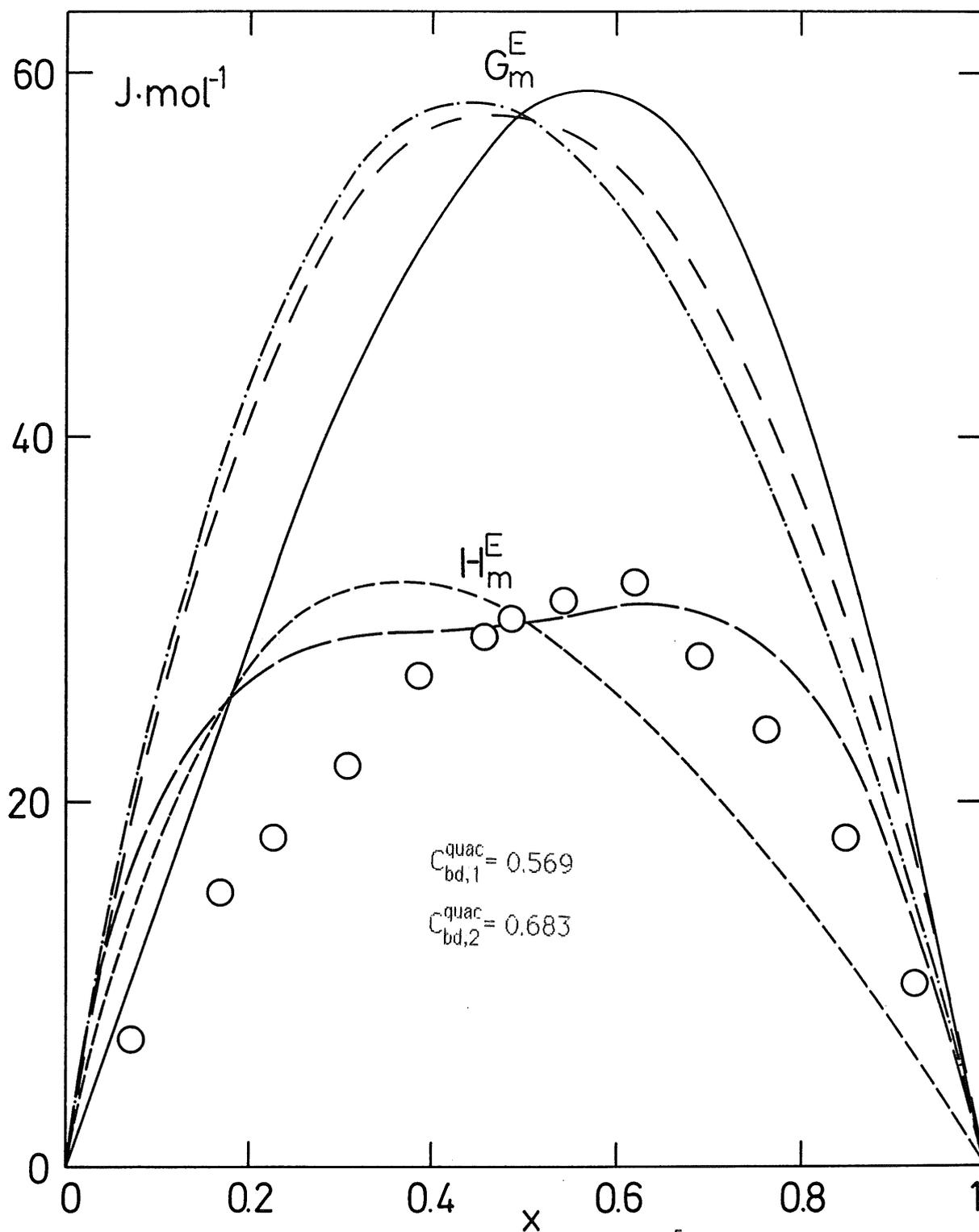


Fig. 4.11(1-x) benceno + (x) 1,2-dicloropropano; H_m^E : \circ , experimental;
 — — —, modelo dispersivo; — — — —, modelo cuasiquímico. G_m^E :
 — — — —, experimental; — — — —, modelo dispersivo; — · — · —, modelo
 cuasiquímico.

