

UNIVERSIDAD NACIONAL DE TUCUMÁN

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología



“Estudio Termodinámico y Espectroscópico de Sistemas Binarios que Presentan Interacciones por Enlace de Hidrógeno. Influencia del Incremento de la Cadena Hidrocarbonada, de la Ramificación y de la Función.”

**Trabajo de tesis para optar por el título de
Doctor en Ciencias Exactas e Ingeniería – FACET – UNT**

Lic. Viviana del Valle Campos

Directora: Dra. Ana Clelia Gómez Marigliano

2025

Indice

RESUMEN.....	iv
Autoridades.....	vi
CAPÍTULO 1.....	1
<i>INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES</i>	1
1.1.- Propiedades fundamentales de las soluciones perfectas.....	2
1.2.- Soluciones perfectas y soluciones ideales.....	3
1.3.- Equilibrio solución–vapor.	4
1.4.-Funciones Termodinámicas de Exceso	13
1.5.- Clasificación termodinámica de soluciones no ideales	20
1.6.-Resumen Capítulo 1	23
CAPÍTULO 2.....	25
<i>INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE FUERZAS INTERMOLECULARES</i>	25
2.1. Clasificación de Fuerzas Intermoleculares	25
• Sustancias Puras.....	28
•Mezclas	28
CAPÍTULO 3.....	31
<i>FUNDAMENTOS DE LAS ESPECTROSCOPIAS DE INFRARROJO Y RAMAN</i>	31
La espectroscopía es la interacción de la radiación electromagnética con la materia.	31
3.1. Espectroscopia de infrarrojo.....	31
3.2.-Fundamentos de espectroscopia Raman.....	44
3.3.- Introducción al modelado computacional	48
CAPÍTULO 4.....	58
<i>MATERIALES, MÉTODOS E INSTRUMENTOS</i>	58
4.1. Materiales	58
4.2. Métodos e Instrumentos	58
4.2.1.-Determinación experimental de la viscosidad y la densidad	59
4.2.2.- Determinación experimental del calor de mezcla	60
4.2.3.- Determinación experimental del equilibrio liquido-vapor	63
4.2.4.- Determinación experimental de los Espectros IR.....	64
4.2.5.- Determinación experimental de los Espectros Raman	66
SISTEMAS BINARIOS.....	67
CAPÍTULO 5.....	67
<i>BUTILAMINA + HEXANO</i>	67
5.1.- RESULTADOS Y DISCUSION	67

5.1.1.-Estudio espectroscópico.....	67
5.1.1.1.- Espectroscopía Raman.	69
5.1.1.2.- Espectroscopia FT-IR.....	73
5.1.3.- Correlación de datos espectroscópicos y termodinámicos:.....	79
5.1.4.- Resumen.....	82
CAPÍTULO 6.....	84
<i>BUTILAMINA + CETONAS.....</i>	84
6.1.- RESULTADOS Y DISCUSION	84
6.1.1.- Propiedades macroscópicas de las sustancias puras:	84
6.1.2.- Propiedades termofísicas de las mezclas.....	89
6.1.3.-Inferencias termofísicas.....	112
6.1.4.- Estudio espectroscópico.....	121
6.1.5.- Parámetros Termoquímicos.....	123
6.1.6.- Conclusiones	130
CAPÍTULO 7.....	131
<i>BUTILAMINA + ÉTERES</i>	131
7.1.- RESULTADOS Y DISCUSION	131
7.1.1.- Propiedades macroscópicas de las sustancias puras.....	131
7.1.2.- Propiedades termofísicas de las mezclas.....	134
7.1.3.- Inferencias termofísicas.....	152
7.1.6.- Conclusiones	164
CAPÍTULO 8.....	165
Conclusiones, Consideraciones Finales y Perspectivas Futuras	165
Perspectivas al concluir este estudio.....	169
Publicaciones	170
REFERENCIAS.....	171
Apéndice A.....	176

RESUMEN

El estudio termodinámico de sistemas líquidos no electrolíticos es relevante por cuanto que a través de él es posible conocer macroscópicamente el proceso de mezcla.

Esta información molecular es de interés tanto académico como tecnológico, particularmente es básica para el diseño de equipamientos de separación, reactores, desarrollo y/o verificación de modelos, etc. en Ingeniería Química. Por otro lado, proporciona la base de interpretación del comportamiento de mezclas en las que están involucradas especies químicas asociadas o con posibilidad de asociarse a través de enlace de hidrógeno.

El enlace de hidrógeno intermolecular altera las propiedades físicas y químicas de las sustancias que lo presentan. Debido a la cercanía de los grupos XH e Y se produce en las moléculas un cambio en la distribución electrónica que las afectará en su conjunto, pero más fuertemente a los grupos que participan directamente del enlace.

Existen actualmente varios estudios de propiedades macroscópicas y estudios espectroscópicos en forma independiente. Sin embargo, hay pocos trabajos publicados que correlacionen ambos tipos de propiedades y obtengan conclusiones, resultados y predicciones de unas a partir de las otras. Este es el núcleo central de esta propuesta.

Los **objetivos generales** de este trabajo son:

- 1) Caracterizar desde un punto de vista microscópico las interacciones moleculares por enlace de hidrógeno en líquidos puros y sus mezclas.
- 2) Estudiar desde un punto de vista macroscópico las interacciones moleculares por enlace de hidrógeno en mezclas de líquidos no electrolíticos.
- 3) Correlacionar el comportamiento macroscópico y microscópico de la mezcla.

A tal fin se propusieron los siguientes sistemas:

Sistemas Binarios:

Nº 1: Butilamina + Hexano.

Nº 2: Butilamina + (Propanona, o Butanona, o Metil-isobutil-cetona).

Nº 3: Butilamina + (Diisopropil éter, o Metil tert-butil éter)

En todos los casos se determinaron por un lado propiedades termofísicas como la viscosidad, densidad, calor de mezcla y equilibrio líquido vapor. Por otro se realizaron los espectros IR y Raman, y además se simuló las estructuras moleculares utilizando cálculos computacionales.

A partir de los resultados experimentales de las propiedades termofísicas se calcularon las propiedades de exceso y desviaciones de la idealidad. Se realizaron ajustes empíricos que permiten

obtener las propiedades en el intervalo de temperaturas de (288,15 a 318,15 K) y en todo el rango de composición.

Por otro lado, los espectros teóricos obtenidos en las simulaciones computacionales se utilizaron como una guía para la asignación de las bandas vibracionales observadas en los espectros experimentales. Se obtuvieron las constantes de equilibrio para dímeros abiertos y trímeros cíclicos de la butilamina pura, los calores de formación de estas estructuras y se verificó que éstos son los tipos de autoasociación que prevalecen en la butilamina pura. También se obtuvieron las constantes de equilibrio de las mezclas y la entalpía de formación de los distintos agregados moleculares presentes. Se pudo correlacionar los resultados macroscópicos con los microscópicos, que era uno de los principales objetivos del presente trabajo.

Palabras claves: Interacciones Moleculares; Enlace de Hidrógeno; Correlaciones Empíricas; Butilamina

Autoridades

Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología:

Decano: Dr. Ing. Miguel Ángel Cabrera.

Vicedecano: Mg. Ing. Eduardo Martel.

Sec. Académica: Ing. María Fernanda Guzmán.

Sec. Administrativo: Ing Carlos Andrés Iván.

Sec. de Gestión y Extensión: Ing. Nora Perotti.

Dir. del Departamento de Posgrado: Dra. Sonia Mariel Vrech.

Dir. del Doctorado en Ciencias Exactas e Ingeniería: Dr. Guillermo Etse.

Comisión de supervisión del doctorado:

Dra. Ana Clelia Gómez Marigliano (Directora) (UNT – FACET – INFINOA - CONICET)

Dr. Fernando Mele (UNT – FACET - CONICET)

Dra. Paula Zulema Araujo (UNT - FACET)

Integrantes del jurado:

Titulares:

Dra. Norma Lis Robles (UNT - FACET – CONICET - INQUINOA)

Dr. Marcelo Santiago Zabaloy (UNS - PLAPIQUI –CONICET)

Dra. Rosa María Susana Álvarez de Budeguer (UNT- FBQyF- INQUINOA – CONICET)

Suplentes:

Dra. María Laura Tereschuk (UNT– FACET)

Dr. Mauricio Cattaneo (UNT- FBQyF – CONICET - INQUINOA)

Dr. Francisco Javier Passamonti (UNL – FIQ - CONICET)

Jurado con voz y sin voto:

Titular:

Dr. Fernando Mele (UNT- FACET- CONICET)

Suplente:

Dra. Paula Zulema Araujo (UNT-FACET)

Esta tesis es puesta a consideración de las autoridades de la Facultad de Ciencias Exactas y Tecnología (FACET) de la Universidad Nacional de Tucumán (UNT) para optar al grado de Doctor en Ciencias Exactas e Ingeniería. La misma se realizó en el Laboratorio de Física Aplicada (Departamento de Física – INFINOA – UNT/CONICET), en el Laboratorio de Físico-Química (Departamento de Física – INFINOA – UNT/CONICET), Laboratorio de Espectroscopia Raman (LERa - UNT /CCT CONICET NOA Sur), Instituto Nacional de Investigaciones Biológicas (INSIBIO- UNT/CONICET)

Esta tesis fue financiada en el marco de los proyectos PIUNT 26/E473, 26/E516, 26/ E619, 26/ E688, 26/ E719.

Lic. Viviana del Valle Campos

Tesista

Dra Ana Clelia Gómez Marigliano

Directora

Agradecimientos

A Dios por todo.

A mi Hija, Johana y su esposo, Adolfo, por su paciencia, sus cuidados, cariño y apoyo incondicional, alentándome a llegar a la meta propuesta.

A mi querida Directora y Amiga Ana Clelia Gómez Marigliano, por haberme permitido trabajar y crecer al lado suyo, por acompañarme y aconsejarme, no solo en lo académico, sino también en lo personal. Por su amistad, su cariño y su paciencia.

A la Dra. Paula Araujo y al Dr. Fernando Mele, por su acompañamiento, aliento y sugerencias en este trabajo de investigación.

A mis Amigas y hermanas del alma: Graciela, Rosalía y Hna Teresita por su amistad, comprensión e invalorable oraciones.

A mi Amigo Carlos, por su compañía, paciencia, escucha, comprensión y alentarme a finalizar esta meta.

A mis Padres: Rogelio y Blanca; a mi sobrina Natacha; por el cariño, aliento y acompañamiento continuo.

A las Dras Inés Acevedo y Lis Fernández, por sus consejos, sugerencias y guía en este camino. Siempre con buena disposición y optimismo.

A la Dra Rosa M. Álvarez y a la Lic. Doly Chemes de LERA-CONICET, por su profesionalidad y buena disposición al momento de realizar los espectros Raman.

A la Dra. Rosana Chein y Dr Fernando Dupuy del INSIBIO, al Dr. Katz, de INQUINOA, por su valiosa, gentil y desinteresada colaboración en la obtención de los espectros de IR.

A la Dra. Mónica Gramajo, quien físicamente ya no está con nosotros, por alentarme siempre y brindarme el espacio de trabajo en el laboratorio de Fisicoquímica del Dpto. de Física.

A la Dra Ruth Medina Naessens, porque con su optimismo y paciencia me alentó siempre a seguir adelante.

Al Mg. René Clará y al Lic. Manuel Lazarte por su colaboración, buena disposición y buen humor pude finalizar este trabajo.

A los Padres Gabriel y Roberto, quienes, a pesar de la distancia, son una guía incondicional.

También mi agradecimiento a la Dra. Vanesa Campero y a mi Hijo del Corazón Nicolás Aguirre.

Un agradecimiento especial a mi querida profe Mayi Figueroa, a quien siempre la tengo presente.

A todos aquellos que de una forma u otra me brindaron su calor, su apoyo y su optimismo.

MUCHAS GRACIAS!!!

AMDG✠

INTRODUCCIÓN TEÓRICA

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN A LA TERMODINÁMICA DE SOLUCIONES

Todo lo referente a la termodinámica de soluciones se toma como referencia el libro “Chemical Thermodynamics”. (Prigogine et al, 1954).

Una solución es, por definición, una fase condensada (líquida o sólida) formada por varios componentes. Cada molécula disuelta está sujeta a las fuerzas ejercidas sobre ella por las moléculas del solvente. Considerando los potenciales químicos de los c componentes que constituyen un dado sistema pueden ser expresados en todo el rango de concentración de la forma:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, p) + RT \ln x_i \quad (1-1)$$

se entiende por **sistema o solución ideal** donde la constante $\mu_i^\theta(T, p)$ es, en general, el valor de μ_i extrapolado a $x_i = 1$ a T y p constantes.

Si la mezcla es ideal para todos los valores de x_i , el sistema constituye una **mezcla perfecta** y:

$$\mu_i^\theta(T, p) = \mu_i^0(T, p) \quad \text{para todo } i \text{ y para toda } x_i \quad (1-2)$$

Un sistema es ideal cuando todos los componentes presentes excepto uno, están en muy pequeñas cantidades. Tales sistemas se denominan **soluciones diluidas ideales**. Si el componente presente en exceso (solvente) es denotado por 1, entonces:

$$\mu_1^\theta(T, p) = \mu_1^0(T, p) \quad (1-3)$$

para los otros componentes:

$$\mu_i^\theta(T, p) \neq \mu_i^0(T, p) \quad (1-4)$$

para soluciones líquidas y sólidas (fases condensadas), se puede, en primera aproximación, considerar que $\mu_i^\theta(T, p)$ es independiente de p .

En el caso de soluciones no ideales, el potencial químico es:

$$\mu_i = \mu_i^\theta(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i \quad (1-5)$$

donde $\gamma_i = a_i / x_i$ es el coeficiente de actividad del componente i en la solución y a_i es su actividad. Se debe tener en cuenta que los valores de $\mu_i^\theta(T, p)$ y de γ_i dependen de la elección del sistema de referencia.

1.1.- Propiedades fundamentales de las soluciones perfectas

La energía de Gibbs por mol de una solución (tomada por simplicidad como binaria) está dada por:

$$g = x_1\mu_1 + x_2\mu_2 = g^0 + RT \ln x_1 + RT \ln x_2 \quad (1-6)$$

donde g^0 es la energía de Gibbs molar media de n_1 moles del componente 1 y n_2 moles del componente 2, tomados separadamente a la temperatura T y presión p:

$$g^0 = \frac{n_1g_1^0 + n_2g_2^0}{n_1 + n_2} \quad (1-7)$$

y la energía molar de Gibbs de mezcla es:

$$g^M = RTx_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2 \quad (1-8)$$

que representa el incremento en la energía molar de Gibbs debido a la mezcla de los componentes 1 y 2.

Teniendo en cuenta la ecuación de Gibbs – Helmholtz y (1-8), se tiene para la entalpía molar de mezcla:

$$-\frac{h^M}{T^2} = \frac{\partial \left(\frac{g^M}{T} \right)}{\partial T} = 0 \quad (1-9)$$

y para el volumen molar de mezcla:

$$v^M = \frac{\partial g^M}{\partial p} = 0 \quad (1-10)$$

Por lo tanto, la entalpía molar de mezcla de dos componentes que forman una solución perfecta tiene lugar sin efecto térmico alguno. Así, si la mezcla ocurre a T y p constantes, entonces no hay absorción ni desprendimiento de calor. El volumen molar mezcla, también es nulo, lo que indica que el proceso de mezcla no está acompañado de contracción ni expansión de volumen

La entropía molar de mezcla será:

$$s^M = -\frac{\partial g^M}{\partial T} = -x_1R \ln x_1 - x_2R \ln x_2 \quad (1-11)$$

indica que al formarse una mezcla hay aumento de entropía y que solo depende de la concentración expresada en fracciones molares.

A partir de lo visto hasta aquí, en una solución perfecta las interacciones entre las diferentes moléculas en la solución deben ser iguales a la media aritmética entre las moléculas en los dos

líquidos puros.

De esta forma, se puede concluir que una solución será perfecta si las moléculas de los componentes son suficientemente parecidas desde el punto de vista de las interacciones que ejercen unas con otras y desde el punto de vista de sus formas y tamaños.

Vale aclarar que para que la solución sea perfecta, se deben satisfacer simultáneamente todas las condiciones antes indicadas.

1.2.- Soluciones perfectas y soluciones ideales

Como para todos los sistemas ideales o perfectos la entalpía parcial molar y el volumen parcial molar dependen solo de T y p, entonces, la entalpía y el volumen molar medio serán:

$$h = \sum_i x_i h_i^{id} \quad v = \sum_i x_i v_i^{id} \quad (1-12)$$

Para soluciones perfectas, estas fórmulas son válidas siempre. Por otro lado, para una solución ideal, (con x_1 , solvente, cercano a la unidad), se tiene que:

$$h_1^{id} = h_1^0 \quad v_1^{id} = v_1^0 \quad (1-13)$$

mientras que para los demás componentes generalmente se tiene:

$$h_s^{id} \neq h_s^0 \quad v_s^{id} \neq v_s^0 \quad \text{para } s = 2, 3, \dots, c \quad (1-14)$$

Si se considera una solución diluida binaria, la entalpía antes de la mezcla es:

$$H^0 = n_1 h_1^0 + n_2 h_2^0 \quad (1-15)$$

mientras que para el mismo número de moléculas en solución es:

$$H = n_1 h_1^0 + n_2 h_2^{id} \quad (1-16)$$

entonces, la entalpía de mezcla será:

$$h^M = \frac{H - H^0}{n_1 + n_2} = x_2 (h_2^{id} - h_2^0) \quad (1-17)$$

lo que indica que la formación de la solución está acompañada de efectos térmicos.

Del mismo modo, el volumen de mezcla será:

$$v^M = x_2 (v_2^{id} - v_2^0) \quad (1-18)$$

que implica que, al realizar la mezcla, ésta se producirá con contracción o expansión de volumen.

A pesar del cambio de volumen y de los efectos térmicos que acompañan a la mezcla, tanto la entalpía como el volumen molar medio varían linealmente con la fracción molar de acuerdo con las ecuaciones (1-17) y (1-18), respectivamente.

La energía molar de Gibbs de mezcla, para un sistema binario será:

$$g^M = g - g^0 = RTx_1 \ln x_1 + RTx_2 \ln x_2 + x_2(\mu_2^\theta - \mu_2^0) \quad (1-19)$$

que difiere de la expresión equivalente para soluciones perfectas en el último término.

La entropía de la mezcla será:

$$s^M = s - s^0 = x_2(s_2^\theta - s_2^0) - R[x_1 \ln x_1 + x_2 \ln x_2] \quad (1-20)$$

que difiere de la entropía de mezcla para soluciones perfectas en el primer término.

1-3.- Equilibrio solución-vapor.

●Presión de vapor de soluciones perfectas, ideales y no ideales

Se considera una solución líquida perfecta (l) en equilibrio con su vapor (g), entonces:

$$\mu_i^l = \mu_i^g \quad (1-21)$$

Reemplazando el primer miembro por la ecuación (1-1), y si la fase vapor se comporta como una mezcla de gases perfectos se puede escribir:

$$\mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i = \mu_i^\dagger(T) + RT \ln p_i \quad (1-22)$$

donde x_i es la fracción molar del componente i, en la solución, p_i es la presión parcial de su vapor en la mezcla, μ_i^0 se refiere al líquido puro y μ_i^\dagger es el del gas puro a presión unitaria.

De (1-22) puede escribirse:

$$p_i = k_i x_i \quad (1-23)$$

con

$$k_i = \exp \left[\frac{\mu_i^0(T, p) - \mu_i^\dagger(T, p)}{RT} \right] \quad (1-24)$$

si $x_i = 1$, $k_i = p_i^0$, entonces $p_i = p_i^0 x_i$.

Se deduce que, en soluciones perfectas, la presión de vapor de cada componente es proporcional a su fracción molar. Esto constituye la **ley de Raoult**, de acuerdo con ella, la presión de vapor total es:

$$p = \sum p_i = \sum p_i^0 x_i \quad (1-25)$$

que para una solución binaria será:

$$p = p_1^0(1 - x_2) + p_2^0 x_2 = p_1^0 + (p_2^0 - p_1^0)x_2 \quad (1-26)$$

Por lo tanto, el estudio de la presión de vapor provee un criterio para decidir si una solución es perfecta o no.

En el caso de soluciones que no son perfectas, pero que son ideales cuando están suficientemente diluidas, la ley de Raoult sigue siendo válida para el solvente, es decir:

$$p_1 = p_1^0 x_1 \quad (1-27)$$

que se podría escribir:

$$\frac{p_1^0 - p_1}{p_1^0} = 1 - x_1 = \sum_s x_s \quad (1-28)$$

es decir, el descenso relativo de la presión de vapor del solvente es igual a la suma de las fracciones molares de los solutos, independientemente de la naturaleza de éstos.

Por otra parte, pese a que a bajas concentraciones la presión de vapor del soluto es proporcional a su fracción molar, la pendiente ya no corresponde a la presión de vapor de la especie química pura, sino a la pendiente de la recta tangente a la curva experimental en el punto $x_s = 0$.

$$p_s = k_s x_s \quad (s = 2,3,\dots, c) \quad (1-29)$$

que es la **ley de Henry**.

Se puede probar que si (c-1) solutos obedecen la ley de Henry, entonces el solvente debe necesariamente obedecer la ley de Raoult.

El significado de las leyes de Raoult y de Henry en una solución no ideal se muestra en la Fig. 1.1. En ella se observa que, para soluciones muy diluidas, esto es $x_1 \rightarrow 1$, p_1 y p_2 son lineales con respecto a x_2 . Las líneas de trazos P_1O_2 y O_1Q_2 relacionan al solvente con la ley de Raoult y al soluto con la ley de Henry. Para soluciones ideales:

$$p_i = k_i x_i \gamma_i \quad (1-30)$$

donde, en estas ecuaciones los valores numéricos de k_i y γ_i dependen de la elección del sistema de referencia. Sin embargo, el producto $k_i \gamma_i$ es igual a p_i/x_i y es independiente de esta elección.

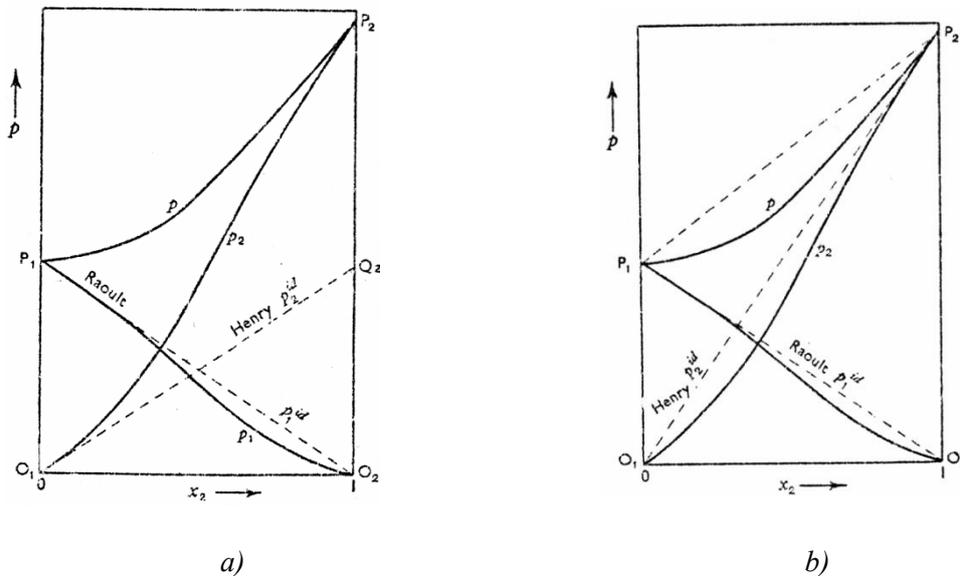


Figura 1.1. (a): sistema de referencia antisimétrico, (b): sistema de referencia simétrico.

Los dos sistemas de referencia comúnmente empleados son el **antisimétrico** y el **simétrico**. Por razones de simplicidad, se explicitarán ambos sistemas de referencia para sistemas binarios.