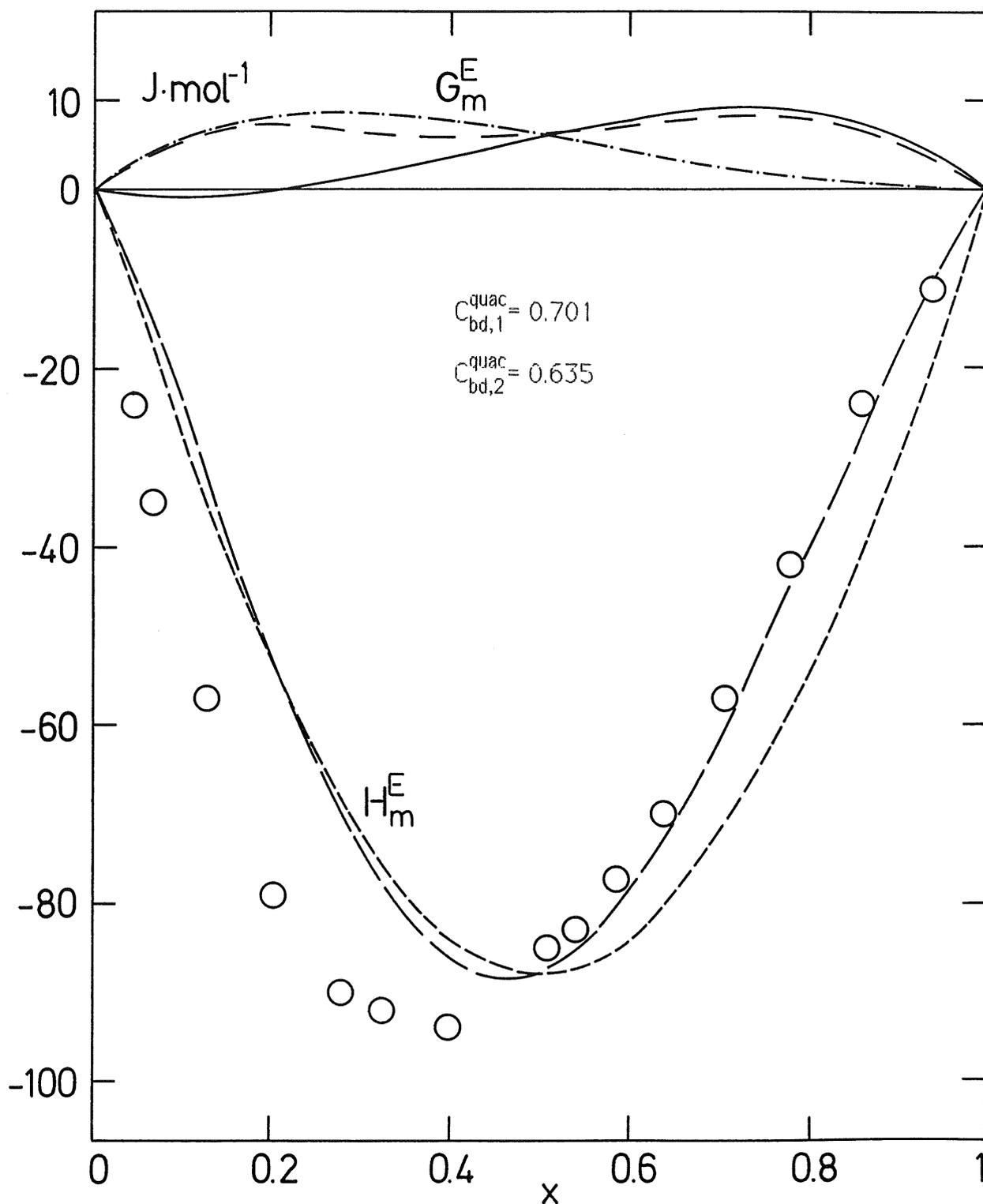


Fig. 4.12(1-x) benceno + (x) 1,3-dicloropropano; H_m^E : \circ , experimental;

——, modelo dispersivo; - - - -, modelo cuasiqumico. G_m^E :

——, experimental; - - -, modelo dispersivo; - · - · -, modelo cuasiqumico.

4.3 $C_{p,m}^E$ de datos $H_{p,m}^E$ a distintas temperaturas

En la sección anterior, el cálculo de parámetros se llevó a cabo en la aproximación $C_{st,3}=0$. En principio, este coeficiente mide la capacidad calorífica de la mezcla, y su ajuste daría una dependencia más correcta de g_{st} y h_{st} respecto de la temperatura; sin embargo, si existen efectos inter/intramoleculares no tenidos en cuenta en el esquema teórico del modelo, dicho coeficiente será sensible no sólo a la temperatura sino también a la composición del sistema. Ante la dificultad de encontrar una interpretación teórica de este parámetro, es preferible llevar a cabo un análisis cualitativo de los resultados experimentales.

Valores de H_m^E a fracciones molares redondeadas, se han fijado a una función lineal: $H_m^E(x,T)=a+bT$, y por diferenciación se calcula $C_{p,m}^E = b$.

Los resultados se representan en las figs.4.13-4.18.

Con alcanos, todas las curvas muestran una variación anómala con la composición, con un doble mínimo que recuerda el comportamiento de $1,2-C_2H_4Cl_2$.^(70,71) Con DMB, se observan dos mínimos y dos máximos; antes de tomar en consideración esta singularidad adicional, será necesario confirmar este comportamiento con medidas directas de $C_{p,m}^E$.

Recientemente, Saint-Victor y Patterson⁽¹⁰⁸⁾ han medido $C_{p,m}^E$ de mezclas (cetona + alcano), a temperaturas próximas a la crítica (UCST), obteniendo curvas positivas en W con mínimos negativos muy localizados en los extremos de la escala de concentración. Apoyándose en la teoría cuasiquímica de Guggenheim, proponen dos contribuciones, una negativa de forma parabólica para la mezcla desordenada, y otra positiva (más importante) por efectos de orientación. Probablemente, este

comportamiento se debe a las condiciones experimentales próximas a la separación de la fase con efectos de orientación particularmente intensos.

Nuestras curvas experimentales muestran más analogía con las observadas en sistemas (alcano + Y),⁽⁷⁰⁻⁷³⁾ siendo Y una molécula sencilla con grupos sustituyentes próximos, donde, tácitamente, se acepta que el comportamiento anómalo tiene su origen en la molécula Y. En principio, la curva experimental puede considerarse la resultante de una contribución negativa ("normal") y una positiva (conformacional). En la fig. 4.19 se representa una curva simétrica (hipotética) junto a las dos contribuciones.

La capacidad calorífica de exceso está directamente relacionada con la variación de "estructura" en el proceso de mezcla. Así $C_{p,m}^E < 0$, indica más "estructura" en los líquidos puros que en la solución y, en ausencia de efectos conformacionales, la representación sería una parábola negativa. Cuando el componente Y se mezcla con un disolvente inerte, disminuye la polaridad de medio y se produce un desplazamiento del equilibrio conformacional hacia el confórmero trans (bajo o nulo momento dipolar), a través del mecanismo de rotación interna. En esta conformación, la anisotropía del campo de fuerza de los sustituyentes será mayor, y mayor, por tanto, su capacidad para producir efectos de orientación responsables de la contribución positiva.

En los últimos años se ha ido acumulando información experimental de sistemas que muestran singularidades en las curvas $C_{p,m}^E - x$. Aunque existe coincidencia en que las fuerzas responsables de efectos de orientación juegan un papel importante, no parece probable que todos los comportamientos respondan a la misma interpretación, al menos, como

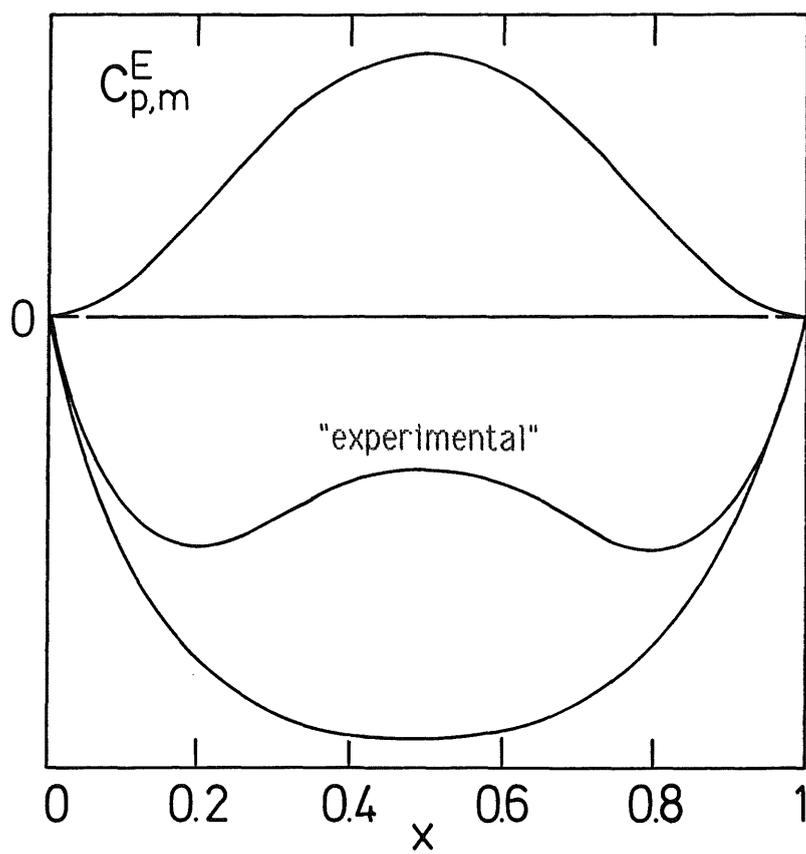


Fig. 4.19

argumento único. Por ello, es necesario ampliar la base experimental, siendo de especial interés la preparación de trabajos de carácter sistemático.

4.4 Teoría de Prigogine-Flory (PF) de mezclas binarias: relaciones fundamentales y tratamiento de resultados

La teoría de estados correspondientes puede aplicarse utilizando datos empíricos para obtener las distintas propiedades configuracionales (\tilde{U} , \tilde{C}_p , ...), o bien, estas propiedades pueden obtenerse sobre una base más fundamental utilizando un modelo. Prigogine y col.⁽¹⁵⁾ trabajan con la función de partición celular de Hirschfelder y Eyring con una dependencia de la energía configuracional respecto del volumen dada por un potencial Lennard-Jones (m,n):

$$\tilde{U} = \frac{-n\tilde{V}^{-\frac{m}{3}} + m\tilde{V}^{-\frac{n}{3}}}{n-m} \quad (4.44)$$

que conduce a la ecuación de estado,

$$\frac{\tilde{p}\tilde{V}}{\tilde{T}} = \left(1 - b\tilde{V}^{-\frac{1}{3}}\right)^{-1} + \frac{mn}{3(n-m)} \left(\tilde{V}^{-\frac{n}{3}} - \tilde{V}^{-\frac{m}{3}}\right) \quad (4.45)$$

En su tratamiento teórico, Flory⁽²¹⁾ utiliza también la función de partición de Hirschfelder y Eyring pero con una relación energía-volumen del tipo van der Waals:

$$\tilde{U} = -\frac{1}{\tilde{V}} \quad (4.46)$$

Esta relación puede obtenerse de la ec.(44) con $m=3$ y $n=\infty$, de modo que las ecuaciones de Flory resultan de las ecuaciones generales de la teoría de estados correspondientes para el potencial "singular" $(3,\infty)$.

El esquema conceptual de la teoría PF fue presentado en la introducción. En esta sección, se resumen las ecuaciones fundamentales de acuerdo con la notación original.

Cada molécula se considera constituida por \underline{r} segmentos (porciones isométricas), siendo \underline{s} el número de puntos de contacto intermolecular de cada segmento. El volumen por mol de segmentos se representa por v , y el volumen característico (hard-core) por v^* . Los correspondientes valores molares de estas cantidades serán:

$$V = rv \quad \text{y} \quad V^* = rv^* \quad (4.47)$$

El volumen reducido (\tilde{V}) de un mol de segmentos es,

$$\tilde{V} = \frac{V}{v^*} = \frac{V}{V^*} \quad (4.48)$$

relacionado con el coeficiente de expansión (α) por la ecuación:

$$\tilde{V} = \left[\frac{1 + \frac{4}{3} \alpha T}{1 + \alpha T} \right]^3 \quad (4.49)$$

A presión cero, la ecuación de estado proporciona la relación entre volumen reducido y la temperatura reducida:

$$\tilde{T} = \frac{\tilde{V}^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{4/3}} \quad (4.50)$$

que es la ecuación central de la teoría PF. Los parámetros característicos vienen dados:

$$T^* = T/\tilde{T} \quad (4.51)$$

y,

$$p^* = \gamma T \tilde{V}^2 \quad (4.52)$$

donde,

$$\gamma = \frac{\alpha}{\kappa_T} \quad (4.53)$$

es el coeficiente térmico de la presión, y κ_T el de compresibilidad isotérmico.