En primer lugar, se tomará como sistema de referencia una solución suficientemente diluida del componente 2 en el 1. Si la solución está lo suficientemente diluida para ser ideal, los potenciales químicos serán de la forma:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln x_1 \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln x_2 \end{aligned} \right\} \quad (1-31)$$

Mientras que, si la solución no está suficientemente diluida para ser considerada ideal, los potenciales químicos se escriben en la forma:

$$\left. \begin{aligned} \mu_1 &= \mu_1^0 + RT \ln x_1 \gamma_1^* \\ \mu_2 &= \mu_2^0 + RT \ln x_2 \gamma_2^* \end{aligned} \right\} \quad (1-32)$$

donde μ_1 y μ_2 son las mismas funciones que en la ecuación (1-31). Se dice entonces que la solución diluida ideal es el sistema de referencia para el estudio de soluciones menos diluidas. Como a medida que las soluciones se vuelven más diluidas satisfacen a la ecuación (1-31), entonces se dice que:

$$\left. \begin{aligned} x_2 \rightarrow 0 \\ x_1 \rightarrow 1 \end{aligned} \right\} \quad \left. \begin{aligned} \gamma_1^* \rightarrow 1 \\ \gamma_2^* \rightarrow 1 \end{aligned} \right\} \quad (1-33)$$

Se observa que estas propiedades son antisimétricas, ya que los dos componentes no son tratados en la misma forma. Si $x_1 = 1$ en (1-27) entonces $\gamma_1^* = 1$, se puede escribir:

$$k_1 = p_1^0$$

donde p_1^0 es la presión de vapor del solvente puro a la misma temperatura. Así, para un sistema binario:

$$\left. \begin{aligned} p_1 &= p_1^0 x_1 \gamma_1^* \\ p_2 &= k_2 x_2 \gamma_2^* \end{aligned} \right\} \quad (1-34)$$

y si se denomina:

$$\left. \begin{aligned} p_1^{id} &= p_1^0 x_1 \\ p_2^{id} &= k_2 x_2 \end{aligned} \right\} \quad (1-35)$$

se tiene:

$$\gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^{id}} \quad \text{y} \quad \gamma_2^* = \frac{p_2}{p_2^{id}} \quad (1-36)$$

lo que permite calcular los coeficientes de actividad si se tienen las curvas experimentales de p_1 y p_2 como función de la concentración y se conocen las dos rectas correspondientes a las leyes de Raoult y de Henry. La línea correspondiente a la ley de Raoult puede trazarse si se conoce la presión de vapor del solvente puro, pero la línea correspondiente a la ley de Henry, que es tangente a la curva de p_2 (cuando $x_2 \rightarrow 0$) no puede trazarse con la misma precisión y se emplean otros métodos para encontrar γ_2^* . Se puede, por ejemplo, usar la relación entre γ_1^* y γ_2^* derivadas de la ecuación de Gibbs - Duhem que establece que a T y p constantes: $\sum x_i d \ln \gamma_i = 0$, y para una mezcla binaria

$$\text{resulta: } \ln \gamma_2 = - \int_{x_1=0}^{x_1} \frac{x_1}{1-x_1} d \ln \gamma_1 \text{ .} (\gamma_1 \text{ se escribe como función de } x_1)$$

En vez de elegir un sistema de referencia antisimétrico, se puede elegir un sistema de referencia simétrico.

En este sistema se define cada función $\mu_i^\theta(T, p)$ como igual al potencial químico μ_i del componente i puro, a la temperatura T y presión p, esto es:

$$\mu_i^\theta(T, p) = \mu_i^0(T, p) \quad \text{para todo } i \quad (1-37)$$

por tanto, de (1-5) y (1-37) se puede escribir:

$$\mu_i = \mu_i^0(T, p) + RT \ln x_i \gamma_i \quad (1-38)$$

Esta ecuación muestra que, con esta convención:

$$\text{cuando } \left. \begin{array}{l} \gamma_i \rightarrow 1 \\ x_i \rightarrow 1 \end{array} \right\} \quad (1-39)$$

Es decir, el coeficiente de actividad es igual a la unidad para cada componente puro.

La ecuación de presión de vapor (1-27) muestra que:

$$\left. \begin{array}{l} x_1 = 1, p_1^0 = k_1 \\ x_2 = 1, p_2^0 = k_2 \end{array} \right\} \quad (1-40)$$

por tanto:

$$p_1 = p_1^0 x_1 \gamma_1 \quad p_2 = p_2^0 x_2 \gamma_2 \quad (1-41)$$

Si se escribe:

$$\left. \begin{aligned} p_1^{id} &= p_1^0 x_1 \\ p_2^{id} &= p_2^0 x_2 \end{aligned} \right\} \quad (1-42)$$

entonces:

$$\gamma_1 = \frac{p_1}{p_1^{id}} \quad \gamma_2 = \frac{p_2}{p_2^{id}} \quad (1-43)$$

Este sistema de referencia simétrico tiene la ventaja de tratar a todos los componentes en la misma forma, y es particularmente importante en el estudio de soluciones concentradas.

Los coeficientes de actividad tienen una interpretación simple. Ellos son iguales a la razón entre la presión parcial observada y aquella que se observaría si la solución fuese perfecta. Así, los coeficientes de actividad, utilizando el sistema simétrico, miden directamente cuánto se aparta la solución del comportamiento perfecto.

En la Fig. 1.1b para la cual todos los coeficientes de actividad son menores que la unidad, la presión total p es menor que la que tendría si la solución fuese perfecta. Se dice, entonces, que la desviación de la idealidad es negativa. Un ejemplo de este comportamiento se encuentra en soluciones de cloroformo + éter etílico. Ejemplos de desviaciones positivas de la idealidad se encuentran en soluciones de dimetoximetano + sulfuro de carbono mostrados en la Fig. 1.2.

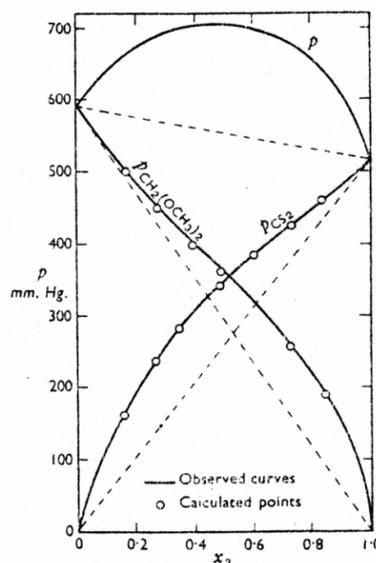


Figura 1.2. Presión de vapor total y parcial del sistema dimetoximetano + sulfuro de carbono.

Si las desviaciones de la idealidad son suficientemente grandes, la presión total de vapor p , puede tener un máximo o un mínimo y en los valores extremos de p se forma un azeótropo (del griego “ebullición sin cambio”). Los azeótropos sólo pueden ocurrir como resultado del

comportamiento fuertemente no ideal de la solución, en el cual la fase vapor tiene la misma composición que la fase líquida. Es decir, la mezcla azeotrópica constituye un sistema invariante y destila a composición constante. Si un sistema de esta naturaleza es sometido a destilación fraccionada, una vez alcanzada la composición azeotrópica no se pueden seguir separando las dos especies líquidas porque ambas fases poseen la misma concentración.

•Cambio de un sistema de referencia a otro

Los coeficientes de actividad de ambos sistemas de referencia se encuentran relacionados entre sí. De las ecuaciones (1-35), (1-36), (1-42) y (1-43):

$$\gamma_1 = \gamma_1^* = \frac{p_1}{p_1^0 x_1} \tag{1-44}$$

y

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \frac{k_2}{p_2^0} \tag{1-45}$$

o también, cuando $x_2 \rightarrow 0$, $\gamma_2^* \rightarrow 1$, entonces:

$$\lim_{x_2 \rightarrow 0} \frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \gamma_2 = \frac{k_2}{p_2^0} \tag{1-46}$$

Así, la ecuación (1-45), puede escribirse:

$$\frac{\gamma_2}{\gamma_2^*} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2 \tag{1-47}$$

y similarmente:

$$\frac{\gamma_2^*}{\gamma_2} = \lim_{x_2 \rightarrow 0} \gamma_2^* \tag{1-48}$$

Estas ecuaciones, permiten cambiar de un sistema de referencia a otro. En lo que sigue, a menos que se aclare otra cosa, se hará uso del sistema de referencia simétrico.

•Relación entre los coeficientes de actividad de una solución binaria.

De la relación de Gibbs - Duhem:

$$\sum_i x_i d \ln \gamma_i = 0$$

y para un sistema binario se tiene:

$$(1-x_2) \frac{\partial \ln \gamma_1}{\partial x_2} + x_2 \frac{\partial \ln \gamma_2}{\partial x_2} = 0 \quad (1-49)$$

Por tanto, si se conoce el coeficiente de actividad de un componente del sistema binario es posible conocer el coeficiente de actividad del otro componente. Esto es de importancia cuando se tienen datos de presión de vapor de sólo uno de los componentes.

En la mayoría de los casos es posible representar el logaritmo del coeficiente de actividad como una serie de potencias enteras de la fracción molar. Este método es conveniente cuando al logaritmo del coeficiente de actividad se lo puede expresar como una expansión de uno o dos términos, lo cual usualmente es posible cuando las desviaciones respecto a la idealidad son pequeñas.

•Ecuación de Duhem - Margules y Criterio de Beatty y Callingaert.

Si se inserta en la ecuación (1-49) los valores del coeficiente de actividad dados por (1-41), se tiene:

$$(1-x_2) \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2} \right)_{T,p} + x_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \right)_{T,p} = 0 \quad (1-50)$$

Estrictamente hablando, las presiones parciales dependen de la presión total, pero la variación es despreciable a presiones ordinarias debido a lo pequeño del volumen molar de las fases condensadas.

Con este supuesto la ecuación (1-50) se reduce a la ecuación de Duhem - Margules:

$$(1-x_2) \left(\frac{\partial \ln p_1}{\partial x_2} \right)_T + x_2 \left(\frac{\partial \ln p_2}{\partial x_2} \right)_T = 0 \quad (1-51)$$

en la cual sólo la temperatura se mantiene constante.

Esta ecuación entre las presiones parciales es válida sin importar cuán grandes sean las desviaciones al comportamiento ideal. Depende solo de la hipótesis que la fase gaseosa consista en una mezcla de gases perfectos y que el volumen parcial molar de los componentes en la solución sea despreciable.

Si se supone que tanto p_1 como p_2 han sido determinados experimentalmente; entonces la ecuación (1-51) provee un criterio simple llamado de Beatty - Callingaert para verificar la precisión de los resultados experimentales. Esta ecuación puede escribirse en la forma:

$$\frac{\partial p_1 / \partial x_1}{p_1 / x_1} = \frac{\partial p_2 / \partial x_2}{p_2 / x_2} \quad (1-52)$$

En la Fig. 1.3 se observa que $\partial p_2 / \partial x_2$ es la pendiente de la tangente (t) a la curva $p_2(x_2)$ en x,

y p_2/x_2 es la pendiente de la línea (a) que une el origen con x . Similarmente para la curva de p_1 en función de x_2 .

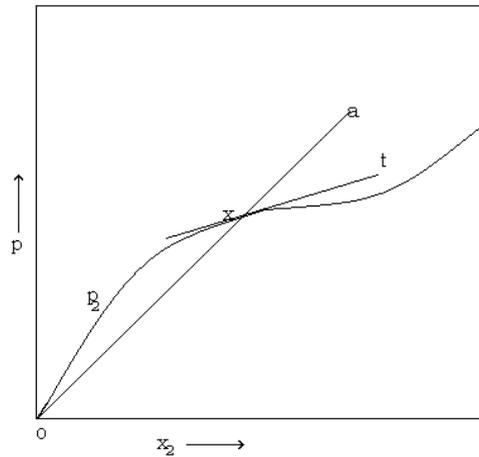


Figura. 1.3. Criterio de Beatty – Callingaert.

De la ecuación (1-52) se deducen, entre otros, los siguientes criterios:

- La razón de la pendiente de la curva de presión parcial en un punto, a la pendiente de la línea que une el origen con dicho punto es la misma para ambas curvas de presión parcial.
- Si:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x_1} = p_1/x_1$$

entonces también:

$$\frac{\partial p_2}{\partial x_2} = p_2/x_2$$

Es decir, si la tangente de una de las curvas de presión parcial de vapor pasa por el origen, entonces, a la misma composición, la tangente de la otra curva debe pasar por el otro origen. Esto puede usarse como criterio de consistencia termodinámica de los resultados experimentales.

•Presión Total y Presiones Parciales.

Combinando la ecuación (1-51) con la igualdad:

$$p = p_1 + p_2 \tag{1-53}$$

y eliminando p_2 , se obtiene:

$$\frac{\partial p_1}{\partial x_2} = \left[\frac{(1-x_1)p_1}{p_1 - x_1 p} \right] \left[\frac{\partial p}{\partial x_2} \right] \tag{1-54}$$

Las ecuaciones (1-53) y (1-54) permiten calcular las presiones parciales p_1 y p_2 , y de ellas los

coeficientes de actividad cuando se conoce la presión total como función de la fracción molar. Esto es muy interesante, ya que desde el punto de vista experimental es mucho más simple determinar la presión total que las presiones parciales. Este método es particularmente simple cuando las desviaciones de la idealidad son pequeñas. Caso contrario, es mejor emplear el método gráfico sugerido por Boissonnas. Para ello se escribe la ecuación (1-54) en la forma:

$$\frac{\partial p_2}{\partial x_2} = \frac{1}{\left[\frac{1 - p_1 x_2}{p_2 x_1} \right]} \left[\frac{\partial p}{\partial x_2} \right] \quad (1-55)$$

Si p y $\partial p / \partial x_2$ son conocidos y si además se conoce p_2 para la composición x_2 bajo consideración, entonces la ecuación permite calcular $(\partial p_2 / \partial x_2)$. A partir de este coeficiente es posible calcular p_2 en una composición adyacente. Procediendo de esta forma -punto a punto- es posible calcular p_2 sobre un amplio rango de composición.

Para obtener el punto de partida del cálculo, se tiene que para la solución suficientemente diluida:

$$p_1 = p_1^0 x_1$$

o

$$dp_1 = p_1^0 dx_1 \quad \text{y} \quad dp_2 = dp - dp_1 = dp + p_1^0 dx_2$$

En la práctica, se divide el rango de concentración en un número de intervalos iguales Δx_2 , y se utilizan las ecuaciones aproximadas:

$$\Delta p_2 = \frac{\Delta p}{1 - \frac{p_1 x_2}{p_2 x_1}}$$

$$\Delta p_2 = \Delta p + p_1^0 \Delta x_2 \quad \text{para } x_2 \rightarrow 0$$

Así, cuanto más pequeño sea el valor elegido para Δx_2 , más preciso será el método.

Esencialmente, el mismo método es también aplicable al cálculo de los coeficientes de actividad de un componente a partir de valores medidos para el otro componente. Nuevamente, la precisión del método aumenta a medida que Δx_2 disminuye.

1.4.-Funciones Termodinámicas de Exceso

La diferencia entre la función termodinámica de mezcla (denotada con el superíndice M) para un sistema real y el valor que tendría si la solución fuese ideal a la misma T, p y composición, se llama **función termodinámica de exceso** (denotada por el superíndice E). Esta cantidad representa el exceso (positivo o negativo) de una dada propiedad termodinámica extensiva de la solución respecto de la solución ideal. Para aquellas propiedades intensivas no termodinámicas, tales como: viscosidad, índice de refracción, tensión superficial, susceptibilidad magnética, etc. se utilizan las desviaciones de la idealidad.

Así:

$$g^E = g^M - g^{M,id} = RT(x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2) \quad (1-56)$$

donde g^E es la energía molar de exceso de Gibbs.

Las restantes funciones termodinámicas de exceso pueden ser obtenidas a partir de (1-56) y de las relaciones termodinámicas apropiadas. En la práctica las funciones termodinámicas de exceso se obtienen mediante determinaciones experimentales directas que no requieren del conocimiento de los coeficientes de actividad ni del conocimiento de la dependencia de estos con T y p. Así por ejemplo:

1. h^E se obtiene de mediciones calorimétricas directas.
2. g^E sería la única función termodinámica de exceso que requeriría del conocimiento de los coeficientes de actividad, como puede observarse de (1-56), los cuales pueden ser determinados a través de medidas experimentales de equilibrio **líquido-vapor**, haciendo uso de la ecuación del virial truncada en el segundo coeficiente.
3. s^E se obtiene a partir de g^E y h^E y de la relación termodinámica:

$$s^E = \frac{h^E - g^E}{T} \quad (1-57)$$

4. v^E se puede obtener a partir de densidad, ρ , de las soluciones y de los componentes puros, ya que es la diferencia entre el volumen de la solución y la aplicación de la ley de aditividad:

$$v^E = v - x_1 v_1^0 - x_2 v_2^0 \quad (1-58)$$

que experimentalmente se lo puede expresar como:

$$v^E = \frac{x_1 M_1 + x_2 M_2}{\rho_{sol}} - \left(\frac{x_1 M_1}{\rho_1} + \frac{x_2 M_2}{\rho_2} \right) \quad (1-59)$$

Donde v_i^0 indica el volumen en estado puro y M_i es la masa molecular, ambos del componente i

5. u^E puede calcularse de la relación termodinámica:

$$u^E = h^E - p v^E \quad (1-60)$$

con los valores de h^E y v^E obtenidos previamente.

En cuanto a las propiedades intensivas no termodinámicas, solo se mencionará la desviación de la viscosidad, la cual está definida como:

$$\Delta\eta = \eta - [x_1\eta_1 + (1 - x_1)\eta_2] \quad (1-61)$$

Siendo η y η_i la viscosidad de la mezcla y la de los componentes puros respectivamente.

Las funciones de exceso se definen para un mol de solución. Para el sistema completo se escribe:

$$G^E = ng^E \quad H^E = nh^E \quad S^E = ns^E ; \text{ etc.}$$

generalmente h^E se lo conoce como calor de mezcla.

•Energía Configuracional

Para relacionar el calor de mezcla con la energía de interacción se hace uso del modelo reticular cuasicristalino de un líquido. En éste, las moléculas son representadas ocupando puntos de una red cuyo número de coordinación es z , que debe ser visto como un promedio estadístico.

Se supone que cada molécula ocupa un sitio de la red, lo que implicaría que deben ser de la misma forma y tamaño.

Si se llama N_A al número de moléculas del tipo A, se tiene que:

$$zN_A = 2zX_{A,A} + zX_{A,B} \quad (1-62)$$

donde zN_A es el número de pares de sitios en los cuales la molécula A ocupa al menos un sitio, $zX_{A,A}$ es el número de pares de sitios próximos vecinos ocupados por la misma molécula y $zX_{A,B}$ es el número de pares de sitios próximos vecinos ocupados, uno de ellos por la molécula de tipo A y el otro sitio por la molécula de tipo B.

De aquí:

$$2X_{A,A} + X_{A,B} = N_A \quad (1-63)$$

Similarmente:

$$2X_{B,B} + X_{A,B} = N_B \quad (1-64)$$

Como ejemplo aclaratorio se supone una red cuadrada bidimensional, para la cual $z=4$, $N_A = 9$, y $N_B = 7$, entonces teniendo en cuenta la ecuación (1-62), será:

$$4N_A = 2 \times 4X_{A,A} + 4X_{A,B}$$

de donde para este ejemplo:

$$4 \times 9 = 2 \times 4 \times 3 + 4 \times 3 = 36$$

B	A	B	A
A	A	B	B
B	A	A	A
B	A	B	A

Si se tiene en cuenta que únicamente la interacción entre próximos vecinos contribuye a la energía total; esto es, se ignoran las fuerzas de largo alcance tales como interacciones interiónicas, entonces la energía de interacción de la solución, o energía configuracional, será de la forma:

$$W = -zX_{A,A}V_{A,A} - zX_{B,B}V_{B,B} - zX_{A,B}V_{A,B} \quad (1-65)$$

donde $V_{i,j}$ es el valor absoluto de la energía de interacción entre dos vecinos próximos i y j .

Luego, de las ecuaciones (1-63), (1-64) y (1-65), puede escribirse:

$$W = -N_A\Lambda_A - N_B\Lambda_B + X_{A,B}W_{A,B} \quad (1-66)$$

donde:

$$\Lambda_A = \frac{z}{2}V_{A,A} \quad \text{y} \quad \Lambda_B = \frac{z}{2}V_{B,B} \quad (1-67)$$

$$W_{A,B} = \frac{z}{2}(V_{A,A} + V_{B,B} - 2V_{A,B}) \quad (1-68)$$

siendo Λ_A el valor absoluto de la energía potencial por molécula del líquido puro A y similarmente para Λ_B . Además, puede identificarse a Λ_A y Λ_B con la energía de vaporización por molécula de ambos líquidos puros: $\Delta u_A^0/N$ y $\Delta u_B^0/N$, donde Δu es la variación en la energía interna al pasar al estado vapor ($\Delta u = \Lambda$) y N es el número de Avogadro.

El término $X_{A,B}W_{A,B}$ representa el cambio en la energía del sistema resultante de la mezcla de los dos líquidos puros. Así puede escribirse:

$$H^M = X_{A,B}W_{A,B}$$

Ya que $X_{A,B}$ es una cantidad positiva, el signo de H^M viene determinado por el signo de $W_{A,B}$. Si $W_{A,B}$ es positivo, en el proceso de mezcla hay absorción de calor (sistema endotérmico), caso contrario se produce desprendimiento de calor (sistema exotérmico).

El calor de mezcla por mol será:

$$h^E = \frac{H^M}{n} = N \frac{X_{A,B}}{N_A + N_B} W_{A,B} \quad (1-69)$$

Si se consideran solamente las fuerzas intermoleculares de dispersión de London y, además, que las distancias entre todas las moléculas son iguales, es decir:

$$r_{A,A} = r_{A,B} = r_{B,B} = r \quad (1-70)$$

Se tiene:

$$W_{A,B} = \frac{z}{2} \frac{3}{2} \frac{h}{r^6} \left(\frac{v_A \alpha_A^2}{2} + \frac{v_B \alpha_B^2}{2} - 2 \frac{v_A v_B}{v_A + v_B} \alpha_A \alpha_B \right) \quad (1-71)$$

z es el número de vecinos próximos de una dada molécula, $h v_i$ es la energía potencial de ionización de la molécula i , α_i es la polarizabilidad de la molécula i .

y como:

$$\frac{(v_A v_B)^2}{(v_A + v_B)^2} \leq \frac{v_A v_B}{4} \quad (1-72)$$

se llega a la conclusión que, según este modelo:

$$W_{A,B} \geq 0 \quad (1-73)$$

Si las fuerzas intermoleculares son sólo dispersivas, como para el caso de mezclas de hidrocarburos saturados, se verificará que $h^E \geq 0$. Un ejemplo de esto es el sistema binario n-heptano + n-hexadecano a 20 °C, que se muestra en la Figura 1.4.

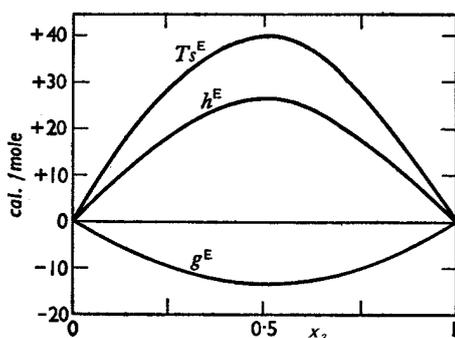


Figura 1.4. Funciones termodinámicas de exceso para el sistema n-heptano(1) + n-hexadecano(2) a 20°C. (van der Waals et al, 1949)

El modelo falla cuando se trata de soluciones constituidas por moléculas de distintas geometrías, ya que las superficies de contacto entre ellas se ven alteradas marcadamente en la mezcla. Figura 1.5

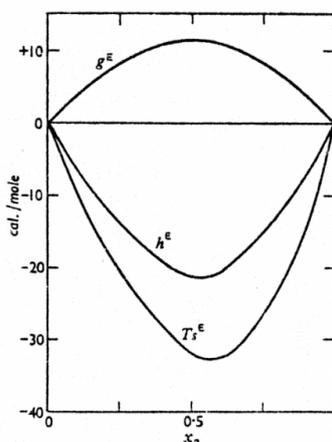


Figura 1.5. Funciones termodinámicas de exceso: sistema n-octano(1) + tetraetilmetano(2) a 50 °C. (van der Waals et al, 1950)

Si ahora se considera que las fuerzas intermoleculares están causadas por fuerzas de orientación electrostáticas (ej. dipolo-dipolo), pueden considerarse dos casos límites. El primero se presenta cuando existen interacciones principalmente entre moléculas de la misma especie; es decir, por ejemplo, en soluciones de metanol + tetracloruro de carbono (Scatchard et al, 1946), representado en la Figura 1.6. Si se designa con A la molécula de alcohol, entonces se tiene:

$$V_{A,A} \gg V_{B,B} \quad \text{y} \quad V_{A,A} \gg V_{A,B} \quad (1-74)$$

y de esta manera, de (1-68):

$$W_{A,B} > 0 \quad (1-75)$$

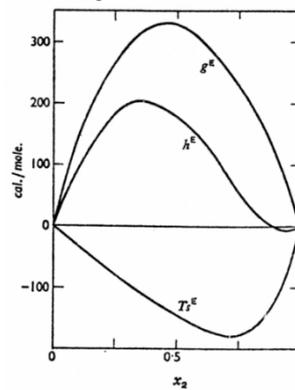


Figura 1.6. Funciones termodinámicas de exceso: sistema tetracloruro de carbono + metanol a 35 °C. (Scatchard et al, 1946).

El otro caso límite es la interacción dipolar entre la molécula de tipo A y la de tipo B, como por ejemplo se puede producir en mezclas de acetona y cloroformo.

En este último caso:

$$V_{A,B} \gg V_{A,A} \quad \text{y} \quad V_{A,B} \gg V_{B,B} \quad (1-76)$$

y

$$W_{A,B} < 0. \quad (1-77)$$

Un ejemplo típico de tales sistemas es el formado por cloroformo + acetona, mostrado en la Figura 1.7.

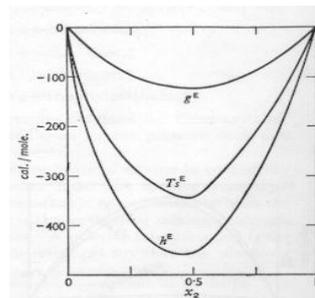


Figura 1.7. Funciones termodinámicas de exceso: sistema cloroformo + acetona a 25 °C. (Landolt, 1950)

•**Propiedades de las funciones termodinámicas de exceso.**

Si se considera que M^E representa cualquier propiedad termodinámica de exceso, multiplicándola por n y derivando respecto a n_i , se tiene:

$$\bar{M}^E = \frac{\partial(nM^E)}{\partial n_i} = \frac{\partial(nM)}{\partial n_i} - \frac{\partial(nM^{ideal})}{\partial n_i} \quad (1-78)$$

Donde \bar{M}^E es la propiedad parcial molar de exceso:

$$\bar{M}_i^E = \bar{M}_i - \bar{M}_i^{ideal}$$

que es la definición de las propiedades de exceso.

Además, debe verificarse que:

$$M^E = \sum x_i \bar{M}_i^E \quad (1-79)$$

Puede demostrarse que para una solución binaria:

$$\left. \begin{aligned} \bar{M}_1^E &= M^E + x_2 \left(\frac{\partial M^E}{\partial x_1} \right) \\ \bar{M}_2^E &= M^E - x_1 \left(\frac{\partial M^E}{\partial x_1} \right) \end{aligned} \right\} \quad (1-80)$$

donde se hizo uso de las ecuaciones válidas para cualquier propiedad extensiva.

•**Ecuación de Gibbs - Duhem. Consistencia Termodinámica.**

Los datos de equilibrio líquido-vapor se reportan en forma de composición de la fase líquida ó vapor a presión constante como función de la temperatura o, a temperatura constante, como función de la presión. De acuerdo con la regla de las fases, esta información es suficiente para caracterizar por completo al sistema y se puede calcular la composición de la fase vapor con la termodinámica clásica. Si se dispone de resultados experimentales de T, p y composición de ambas fases, se puede verificar la consistencia termodinámica de dichos resultados aplicando la ecuación de Gibbs-Duhem.

Para un sistema binario:

$$\frac{g^E}{RT} = x_1 \ln \gamma_1 + x_2 \ln \gamma_2$$

se puede demostrar que:

$$\frac{g^E}{RT} = \int_{x_1=0}^{x_1=1} \ln \left(\frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right) dx_1 \quad (1-81)$$

Pues $g^E = 0$ para $x_1 = 0$ y $x_1 = 1$. Se puede graficar $\ln \gamma_1/\gamma_2$ en función de x_1 y las áreas superior e inferior de la curva deben ser iguales para que se satisfaga la ecuación de Gibbs - Duhem.

Van Ness (Van Ness et al, 1967), demostró que este test de áreas es limitado, pues no se toma en cuenta la presión y los errores en la concentración se cancelan. En realidad, es mejor calcular y (fracción molar de la fase vapor) a partir de p-x o de T-x, y luego compararlo con los resultados experimentales, debiendo ser su diferencia del orden del error experimental o menor.

•**Ecuaciones de Redlich - Kister y de Pade.**

Estas ecuaciones permiten calcular las funciones termodinámicas de exceso a cualquier fracción molar de la solución y puede tener diferentes formas. La que se usará en este trabajo es la ecuación de Redlich - Kister (Redlich; Kister, 1948):

$$M^E = x_1(1 - x_1) \sum_{j=1}^n \sum_{i=1}^m a_{ij}(T)(1 - 2x_1)^{j-1} \quad (1-82)$$

donde los a_{ij} son coeficientes polinomiales, los cuales son funciones de la temperatura si se trabaja a distintas temperaturas, y se calculan a partir de los resultados experimentales mediante algún método de regresión apropiado y M^E es la propiedad de exceso en cuestión.

El grado del polinomio es n (nº de coeficientes). El método de regresión se selecciona de acuerdo a las necesidades y el que se aplica en esta tesis es el de cuadrados mínimos. El número óptimo de coeficientes se obtiene examinando la variación de la desviación estándar (σ) respecto de n , definida por:

$$\sigma = \left[\frac{\sum (M_{obs}^E - M_{calc}^E)^2}{n_{obs} - n} \right]^{1/2} \quad (1-83)$$

donde n_{obs} es el número de valores experimentales obtenidos.

A veces la ecuación de Redlich - Kister no es adecuada porque las curvas obtenidas son muy asimétricas respecto al eje de concentración. En ese caso, puede utilizarse la ecuación de Pade:

$$M^E = x_1(1 - x_1) \frac{\sum_{j=1}^n n_j (1 - 2x_1)^{j-1}}{1 + \sum_{k=1}^m a_k (1 - 2x_1)^k} \quad (1-84)$$

donde n_j y a_k son los parámetros que se obtienen por un método de regresión no lineal. En cada caso, el número óptimo de coeficientes se obtiene examinando la variación de la desviación estándar (σ) respecto a m+n:

$$\sigma = \left[\frac{\sum (M_{obs}^E - M_{calc}^E)^2}{n_{obs} - n - m} \right]^{1/2} \quad (1-85)$$

1.5.- Clasificación termodinámica de soluciones no ideales

Se pueden clasificar en:

- 1) *Soluciones regulares.*
- 2) *Soluciones atérmicas.*
- 3) *Soluciones asociadas.*

Sólo se desarrollará con algún detalle los aspectos termodinámicos correspondientes a las soluciones asociadas, ya que las especies en estudio de este trabajo dan mezclas de este tipo, haciendo mera mención a las características principales de los otros dos tipos de soluciones.

1) *Soluciones regulares*

Si se supone que las interacciones intermoleculares no afectan el arreglo de las moléculas en la solución, la expresión para la entropía de mezcla es la misma que para soluciones perfectas. Esta suposición se justifica cuando $W_{A,B}$ es pequeño comparado con la energía térmica kT a temperaturas ordinarias. Si hay interacciones electrostáticas involucradas, por ej. sistema etanol + tetracloruro de carbono, ya deja de ser válida esta suposición.

Las soluciones regulares son aquellas que cumplen con la condición:

$$|h^E| \gg T|s^E| \quad (1-86)$$

con lo que:

$$g^E \cong h^E \quad (1-87)$$

donde la entalpía de mezcla es la única causa del apartamiento de la idealidad.

La condición $s^E \cong 0$ conduce a que:

$$\left. \begin{array}{l} \ln \gamma_1 \propto \frac{1}{T} \\ \ln \gamma_2 \propto \frac{1}{T} \end{array} \right\} \quad (1-88)$$

es decir, los $\ln \gamma_i$ son inversamente proporcionales a la temperatura, y:

$$G^E \cong H^M = X_{A,B} W_{A,B} \quad (1-89)$$

Un ejemplo típico de estos sistemas es el formado por benceno + tetracloruro de carbono (Desiraju et al, 1999). Figura 1.8

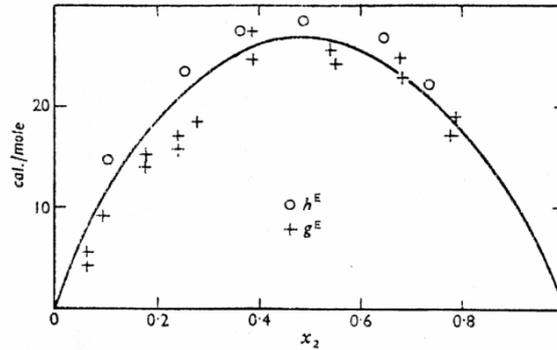


Figura 1.8.- Funciones de exceso termodinámicas para el sistema benceno (1) + tetracloruro de carbono (2). (Scatchard, 1931).

Se supone que la energía de interacción entre dos moléculas está dada por un potencial de la forma de Lennard-Jones, que implica que tanto el tamaño como la forma de las moléculas son iguales:

2) Soluciones atómicas

En muchas soluciones, el calor de mezcla es muy pequeño y sin embargo se observa un apartamiento de la ley de Raoult. Ellas se caracterizan porque las cadenas moleculares del soluto tienen una masa molecular muy diferente a la del solvente.

Para este tipo de soluciones, los coeficientes de actividad son menores que la unidad y el calor de mezcla es muy pequeño para ser responsable de la no idealidad de estos sistemas.

En este tipo de sistemas se encuentra que:

$$|h^E| \ll |g^E| \text{ y } g^E < 0.$$

Ya que $g^E = h^E - Ts^E$, s^E debe necesariamente ser positivo y

$$Ts^E \gg h^E.$$

la condición de que $h^E \cong 0$ conduce a que $\ln \gamma_i$ sea independiente de T.

Desde el punto de vista molecular, se encuentra que cuanto mayor es la diferencia en el tamaño de los componentes de la solución, el término entrópico se incrementa.

Tal podría ser el caso de una macromolécula y una molécula pequeña, tal como en el sistema benceno + dibutil sebacato (Desiraju et al, 1999).

3) Soluciones asociadas

Existe un número sumamente grande de soluciones en las cuales el calor de mezcla (h^E) es mucho mayor que en los dos casos precedentes. Este hecho se presenta cuando, por ejemplo, existen moléculas enlazadas por “enlace de hidrógeno”, como en el caso de una solución que contiene ácido

acético cuyas moléculas están enlazadas unas a otras por "enlaces de hidrogeno" formando dímeros que poseen una energía de interacción particularmente elevada que le confiere una marcada estabilidad.

•Propiedades termodinámicas de soluciones asociadas

Se considerará una solución asociada formada por moléculas de especie A y B y se supondrá que existen en esta solución complejos A_i ($i = 1, 2, 3, \dots$) formados a partir de "i" monomoléculas de A; complejos B_i formados de igual manera y complejos A_iB_j resultantes de la asociación de i moléculas de A con j moléculas de B. Si el número de moles de las especies A y B en la solución es n_A y n_B , respectivamente y si el número de moles de los diferentes complejos presentes es n_{A_i} , $n_{A_iB_j}$ y n_{B_i} , entonces:

$$\begin{aligned} n_A &= \sum_i i n_{A_i} + \sum_i \sum_j i n_{A_iB_j} \\ n_B &= \sum_i i n_{B_i} + \sum_i \sum_j j n_{A_iB_j} \end{aligned} \quad (1-90)$$

Se pueden dar dos casos particulares interesantes:

1) *Uno de los componentes está asociado en el estado puro y no ocurra asociación en la solución.*

Digamos que A sea la única especie asociada. Entonces:

$$n_A = \sum_i i n_{A_i} \quad (1-91)$$

2) *Ni A ni B están asociados en el estado puro pero que se produzcan complejos de asociación en la solución.* Si sólo se presentara un tipo de asociación con una molécula de A y otra de B (heterodímero), entonces:

$$\begin{aligned} n_A &= n_{A_1} + n_{AB} \\ n_B &= n_{B_1} + n_{AB} \end{aligned} \quad (1-92)$$

donde n_{A_1} , n_{B_1} y n_{AB} son los números de moles de ambos monómeros y del complejo, respectivamente.

Para el caso genérico que tanto A como B estén asociados en el estado puro y se asocien en solución, se puede plantear un equilibrio entre las formas complejas y los monómeros A_1 y B_1 . Dichos equilibrios pueden ser expresados como:



Para los equilibrios propuestos debe cumplirse que:

$$\mu_{A_i} = i\mu_{A_1} \quad \mu_{B_i} = i\mu_{B_1} \quad \mu_{A_iB_j} = i\mu_{A_1} + j\mu_{B_1} \quad (1-93)$$

donde μ_{A_i} , μ_{B_i} y $\mu_{A_iB_j}$ son los potenciales químicos de los complejos en la solución.

A temperatura y presión constante, se puede demostrar que la diferencial total de la energía libre de Gibbs viene dada por:

$$dG = \sum_i \mu_{A_i} dn_{A_i} + \sum_i \mu_{B_i} dn_{B_i} + \sum_i \sum_j \mu_{A_iB_j} dn_{A_iB_j} = \mu_{A_1} \sum_i i dn_{A_i} + \mu_{B_1} \sum_i i dn_{B_i} + \mu_{A_1} \sum_i \sum_j i dn_{A_iB_j} + \mu_{B_1} \sum_i \sum_j j dn_{A_iB_j} = \mu_{A_1} dn_A + \mu_{B_1} dn_B \quad (1-94)$$

Por otra parte, para cualquier sistema binario a T y p constantes:

$$dG = \mu_A dn_A + \mu_B dn_B \quad (1-95)$$

Es obvio que las ecuaciones (1-94) y (1-95) deben ser idénticas para todos los valores de dn_A y dn_B . Por lo tanto:

$$\mu_A = \mu_{A_1} \quad \mu_B = \mu_{B_1} \quad (1-96)$$

donde μ_A y μ_B son los potenciales químicos macroscópicos de los componentes A y B, respectivamente mientras que μ_{A_1} y μ_{B_1} son los potenciales químicos de las moléculas monómeras A y B, respectivamente.

La conclusión obtenida de la ecuación (1-96) es independiente de cualquier suposición respecto del modo de asociación. Es exacta tanto para gases asociados como para soluciones asociadas y sólo depende de la hipótesis de que los complejos estén en equilibrio termodinámico entre ellos.

Se observa experimentalmente que las soluciones asociadas exhiben fuerte desviación respecto del comportamiento ideal, lo cual es razonable debido a la formación o disociación de complejos de asociación.

1.6.-Resumen Capítulo 1

1. Las propiedades termodinámicas de exceso son útiles para definir la naturaleza de los distintos tipos de soluciones.
2. Las propiedades de exceso permiten verificar las teorías existentes sobre soluciones.
3. Las propiedades de exceso proporcionan información que permite evaluar parámetros característicos de las interacciones que se producen entre las especies químicas de una mezcla.
4. La energía de Gibbs molar de exceso (g^E) es la de mayor relevancia en termodinámica para expresar conceptos de equilibrio líquido-vapor y verificar la consistencia de los resultados experimentales, ya que está directamente vinculada a los coeficientes de actividad de las especies

químicas que constituyen la solución.

5. Las propiedades de exceso permiten inferir las interacciones moleculares entre las diferentes especies químicas a partir de resultados macroscópicos del sistema bajo consideración. Es decir, permiten comprender el proceso de mezcla entre las especies involucradas.
6. Las soluciones asociadas exhiben fuerte desviación respecto del comportamiento ideal, lo cual es razonable debido a la formación o disociación de complejos de asociación.

CAPÍTULO 2

INTRODUCCIÓN AL ESTUDIO DE FUERZAS INTERMOLECULARES

2.1. Clasificación de Fuerzas Intermoleculares

Las propiedades termodinámicas tanto de una sustancia pura como de sus mezclas dependen de las fuerzas intermoleculares que actúan entre las moléculas que constituyen el sistema. Hay muchos tipos de fuerzas intermoleculares, pero las más significativas son las siguientes (Prausnitz 1986):

- **Fuerzas electrostáticas** entre partículas cargadas (iones) y entre dipolos permanentes, cuadrupolos y multipolos de orden superior, cuyas energías son del orden 500 kJ mol^{-1} (iones) a $1,4 \text{ kJ mol}^{-1}$ entre moléculas con dipolos permanentes ($kT N_A = 2,5 \text{ kJ mol}^{-1}$ a temperatura ambiente).
- **Fuerzas de inducción** entre un dipolo (o multipolos) permanente y un dipolo inducido, cuyas energías son del orden de $0,8 \text{ kJ mol}^{-1}$
- **Fuerzas de atracción (llamadas también fuerzas de dispersión) y de repulsión de London** entre moléculas no polares. Cuyas energías son del orden de 1 kJ mol^{-1} .
- **Fuerzas específicas** responsables de la formación de enlaces de hidrógeno cuya energía puede variar de 8 a 40 kJ mol^{-1} .

Se pondrá énfasis en este último tipo de interacciones, ya que es el principal objetivo de esta tesis.

2.2.-Enlaces de Hidrógeno

Son los responsables de la asociación entre moléculas de la misma especie en una sustancia pura o de distinta especie (solvatación) en el caso de mezcla de sustancias. Por ejemplo, si A y B representan monómeros de distintas sustancias, puede ocurrir:



donde $n (= i + m)$ es el número de monómeros B e i es el grado de asociación.

En el caso de una mezcla binaria:



donde i y j son los grados de asociación de las sustancias puras.

La capacidad de una molécula para solvatare o asociarse está íntimamente relacionada con su estructura electrónica, así, si X e Y representan átomos iguales o diferentes, suficientemente electronegativos (por ejemplo N, O, F...), en circunstancias adecuadas pueden estar unidos al H según:



se forma un enlace de hidrógeno, ya que la nube electrónica del H es desplazada hacia X, y por lo

tanto el átomo Y “ve” solamente el protón desnudo del H, el cual es atraído por él. El enlace de hidrógeno será más fuerte, cuanto más electronegativos sean los átomos involucrados en el enlace.

De esta forma, las moléculas que contienen hidrógenos unidos a átomos electronegativos (como en el caso de los alcoholes y las aminas) muestran una gran tendencia a asociarse entre sí y a solvatarse con otras moléculas que poseen átomos electronegativos accesibles. El grado de asociación cambia mucho con la composición de las especies involucradas.

El enlace de hidrógeno involucra entonces a dos grupos funcionales. Si ello ocurre dentro de la misma molécula se denomina enlace de hidrógeno intramolecular y entre moléculas diferentes enlace de hidrógeno intermolecular. Uno de los grupos debe servir como donador de protones (grupo ácido) y el otro como donador de electrones (grupo básico).

En el caso intramolecular no hay, en general, asociación molecular, por lo que no suelen formarse cadenas de moléculas, sino que hay uniones dentro de una misma molécula, presentándose a veces arreglos que se repiten ordenadamente como en el caso de las proteínas.

De aquí en adelante, solo se mencionará el enlace de hidrógeno intermolecular, que es el que se encuentra en las especies que se estudian en este trabajo.

La formación del enlace de hidrógeno en una solución o compuesto modifica las propiedades físicas y algunas propiedades químicas. Las más importantes, o más comúnmente observadas son:

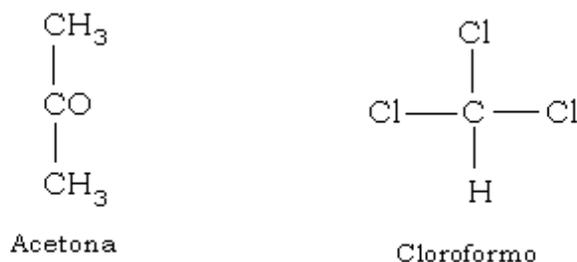
- aparición de nuevas bandas IR y Raman;
- alteraciones de las temperaturas de fusión y de ebullición;
- diferencias en la solubilidad como resultado del enlace de hidrógeno entre solvente y soluto;
- desviaciones al comportamiento de las leyes de las soluciones (desviaciones negativas de la ley de Raoult);
- cambios en las propiedades dieléctricas y conductividades eléctricas;
- corrimientos en la resonancia magnética protónica.
- También son afectados: volumen molar, viscosidad y espectro electrónico, entre otros.

El enlace de hidrógeno entre moléculas del mismo componente (asociación) suele detectarse estudiando las propiedades termodinámicas de las soluciones formadas por la sustancia con enlaces de hidrógeno con solventes no polares y relativamente inertes.

Cuando se disuelve una sustancia con enlaces de hidrógeno fuertes como etanol (A) en exceso de solvente no polar (como n-hexano o ciclohexano), los enlaces de hidrógeno se van rompiendo hasta que, en el límite de dilución infinita, todas las moléculas de alcohol están presentes como monómeros en vez de estarlo como dímeros, trímeros o agregados de orden superior. Al tender a cero la concentración total de las moléculas de A en el solvente, la fracción de moléculas de A que están como monómeros tiende a la unidad. Cuando se disuelve etanol en un solvente “inerte”, los enlaces

de hidrógeno se rompen y, como esto requiere energía, se absorbe calor. Además, como una red de moléculas unidas por enlace de hidrógeno tiende a ocupar algo menos de espacio que la suma de las moléculas individuales no enlazadas, hay expansión de volumen notable al formarse la mezcla.

Para obtener evidencia de la formación de enlaces de hidrógeno entre moléculas distintas, se examinan diferentes tipos de evidencias termodinámicas ilustradas mediante el ejemplo proporcionado por el enlace de hidrógeno entre acetona y cloroformo.



Dolezalek observó en 1908 (Dolezalek 1908) que las presiones parciales de las mezclas líquidas de acetona y cloroformo eran inferiores a las calculadas según la ley de Raoult e interpretó estas desviaciones como una consecuencia de la formación de complejos entre dos especies distintas.

Sin embargo, las desviaciones negativas de la idealidad pueden deberse también a otras causas. Así, por ejemplo, las soluciones de polímeros no polares en solventes líquidos no polares presentan desviaciones de la ley de Raoult negativas y muy grandes.

Además, una mezcla binaria líquida que forma complejos débiles entre los dos componentes puede, sin embargo, tener presiones parciales un poco mayores que las calculadas por la ley de Raoult. Por tanto, desviaciones respecto de esta ley podrían indicar la formación o rotura de enlaces, pero es necesaria más evidencia experimental.

Al analizar la entalpía de mezcla de acetona en CCl_4 (25 °C), ésta es positiva (se absorbe calor), mientras que la entalpía de mezcla de acetona y cloroformo es negativa (se desprende calor) y casi un orden de magnitud mayor, ver Figura 2.1. Estos datos permiten inferir la formación de enlaces de hidrógeno entre acetona y cloroformo.

Así, en el sistema tetracloruro de carbono + acetona existen fuerzas intermedias (dipolar, de inducción y de dispersión) y el calor absorbido es proporcional a la energía de interacción.

Como hace falta energía para romper los enlaces de hidrógeno necesariamente se libera calor cuando estos se forman. En el sistema cloroformo + acetona, la formación de enlaces de hidrógeno hace que dicho sistema entregue energía cuando se forman los enlaces.

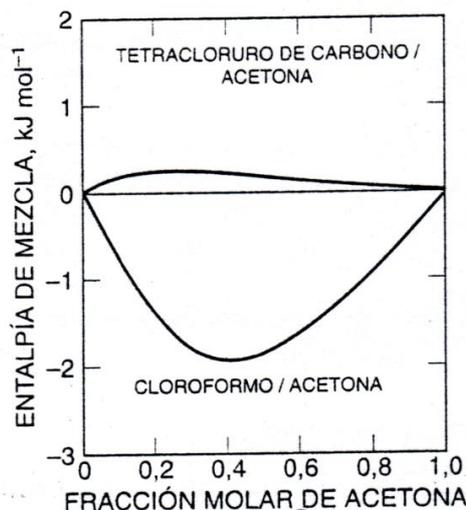


Figura 2.1. Evidencia de la formación de enlaces de hidrógeno (Prausnitz 1986)

• Sustancias Puras

Desde el punto de vista de las sustancias puras, éstas pueden presentar capacidad para la formación de enlaces de hidrógeno intermolecular siempre que presenten grupos Y y/o XH y comprenden a los siguientes tipos:

Tipo 1 Si sólo presentan grupos Y, no estarán asociadas en el estado puro (cetonas, éteres, etc.), pero pueden formar enlaces de hidrógeno si se mezclan con sustancias que presenten grupos XH (aminas, alcoholes, etc.)