La temperatura reducida de una mezcla binaria, a fracción molar x_1 , viene dada:

$$\tilde{T} = \frac{\phi_1 p_1^* \tilde{T}_1 + \phi_2 p_2^* \tilde{T}_2}{\phi_1 p_1^* + \phi_2 p_2^* - \phi_1 \theta_2 X_{12}} \quad (4.54)$$

donde ϕ_1 y ϕ_2 representan fracciones de segmentos, y están definidas por,

$$\phi_2 = 1 - \phi_1 = \frac{x_2}{x_2 + x_1 (r_1/r_2)} \quad (4.55)$$

y la fracción de puntos de contacto, θ_2 :

$$\theta_2 = \frac{\phi_2}{\phi_2 + \phi_1 (s_1/s_2)} \quad (4.56)$$

La entalpía de exceso, volumen de exceso, y entropía residual* de mezcla, son:

$$H_m^E = x_1 p_1^* V_1^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_1} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + x_2 p_2^* V_2^* \left(\frac{1}{\tilde{v}_2} - \frac{1}{\tilde{v}} \right) + x_1 V_1^* \theta_2 X_{12} \tilde{v}^{-1} \quad (4.57)$$

*En la notación de Flory, el término residual indica la propiedad de mezcla no-combinatorial.

$$V_m^E = \left(x_1 V_1^* + x_2 V_2^* \right) \left(\tilde{V} - \phi_1 \tilde{V}_1 - \phi_2 \tilde{V}_2 \right) \quad (4.58)$$

y,

$$s^R = -3 \left[\frac{x_1 \rho_1^* V_1^*}{T_1^*} \ln \left(\frac{\tilde{V}_1^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right) + \frac{x_2 \rho_2^* V_2^*}{T_2^*} \ln \left(\frac{\tilde{V}_2^{1/3} - 1}{\tilde{V}^{1/3} - 1} \right) \right] \quad (4.59)$$

En las ecuaciones (54, 57), X_{12} es un parámetro que caracteriza la diferencia de energía entre un contacto $1 \leftrightarrow 2$ y el promedio de las interacciones en los compuestos puros.

Los parámetros geométricos \underline{r} y \underline{s} , aparecen en las ecuaciones que definen las propiedades de exceso como relaciones, r_1/r_2 y s_1/s_2 . Puesto que se adopta el mismo volumen característico para segmentos de ambas especies, de la ec.(47) resulta:

$$\frac{r_2}{r_1} = \frac{V_1^*}{V_2^*} \quad (4.60)$$

Además, si se acepta que el número de puntos de contacto sobre una molécula es proporcional al área de la esfera de igual volumen característico, se obtiene:

$$\frac{r_1 s_1}{r_2 s_2} = \left(\frac{V_1^*}{V_2^*} \right)^{2/3} \quad (4.61)$$

$$\frac{s_1}{s_2} = \left(\frac{V_2^*}{V_1^*} \right)^{1/3}$$

De acuerdo con la ec.(57), H_m^E depende explícitamente de X_{12} y de forma implícita a través del volumen reducido de mezcla (\tilde{v}). V_m^E , definido por la ec.(58), viene dado en función de \tilde{v} de mezcla y, por tanto, sólo guarda una relación indirecta con X_{12} . La conexión entre X_{12} y v se apoya en las ecuaciones (50) y (54).

El ensayo de la teoría de Flory se lleva a cabo fijando simultáneamente X_{12} y \tilde{v} , al dato experimental de entalpía de exceso. Inicialmente, se parte de un \tilde{v} de mezcla ideal: $\tilde{v} = \phi_1 \tilde{v}_1 + \phi_2 \tilde{v}_2$, que llevada la ec.(57) nos da el primer X_{12} del que se obtendrá un segundo \tilde{v} , y así sucesivamente hasta conseguir la convergencia que se logra en unas pocas iteraciones.

Con el volumen reducido obtenido y la ec.(58), se pueden calcular las previsiones de Flory para el volumen de exceso. En la tabla 4.4, se recogen propiedades de los líquidos puros junto a los parámetros característicos calculados que intervienen en la teoría de Flory.

TABLA 4.4 Propiedades y parámetros característicos de los líquidos puros, a 298.15K

Compuesto	V_m cm ³ .mol ⁻¹	$\alpha \times 10^3$ K ⁻¹	κ_T TPa ⁻¹	V^* cm ³ .mol ⁻¹	T^* K ⁻¹	p^* J.cm ⁻³
n-C ₆ H ₁₄ ^a	131.60	1.385	1701	99.57	4439	424
n-C ₁₆ H ₃₄ ^b	294.21	0.901	873	239.77	5549	464
(CH ₃) ₃ CCH ₂ CH ₃ ^d	133.78			100.01	4320	379
c-C ₆ H ₁₂ ^a	108.72	1.206	1120	84.38	4742	533
CCl ₄ ^a	97.08	1.229	1076	75.09	4698	569
C ₆ H ₆ ^a	89.40	1.222	970	69.22	4711	629
1,2-C ₃ H ₆ Cl ₂	98.29	0.9877 ^e	1018 ^f	78.94	5267	449
1,3-C ₃ H ₆ Cl ₂	95.76	1.261 ^e	801 ^f	73.73	4639	792

^aRef.21; ^bRef.109; ^dRef.43; ^ecalculados de medidas de densidad a distintas temperaturas; ^fobtenidos de la ecuación (ref.110):

$$\kappa_T = V_c / RT_c (1.0 - 0.89 \omega^{1/2}) \exp [6.9547 - 76.2853 T_r + 191.3060 T_r^2 - 203.5472 T_r^3 + 82.7631 T_r^4]$$

con constantes críticas (1,2-C₃H₆Cl₂: T_c=572K, V_c=299cm³.mol⁻¹; 1,2-C₃H₆Cl₂: T_c=603K, V_c=303cm³.mol⁻¹) calculadas por el método de Lydersen,⁽¹¹¹⁾ y factor acéntrico (1,2-C₃H₆Cl₂: ω =0.27; 1,3-C₃H₆Cl₂: ω =0.30) por el método de Edmister.⁽¹¹¹⁾

En la tabla 4.5 se muestran los valores experimentales y los calculados para V_m^E a $x=0.5$.