Tipo 2 Si sólo presentan grupos XH estarán en general asociadas en el estado puro. Sin embargo, en muchas especies químicas de esta naturaleza (cloroformo, por ejemplo) la asociación será muy débil o no se presentará, tanto por la diferencia de electronegatividades como por problemas de estericidad. Esto también acontece en los hidrocarburos saturados (por ejemplo: n-hexano), que de aquí en adelante serán denominados solventes, porque, aunque presentan grupos XH no están en general enlazados debido a la muy pequeña diferencia de electronegatividades.

Tipo 3 Si presentan ambos tipos de grupos (XH e Y) (alcoholes, agua, aminas, etc.), estarán fuertemente asociados en el estado puro. Las autoasociaciones pueden romperse en el proceso de mezcla para formar nuevos enlaces.

• Mezclas

Habrán diferentes comportamientos en el proceso de mezcla según los tipos de sustancias puras con los que se trabaje. Se pueden presentar los siguientes casos:

Caso 1 No asociadas: tipo 1 + tipo 2.

Caso 2 Asociadas + solventes: tipo 2 o tipo 3 + solventes

Caso 3 Asociadas + no asociadas: tipo 2 o tipo 3 + tipo 1

Caso 4 Asociadas + asociadas: tipo 2 ó tipo 3 + tipo 2 ó tipo 3

En los distintos casos se esperan diferentes comportamientos que se detallarán a continuación:

Caso 1 habrá formación de enlaces de hidrógeno en la mezcla. Por lo tanto, respecto de las propiedades antes mencionadas se espera:

- a) Disminución del volumen ocupado por las moléculas y por lo tanto $V^E < 0$.
- b) Liberación de energía y por lo tanto serán sistemas exotérmicos. Ello conduce a $H^M < 0$.
- c) Entidades de mayor tamaño y forma más compleja, las que fluirán con mayor dificultad, y $\Delta\eta > 0$.
- d) Nuevas bandas en los espectros vibracionales (Gómez Marigliano et al, 2002)
- e) Desviaciones negativas respecto de la Ley de Raoult (menor presión de vapor) (Sólino et al, 1993).

Este tipo de sistemas permite estudiar los enlaces de hidrógeno minuciosamente, ya que al formarse un nuevo enlace aparecen nuevas bandas espectrales que se pueden estudiar a diferentes concentraciones y así obtener la constante de equilibrio. De igual manera, la influencia de la temperatura proporcionará la entalpía de formación del enlace de hidrógeno. Todo esto posibilitará correlacionar los resultados macroscópicos con los microscópicos de forma directa, aspecto éste que ha sido realizado sólo en muy pocos casos. (Mecke, 1948; Prigogine et al, 1949; Lazarte et al, 2004)

En el caso 2 habrá rupturas de enlaces de hidrógeno. Por tanto, es de esperar que posean propiedades de exceso con signo opuesto a las observadas en el caso 1 (Gómez Marigliano et al, 2002; Van Ness et al, 1967; Bukowska, 1981)

Este tipo de sistemas permite estudiar los enlaces de hidrógeno minuciosamente, ya que en el proceso de mezcla se produce ruptura de enlaces y habrá cambios en los espectros vibracionales muy importantes que van desde el cambio en la forma de las bandas hasta la desaparición de ellas. Estas bandas espectrales se pueden estudiar: a) a diferentes concentraciones de las soluciones y así obtener las constantes de equilibrio de los n-meros; b) a diferentes temperaturas y obtener la entalpía de formación de los enlaces de hidrógeno presentes. De esta manera, se podrán correlacionar los resultados macroscópicos con los microscópicos de forma directa.

En los casos 3) y 4) habrá tanto formación como ruptura de enlaces de hidrógeno. Por lo tanto:

- a) El signo de H^M dependerá de la cantidad de autoasociaciones que se rompan en ambos componentes respecto del número de nuevos enlaces que se formen, como también de sus respectivas energías.
- b) Con el signo de V^E ocurrirá algo semejante a la entalpía. (Sólino et al, 1993; Gómez Marigliano et al, 2002; Cases et al, 2003; Campos et al, 2008).
- c) Con el signo de $\Delta\eta$ ocurrirá algo semejante a la entalpía (Sólino et al, 1993; Gómez Marigliano et al, 2002; Cases et al, 2003; Campos et al, 2008).

- d) El estudio de las bandas de espectros vibracionales proporcionará información relevante respecto del proceso de mezcla a distintas concentraciones y el análisis de la variación con respecto a la temperatura permitirá conocer la entalpía del enlace. (Wagner et al, 2007; García et al, 1996).
- e) La desviación respecto de la Ley de Raoult también dependerá del proceso particular que se presente en cada sistema.

En estos tipos de sistemas, la información espectroscópica es más que relevante para decidir los procesos más significativos, siendo el estudio de sistemas que incluyen sustancias fuertemente asociadas en el estado puro relativamente más simple.

Los métodos espectroscópicos se cuentan entre los más útiles para encarar el estudio del enlace de hidrógeno, debido a que se modifican los modos normales de vibración pudiendo aparecer incluso algunas bandas nuevas como consecuencia de la asociación, ya que la formación de enlace de hidrógeno restringe ciertos grados de libertad rotacional y traslacional. Aparecen nuevos modos de estiramiento y deformación a muy baja frecuencia (usualmente entre 20 y 200cm^{-1}). Estos modos son de gran importancia para la determinación de la constante de equilibrio del enlace de hidrógeno.

La importancia de las técnicas espectroscópicas reside en que éstas dan una evidencia directa del rol del protón en la asociación y un índice cuantitativo de las propiedades físicas y químicas de un sistema con enlace de hidrógeno.

CAPÍTULO 3

FUNDAMENTOS DE LAS ESPECTROSCOPIAS DE INFRARROJO Y RAMAN

La espectroscopía es la interacción de la radiación electromagnética con la materia.

3.1. Espectroscopia de infrarrojo

La energía de una molécula, es posible describirla como la contribución de cuatro tipos de energías: Energía rotacional, Energía vibracional, Energía electrónica y Energía traslacional. En primera aproximación estas contribuciones pueden ser consideradas separadamente.

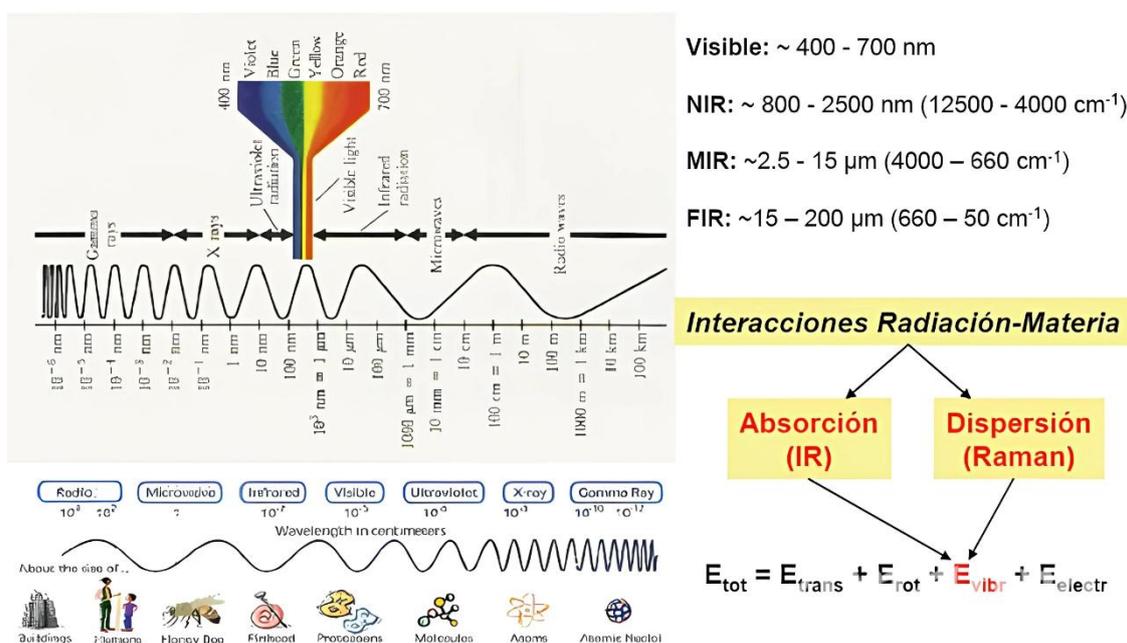
Al producirse una transición energética un fotón (cuanto de energía) puede ser absorbido o emitido por una molécula, en cuyo caso, su energía cambiará en una cantidad:

$$\Delta E = h\nu \quad (3-1)$$

donde ΔE es la diferencia de energía entre dos estados cuánticos, $h = 6.6 \times 10^{-34}$ J s es la constante de Planck y ν es la frecuencia.

Cuando ocurre una transición, esto es, al pasar de un estado cuántico a otro, se absorbe o emite energía. Para transiciones electrónicas las frecuencias de la radiación electromagnética están en la región ultravioleta y visible del espectro electromagnético. Las frecuencias asociadas a las transiciones vibracionales de las moléculas se localizan principalmente en la región del infrarrojo del espectro electromagnético, aunque algunas pueden extenderse hacia la región del visible. En cambio, las transiciones correspondientes a la rotación pura se sitúan en la región de las microondas y del infrarrojo lejano (Nakamoto, 2009) (Figura 3.1 a y b).

a)



b)

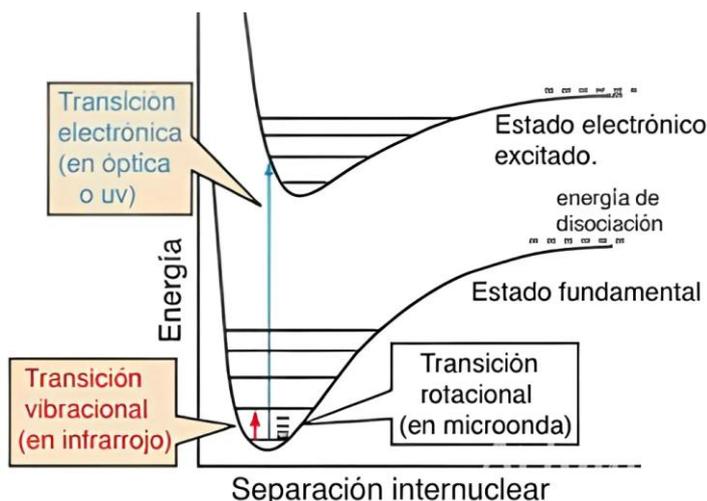


Figura 3.1.- a) Espectro electromagnético; b) transiciones energéticas

La radiación electromagnética está caracterizada por su longitud de onda λ , que está relacionada con la frecuencia ν por la expresión:

$$\nu = \frac{c}{\lambda} \quad (3-2)$$

Donde c es la velocidad de la luz en el vacío. En espectroscopia se utiliza generalmente el número de onda $\tilde{\nu}$:

$$\tilde{\nu} = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \quad (3-3)$$

Los sistemas por estudiar en esta Tesis presentan enlaces de hidrógeno, los cuales modifican principalmente los grados de libertad rotacionales y vibracionales de las moléculas y, por tanto, el estudio de los espectros de infrarrojos y Raman de las mezclas líquidas aporta información esencial para elucidar lo que ocurre a nivel microscópico en estos sistemas.

Para comprender el mecanismo de absorción de radiación infrarroja (IR) por las moléculas, se considerará el caso más simple de dos átomos de masas puntuales m_1 y m_2 unidos por un resorte perfectamente elástico (Fig. 3.2), de masa despreciable, que simule el enlace químico (moléculas de HCl, CO, NO, etc)



Figura 3.2.- modelo de dos partículas unidas por un resorte

Si los átomos tienen diferente electronegatividad, la densidad electrónica no será simétrica respecto del enlace, sino que se encuentra desplazada hacia el átomo más electronegativo originándose un dipolo, cuyo momento dipolar es μ .

De acuerdo con el modelo clásico de oscilador armónico, si el enlace se estira se origina una fuerza que actúa en sentido contrario al desplazamiento que tiende a restaurar la posición de equilibrio. La magnitud de esta fuerza es proporcional al estiramiento y entonces:

$$F = -k(r - r_e) \quad (3-4)$$

y la energía potencial de este oscilador armónico:

$$V(r) = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)_{r=r_e} (r - r_e)^2 \quad (3-5)$$

donde r es la distancia interatómica; r_e es la distancia interatómica de equilibrio y $k = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right)$ la constante de fuerza del enlace.

De la segunda ley de Newton se tiene:

$$F = m a = m_{ef} \left[\frac{d^2(r-r_e)}{dt^2} \right] \quad (3-6)$$

siendo m_{ef} es la masa reducida del sistema:

$$m_{ef} = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

De (3-6), se obtiene la ecuación de movimiento. Una de las posibles soluciones es:

$$\varepsilon = (r - r_e) = A \text{ sen}(2\pi\nu_e t + \delta) \quad (3-7)$$

donde ε es desplazamiento, δ la constante de fase; A la amplitud del movimiento vibratorio y ν_e la frecuencia de vibración, que viene dada por:

$$\nu_e = \left(\frac{1}{2\pi} \right) \left(\frac{k}{m_{ef}} \right)^{1/2} \quad (3-8)$$

De la ecuación (3-7) se observa que el desplazamiento es una función periódica del tiempo y en consecuencia, al cambiar la distancia también varía la distribución electrónica, por lo tanto, el momento dipolar de la molécula variará en forma periódica y con la misma frecuencia ν que el desplazamiento. Así en esta aproximación clásica del modelo de oscilador libre, la molécula podría absorber o emitir energía en todos los valores de frecuencia. Experimentalmente no se obtiene un espectro continuo para estos casos, lo que evidencia que este modelo no es adecuado.

Utilizando el potencial (3-5) en la ecuación de Schrödinger (con Φ_{vib} función de onda vibracional):

$$\left[-\frac{\hbar}{2m_{ef}} \nabla^2 + \frac{1}{2} k(r - r_e)^2 \right] \Phi_{vib} = E \Phi_{vib}$$

se encuentra:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2} \right) h\nu_e \quad (3-9)$$

donde v el número cuántico vibracional ($v = 0, 1, 2, \dots$); y ν_e la frecuencia mecánica de vibración (3-8).

Bajo estas suposiciones, los niveles de energía están igualmente espaciados, no hay disociación y para cada nivel existe solo un estado posible.

Si el momento dipolar permanente de la molécula es μ la integral de transición:

$$\langle \Phi_f | \mu | \Phi_i \rangle = \langle \Phi_f | (r - r_e) | \Phi_i \rangle \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{r=r_e} \neq 0$$

Por lo tanto, la regla de selección para las transiciones permitidas en IR:

$$1^\circ) \left(\frac{\partial \mu}{\partial r} \right)_{r=r_e} \neq 0$$

$$2^\circ) \Delta v = \pm 1$$

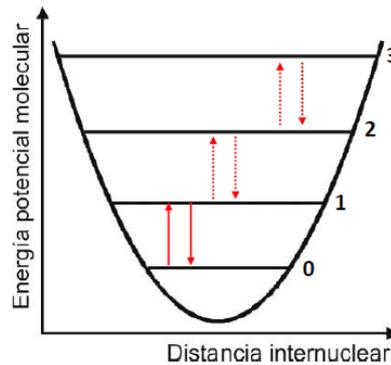


Figura 3.3. Niveles de energía para oscilador armónico cuántico

A partir de ello, solo se tendrían transiciones de $E = h\nu_e$, pero, ocasionalmente se observan transiciones de $2h\nu$, $3h\nu$, o de energías mayores. Estas bandas se conocen como sobretonos en el espectro IR, y son de baja intensidad comparadas con las bandas de vibración fundamentales.

Una molécula, es, realmente un oscilador anarmónico. Así si se tiene en cuenta la anarmonicidad del potencial:

$$V(r) = \frac{1}{2!} \left(\frac{\partial^2 V}{\partial r^2} \right) (r - r_e)^2 + \frac{1}{3!} \left(\frac{\partial^3 V}{\partial r^3} \right) (r - r_e)^3 + \dots \quad (3-10)$$

Y de la ecuación de Schrödinger, se obtiene:

$$E_v = \left(v + \frac{1}{2}\right) h\nu_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 h\nu_e \chi_e$$

$$\chi_e = \frac{a^2 \hbar}{2m_{ef}\nu_e} \quad a = \left(\frac{m_{ef}}{2D_e}\right)^{1/2}$$

χ_e es la constante de anarmonicidad, D_e es la energía de disociación espectroscópica.

Así las transiciones permitidas en IR:

$$1^\circ) \left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)_{r=r_e} \neq 0$$

2°) Sobretonos (poco probables)

$$\Delta v = \pm 1, \pm 2, \pm 3 \dots$$

Fundamentales (probables)

Donde la intensidad de la banda es proporcional a: $\left(\frac{\partial \mu}{\partial r}\right)^2$

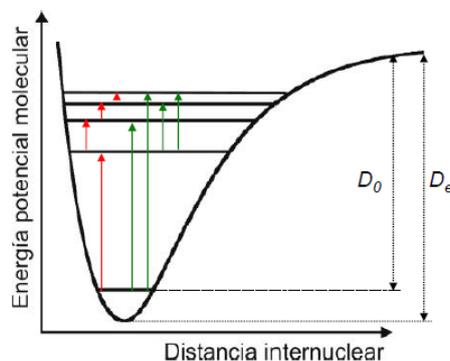


Figura 3.4. Niveles de energía vibracionales del oscilador anarmónico. D_e es la energía de disociación espectroscópica. D_0 es la energía de disociación química

Cuando las distancias interatómicas se incrementan, la energía alcanza un máximo, y el espaciamiento entre los niveles de energía van disminuyendo, lo cual permite transiciones de menor energía. De esta forma este modelo predice la aparición de sobretonos, bandas de combinación y también la energía de disociación química D_0 .

Como la frecuencia ν_e depende de la constante de fuerza, k , del enlace involucrado, así como de la masa reducida del sistema, se espera que los grupos funcionales, tales como C=O; C-H; NO₂; OH; etc., tengan una zona de vibración característica, que variará ligeramente debido a la influencia del resto de la molécula y del entorno, siempre que las interacciones sean débiles comparados con la energía del enlace.

En general, éste es el caso y así se presentan zonas características de absorción para cada grupo funcional como puede verse en la Figura 3.5. Sin embargo, la influencia del resto de la molécula y del entorno produce corrimientos de las bandas que pueden dar información estructural muy valiosa del entorno del grupo en observación.

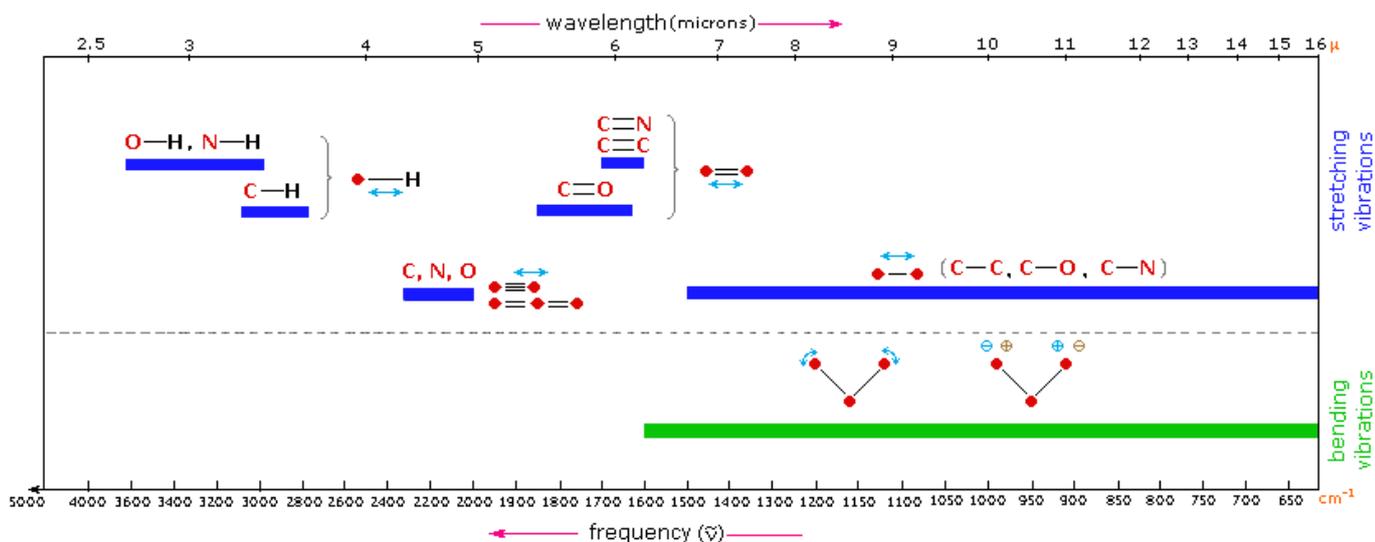


Figura 3.5. Regiones del espectro IR y las bandas de absorción que en ellas se presentan.

La interacción del vector eléctrico de una onda electromagnética, de determinada energía, con una molécula puede causar una transición vibracional si el momento dipolar de la molécula cambia con la coordenada vibracional.

Debido a que las moléculas diatómicas homonucleares no poseen momento dipolar para ninguna distancia internuclear, estas moléculas no absorben en el IR (ejemplos: O₂, H₂, N₂, etc).

En moléculas poliatómicas, en las cuales aparecen un gran número de osciladores separados, la anarmonicidad produce bandas de *combinación* y bandas de *diferencia*. Las primeras aparecen a una frecuencia que es igual a la suma de dos (a veces tres) bandas fundamentales. Las bandas de diferencia surgen de transiciones desde un nivel excitado de una vibración usualmente de baja frecuencia a un nivel excitado de otra vibración de mayor frecuencia. Como las bandas de diferencia parten de niveles excitados desaparecen a bajas temperaturas, en donde solo el nivel fundamental está poblado. Sin embargo, a veces, un sobretono tiene una frecuencia muy próxima a la de otra fundamental. Entonces, aparecen en el espectro dos bandas relativamente intensas donde se espera que aparezca solo una correspondiente a la fundamental. Este efecto se llama *Resonancia de Fermi*, y cuanto más pequeña sea la diferencia tanto más semejante serán ambas bandas y tenderán a ubicarse simétricamente respecto de la posición no perturbada.

Si bien en moléculas simples como el agua (H₂O), metanol (CH₃OH), dióxido de carbono (CO₂), es posible establecer todos los tipos de vibraciones sin demasiada dificultad, esto es más complicado en moléculas mucho más complejas.

Las moléculas poliatómicas, pueden considerarse como un conjunto de osciladores armónicos acoplados, donde los movimientos colectivos de los átomos pueden descomponerse en **modos**

normales de vibración. Estos modos son mutuamente ortogonales: es decir representan movimientos linealmente independientes de los núcleos alrededor del centro de masa de la molécula.

Las coordenadas normales usan las direcciones naturales de los enlaces y son tales que todas las direcciones de movimiento de los átomos pasan por el centro de masa de la molécula. Así en un sistema de N átomos se necesita conocer 3N coordenadas (x, y, z para cada átomo), pero si los átomos están unidos formando una molécula, para definir el sistema se necesitan 3 parámetros para fijar los grados de libertad de traslación (solo se requiere de la especificación de las coordenadas del centro de masa) y, además, tres parámetros para definir los grados de libertad de rotación. Por lo tanto, hay definidos 6 grados de libertad y (3N-6) dará el número de grados de libertad internos (vibraciones de tensión y flexión). Para moléculas lineales tendremos 3N-5 modos normales de vibración ya que solo se necesitan dos parámetros para definir los grados de libertad de rotación.

Por ejemplo, el CO₂ (ver Figura 3.6):

$$3N-5 = (3 \times 3) - 5 = 4 \text{ modos normales de vibración}$$

$\tilde{\nu}_1$ Esta vibración corresponde a un estiramiento simétrico, es inactivo en el IR pues no modifica el momento dipolar. El valor de esta frecuencia se obtiene por otros métodos (por espectroscopia Raman, por ejemplo).

El estiramiento antisimétrico es activo en el IR. Los modos $\tilde{\nu}_{3a}$ y $\tilde{\nu}_{3b}$ son deformaciones de idéntica energía que tienen lugar en diferentes planos y por lo tanto dan lugar a una sola banda que corresponde a un nivel de energía doblemente degenerado. Como se puede observar en la figura 3.6, las vibraciones de estiramiento son de mayor frecuencia y por tanto energía, que las de deformación. Esto es en general para cualquier molécula, además los modos vibracionales antisimétricos son los de mayor frecuencia.

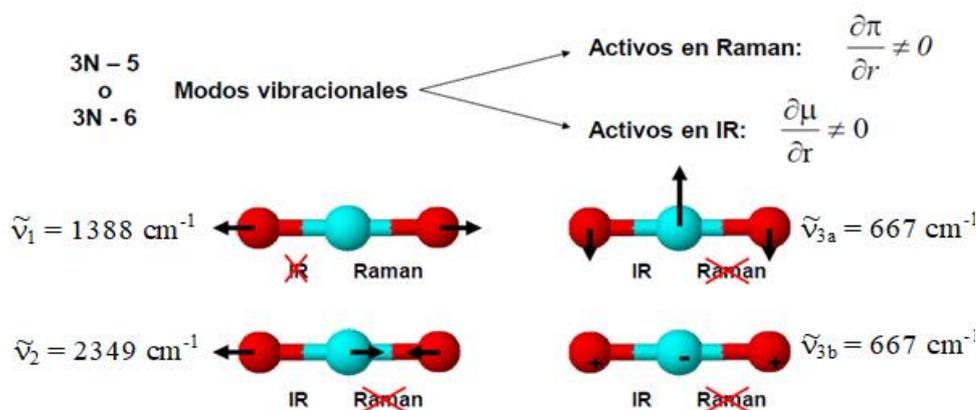


Figura 3.6. Modos normales de vibración para el dióxido de carbono.

• Factores que modifican las frecuencias de los grupos funcionales

Este tema es muy amplio por lo que se describirán brevemente algunos de ellos, discutiendo más adelante el efecto del enlace de hidrógeno, el cuál es objeto de estudio.

a) Efecto de la conjugación

En compuestos que presentan sistemas conjugados, como aquellos con enlaces dobles conjugados, las bandas de estiramiento correspondientes a los enlaces múltiples —por ejemplo, el grupo carbonilo (C=O)— suelen desplazarse hacia menores números de onda en comparación con los compuestos no conjugados. Este desplazamiento se atribuye a la deslocalización electrónica, ya que el sistema conjugado puede describirse como un híbrido de resonancia entre distintas estructuras límite, lo que debilita parcialmente el carácter del doble enlace. Por ejemplo, el estiramiento del grupo carbonilo en una cetona alifática simple como la acetona aparece alrededor de 1715 cm^{-1} , mientras que en un compuesto α,β -insaturado como el crotonaldehído, este aparece desplazado hacia $\sim 1685\text{ cm}^{-1}$ debido a la conjugación con el doble enlace C=C adyacente (Silverstein et al., 2014).



b) Efecto de la tensión.

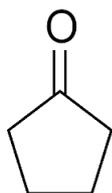
En compuestos cíclicos, el tamaño del anillo tiene una influencia significativa sobre las frecuencias vibracionales de ciertos grupos funcionales, en particular el grupo carbonilo (C=O). A medida que disminuye el tamaño del anillo, los ángulos de enlace se alejan más del ángulo ideal (120° para carbonos sp^2), lo que genera una tensión angular considerable. Esta tensión incrementa la constante de fuerza del enlace carbonilo, ya que las restricciones geométricas dificultan la deslocalización electrónica y favorecen un carácter más puro del doble enlace.

Como consecuencia, se observa un desplazamiento hacia mayores frecuencias (corrimiento hacia el azul) en la banda de estiramiento del grupo C=O. Por ejemplo:

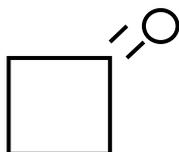
- En una cetona acíclica como la acetona, la banda C=O aparece cerca de 1715 cm^{-1} .

- En una ciclopentanona (anillo de 5 miembros), se observa a aproximadamente 1745 cm^{-1} .
- En una ciclobutanona (4 miembros), esta frecuencia se incrementa a alrededor de 1780 cm^{-1} .
- En una ciclopropanona (3 miembros), extremadamente tensionada, se eleva incluso por encima de 1850 cm^{-1} .

Este efecto es un claro ejemplo de cómo la geometría molecular y la tensión interna pueden modificar significativamente las frecuencias observadas en los espectros vibracionales (Nakamoto, 2009; Silverstein et al., 2014).



$$\tilde{\nu}_{CO} = 1745\text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\nu}_{CO} = 1780\text{ cm}^{-1}$$



$$\tilde{\nu}_{CO} = 1850\text{ cm}^{-1}$$

c) Efecto del estado físico

El estado físico de una sustancia —ya sea gaseoso, líquido o sólido— influye de manera significativa en la posición, forma e intensidad de las bandas observadas en los espectros vibracionales. Estas variaciones se deben a la naturaleza y magnitud de las interacciones intermoleculares que ocurren en cada fase, las cuales modifican las constantes de fuerza efectivas de los enlaces y, por consiguiente, sus frecuencias de vibración.

En fase gaseosa, las moléculas se encuentran esencialmente aisladas, con interacciones intermoleculares mínimas. Por lo tanto, las frecuencias observadas corresponden con gran fidelidad a los valores teóricos de los modos normales de vibración, y las bandas espectrales suelen ser estrechas y bien definidas.

En contraste, en fase líquida, la proximidad entre moléculas permite una mayor ocurrencia de interacciones intermoleculares, tales como enlaces de hidrógeno, dipolo–dipolo o fuerzas de dispersión. Estas interacciones alteran el potencial vibracional de los enlaces implicados, generando con frecuencia desplazamientos hacia frecuencias menores (redshift) y ensanchamiento de las bandas. Además, la distribución de microambientes moleculares en el líquido contribuye a una mayor heterogeneidad espectral.

En fase sólida, las moléculas están organizadas en una red tridimensional con posiciones fijas relativas. Esta disposición favorece interacciones específicas y repetitivas, que pueden provocar división de bandas (efecto de acoplamiento vibracional en redes cristalinas), así como cambios en la simetría molecular efectiva. Dependiendo del tipo de sólido (amorfo, cristalino, hidratado, etc.),

pueden observarse desplazamientos a frecuencias mayores o menores en comparación con el mismo compuesto en fase líquida.

Por ejemplo, los ácidos carboxílicos, cuyo grupo O–H presenta una banda estrecha cerca de 3600 cm^{-1} en fase gaseosa (sin asociación). En fase líquida, la formación de dímeros mediante enlaces de hidrógeno desplaza dicha banda a $2500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, volviéndola ancha y difusa. En fase sólida, dependiendo del tipo de empaquetamiento cristalino, pueden observarse múltiples componentes dentro de esa región, debido al acoplamiento vibracional entre grupos funcionales equivalentes en la red.

De manera similar, el estiramiento del grupo carbonilo (C=O) en cetonas o ésteres puede experimentar desplazamientos de hasta $20\text{--}30\text{ cm}^{-1}$ entre las fases gaseosa y sólida, atribuibles a la formación de enlaces de hidrógeno y efectos de empaquetamiento molecular.

En síntesis, el estado físico constituye un factor clave que debe considerarse al interpretar espectros vibracionales, ya que afecta directamente las condiciones del entorno molecular. El conocimiento de estas diferencias permite realizar asignaciones más precisas y entender mejor el comportamiento de las moléculas en distintas fases (Nakamoto, 2009; Silverstein et al., 2014; Smith, 2011; Colthup, 1990).

d) Efecto del solvente

La interacción entre las moléculas de un soluto y el medio solvente constituye un factor de importancia fundamental en el análisis de espectros vibracionales, tanto infrarrojo (IR) como Raman. Estas interacciones pueden modificar significativamente las frecuencias observadas para distintos grupos funcionales, afectando así la asignación e interpretación espectral.

El efecto del solvente se manifiesta principalmente en tres aspectos: desplazamientos de frecuencia, ensanchamiento de bandas y variaciones en la intensidad de absorción. Dichos efectos dependen de propiedades del solvente como su polaridad, su constante dieléctrica, y su capacidad para formar enlaces de hidrógeno, ya sea como donador o como aceptor.

En términos generales, se observa que, en solventes polares o protónicos, los grupos funcionales que poseen enlaces polares —como los estiramientos de C=O, O–H o N–H— experimentan desplazamientos hacia frecuencias menores (redshift). Esto se atribuye a la estabilización del estado vibracional fundamental del soluto mediante interacciones dipolares o enlaces de hidrógeno con el solvente. Por el contrario, en medios apolares, estas interacciones están ausentes o son mucho más débiles, y las frecuencias tienden a permanecer próximas a sus valores correspondientes a la fase gaseosa o estado no asociado.

Además, la heterogeneidad del entorno químico que rodea a la molécula genera una distribución de microambientes, lo que se traduce en un ensanchamiento de las bandas de absorción. Este fenómeno es particularmente notorio en los grupos funcionales que presentan capacidad para establecer enlaces de hidrógeno. Asimismo, la intensidad de las bandas puede verse afectada dependiendo de cómo el solvente modifique el momento dipolar asociado a la vibración correspondiente (Nakamoto, 2009; Silverstein et al., 2014).

Un ejemplo representativo es el caso del grupo carbonilo (C=O) presente en cetonas. En disolventes apolares, como tetracloruro de carbono (CCl₄), la frecuencia del estiramiento C=O se observa típicamente en la región de los 1715 cm⁻¹. Al disolver la misma molécula en un solvente polar protónico, como el etanol, se produce un desplazamiento hacia aproximadamente 1680 cm⁻¹, acompañado de un leve ensanchamiento de la banda, lo que evidencia la formación de enlaces de hidrógeno entre el oxígeno carbonílico y los protones del solvente.

Un comportamiento análogo se observa en compuestos que contienen grupos hidroxilo (-OH). En disolventes apolares, el estiramiento O-H se manifiesta como una banda estrecha alrededor de los 3600 cm⁻¹. Sin embargo, en presencia de disolventes capaces de establecer enlaces de hidrógeno, como el agua o el metanol, esta banda se desplaza a frecuencias considerablemente menores (entre 3200 y 3400 cm⁻¹) y presenta un ensanchamiento muy marcado, reflejo de la dinámica de las interacciones soluto-solvente.

En suma, el efecto del solvente constituye un aspecto clave a considerar en la interpretación espectral de compuestos moleculares. La elección del medio de disolución no solo afecta las posiciones relativas de las bandas, sino también su morfología e intensidad, y, por tanto, debe ser cuidadosamente considerada al realizar análisis comparativos o al establecer correlaciones estructura-frecuencia.

e) Efecto del enlace de Hidrógeno

El enlace de hidrógeno modifica en forma importante las propiedades físicas y químicas de las especies químicas en las que se encuentra presente y los métodos espectroscópicos se encuentran entre los más útiles para estudiarlos.

La formación de enlaces de hidrógeno tiene un impacto significativo en las frecuencias de vibración de los grupos funcionales, especialmente aquellos que contienen átomos de hidrógeno unidos a átomos electronegativos como oxígeno o nitrógeno. Cuando un grupo funcional participa en enlaces de hidrógeno, la interacción provoca una disminución en la constante de fuerza del enlace X-H (donde X = O, N), lo que se traduce en un desplazamiento hacia frecuencias menores (redshift) en el espectro vibracional.

Por ejemplo, el estiramiento libre del grupo hidroxilo (O-H) generalmente se observa en la región de 3600 a 3700 cm^{-1} . Sin embargo, al formar un enlace de hidrógeno, esta banda se desplaza hacia frecuencias más bajas, típicamente entre 3200 y 3400 cm^{-1} , debido a la debilitación del enlace O-H por la interacción con el átomo receptor del hidrógeno. De manera similar, los estiramientos N-H también experimentan un desplazamiento a frecuencias menores cuando participan en enlaces de hidrógeno.

Además del desplazamiento en frecuencia, las bandas asociadas a estos grupos funcionales se ensanchan y pueden mostrar variaciones en su intensidad, lo que refleja la heterogeneidad y dinámica de las interacciones de enlace de hidrógeno presentes en la muestra. Este ensanchamiento se debe a la variabilidad en la fuerza y geometría de los enlaces de hidrógeno, que generan un rango de frecuencias vibracionales.

En resumen, la presencia de enlaces de hidrógeno modifica las frecuencias de vibración de los grupos funcionales al reducir la fuerza del enlace X-H, causando un desplazamiento a frecuencias menores, ensanchamiento de las bandas y cambios en la intensidad de absorción observada en espectros vibracionales.

Se puede citar como ejemplos:

Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$): El grupo hidroxilo (-OH) en el etanol puede participar en enlaces de hidrógeno intermoleculares. En fase gaseosa (sin enlaces de hidrógeno), la banda de estiramiento O-H se observa cerca de 3650 cm^{-1} . En cambio, en fase líquida, donde se forman enlaces de hidrógeno entre moléculas, esta banda se desplaza y aparece ampliamente entre 3200 y 3400 cm^{-1} , con un ensanchamiento considerable (Pavia, 2014).

Anilina ($\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$): La anilina contiene un grupo amino (-NH₂) capaz de formar enlaces de hidrógeno. Las vibraciones de estiramiento N-H libres suelen encontrarse entre 3400 y 3500 cm^{-1} , pero cuando la anilina forma enlaces de hidrógeno (por ejemplo, en soluciones concentradas o en fase condensada), las bandas se desplazan hacia frecuencias menores (cerca de 3300 cm^{-1}) y se ensanchan. (Nakamoto, 2009).

•La ley de Lambert-Beer

Si se hace incidir un haz de luz coherente (luz láser) sobre una solución de una especie absorbente de concentración c contenida en una cubeta de camino óptico b (ver figura 4.8), el haz se atenúa de I_0 hasta I , donde I_0 e I son la cantidad de energía radiante que incide en el detector por unidad de superficie y por unidad de tiempo (potencia radiante o intensidad de radiación) e I es la

energía radiante transmitida. La *transmitancia* T de la solución es la fracción de radiación incidente transmitida por la solución:

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (3-11)$$

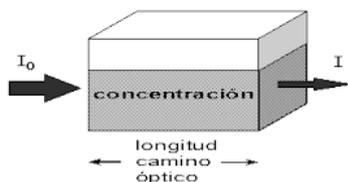


Figura 3.7.

La absorbancia A de una solución se define por la ecuación:

$$A = -\log T = \log \left(\frac{I_0}{I} \right) \quad (3-12)$$

La absorbancia es directamente proporcional a la longitud del camino óptico (b) que recorre la radiación a través de la solución y a la concentración de la especie absorbente:

$$A = a b c \quad (3-13)$$

donde a es una constante de proporcionalidad. De esta manera, si se conoce la absorbancia de una solución, el valor de a y el camino óptico b se puede calcular la concentración c de la especie en solución. Esta relación se conoce como la ley de Lambert-Beer. La constante de proporcionalidad a es la absorptividad de la muestra, que depende de la frecuencia, la temperatura y de la sustancia dada.

La unidad de a , será $\left[\frac{l}{g \text{ cm}} \right]$ si b está expresado en centímetros y c en gramos por litro,

Cuando c se expresa en moles por litro (mol/l), a es el coeficiente de extinción molar y se lo denota con la letra ϵ . Entonces la ley de Lambert-Beer queda:

$$A = \epsilon b c \quad (3-14)$$

donde ϵ tiene unidades de $\left[\frac{l}{\text{mol cm}} \right]$.

La linealidad de la ley de Lambert-Beer está limitada por factores químicos e instrumentales. Estos pueden ser:

- Variaciones en la absorptividad a altas concentraciones ($> 0,01\text{M}$) debido a interacciones electrostáticas de moléculas muy cercanas entre sí.
- Dispersión de la luz debido a la presencia de material particulado en la muestra.
- Fluorescencia o fosforescencia de la muestra.

- Cambios en el equilibrio químico dependientes de la concentración. Por ejemplo, si la solución se asocia, disocia o reacciona con el disolvente en función de su concentración.

3.2.-Fundamentos de espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Es la luz dispersada inelásticamente a la que se le llama dispersión Raman. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar, no requiere ningún tipo de preparación especial, es no destructiva.

• Breve descripción del Efecto Raman

Al hacer incidir luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra, la mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia que la luz incidente (dispersión elástica), denominada dispersión Rayleigh y no aporta ninguna información sobre la composición de la muestra analizada. Una fracción muy pequeña de la luz dispersada que presenta frecuencias distintas a la de la radiación incidente (dispersión inelástica), es la que proporciona información sobre la composición molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. En la dispersión inelástica se distinguen dos variantes: una de menor frecuencia (longitud de onda superior) y otra de mayor frecuencia (longitud de onda inferior) que la luz incidente. Estas son las frecuencias Raman (Fig.3.8), que son propias de la naturaleza química y el estado físico de la muestra, e independientes de la radiación incidente.

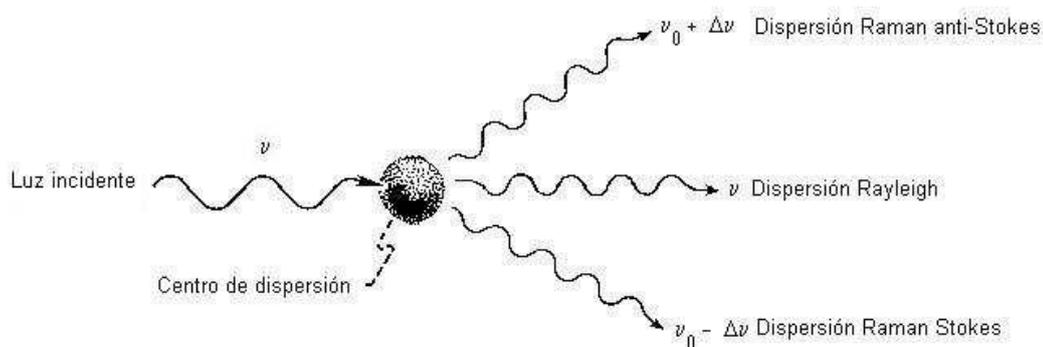


Figura 3.8. Representación esquemática de los tres tipos de luz dispersada.

Como se mencionó anteriormente, pueden distinguirse los siguientes casos:

*Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado de la misma frecuencia que la radiación incidente, ni el fotón ni la molécula sufren variaciones en su estado energético; y se tiene la dispersión Rayleigh.

*Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia distinta al incidente, pueden darse dos fenómenos:

1) Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor a la del fotón incidente, se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula que, después de ir a un estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido de energía mayor al que tenía inicialmente. El fotón es dispersado con frecuencia $(\nu_0 - \nu_r)$ y se produce la dispersión Raman-Stokes (Figura 3.8).

2) Si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la del fotón incidente, se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón. O sea, si la molécula se encontraba en un estado excitado y después de la interacción pasa a un estado permitido de energía menor, usualmente el fundamental, el fotón es dispersado con una frecuencia $(\nu_0 + \nu_r)$ y se produce la dispersión Raman anti-Stokes (Figura 3.8).

Un diagrama energético en el que cada estado de energía se representa con una línea se muestra en la Figura 3.9.

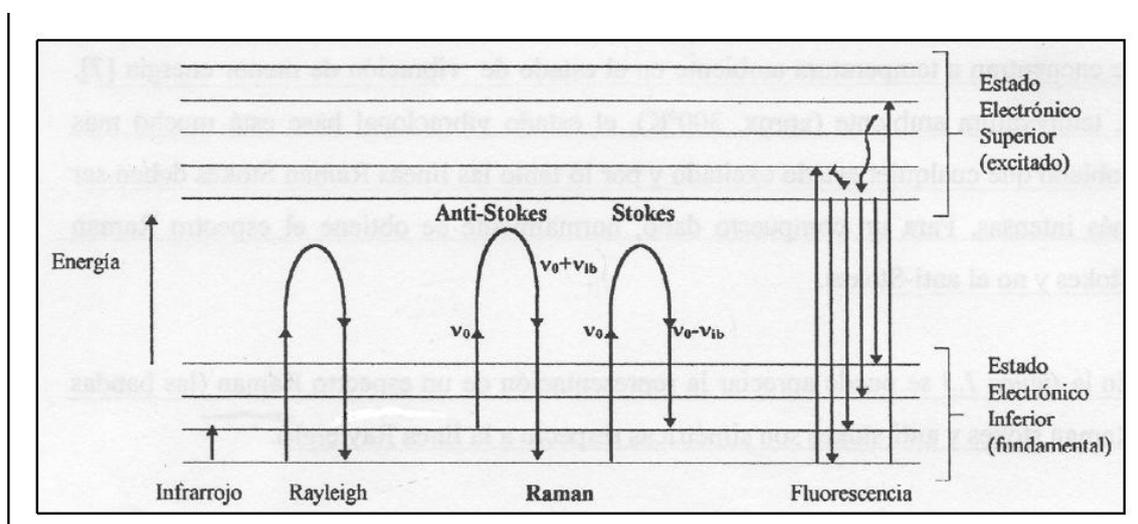


Figura 3.9. Diagrama energético en el que las líneas horizontales representan distintos estados vibracionales y en el que se muestran las transiciones entre estados energéticos para diferentes interacciones luz-materia (Pérez et al, 2005)

Como se observa en la Figura 3.10, el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos series de bandas secundarias correspondientes a las bandas Raman-Stokes y anti-Stokes, situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

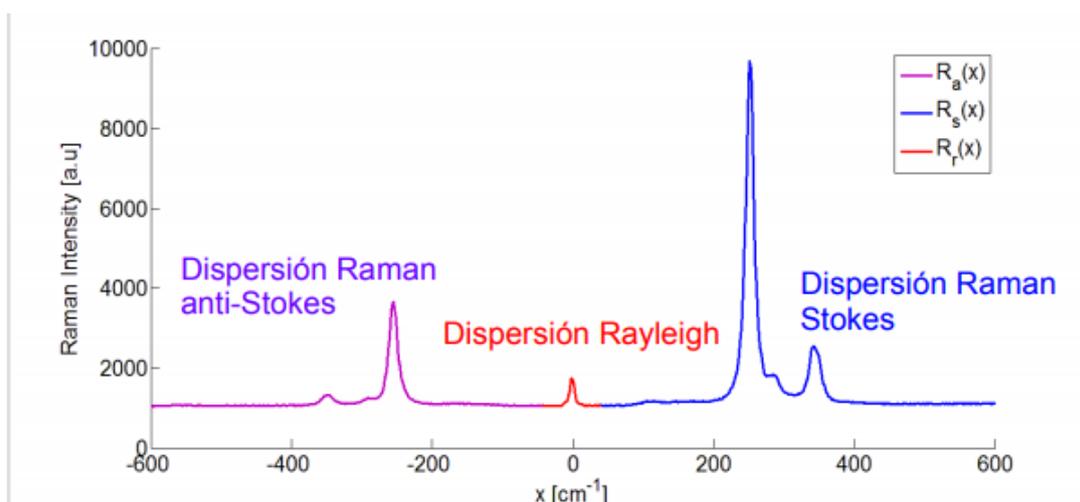


Figura 3.10. Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-Stokes. Para pigmento bermellón (Massip Alvarez 2017)

Es importante resaltar que el desplazamiento de las frecuencias Raman respecto de la frecuencia incidente ν_0 es independiente de esta última, y por ello suele tomarse como abscisa para representar los espectros Raman este desplazamiento, situando el centro de la banda Rayleigh como origen del eje (ver Figura 3.10). Así, en el eje de las abscisas en realidad aparecerá la diferencia entre la frecuencia Raman y la de excitación del láser, normalizada respecto al de la velocidad de la luz:

$$\tilde{\nu} = \frac{\nu - \nu_0}{c} [cm^{-1}]$$

A temperatura ambiente, según la ley de distribución de energía de Maxwell-Boltzman, el 99 % de las moléculas se encuentran en el estado vibracional de menor energía y, por tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a la dispersión Raman-Stokes es mucho mayor que la de la dispersión Raman anti-Stokes. Por ello, la intensidad de la dispersión Raman-Stokes es 100 veces mayor a la intensidad de la dispersión Raman anti-Stokes. Esta diferencia hace que generalmente se trabaje midiendo solo la dispersión Raman Stokes y por comodidad se sitúa el resultado en la parte positiva del eje.

En ocasiones, debido a la naturaleza química del material que se analiza, además de las transiciones se produce un efecto de fluorescencia (fenómeno de absorción de luz) que puede llegar a enmascarar las bandas Raman. En estos casos podría resultar de interés medir el espectro anti-Stokes, ya que, a estas frecuencias, aunque el efecto Raman es más débil, también lo es el efecto de fluorescencia y pueden aparecer bandas Raman, que se encuentran enmascaradas en la parte Stokes.

También se puede utilizar un láser de distinta longitud de onda para disminuir el efecto de fluorescencia.