TABLA 4.5 Volumen de exceso, experimental y de Flory, a $x=0.5$ y 298.15K

B	$\frac{H_m^E}{\text{J.mol}^{-1}}$	$\frac{X_{12}}{\text{J.cm}^{-1}}$	$\frac{V_m^E}{\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}}$	
			Exp	Calc
(x)1,2-C ₃ H ₆ Cl ₂ + (1-x) B				
n-C ₆ H ₁₄	1098	46.3	0.535	0.873
n-C ₁₆ H ₃₄	1600	40.0	1.381	1.142
c-C ₆ H ₁₂	1049	48.9	0.845	0.985
CCl ₄	317	16.4	0.234	0.415
C ₆ H ₆	29	2.1	0.220	0.260
(x)1,3-C ₃ H ₆ Cl ₂ + (1-x) B				
n-C ₆ H ₁₄	1251	52.5	-0.021	0.758
n-C ₁₆ H ₃₄	1873	49.0	1.043	2.286
c-C ₆ H ₁₂	1161	54.4	0.556	0.908
CCl ₄	275	13.9	-0.154	0.222
C ₆ H ₆	-87	-4.7	0.066	-0.027

5. DISCUSION

En la tabla 5.1 se muestran coeficientes cuasiquímicos calculados en este trabajo y valores de la literatura. Para 1,3-DCP, nuestros valores son inferiores en, aproximadamente, un 1%. Al comparar los coeficientes del 1,2-dicloroetano y 1,2-dicloropropano, se observa que la sustitución de un hidrógeno por un metilo disminuye los efectos de orientación. Si se tienen en cuenta datos de momento dipolar [1,2-C₃H₆Cl₂: μ =1.46-1.68 D (71-235°C); 1,2-C₂H₄Cl₂: μ =1.12-1.54 D (32-271 °C)],⁽¹¹²⁾ este resultado se puede relacionar con la mayor abundancia de conformaciones gauche en 1,2-DCP.

TABLA 5.1 Coeficientes de intercambio cuasiquímicos, $C_{sd,l}^{quac}$, con n-alcanos (s=a) o ciclohexano (c)

cloroalcano	l	$C_{sd,l}^{quac}$	
		Ref. 91	este trabajo
1,2-C ₂ H ₄ Cl ₂	1	1.67	—
	2	3.20	—
1,2-C ₃ H ₆ Cl ₂	1	—	1.46
	2	—	2.64
1,3-C ₃ H ₆ Cl ₂	1	2.08	1.94
	2	3.46	3.13

El comportamiento experimental de ambos DCP en distintos disolventes no polares, ha sido tratado en el esquema teórico del modelo DISQUAC de contribución de grupos. Con n-hexano y n-hexadecano, las curvas teóricas (figs. 4.1-4.4) son satisfactorias, particularmente la entalpía de exceso. Para el isómero ramificado (DMB), con los parámetros geométricos de Bondi, el modelo predice entalpías de exceso mayores que las experimentales (figs. 4.5 y 4.6), probablemente debido a la ramificación que dificulta el empaquetamiento y la formación de contactos. De acuerdo con el modelo, este efecto equivale a disminuir la superficie molecular del DMB que en este trabajo ha sido fijada con el valor experimental, $H_m^E(x=0.5)$ del sistema (DMB + 1,3-DCP); la curva teórica así obtenida, ajusta francamente bien los puntos experimentales con 1,3-DCP, y algo peor con 1,2-DCP.

Cuando el alcano es ciclohexano, la teoría reproduce bien G_m^E de mezclas con 1,2-DCP y mal H_m^E , mientras que con 1,3-DCP sucede al revés, la previsión es aceptable para H_m^E y claramente inferior al experimental en G_m^E . Para el sistema (c-C₆H₁₂ + 1,2-DCP), la diferencia, $H_m^E - G_m^E = TS_m^E$, es mayor que la calculada y menor para (c-C₆H₁₂ + 1,3-DCP). Probablemente, estas diferencias entre teoría y experiencia (figs. 4.7, 4.8) son de origen entrópico, por efectos no tenidos en cuenta en el modelo y que se manifiestan con ciclohexano por su mayor eficacia para actuar como rompedor de orden de corto alcance.^(54, 55)

Con tetraclorometano, se han ensayado las dos posibilidades para el contacto, cloro(DCP)/cloro(CCl₄): todo dispersivo o cuasiquímico. Con 1,2-DCP, la teoría trabaja mejor en la aproximación dispersiva (fig 4.9),

mientras que con 1,3-DCP los resultados son superiores en la versión cuasiquímica (fig. 4.10).

Mezclas bencénicas están controladas por la interacción $Cl \leftrightarrow \Pi$, y se caracterizan por valores bajos de las propiedades de exceso. La teoría no reproduce la asimetría de las curvas, sin embargo, si se tiene en cuenta el tamaño de la escala de energía, el comportamiento no es tan malo como puede parecer de la observación de las figs. 4.11 y 12. En cualquier caso, el desacuerdo en la simetría parece indicar que, en su formulación actual, la teoría no es adecuada para interpretar el comportamiento de estas mezclas.

Los resultados obtenidos del análisis DISQUAC, son consistentes con la existencia de interacciones, a través del espacio, entre grupos próximos en la molécula. Su importancia creciente con la proximidad, tiene un efecto directo sobre las fuerzas intermoleculares por la perturbación que sufren los orbitales más externos de los grupos. Probablemente, la perturbación implica un cierto grado de deslocalización electrónica que aumenta el carácter dispersivo de las interacciones y disminuye, por tanto, su capacidad para inducir efectos orientacionales. Así, los coeficientes cuasi-químicos que caracterizan los contactos cloro/alifático son menores en 1,2-DCP (mayor efecto de proximidad) que en 1,3-DCP.