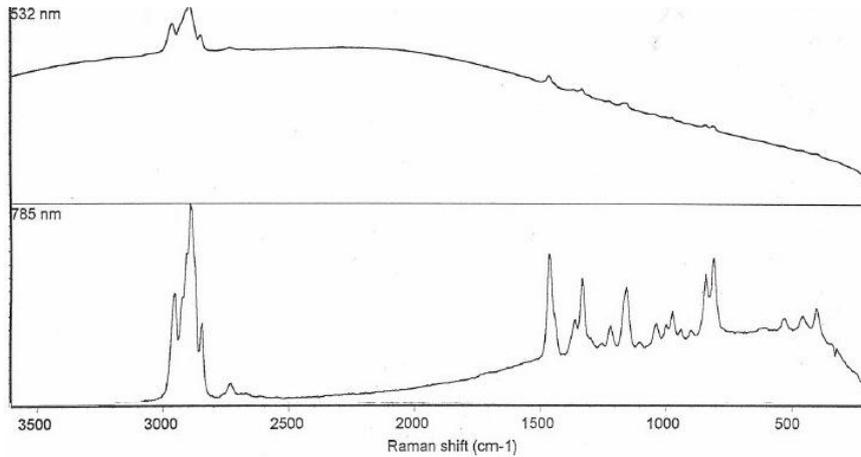


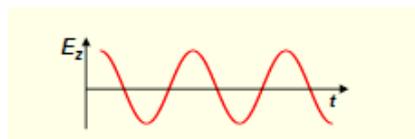
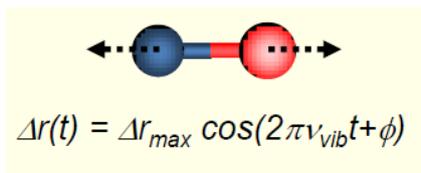
Figura 3.11. Muestra corrida con láser de distinta longitud de onda: de 532 nm (láser de He-Ne) y otro de 785 nm (láser de diodo de estado sólido)

• Breve descripción clásica de la dispersión Raman

Si λ es la longitud de onda de la luz incidente, cuyo valor debe ser mucho mayor que el tamaño molecular (por ejemplo 500 nm vs. 1 nm), el campo eléctrico de la luz ejerce idéntica fuerza sobre todos los electrones de la molécula desplazándolos de su posición promedio e induciendo un dipolo:

$$\pi = \alpha E \quad (3-15)$$

Donde π es el momento dipolar inducido, α polarizabilidad eléctrica y E campo eléctrico (de frecuencia ν_0 , z-polarizado). Como se postula que la polarizabilidad varía linealmente con Δr



Se tiene en la dirección z del campo eléctrico polarizado que:

$$\alpha_z(t) = \alpha_z^{equil} + \left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial r}\right) \Delta r(t)$$

El momento dipolar inducido:

$$\pi_z(t) = \alpha_z^{equil} E_{m\acute{a}x} \cos 2\pi \nu_0 t + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial r}\right) \Delta r_{m\acute{a}x} E_{m\acute{a}x} \cos 2\pi (\nu_0 + \nu_{vib}) t$$

Rayleigh Anti-Stokes

$$+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \alpha_z}{\partial r}\right) \Delta r_{m\acute{a}x} E_{m\acute{a}x} \cos 2\pi (\nu_0 - \nu_{vib}) t$$

Stokes

Por lo tanto, para que los modos vibracionales sean activos en Raman:

$$\left(\frac{\partial\alpha}{\partial r}\right) \neq 0$$

y las intensidades de las bandas, serán proporcionales a:

$$I \propto I_0(\nu_0 - \nu_{vib})^4 \left|\frac{\partial\pi}{\partial r}\right|^2$$

Los espectros Raman, complementan a los IR porque permiten estudiar modos vibracionales que son inactivos en este último, por ejemplo, para el CO₂ (ver Figura 3.6). La espectroscopia Raman también es relevante para investigar sustancias en soluciones acuosas (por ejemplo, en entornos biológicos) porque el agua presenta bandas de alta intensidad en el análisis espectroscópico IR, lo que oculta otras bandas importantes, pero no tiene actividad en la espectroscopia Raman. Por otra parte, es difícil técnicamente obtener espectros IR por debajo de 100 cm⁻¹, mientras que en Raman se pueden observar bandas por debajo de 100 cm⁻¹ y hasta 10 cm⁻¹.

3.3.- Introducción al modelado computacional

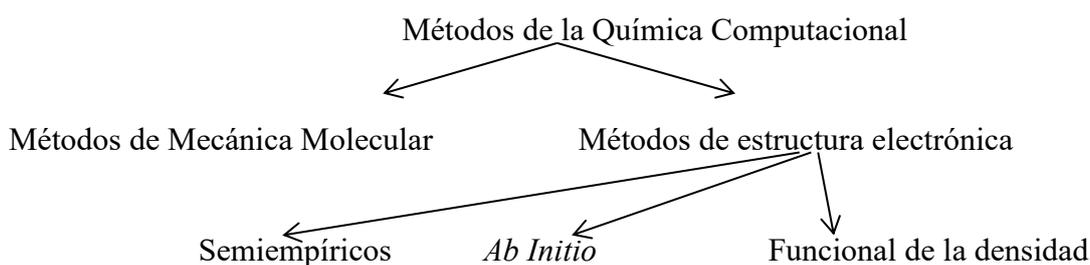
• Métodos Computacionales

La química computacional permite simular numéricamente estructuras moleculares y reacciones químicas, basándose total o parcialmente en las leyes de la física. Algunos métodos pueden utilizarse no solo para modelar estructuras estables, sino también estados de transición o intermediarios de vida corta imposibles de observar experimentalmente. De manera que la química computacional resulta una herramienta muy útil como complemento de los estudios químicos experimentales.

*La mecánica molecular: aplica las leyes de la física clásica al núcleo molecular sin considerar explícitamente a los electrones.

*La mecánica cuántica: se basa en la ecuación de Schrödinger para describir una molécula con un tratamiento directo de la estructura electrónica, se subdivide a su vez en tres clases, según el tratamiento realizado: métodos semiempíricos, métodos *ab initio* ("desde el principio") y DFT ("Teoría del Funcional de la Densidad").

Los métodos que se utilizan se dividen según:



• Mecánica Molecular

Las simulaciones con mecánica molecular usan las leyes de la física clásica para predecir la estructura y las propiedades de las moléculas. Hay muchos métodos diferentes, cada uno está caracterizado por un *campo de fuerza* particular. El campo de fuerza está compuesto por:

**Un conjunto de ecuaciones* que definen la energía potencial de varias moléculas con la posición de los átomos que la componen.

**Una serie de clase de átomos*, que definen las características de un elemento dentro de un contexto químico específico.

**Uno o más conjuntos de parámetros*. El conjunto de parámetros define la constante de fuerza, cuyo valor es usado en la ecuación que relaciona la energía de los componentes del átomo característico con los datos de su estructura tal como las longitudes del enlace y sus ángulos.

Los cálculos de la Mecánica molecular no tienen en cuenta la interacción de los electrones en un sistema molecular, pero si la de los núcleos. Los efectos electrónicos están incluidos implícitamente en el campo de fuerza a través de la parametrización.

Esta aproximación hace que los cálculos de la mecánica molecular tengan un costo computacional bastante bajo, y permiten que sean usados en sistemas grandes que contienen miles de átomos. Sin embargo, esto también trae grandes limitaciones. Entre las más importantes están:

*Cada campo de fuerza consigue buenos resultados solo para un tipo limitado de moléculas. El campo de fuerza no puede ser usado para todo sistema molecular de interés.

*Al despreciar los efectos electrónicos las situaciones en las cuales el efecto electrónico es predominante no pueden ser resueltas satisfactoriamente. Por ejemplo, no puede describir el proceso que involucra la formación o la ruptura de enlaces.

• Métodos de Estructura Electrónica (MEE)

Estos métodos usan principalmente las leyes de la mecánica cuántica para realizar cálculos computacionales, ya que utilizan el planteo y solución aproximada de la ecuación de Schrödinger.

**Métodos semi-empíricos*, tales como: AM1, MINDO/3 Y PM3 implementados en los programas: MOPAC, AMPAC, HyperChem y Gaussian, que usan parámetros derivados de datos experimentales para simplificar el cálculo computacional. Ellos resuelven una aproximación de la ecuación de Schrödinger y el resultado dependerá de la disponibilidad de parámetros apropiados disponibles para el tipo de sistema químico que está bajo investigación.

*Métodos *ab-initio*, cuya diferencia con la mecánica molecular o los métodos semi-empíricos es que no usa parámetros experimentales en los cálculos y las soluciones computacionales a la ecuación de Schrödinger utilizan aproximaciones matemáticas rigurosas.

Los métodos semi-empíricos y *ab-initio* difieren en el costo computacional y en la precisión de los resultados. Mientras los primeros son relativamente más económicos, proveen una descripción cualitativa razonable del sistema molecular y una predicción cuantitativa bastante precisa de las energías y estructuras, para sistemas donde existe un buen conjunto de parámetros, los segundos proveen predicciones cuantitativas de alta calidad para un amplio rango de sistemas, pero tiene un gran costo computacional y para sistemas grandes es necesario trabajar en computadoras de alta velocidad.

*Metodo del Funcional de la Densidad (DFT), es muy similar a los métodos *ab-initio* incluso en la cantidad de recursos computacionales. Los métodos DFT son atractivos porque incluyen el efecto de la correlación de electrones para la interacción instantánea de pares de electrones con spin opuesto. Los métodos DFT calculan la correlación electrónica general a través de funcionales de la densidad de electrones (función de la densidad electrónica). Se pueden dividir en varios componentes, los cuales se computan separadamente: la energía cinética, la interacción electrón-núcleo, la repulsión de Coulomb, y la interacción electrón-electrón.

La teoría de Hartree-Fock concretamente encuentra la forma más adecuada de dar cuenta de la interacción entre electrones con un modelo de electrones independientes consiste en calcular, para un electrón i , la interacción con la densidad electrónica del resto de los electrones.

$$E^{HF} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - 1/2 \langle PK(P) \rangle$$

Donde V corresponde a la energía de repulsión nuclear, P es la matriz densidad electrónica $\langle hP \rangle$ es la energía (potencial y cinética) de un electrón, $1/2 \langle PJ(P) \rangle$ es la repulsión coulombica clásica de los electrones y $-1/2 \langle PK(P) \rangle$ es la energía de intercambio resultante de la naturaleza cuántica de los electrones (fermiones).

En la teoría del funcional de la densidad (Density Functional Theory DFT), el último término de la expresión anterior es reemplazado por otro más general, el funcional de intercambio y la correlación de los electrones, que eran omitidas en la teoría de Hartree-Fock.

$$E^{KS} = V + \langle hP \rangle + 1/2 \langle PJ(P) \rangle - E^X[P] - E^C[P]$$

Donde $E^X[P]$ es el funcional de intercambio y $E^C[P]$ es el funcional de correlación.

Los métodos DFT puros se definen combinando un funcional de intercambio con uno de correlación. Por ejemplo, el funcional BLYP combina el funcional de intercambio de Becke, B, con el funcional de correlación de Lee, Yang y Parr.

Además de los métodos DFT puros, existen los métodos híbridos en los que el funcional de intercambio es una combinación lineal del intercambio de Hartree-Fock, un funcional de intercambio de DFT y uno de correlación de DFT. Por ejemplo, el funcional híbrido B3LYP utilizado principalmente en este trabajo, corresponde al funcional de intercambio de tres parámetros de Becke, B3, combinado con el funcional de LYP.

• Modelos químicos

Los modelos químicos están caracterizados por una combinación de métodos o aproximaciones teóricas y de conjuntos de funciones bases. Cada cálculo realizado con Gaussian debe especificar el modelo químico teórico deseado además de especificar el sistema molecular a considerar.

El *conjunto de funciones base* es una representación matemática de los orbitales moleculares de una molécula, puede ser interpretado como una restricción de cada electrón a una región particular del espacio y pueden expresarse como combinaciones lineales de un grupo de funciones pre-definidas de un electrón conocidas como funciones base. Estas últimas están compuestas por combinaciones lineales de funciones gaussianas, llamadas primitivas.

Grandes conjuntos de funciones base imponen menos restricciones a los electrones y más precisión en la aproximación del orbital molecular. Ello requiere correspondientemente mayor recurso computacional.

En este trabajo se utilizó el conjunto de bases 6-31G(d,p), donde:

6: los orbitales internos se definen como una combinación lineal de 6 funciones gaussianas;

31G: los orbitales de valencia se forman a través de funciones doblemente desdobladas de tres y una gaussiana respectivamente;

d: adiciona a la base seis funciones gaussianas del tipo d por cada átomo distinto de H (funciones de polarización);

p: adiciona un conjunto de gaussianas difusas del tipo s y p para cada átomo distinto del H.

Para tal elección se tuvo en cuenta que el set de bases se aproxime lo más posible al sistema real, que pueda dar un resultado químico significativo y además que tenga un razonable costo computacional. Así la elección involucra un balance entre la exactitud y el costo computacional.

En el presente trabajo, la optimización global de las estructuras, las frecuencias teóricas, intensidades infrarrojas y de dispersión Raman fueron utilizadas para simular el espectro experimental. Las frecuencias vibracionales fueron calculadas con Teoría del Funcional de la Densidad (DFT), utilizando la funcional B3LYP (Becke, 1993; Lee et al, 1988) y el conjunto de

funciones base 6-31G (d, p), los valores de frecuencia obtenidos fueron multiplicados por el factor 0.9613 (Foresman JB 1996) a fin de reproducir mejor los datos experimentales. Todos los cálculos se realizaron para las especies aisladas utilizando el programa Gaussian 09 (Frisch MJ 2009).

• Usos de los métodos computacionales

Los métodos computacionales en química teórica se fundamentan en el cálculo de las superficies de energía potencial (SEP) de las moléculas. La SEP representa una función multidimensional que describe cómo varía la energía del sistema en función de las posiciones nucleares, y puede interpretarse como una "envolvente" sobre la cual las fuerzas entre los átomos son perpendiculares en cada punto. A partir de la SEP es posible obtener información estructural, termodinámica y dinámica de la molécula, como geometrías de equilibrio, energías relativas, frecuencias vibracionales y rutas de reacción. Los distintos métodos computacionales se diferencian en la forma en que construyen esta superficie y en los procedimientos empleados para derivar de ella las propiedades moleculares.

Los tipos básicos de cálculos que se realizan con los diferentes métodos son:

Cálculo de la Energía en un Punto: es una de las operaciones fundamentales en química computacional. Consiste en evaluar la energía total de una molécula para una geometría fija, es decir, para un conjunto específico de coordenadas atómicas. Este valor corresponde a un punto sobre la superficie de energía potencial (SEP) del sistema, que describe cómo varía la energía en función de la posición relativa de los núcleos. A través de este tipo de cálculos es posible obtener información sobre la estabilidad relativa de diferentes conformaciones, así como también servir de base para procedimientos más complejos, como la optimización geométrica, el análisis vibracional o la exploración de caminos de reacción. La precisión del valor obtenido depende del método teórico empleado y del nivel de teoría utilizado en la descripción del sistema electrónico.

Optimización de la geometría: Consiste en la modificación sistemática de las coordenadas atómicas de un modelo dando como resultado una geometría donde las fuerzas netas en la estructura son iguales a cero.

Cálculo de propiedades: es la predicción de determinadas propiedades físicas y químicas, tales como la carga, momento dipolar o calor de formación.

Los métodos computacionales pueden también realizar más funciones específicas tales como búsquedas conformacionales y simulaciones dinámicas moleculares.

Cálculo de frecuencias vibracionales de moléculas: consiste en determinar los modos normales de vibración de una molécula a partir de la segunda derivada de la energía total respecto de las coordenadas atómicas, es decir, a partir de la matriz hessiana. Estas frecuencias dependen de la

curvatura de la superficie de energía potencial (SEP) en torno al mínimo energético. Su cálculo requiere métodos que incluyan derivadas de segundo orden, lo cual no es posible en todos los métodos (Jensen, 2017).

Elección del mejor método

Ni todos los tipos de cálculos son posibles en todos los métodos, ni hay un método que sea el mejor para todo. Así, para cada aplicación, cada método posee ventajas y desventajas que debemos conocer, dependiendo la elección del método de una serie de factores como son:

***Tamaño del modelo:** El tamaño de un modelo puede llegar a ser un factor limitante para un método en particular, de manera que el número límite de átomos en una molécula se incrementa aproximadamente en un orden de magnitud entre métodos distintos. El método *ab initio* está limitado a decenas de átomos, los métodos semiempíricos a cientos y los métodos mecánico-moleculares a miles.

***Disponibilidad de parámetros:** Algunos de los métodos que se han indicado necesitan para sus cálculos de una serie de parámetros experimentales que se les deben de haber proporcionados previamente.

*** Requerimientos computacionales:** los recursos necesarios para realizar un cálculo computacional dependen tanto del tamaño del sistema molecular como del nivel de teoría empleado. A medida que aumenta el número de átomos, la complejidad del cálculo crece de forma no lineal, especialmente en métodos *ab initio* o de química cuántica, cuyos requerimientos escalan con potencias elevadas del número de electrones. Por ello, la elección del método influye significativamente en la demanda de tiempo de procesamiento, memoria y capacidad de almacenamiento (Jensen, 2017).

Una visión general de las características de cada método y sus aplicaciones se puede ver en la tabla 3.1.

Tabla 3.1 comparación de los métodos de cálculo más utilizados en química computacional.

Tipo	Fundamento	Rango de Aplicación	Desventajas	Ventajas
Mecánica Molecular	Potenciales de interacción, física clásica.	1-10 ⁵ átomos	Aplicación delimitada por el potencial de cálculo seleccionado, requiere datos experimentales.	*Grandes sistemas como enzimas (miles de átomos). *Sistemas en los que no hay rotura ni formación de nuevos enlaces. *Se requiere poca potencia de la computadora.
Semiempírico	*Uso de la física cuántica. * Utiliza campos de fuerza con parámetros derivados experimentalmente.	1-10 ⁴ átomos	* Requiere de datos experimentales y teóricos para utilizarlo como parámetros. *Menos riguroso que el método <i>ab initio</i> en el procedimiento de cálculo.	*Gran rapidez, bastante fiable en moléculas orgánicas. *Sistemas en los que se producen transiciones electrónicas.
<i>Ab initio</i>	*Uso de la física cuántica. *Riguroso matemáticamente y no utiliza parámetros experimentales.	1-10 ² átomos	*Lentos. Necesita de muchos recursos de computación	*Sistemas pequeños (decenas de átomos). *Sistemas donde existen transiciones electrónicas. *Moléculas o sistemas sin datos electrónicos. *Sistemas que requieran de una precisión rigurosa *No requiere parámetros experimentales.
DFT	*Uso de la física cuántica y densidad electrónica.	1-10 ³ átomos	*Exceso de métodos, se debe elegir el funcional adecuado. *No hay pautas para mejorar el resultado	*Más rápido que el método <i>ab initio</i> , pero aplicación limitada. *si se elige bien el funcional de densidad, es muy eficiente y rápido.

• Superficie de energía potencial

Una SEP puede describir las energías relativas para distintos conformeros.

Una representación real de la Superficie de Energía Potencial necesitaría una superficie multidimensional cuya dimensión se incrementa con el número de variables independientes. Ya que cada átomo tiene tres variables independientes (coordenadas x, y, z) la visualización de una SEP para un modelo multiatómico es imposible. Este inconveniente se solventa al generalizar el problema y examinar para cada átomo solo dos variables independientes.

Los puntos críticos de una Superficie de Energía Potencial son:

Mínimo global: Es la energía más baja e indica la conformación más estable. Solo existe un mínimo global para cada molécula.

Mínimo local: (que puede ser distinto del anterior) lo constituyen regiones donde un cambio en la geometría en cualquier dirección da una geometría de mayor energía.

Punto de silla (**saddle point**): Es el punto entre dos energías extremas. El punto silla se define como un punto en la SEP en el cual hay un incremento de energía en todas las direcciones excepto una, y para el cual la pendiente (primera derivada) de la superficie es cero.

Una representación gráfica de lo anterior se puede ver en la Figura 3.12.

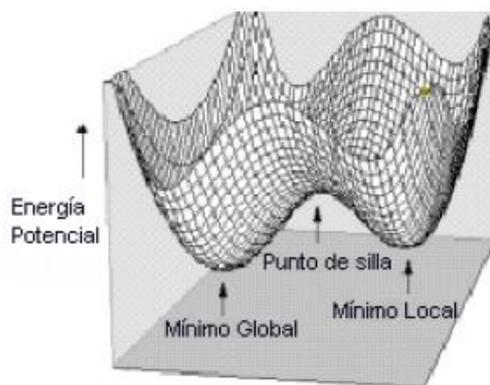


Figura 3.12.- Ejemplo de superficie de energía potencial con sus mínimos y máximos.

Todos los mínimos de una SEP de una molécula representan puntos estacionarios estables donde la suma de las fuerzas sobre los átomos es igual a cero. El mínimo global representa la conformación más estable, mientras que los mínimos locales son conformaciones estables aunque menos que la global y los puntos silla representan conformaciones de transición entre mínimos.

• Energía en un punto único (“*Single point*”)

Un cálculo de energía de “*Single point*” es una predicción de la energía y las propiedades relacionadas para una molécula con una estructura geométrica específica. Es el cálculo en un punto fijo en la superficie de energía potencial

*El cálculo de energía en un punto único en un mínimo global nos dará información sobre la estructura en la conformación más estable.

*Cuando el cálculo se realiza en un mínimo local la información que nos dará, corresponderá a una de las muchas conformaciones estables.

*Si el cálculo se realiza en un punto distinto de los dos anteriores entonces la Superficie de Energía Potencial nos dará información sobre esa geometría particular pero no sobre una conformación estable o un estado de transición representado por un punto de silla.

Los cálculos de energía de punto aislado se pueden realizar antes o después de una optimización. Sin embargo, lo que no se debe hacer es comparar valores obtenidos de diferentes métodos ya que cada uno realiza diferentes suposiciones sobre una molécula.

•Optimización de la geometría

La optimización de la geometría se utiliza para localizar la conformación más estable de la estructura molecular. Esto se debería realizar antes de hacer cualquier análisis o cálculo adicional de la molécula.

La determinación del mínimo de energía global y local se logra a través de la minimización de la energía. La determinación del punto silla nos lleva a un estado de transición.

La capacidad de una optimización de la geometría para converger a un mínimo depende de la geometría de partida, de la función de energía de potencial usada, y de las condiciones impuestas para conseguir un gradiente mínimo aceptable entre pasos (es el criterio de convergencia).

La optimización geométrica es un proceso iterativo y comienza con una geometría de partida que sigue el siguiente proceso:

1. El cálculo de la energía en un punto único se realiza sobre la geometría de partida.
2. Las coordenadas para un subconjunto de átomos se cambian y se recalcula un nuevo punto de energía aislado para determinar la energía de la nueva conformación.
3. La primera o segunda derivada de la energía (según el método) con respecto a las coordenadas atómicas determina cuanto y en qué dirección se debe cambiar el siguiente incremento de geometría.
4. Se realiza el cambio.
5. A continuación se determina de nuevo la energía y sus derivadas y el proceso continúa hasta que se alcanza la convergencia que se fijó, terminando en ese momento el proceso de minimización.

La siguiente ilustración muestra algunos conceptos del proceso de minimización. Para simplificar se muestra el proceso para una sola variable independiente y de esta manera poder representarlo en dos dimensiones.

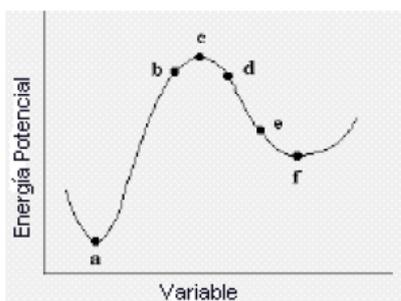


Figura 3.13. Proceso de Minimización

Como se observa en la figura 3.13, la geometría del modelo de partida determinará qué mínimo será el que finalmente se alcance. Así, por ejemplo, si se comienza en el punto (b), el mínimo que se alcanzará será el mínimo global. Sin embargo, si se parte del punto (d) se alcanzará el mínimo local (f). Es posible que al indicar un valor del gradiente mínimo lo suficientemente grande, se quede

en el punto (e) y no en el (f). Esto se podrá controlar disminuyendo el valor del criterio de convergencia (gradiente de energía). Otro punto crítico se tiene en (c) ya que en un punto silla, también el valor de la derivada de la energía es igual a cero. Esto plantea el problema que mediante el método de minimizar la primera derivada no se puede pasar de un mínimo a otro, saltando un punto de silla.