Apoyándonos en estas ideas, hemos comprobado que es posible mejorar las previsiones DISQUAC en ciclohexano, aumentando $C_{cd,2}^{dis}$ y disminuyendo $C_{cd,2}^{quac}$ con 1,2-DCP, y con 1,3-DCP modificando en sentido contrario los coeficientes $C_{cd,1}$. Con 1,2-DCP, donde las diferencias son mayores, hemos comprobado que trabajando con los coeficientes

dispersivos del contacto alifático/cloro -mayores que los tabulados para ciclohexano- las previsiones de la teoría mejoran sensiblemente. Sin embargo, estos valores carecen de la generalidad que poseen los coeficientes obtenidos de estudios sistemáticos, así que parece razonable posponer cualquier modificación del cuadro de coeficientes a futuros refinamientos del modelo, particularmente con la utilización del tercer coeficiente $C_{st,3}$.

El mayor carácter dispersivo de los contactos con 1,2-DCP se manifiesta también en mezclas con tetraclorometano, donde hemos visto que el comportamiento experimental se reproduce mejor cuando el contacto cloro(DCP)/cloro(CCl_4) se trata como totalmente dispersivo con 1,2-DCP, y totalmente cuasi-químico con 1,3-DCP.

El modelo de líquido que desarrolla la teoría de Flory es uno en que las moléculas se encuentran distribuidas al azar y las fuerzas intermoleculares son de naturaleza dispersiva, tanto en los líquidos puros como en la mezcla. Los resultados de Flory sobre el comportamiento volumétrico de nuestros sistemas, permiten una diferenciación sencilla atendiendo al componente diclorado. Así, con 1,2-DCP la aproximación observada entre teoría y resultados experimentales puede interpretarse como que estas mezclas se ajustan aceptablemente al esquema conceptual de la teoría de Flory. Sin embargo, con 1,3-DCP las previsiones teóricas son francamente pobres. Así pues, los datos volumétricos confirman el mayor carácter dispersivo de las interacciones con 1,2-DCP debido, probablemente, a una correspondencia entre "efecto de proximidad" ↔ contribución dispersiva y, paralelamente, un descenso de los efectos orientacionales.

6. CONCLUSIONES

1. Se han medido entalpías y volúmenes de exceso de 1,2/1,3-dicloropropano, + n-hexano, + n-hexadecano, + 2,2-dimetilbutano, + ciclohexano, + tetraclorometano y, + benceno. Las entalpías se han determinado a cuatro temperaturas, en el intervalo 288.15-318.15K (298.15-328.15K con n-hexadecano), y a 298.15 y 318.15K los volúmenes de exceso.
2. Los resultados se han ajustado al ya clásico polinomio de tipo Redlich-Kister:

$$Q_m^E = x(1-x) \sum_{i=0} A_i (1-2x)^i$$

donde $Q = H$ ó V , y x representa la fracción molar de dicloropropano.

3. A fracciones molares redondeadas, se han calculado capacidades caloríficas de exceso. Con alcanos, las curvas $C_{p,m}^E - x$ muestran doble mínimo, y se sugiere una interpretación que atiende al equilibrio conformacional y efectos de orientación.
4. A 298.15K, las entalpías de exceso han sido tratadas en un esquema teórico de contribución de grupos (DISQUAC). Se han calculado algunos coeficientes de energía de intercambio, y se ha ajustado la superficie molecular del 2,2-dimetilbutano.

5. Globalmente, las mezclas estudiadas responden aceptablemente al esquema teórico, excepto con benceno donde el modelo no da cuenta de la asimetría experimental.
6. La contribución cuasiquímica (efectos orientacionales) es mayor en 1,3-DCP que en 1,2-DCP, y se observa que es posible mejorar las previsiones del modelo DISQUAC si se aumenta la contribución dispersiva en 1,2-DCP, particularmente en mezclas con ciclohexano.
7. Los volúmenes de exceso se han tratado en el esquema teórico de Flory (versión original). Con 1,2-DCP, todos los sistemas se aproximan a las previsiones teóricas, sin embargo, con 1,3-DCP los resultados son francamente malos.
8. Los resultados de los ensayos teóricos de entalpías y volúmenes de exceso sugieren mayores efectos orientacionales en 1,3-DCP, y mayor carácter dispersivo de las interacciones, en 1,2-DCP, por efecto de proximidad.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Hohler, F. The Liquid State. Verlag Chemie. Weinheim 1972.
2. Barker, J.A; Henderson, D. Rev. Mod. Phys. 1976, 48, 587.
3. Chandler, D. Ann. Rev. Phys. Chem. 1978, 29, 441.
4. Wertheim, M. S, Ann. Rev. Phys. Chem. 1979, 30, 471.
5. Boublik, T; Nezbeda, I; Hlavaty, K. Statistical Thermodynamics of Simple Liquids and their Mixtures. Elsevier. Amsterdam 1980.
6. Rowlinson, J. S; Swinton, F. L. Liquids and Liquid Mixtures. 3^a ed. Butterworths. London 1982.
7. Montroll, E. W; Lebowitz, J. L. The Liquid State of Matter: Fluids, Simple and Complex. North-Holland, Amsterdam 1982.
8. Gray, C. G; Gubbins, K. E. Theory of Molecular Fluids Clarendon Press, Oxford 1984.
9. Kehiaian, H. V. Pure Appl. Chem. 1985, 57, 15.
10. Wilhelm, E. Thermochim. Acta, 1985, 57, 15.
11. Bhattacharyya, S.N; Costas, M; Patterson, D; Tra, H. V. Fluid Phase Equil. 1985, 20, 27.
12. Rowlinson, J. S. Dissensions of the Faraday Soc, 1970, 49, 30.
13. Weeks, J. D; Chandler, D; Andersen, H. C. J. Chem. Phys. 1971, 54, 5237.
14. Longuet-Higgins, H. C; Widom, B. Mol. Phys. 1964, 8, 54.
15. Prigogine, I. The Molecular Theory of Solutions. North-Holland. Amsterdam. 1957.
16. Beret, S; Prausnitz, J. M. AIChE J. 1975, 21, 1123.

17. Donohue, M. D; Prausnitz, J. M. *AIChE J.* 1978, 241, 849.
18. Wilhelm, E. *J. Chem. Phys.* 1974, 60, 3896.
19. Alder, B. I; Young, D. A; Merrk, M. A. *J. Chem. Phys.* 1972, 56, 3013.
20. Chien, C. H; Greenkorn, R. A; Chao, K. C. *AIChE J.* 1983, 29, 560.
21. Flory, P. J. *J. Am. Chem. Soc.* 1965, 87, 1833.
22. Patterson, D; Delmas, G. *Disc. Faraday Soc.* 1970, 49, 98.
23. Tonks, L. *Phys. Rev.* 1936, 50, 935.
24. Heintz, A; Lichtenthaler, R. *N. Ber. Bunsenges Phys. Chem.* 1980, 84, 890.
25. Renuncio, J. A. R; Prausnitz, L. M. *Macromolecules*, 1976, 9, 898.
26. Shiomi, T; Fujisawa, K; Hamada, F; Nakajima, A. *J. C. S. Faraday II.* 1980, 76, 895.
27. Rubio, R.G; Renuncio, J. A. R; Mendiña, C; Diaz Peña, M. *An. Quim.* 1984, 81, 82.
28. Gracia, M; Otin, S; Gutiérrez Losa, C. *J. Chem. Thermodynamics.* 1974, 6, 701.
29. Gracia, M; Otin, S; Gutiérrez Losa, C. *J. Chem. Thermodynamics.* 1975, 7, 293.
30. Viguera, J; Valero, J; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. *J. Chim. Phys.* 1981, 78, 149.
31. Baker, A. D; Betteridge, D. *Photoelectron Spectroscopy.* Pergamon Press: London. 1972. p.60-75.
32. Chau, F. T; McDowell, C. A. *J. Electron Spectrosc.* 1975, 6, 365.
33. Chau, F. T; McDowell, C. A. *J. Phys. Chem.* 1976, 80, 2923.
34. Kehiaian, H. V; Sosnkowska-Kehiaian; Hryniewicz, R. *J. Chim. Phys.* 1971, 68, 922.

35. Grolier, Y,-P. E; K. Sosnkowska-Kehiaian; Kehiaian, H. V. J. Chim. Phys. 1973, 70, 367.
36. Grolier, Y,-P. E; Kehiaian, H. V. J. Chim. Phys. 1973, 70, 807.
37. Kehiaian, H. V. Chemical Thermodynamic Data on Fluids and Fluids Mixtures. Conference Proceedings, National Physical Laboratory, Teddington, Middlesex, UK, 11-12 September, 1987. IPC Science and Technology Press, 121 (1979).
38. Polo, C; Gutiérrez Losa, C; Kechavarz, M.-R; Kehiaian, H. V. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980, 84, 525.
39. Ferino, I; Marongiu, B; Salinas, V; Torralba, S; Kehiaian, H. V. Fluid Phase Equilibria 1983, 11, 1.
40. Bothorel, P. J. J. Colloid Interface Sci. 1968, 27, 529.
41. Fischer, E. W; Strobl, G. R; Dettenmaier, M; Stamm, M; Seidl, N. Disc. Faraday Soc, 1979, 68, 14.
42. Flory, C. J. Disc. Faraday Soc. 1979, 68, 14.
43. Lam, V. J; Bicker, P; Patterson, D; Tancrede, P. J. Chem. Soc, Faraday II 1974, 70, 1465.
44. Croucher, M. D; Patterson, D. J. Chem. Soc. Faraday II, 1974, 70, 1479.
45. Tancrede, P; Patterson, D; Lam, V. T. J. Chem. Soc. Faraday II, 1975, 71, 985.
46. Barbe, M; Patterson, D. J. Phys. Chem. 1976, 80, 2435.
47. Tancrede, P; Bothorel, P; St. Romain, P; Patterson, D. J. Chem. Soc. Faraday II, 1977, 73, 15.
48. Tancrede, P; Patterson, D; Bothorel, P. J. Chem. Soc. Faraday II, 1977, 73, 29.
49. Barbe, M; Patterson, D. J. Phys. Chem. 1978, 82, 40.

50. Costas, M; Bhattacharyya, S. N; Patterson, D. J. Chem. Soc. Faraday I, 1985, 81, 387.
51. Bendler, J. J. (a) Macromolecules, 1977, 10, 162; (b) Mol. Cryst. Liq. Cryst. 1977, 38, 19.
52. Heintz, A; Lichtenthaler, R. N. Angew. Chem. Int. Ed. 1982, 21, 184.
53. Heintz, A; Lichtenthaler, R. N. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1980, 84, 890.
54. Valero, J; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. J. Chem. Thermodynamics 1980, 12, 621.
55. Valero, J; López, M. C; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. J. Chem. Thermodynamics 1980, 12, 627.
56. Costas, M. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1985, 89, 850.
57. Wilhelm, E; Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977, 81, 1150.
58. Wilhelm, E; Inglese, A; Grolier, J.-P. E; Kehiaian, H. V. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1978, 82, 384.
59. Wilhelm, E; Inglese, A; Quint, J. R; Grolier, J.-P. E. J. Chem. Thermodynamics 1982, 14, 303.
60. Grolier, J.-P. E; Inglese, A; Roux, A. H; Wilhelm, E. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981, 85, 768.
61. Inglese, A; Wilhelm, E; Grolier, J.-P. E; Kehiaian, H. V. J. Chem. Thermodynamics 1980, 12, 217.
62. Inglese, A; Dell'Atti, A; Costagnolo, M; Giglio, A. J. Chem. Thermodynamics 1983, 15, 253.
63. Baños, I; Valero, J; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983, 87, 866.