• Criterio de convergencia

Una optimización se completa cuando esta converge, es decir, cuando las fuerzas son cero, es decir que el siguiente paso es muy pequeño, por debajo de un valor preestablecido definido por el algoritmo. Además, se cumplen otras condiciones. Los criterios de convergencia usados por el programa Gaussian son:

- Las fuerzas deben ser 0. La máxima componente de la fuerza debe estar por debajo del valor de corte de 0,00045 (interpretado como 0).
- La raíz cuadrada de la fuerza debe ser 0 (por debajo de 0,0003).
- El desplazamiento calculado para el siguiente salto debe ser menor que el valor de corte definido de 0,0018.
- La raíz cuadrada del desplazamiento del siguiente salto debe estar por debajo del valor de corte de 0,0012.
- Las frecuencias calculadas deben ser positivas, indicando así que la geometría molecular es estable. En esta Tesis se trabajó con estructuras cuyas frecuencias fueron siempre positivas.

Tener en cuenta que el cambio en la energía entre estructuras no es un criterio explícito para la convergencia.

CAPÍTULO 4

MATERIALES, MÉTODOS E INSTRUMENTOS

4.1. Materiales

Los reactivos usados fueron: Butilamina (MERK), Hexano (Cicarelli), Metil tert- butil éter (MTBE) (Baker), Diisopropil éter (DIPE) (MERK), Propanona (Dorwill), Metil-isobutil-cetona (MIK) (Dorwill), Butanona (Cicarelli). Para comprobar la pureza de los reactivos se utilizó cromatografía gaseosa y espectroscopia de infrarrojo. Los espectros de infrarrojo de los componentes puros se registraron en un espectrofotómetro FTIR Nicolet 5700 con ventana de CaF₂. El análisis cromatográfico de los reactivos comerciales revela que tenían (expresados en fracción de masa) una pureza superior a 0,995. Se utilizó un cromatógrafo de gases Hewlett Packard 6890 con un inyector automático (Agilent G2613A) conectado directamente a un ChemStation (HP G2070AA) con un detector FID y una columna capilar (INNOWax, cross-linked polyethylene glycol, HP 19091N-233) Por lo tanto, se utilizaron sin purificación adicional y se comprobó periódicamente que la pureza se mantuviera como al principio de las mediciones por espectroscopia IR. Los componentes puros se almacenaron sobre tamices moleculares de 0,3 nm para evitar la absorción de agua y su contenido de agua fue controlado periódicamente por valoración Karl Fischer usando un sistema automático Mettler DL18 Karl Fischer titrator. Estos contenidos de agua no superaron 20 ppm.

4.2. Métodos e Instrumentos

Se determinaron las propiedades de los componentes puros y se prepararon las soluciones por pesada empleando recipientes con tapa hermética, colocando en ellos diferentes masas de los componentes puros. Para ello se utilizó una balanza Mettler Toledo, modelo AG245, con apreciación de $\pm 0,01$ mg. La incertidumbre en la fracción molar se estima menor que $\pm 1 \times 10^{-4}$.

La fracción molar de todas las mezclas se calculó con la siguiente expresión:

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^2 \left(\frac{m_j}{M_j} \right)} \quad (4-1)$$

donde: x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla, n_i es el número de moles del componente i y n_t es el número total de moles en la mezcla, mientras que m_i es la masa del componente i y M_i su masa molar (ver Apéndice A, sección A.1)

La densidad y la viscosidad fueron medidas con un Viscosímetro de Stabinger SVM 3000/G2, el cual lleva incorporada una segunda celda para la medición de la densidad.

Para la determinación del equilibrio líquido-vapor se utilizó un ELV Fischer Labodest, modelo 602-S y la composición de las fases conjugadas se obtuvo determinando experimentalmente la densidad y utilizando la curva de calibración realizada a tal fin.

Para la determinación experimental del calor de mezcla se utilizó un calorímetro adiabático construido en el propio laboratorio (Clará *et al*, 2008).

Los espectros IR fueron obtenidos con un espectrofotómetro FT IR Nicolet iS50.

Para los espectros Raman de líquidos se utilizó un *espectrómetro DXR Smart Raman Thermo Scientific, equipado con un láser de 780 nm (intercambiable con otro de 532 nm) y un detector CCD.*

Para todos los métodos se tuvo en cuenta la incertidumbre mínima. Y en aquellos que fue posible la repetitividad también se calculó el error cuadrático medio del promedio, en cuanto a la calibración y validación de los equipos utilizados para las mediciones de propiedades termofísicas se se encuentra detallado en el Apéndice A, sección A.2.

4.2.1.-Determinación experimental de la viscosidad y la densidad

Los líquidos, al igual que los gases muestran resistencia a fluir, que se conoce como viscosidad; en general, ésta es la propiedad que se opone al movimiento relativo de porciones adyacentes del líquido y se puede considerar, por consiguiente, como un tipo de rozamiento interno. Cada vez que actúa una fuerza tangencial sobre la superficie de un líquido, las capas de moléculas que la conforman se mueven unas contra otras. Entre las capas se produce una fricción, y a mayor fricción, mayor es el valor de la viscosidad.

Según el *principio de Stabinger*, la velocidad de deformación (o cizallamiento) es producida por un tubo que rota a velocidad constante, dentro del cual se encuentra la muestra y un rotor coaxial. La fricción entre el tubo y la muestra hace rotar la muestra, la cual a su vez hace girar el rotor. Si no hubiera acción frenante, los tres componentes rotarían a la misma velocidad. Sin embargo, un pequeño imán incorporado en el rotor actúa como freno. El campo magnético que rodea al imán induce corrientes parásitas en el bloque de cobre que rodea la celda de medición, las cuales absorben energía del rotor ejerciendo de esta manera una acción frenante. Esto produce una diferencia de velocidad entre el tubo y el rotor interno, cuyo valor corresponde directamente al valor de viscosidad de la muestra. La viscosidad medida es la viscosidad dinámica. El viscosímetro Stabinger SVM 3000/G2 lleva incorporada una segunda celda de medición para determinar la densidad de la muestra y su viscosidad cinemática. Esta es una celda desarrollada por Anton Paar, probada para la medición

de la densidad, que funciona según el principio del tubo en U oscilatorio. Dicho principio se basa en introducir una pequeña cantidad de líquido en un tubo capilar, el cual comienza a vibrar. Como el período de oscilación depende de la densidad, a través de la medición del período de vibración se obtienen los valores de densidades. De la densidad medida el equipo proporciona el valor de la viscosidad cinemática, que resulta del cociente entre la viscosidad dinámica y la densidad.

Para calibrar el viscosímetro, se empleó el aceite estándar designado como L117, el cual corresponde al fluido de menor viscosidad suministrado por el fabricante. Se midieron sus valores de densidad y viscosidad en el rango de temperatura de 20 a 60 °C. Los resultados obtenidos mostraron una diferencia relativa del 0,05 % en los valores de viscosidad con respecto a los datos tabulados, mientras que los valores de densidad coincidieron completamente (100 %) con los proporcionados por el fabricante.

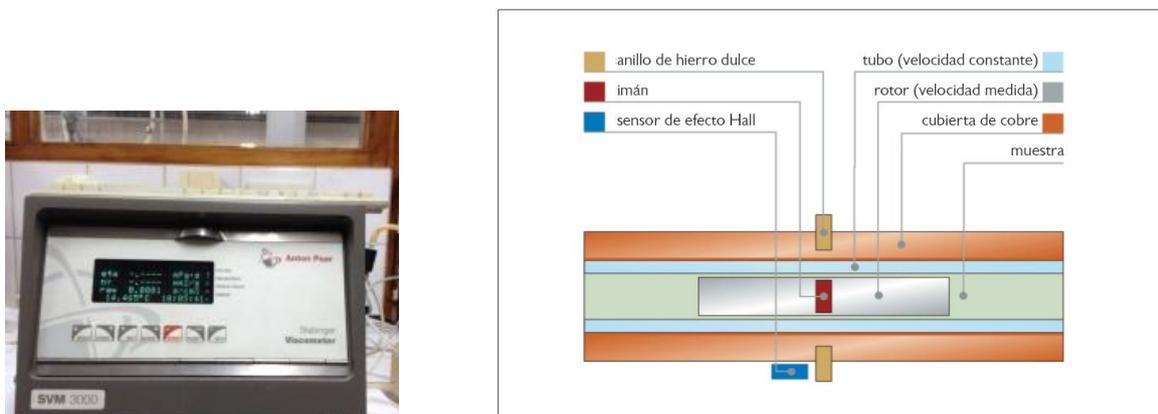


Figura 4.1. Viscosímetro de Stabinger

Características del viscosímetro de stabinger:

Viscosidad cinemática: Rango: 0,2 a 20 000 mm²/s;

Viscosidad dinámica: Rango: 0,2 a 20 000 mPa.s;

Densidad: Rango 0,62 a 3,0 g/cm³;

Temperatura: Rango: -40 a +100 °C; Apreciación: ± 0,001 °C

Incertezas: ± 0,5 kg m⁻³ para la densidad y ±0,35% del valor medido de la viscosidad dinámica.

4.2.2.- Determinación experimental del calor de mezcla

Para la determinación experimental del calor de mezcla fue utilizado un calorímetro adiabático construido en el propio laboratorio (Clará *et al* 2008), que con modificaciones responde al Paar 1455. El método se basa en la medición del aumento o disminución de la temperatura cuando, al romperse la membrana que separa dos compartimentos de un cilindro calorimétrico, se ponen en contacto dos líquidos puros cuyas masas fueron previamente medidas.

El calorímetro consiste en un vaso Dewar (A), colocado en el centro de un recipiente (I) por el que se hace circular agua a una determinada temperatura, controlado con un Termostizador Haake

DC10-K10 de apreciación $\pm 0,05$ K, de modo que termostaticice la muestra colocada dentro del vaso. El vaso está provisto de una tapa de Teflón (C) que cierra herméticamente gracias a tres anillos de silicona (B) que posee alrededor. La tapa posee un compartimento interno donde se coloca el elemento más denso, pesado con una balanza Mettler Toledo, modelo AG245, con apreciación de $\pm 0,1$ g. Este es cargado a través de una jeringa hipodérmica (F) colocada en la tapa. Los dos compartimentos del cilindro se separan mediante una membrana de teflón (H) ajustada con una arandela de teflón que da hermeticidad al sistema. El cilindro de corte (K) es hueco con filo en extremo inferior y solidario al eje central (J) que va roscado en la parte interna con rosca izquierda, lo cual sirve para hacer avanzar el sistema y producir la rotura de la membrana (H) permitiendo que los líquidos se mezclen. En la parte interna de la tapa se encuentra la resistencia de calentamiento (N), construida con alambre de Nicrome de 0,15 mm de diámetro y 18Ω de resistencia, alimentada por una fuente de corriente continua marca Keithley con fuente de corriente programable. El sensor de temperatura, marca Hart Scientific 1502A con termómetro de platino y apreciación $\pm 0,007$ K, es introducido a través de un orificio que atraviesa la tapa. Los cambios de temperatura fueron recolectados en una computadora usando una interfaz serial RS-232 y un programa apropiado de computadora. El tiempo fue medido con un cronómetro manual con error en la determinación de 0,2 s. La figura 4.2 muestra la foto del calorímetro, y el esquema de este.

a)



b)



c)



d)

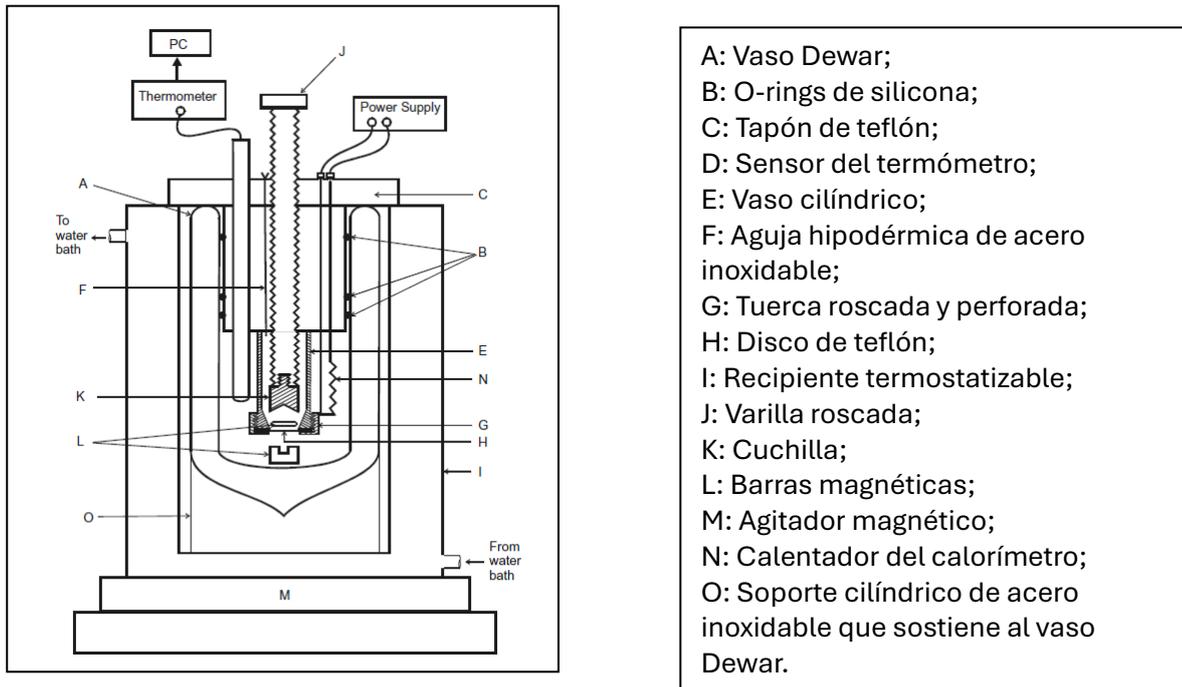


Figura 4.2.- Calorímetro adiabático. (Clará et al, 2008). a) Sistema completo de medición: Termostato, recipiente que contiene el vaso Dewar, termómetro y fuente de tensión; b) vaso de Dewar; c) tapón del vaso de Dewar; d) Esquema

En el interior del calorímetro se colocó un agitador (M). La velocidad de giro se fijó en 200 r.p.m. aproximadamente, lo cual permite alcanzar rápidamente el equilibrio térmico sin que la energía suministrada por la agitación sea apreciable respecto al calor de mezcla que se desea medir.

Una vez armado el conjunto, medida la masa de ambos líquidos y colocados en sus respectivos compartimentos, se introduce el sistema dentro del recipiente termostatizado (I) y se comienza su agitación registrándose la temperatura a intervalos de 30 segundos. Cuando la temperatura se mantiene estable, o la pendiente de la curva Temperatura en función del tiempo es constante, se produce la rotura de la membrana mezclándose los líquidos, continuando con las lecturas de la temperatura hasta que la misma vuelve a estabilizarse o la pendiente de la curva sea constante. En ese momento se conecta la fuente a la resistencia, registrando la tensión y la corriente que circula, contabilizándose el tiempo y la temperatura a intervalos de 30 segundos. Al cabo de aproximadamente 5 minutos se interrumpe la corriente tomando datos de temperatura hasta que la pendiente sea constante.

Los resultados obtenidos se grafican como está indicado en la Figura 4.3 para obtener a partir de ésta, los valores de ambos ΔT .

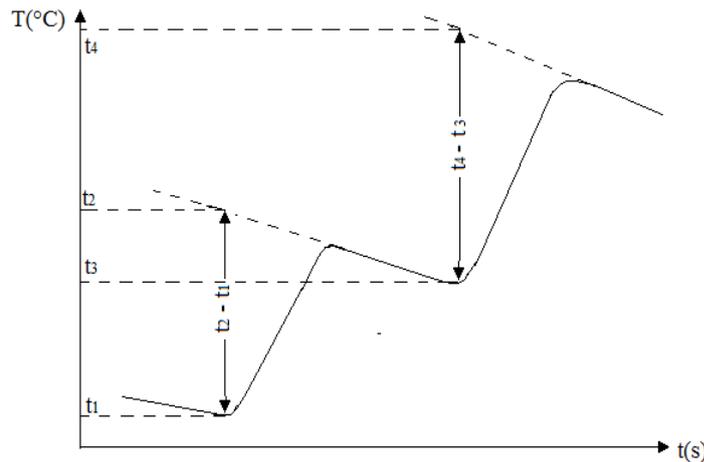


Figura 4.3. Curva de la variación de la temperatura en función del tiempo para un ensayo calorimétrico típico.

Se sabe que:

$$Q_m = \frac{V.I.t.(T_2-T_1)}{(T_4-T_3)} \quad (4-2)$$

donde Q_m es el calor producido por los m_m gramos de mezcla; V es la diferencia de potencial aplicada a los terminales de R_c ; I intensidad de corriente que circula por R_c ; t es el tiempo de pasaje de la corriente; (T_2-T_1) es la variación de temperatura producida en el proceso de mezcla y (T_4-T_3) es la variación de temperatura producida por el calentamiento eléctrico.

Para conocer el calor de mezcla por mol:

$$h^M = \frac{Q_m}{m_m} \bar{M} \quad (4-3)$$

donde h^M es la entalpía de mezcla en (J/mol); m_m es la masa total de la mezcla en (g) y \bar{M} es la masa molecular media de la mezcla: $\bar{M} = x_1M_1 + x_2M_2$ donde x_1 y x_2 son las fracciones molares de los componentes cuyas masas moleculares son M_1 y M_2 respectivamente.

El error estimado en la determinación del calor de mezcla es del orden del 1%.

4.2.3.- Determinación experimental del equilibrio líquido-vapor

La determinación isotérmica del equilibrio líquido-vapor se efectuó con un Fischer Labodest, modelo 602-S, que es un ebullición de recirculación cuyo diseño original es debido a Dvorak Boublik (Dvorak et al, 1963) y modificado por Benson y Boublik (Boublik, 1969). La temperatura de equilibrio fue medida con un termómetro digital Temperaturme β technick Geraberg GmbH, Germany, modelo DTM5080 con un sensor de temperatura Pt-100 e incerteza de 0,02 K, mientras

que la presión total fue medida con un medidor de presión Wika modelo P-10 con incerteza de 0,01 kPa, ambos conectados al equipo de ELV, más una unidad de vacío. El equipo y el esquema del sistema se muestra en la Figura 4.4.

El procedimiento fue el siguiente: Se colocaron muestras de distintas concentraciones en el ebullidor (1), cuando llega a la ebullición una mezcla de líquido y vapor asciende por la bomba de Cottrell (3) hasta el separador de fases (4) donde se fracciona la fase vapor (6) y la fase líquida (7), las cuales llegan a los recipientes (izquierda para líquido y derecha para vapor, según la Figura 4.4) y descargan nuevamente en el ebullidor. Una vez que la presión se mantiene constante (equilibrio) y al cabo de aproximadamente una hora se muestrea ambas fases y se determina la composición de cada una, midiendo la densidad de los líquidos recogidos en cada recipiente. El tiempo necesario para asegurar que la composición de las fases sea constante se determinó haciendo ensayos previos y midiendo las concentraciones de las fases a varios tiempos después de haber llegado al equilibrio. En todos los casos la temperatura medida en la cámara de Cottrell fue de 298,15 K (25 °C).

a)



b)

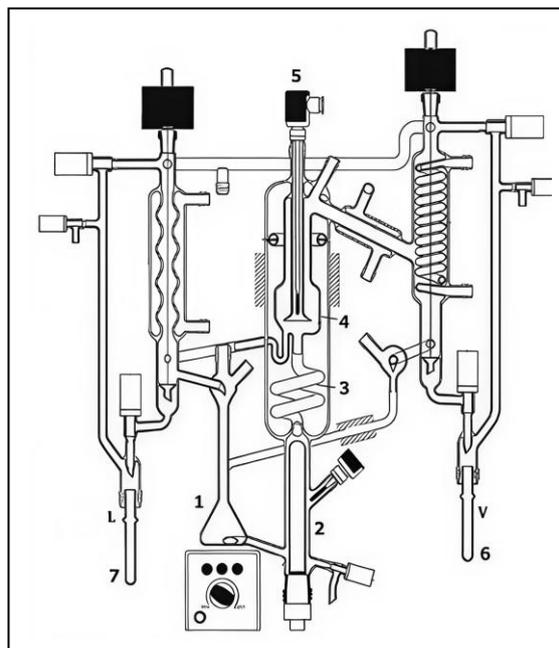


Figura 4.4. a) Equipo Labodest VLE 602 (Fischer); b) Esquema del sistema: 1) cámara de mezcla; 2) caldera; 3) «bomba Cottrell» o cámara de equilibrio; 4) cámara de separación; 5) sonda de temperatura Pt-100. Tubos de muestreo para las fases 6) vapor y 7) líquido.

4.2.4.- Determinación experimental de los Espectros IR

Los espectros de IR fueron registrados en un espectrofotómetro FT IR Nicolet 5700 Figura 4.5. La región del espectro abarca desde: 4000 a 400 cm^{-1} ; Resolución: 2 cm^{-1} . La fuente es un

filamento de luz blanca; el detector es DTGS y la óptica (beam splitter) de KBr. Se utilizó una celda desmontable y termostatzable con ventanas de CaF₂ y un espaciador de teflón de 6 µm.



Figura 4.5.-. Espectrofotómetro FT IR Nicolet 5700

El registro puede hacerse tanto en %T (porciento de transmitancia) como en absorbancia, con una resolución variable de acuerdo con el tiempo de barrido (scan time). Posee un generador de gas de purga, para eliminar la contribución espectral ambiental. Utiliza programa «Omnice», para la evaluación y manipulación de espectros.

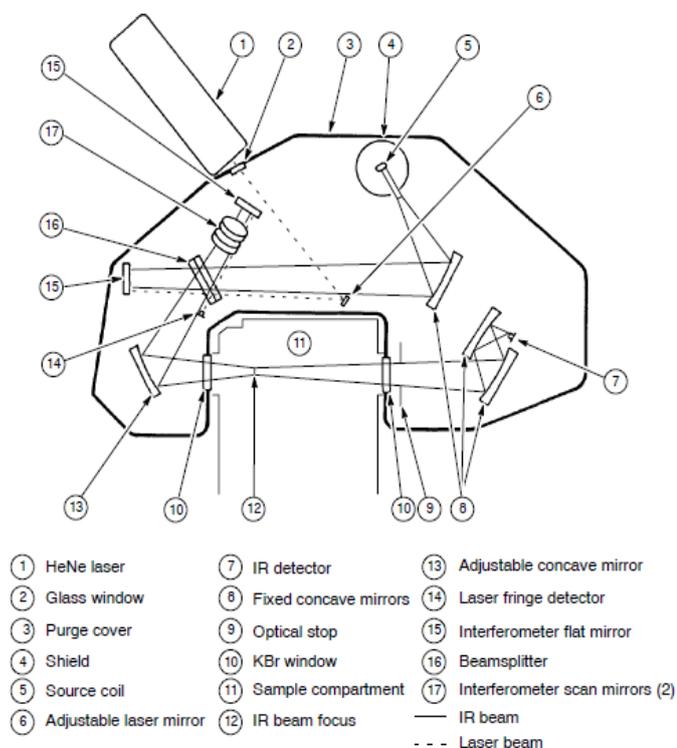


Figura 4.6. Esquema del interior de un espectrofotómetro de IR

4.2.5.- Determinación experimental de los Espectros Raman

Los espectros Raman de líquidos se registraron a temperatura ambiente en el rango de 3500 – 50 [cm⁻¹]. mediante un láser de estado sólido de 780 nm con bombeo de diodos y 24 mW de potencia en la muestra para su excitación en un instrumento ThermoScientific DXR Smart Raman equipado con un detector CCD. La resolución fue de 4 desplazamientos Raman (cm⁻¹) con una densidad de ranuras de rejilla de 900 líneas/mm. Se utilizó una abertura confocal de rendija de 50 μm y se acumularon 20 exposiciones de 4 s para la muestra a fin de lograr una relación señal-ruido adecuada. Las muestras se manipularon en capilares Pyrex a temperatura ambiente de 298 K.

a)



b)

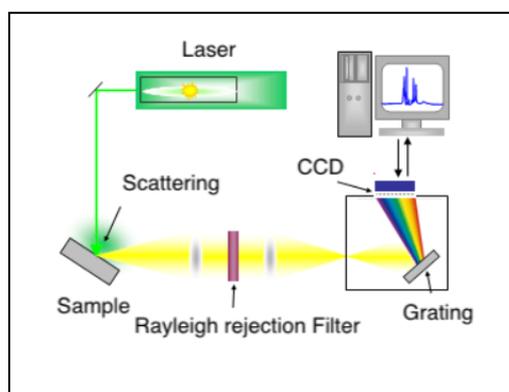


Figura 4.7.-. Espectrómetro dispersivo DXR Smart Raman de Thermo Scientific. a) Foto del equipo; b) Configuración típica de un espectrofotómetro Raman: una fuente de luz láser, un filtro óptico para rechazar la luz dispersa de Rayleigh, una rejilla de difracción para dispersar la luz dispersa Raman y un CCD para detectar la luz dispersa a diferentes longitudes de onda.