64. Valero, J; Bueno, M. C; Pérez, P; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. J. Chem. Thermodynamics 1984, 16, 711.
65. Pérez, P; Florian, A; Lázaro, B; Valero, J; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1983, 87, 5.
66. Morón, M. C; Pérez, P; Royo, F; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza 1985, 40, 51.
67. Morón, M. C; Pérez, P; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. J. Chem. Thermodynamics 1985, 17, 733.
68. Iribarren, J. I; Pérez, P; Royo, F; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza 1986, 41, 93.
69. Iribarren, J. I; Pérez, P; Royo, F; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza 1986, 41, 115.
70. Wilhelm, E; Grolier, J.-P. E; Karbalai Ghafsemi, M. H. Thermochem. Acta 1979, 28, 59.
71. Laínez, A; Roux-Desgranges, G; Grolier, J.-P. E; Wilhelm, E. Fluid Phase Equilibria 1985, 20, 47.
72. Inglese, A; Grolier, J.-P. E; Wilhelm, E. Fluid Phase Equilibria 1984, 15, 287.
73. (a) Inglese, A; Wilhelm, E; Grolier, J.-P. E. 37th Annual Calorimetry Conference, Snobird, Utah, U. S. A. 20 to 23 July 1982, Paper No. 54.
(b) Grolier, J.-P. E; Inglese, A; Wilhelm, E. J. Chem. Thermodynamics 1984, 16, 67.
74. Grolier, J.-P. E; Benson, G. C. Can. J. Chem. 1984, 62, 949.
75. Kimura, F; D'Arcy, P. J; Sugamori, M. E; Benson, G. C. Thermochem. Acta 1983, 64, 149.

76. Langmuir, I. Third Colloid Symposium Monograph. New York: Chemical Catalog Co. 1925.
77. Pierotti, G. C; Deal, C. H; Derr, E. L; Porter, P. E. J. Amer. Chem. Soc. 1956, 78, 2989.
78. Pierotti, G. C; Deal, C. H; Derr, E. L. Ind. Eng. Chem. 1959, 51, 95.
79. Deal, C. H; Derr, E. L. Ind. Eng. Chem. 1968, 60(No 4), 28.
80. Wilson, G. M; Deal, C. H. Ind. Eng. Chem. Fundam. 1962, 1, 20.
81. Derr, E. L; Deal, C. H. Inst. Chem. Eng, Symp. Ser. N. 32, 3: 1962, 40.
82. Lai, T. T; Doan-Nguyen, T. H; Vera, J. H; Ratcliff, G.A. Can. J. Chem. Eng. 1978, 56, 358.
83. Fredenslund, Aa; Jones, R.L; Prausnitz, J. M. AIChE J. 1975, 21, 1086.
84. Abrams, D. S; Prausnitz, J. M. AIChE J. 1975, 21, 116.
85. Maurer, G; Prausnitz, J. M. Fluid Phase Equilibria 1978, 2, 91.
86. Guggenheim, E. A. Mixtures. Clarendon Press. Oxford 1952.
87. Barker, J. A; Smith, F. J. Chem. Phys. 199954, 22, 375.
88. Kehiaian, H. V; Grolier, J.-P. E; Benson, G. C. J. Chim. 1978, 75, 1031.
89. Kehiaian, H. V. Fluid Phase Equilibria 1983, 13, 243.
90. Bondi, A. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. Wiley New York 1968.
91. Kehiaian, H. V; Marongiu, B. Fluid Phase Equilibria 1988, 40, 23.
92. Kehiaian, H. V; Marongiu, B. Fluid Phase Equilibria 1985, 21, 197.
93. Gmehling, J; Weidlich, U. Measurement, Evaluation and Prediction of Phase Equilibria. H. V. Kehiaian and H. Renon (Editores), Elsevier, Amsterdam. p. 986. p.171.
94. Larsen, B. L. Tesis Doctoral. Technical University of Denmark. 1986. p. 138.

95. Timmermans, J. Physico-Chemical Constants of Pure Organic Compounds. Elsevier. V. I. (1950), V. II. (1965).
96. Handbook of Chemistry and Physics, 58TH Edition. 1977-78. CRC Press, Inc.
97. Gutiérrez Losa, C; Gracia M. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza XXVI, 1971, 101.
98. Duncan, W. A; Sheridan, J. P; Swinton, F. L. Trans. Faraday Soc. 1966, 62, 1090.
99. Royo, F. M; Gracia, M; Gutiérrez Losa C. Rev. Acad. Ciencias Zaragoza 1980, 35, 75.
100. Reeder, J; Knobler, C. M; Scott, R. L. J. Cheml Thermodynamics 1975, 7, 345.
101. Bueno, M^a. C. Tesina de Licenciatura. Dpto. Q. Física. Zaragoza. 1983.
102. Kehiaian, H. V. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1977, 81, 908.
103. Bondi, A .V. Physical Properties of Molecular Crystals, Liquids and Glasses. Wiley. 1968. p.502.
104. Kehiaian, H. V; Guieu, R; Faradizadeh, A; Carbonel, L. Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 1981, 85, 132.
105. Pérez, P; Valero, J; Gracia, M; Gutiérrez Losa, C. J. Chem. Thermodynamycs 1989,21,259.
106. Kehiaian, H. V; Marongiu, B. Fluid Phase Equilibria. 1988, 42, 141.
107. García - Lisbona, M. N. Tesina de Licenciatura. Dpto. Química Física. Zaragoza. 1988.
108. Saint-Victor, M. E; Patterson, D. Fluid Phase Equilibria 1987, 35, 237.
109. Orwoll, R. A; Flory, P. J.. J. Am. Chem. Soc. 1967, 89, 6814.
110. Chueh. P. L; Prausnitz, J. Am. Inst. Chem. Eng. J. 1969, 15, 471.

111. Reid, R. C; Sherwood, T. K. The Properties of Gases and Liquids. Mac Graw-Hill; New York. 1958.

112. Smith, J. W. Electric Dipole Moments. Buterworths. London 1955. p. 291.