SISTEMAS BINARIOS

CAPÍTULO 5

BUTILAMINA + HEXANO

5.1.- RESULTADOS Y DISCUSION

Ya que la butilamina es la sustancia común a todos los sistemas a investigar en este trabajo, se debe, en primer lugar, estudiar este compuesto tanto desde el punto de vista macroscópico como microscópico.

Aunque varios autores concluyen que la butilamina se encuentra asociada por enlaces de hidrógeno [Pradhan S. D (1978 y 1980), Wolff H (1995), Schug J. C (1971)], no hay consenso ni evidencia contundente sobre el/los tipo/s de n-meros que están presentes. Esta información es necesaria para modelar el posible comportamiento de la butilamina al mezclarse con diferentes compuestos, en particular con las cetonas ó con los éteres que evaluaremos en esta tesis.

Se seleccionó, a tal fin, un solvente, (sustancia tipo 2, ver cap.2), que sea inerte, desde el punto de vista del enlace de Hidrógeno, con la butilamina. Se eligió el hexano, por lo tanto, esta mezcla corresponderá al caso 3 visto en capítulo 2. Es de esperar:

- a) $V^E > 0$.
- b) $H^E > 0$
- c) $\Delta\eta < 0$
- d) desviaciones positivas respecto de la Ley de Raoult (mayor presión de vapor)¹⁶.
- e) desaparición y/o enangostamiento de algunas bandas espectroscópicas.

5.1.1.-Estudio espectroscópico

Cálculos Teóricos: se utilizó el método computacional, descrito en el capítulo 3:

Se obtuvieron: i) las estructuras optimizadas tanto del monómero como de los dímeros y trímeros en el mínimo global; ii) las frecuencias vibracionales teóricas y los modos vibracionales; iii) las intensidades infrarrojas y de dispersión Raman.

i) Se simularon varias estructuras: Las simulaciones computacionales mostraron que las estructuras n-méricas de menor energía y por tanto las más probables de encontrar en el estado puro son dímeros abiertos y trímeros cíclicos. Estas estructuras optimizadas junto con los parámetros geométricos relevantes se muestran en la Figura 5.1. La distancia de enlace CN, está de acuerdo con la obtenida

por Hiroyuki (Hiroyuki I. 2000) y la distancia de enlace de NH--N está de acuerdo con Maloney y Gavezzotti (Maloney A 2014, Gavezzotti A. 2007).

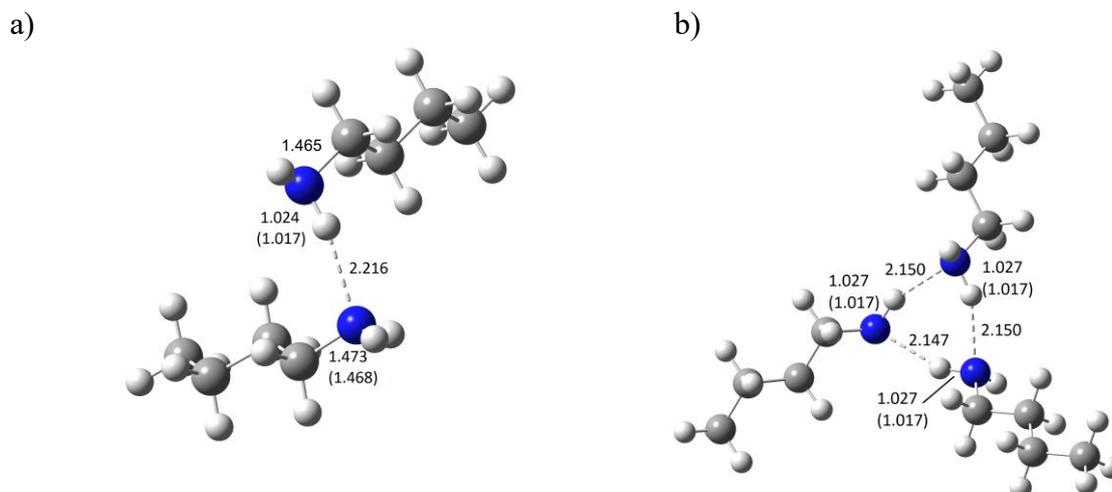


Figura 5.1. Geometría optimizada con B3LYP/6-31G(d,p) de los complejos de la butilamina: (a) dímero con un solo enlace de hidrógeno N-H--N; (b) trímero cíclico con dos enlaces de hidrógeno N-H--N. En la figura se explicitan las distancias de enlace C-N, N-H, y N-H--N, y las distancias correspondientes al monómero están entre paréntesis.

Tabla 5.1. Energías de interacción para el dímero abierto, y trímero cíclico de la butilamina utilizando B3LYP/6-31G (d, p).

E (Hartree)	monómero	dímero	trímero
	-213,81629	-427,64072	-641,47259
ΔE_{int}^a		-21,4	-62,2

^aDiferencia de energía entre los monómeros y los complejos en kJ mol^{-1} .

ii y iii) Para poder realizar la asignación de bandas a los espectros medidos, se recurrió a la simulación computacional. Las energías calculadas de los dímeros y trímeros se muestran en la Tabla 5.1. De acuerdo con estos resultados, la especie más probable en la butilamina pura sería el trímero cíclico, ya que es la de menor energía.

Las frecuencias teóricas, intensidades en infrarrojo y de dispersión Raman fueron utilizadas para simular los espectros de IR y Raman. Los valores de frecuencias calculados se muestran en la Tabla 5.2, junto a las frecuencias observadas en los espectros IR y Raman.

5.1.1.1.- Espectroscopía Raman.

La Figura 5.2 muestra el espectro Raman de la butilamina y del hexano puro, junto a dos mezclas binarias de concentraciones $x_1=0,43206$ y $x_1=0,59000$.

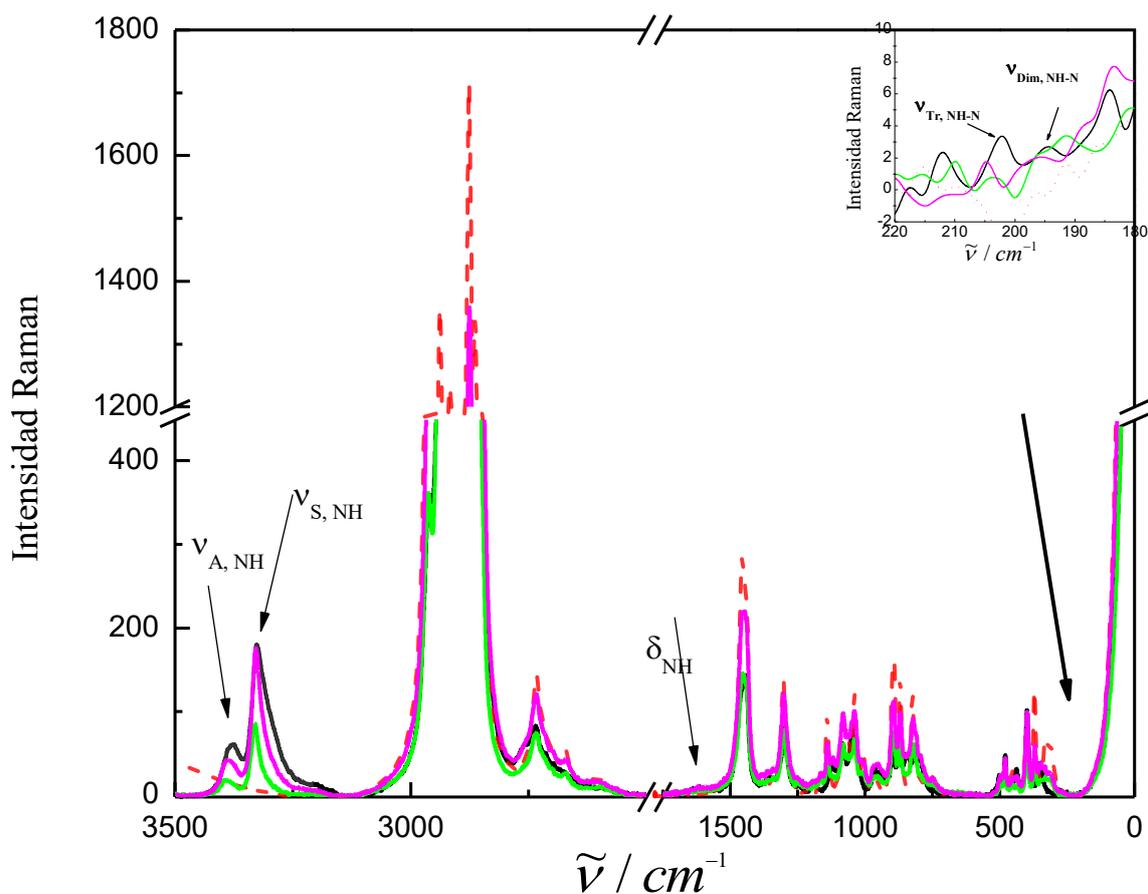


Figura 5.2. Espectro FT- Raman: (—) butilamina; (—) hexano; (—) y (—) mezclas binarias de butilamina + hexano de fracciones molares: $x_1=0,43206$ y $x_1= 0,5900$ respectivamente (donde x_1 es la fracción molar de butilamina en hexano).

En el espectro pueden observarse las bandas correspondientes a: estiramientos NH_2 (antisimétrico y simétrico), la deformación NH_2 (“tijera”) y en la región de bajas frecuencias (ver el acercamiento en la Figura 5.2) podrían identificarse dos bandas en 202 y 194 cm^{-1} , las que, de acuerdo con los resultados de la simulación computacional podrían corresponder (o asignarse) al estiramiento $\text{NH}\cdots\text{N}$ del trímero y del dímero, respectivamente, pero debido a la baja intensidad de las mismas (en el orden del ruido de la señal) no es posible aseverar tales asignaciones.

La Figura 5.3 muestra las bandas correspondientes a la región de estiramientos NH_2 donde se observa el desplazamiento de los máximos a menores frecuencias para solución más concentrada y para la butilamina pura.

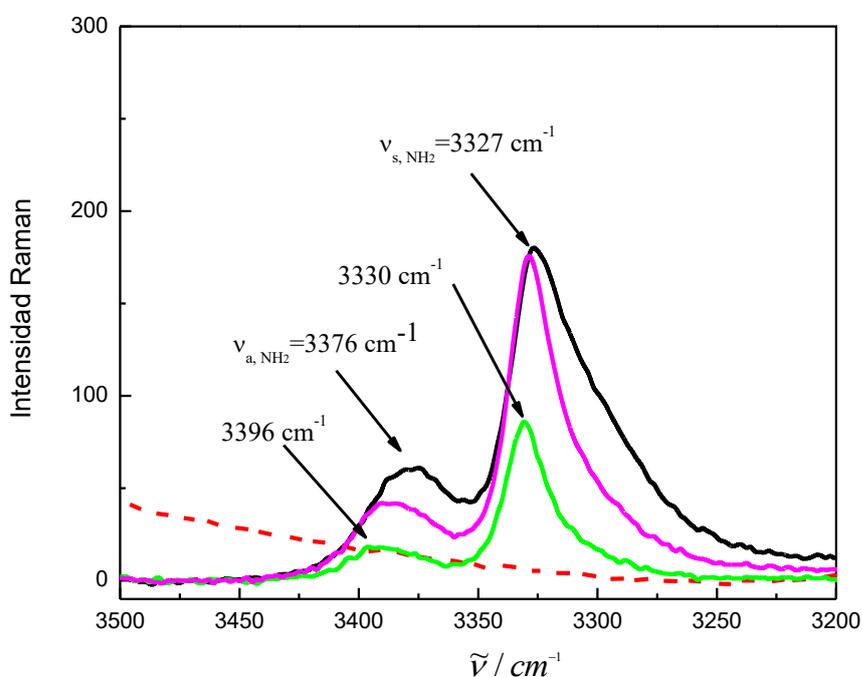


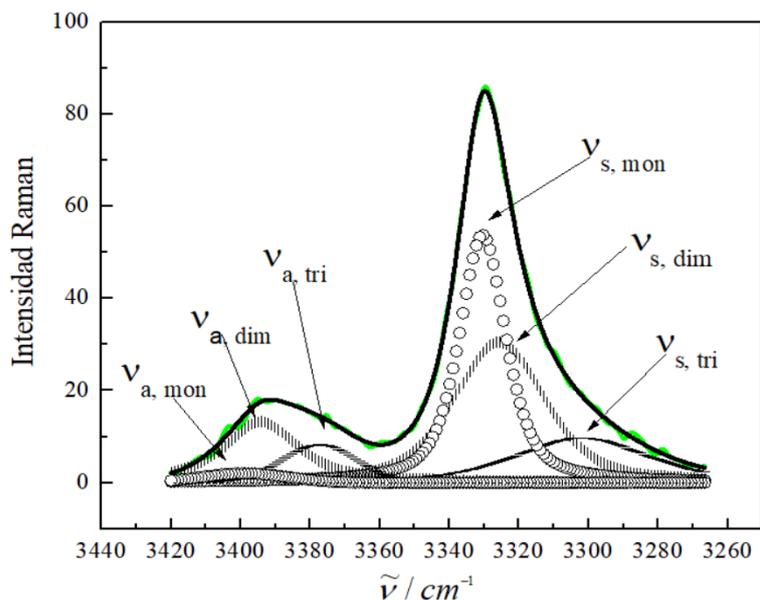
Figura 5.3. Espectro Raman de la región comprendida entre 3500 de 3200 cm^{-1} del estiramiento NH_2 : (—) butilamina; (---) hexano; y mezclas binarias de butilamina + hexano de fracciones molares: (—) $x_1=0,43206$ y (—) $x_1=0,5900$ respectivamente.

La Figura 5.4 a) muestra el proceso de ajuste para una mezcla de fracción molar $x_1=0,43206$, mientras que en la Figura 5.4 b) se pueden comparar los máximos de los modos de estiramientos NH_2

de la butilamina pura con los espectros teóricos obtenidos en la misma región del espectro. Las frecuencias de los máximos de las respectivas bandas se muestran en la Tabla 5.2.

Cabe aclarar que, para realizar el ajuste de algunas bandas de los espectros Raman y FT-IR experimentales se utilizó el programa “Grams” para determinar la frecuencia de los máximos de las bandas que componen la banda envolvente (banda total de ajuste) en las zonas espectrales de interés.

a)



b)

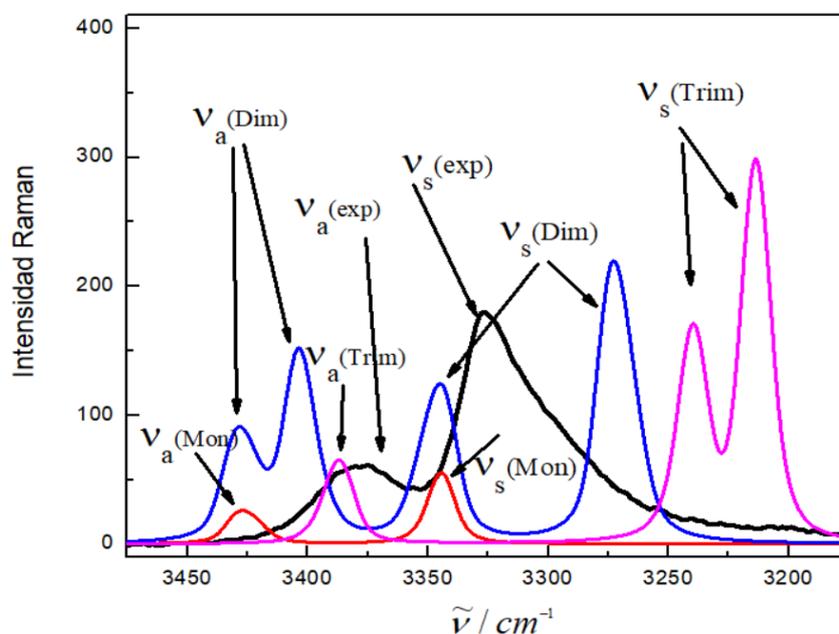


Figura 5.4 a). Ajuste de curva de espectroscopia Raman en la región de las bandas de estiramiento NH_2 antisimétrico y simétrico, para $x_1=0,43206$: (—) banda experimental; (línea de trazos) banda de ajuste; (línea de puntos) línea de base; (O), (l) y (—) bandas obtenidas del proceso de ajuste, correspondientes al monómero, dímero y trímero, respectivamente. b) butilamina pura (—) y espectros teóricos de: monómero (—), dímero (—) y trímero (—) de la butilamina

Tabla 5.2. Frecuencias calculadas y experimentales (en cm^{-1}) para Butilamina y sus n-meros

modo	monómero			dímero			trímero		
	Exp		Calc ^d	Exp		Calc ^d	Exp		Calc ^d
	IR	Raman		IR	Raman		IR	Raman	
$\nu_{\text{A NH}_2}$	3394	3398	3426		3394	3436		3377	3388
					3401				3387
									3386
$\nu_{\text{S NH}_2}$	3327	3330	3345	3315	3325	3346	3298	3301	3240
						3270			3239
									3212
δ_{NH}	1620		1602	1620	1636		1615		1645
					1597		1601		1630
									1629
Modos Intermoleculares									
$\nu_{\text{NH--N}}$				194	191		202		204
									202
									196

^dcalculados con B3LYP, 6-31G(d, p) y multiplicados por el factor 0,9613 (Foresman et al)

5.1.1.2.- Espectroscopia FT-IR

La Figura 5.5 muestra el espectro FT-IR a $T = 298\text{ K}$ para la butilamina pura y el hexano puro, junto con siete mezclas binarias. En este espectro es posible visualizar las bandas correspondientes a los modos de estiramientos NH_2 y a la deformación NH_2 , las cuales son de interés para este trabajo.

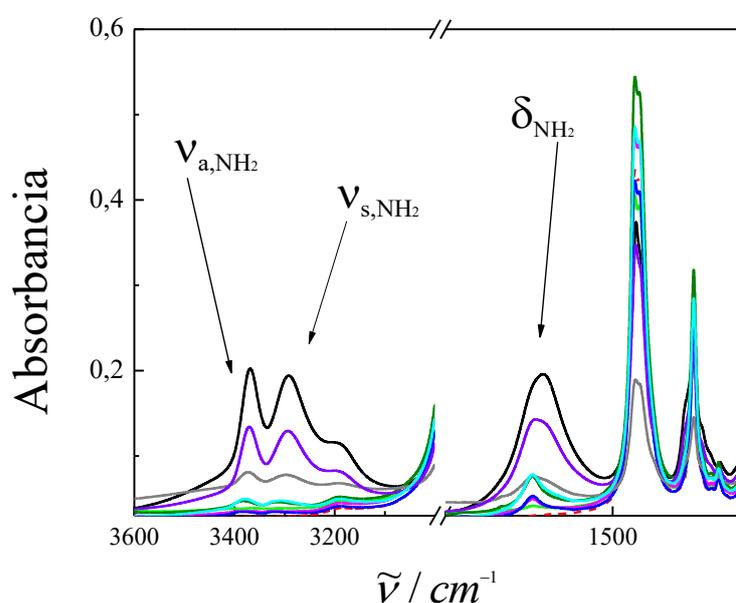
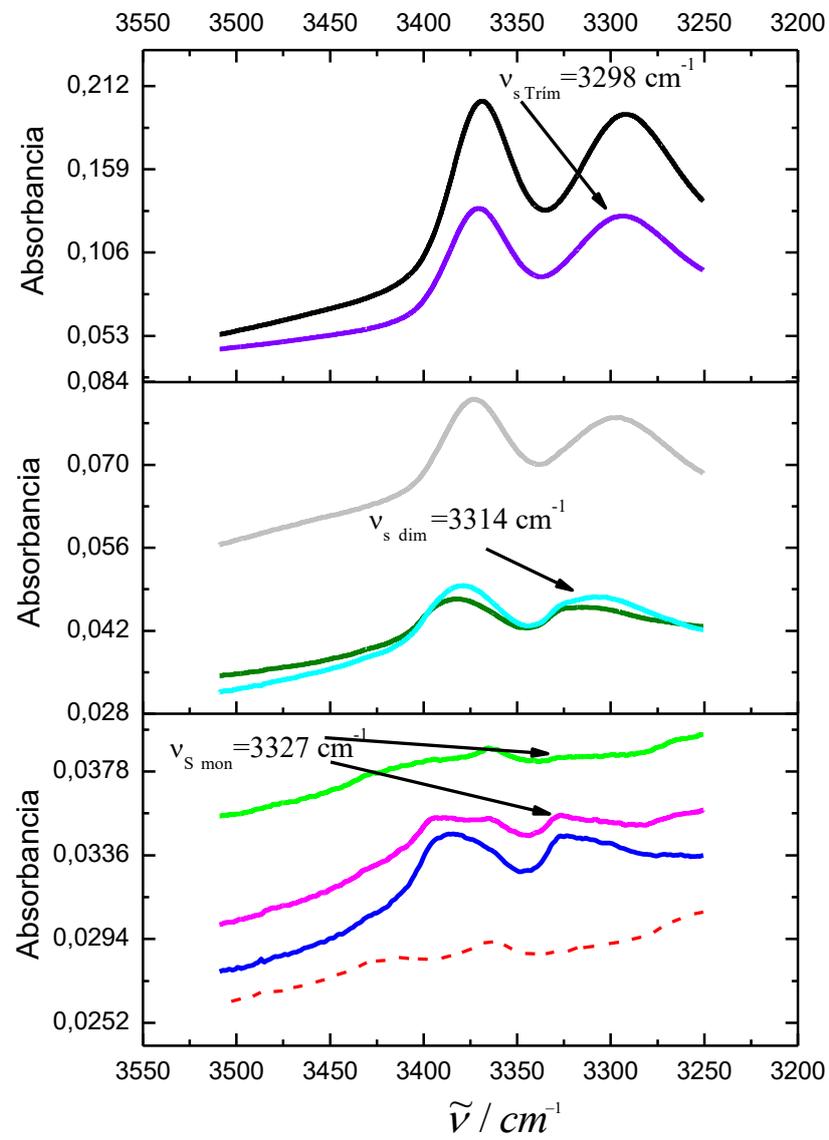


Figura 5.5. Espectro FT-IR: (—) butilamina; (—) n-hexano; Mezclas binarias de fracciones molares: (—) $x_1=0,02298$; (—) $x_1=0,08384$; (—) $x_1=0,13824$; (—) $x_1=0,18645$; (—) $x_1=0,24346$; (—) $x_1=0,5208$; (—) $x_1=0,81489$. Donde x_1 es la fracción molar de la butilamina.

En la Figura 5.6 se muestran en detalle los espectros de IR: a) en la región del estiramiento NH_2 ; y b) la zona de deformación NH_2 .

a)



b)

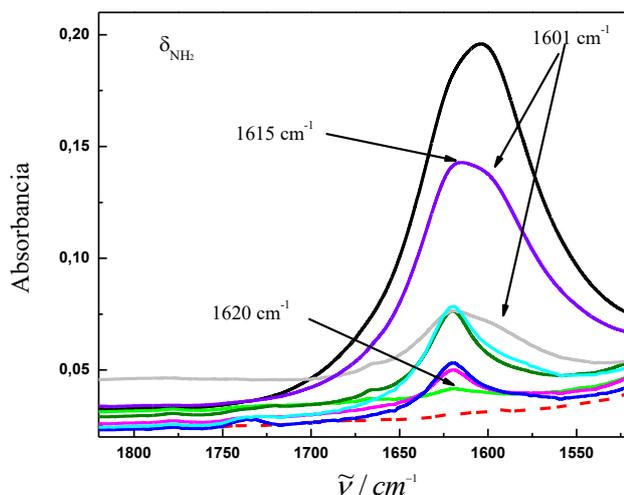


Figura 5.6. Espectro FTIR: a) Bandas de estiramiento NH_2 ; b) Banda de deformación NH_2 . (→) *n*-butilamina; (←) *n*-hexano; Mezclas binarias de fracciones molares: (→) $x_1=0,02298$; (←) $x_1=0,08384$; (→) $x_1=0,13824$; (←) $x_1=0,18645$; (→) $x_1=0,24346$; (←) $x_1=0,5208$; (→) $x_1=0,81489$. Donde x_1 es la fracción molar de la butilamina.

Del análisis de la figura 5.6 a), se puede elucidar:

- i) En el espectro IR de la mezcla binaria correspondiente a $x_1 = 0,02298$ se observa una banda a 3327 cm^{-1} , la cual corresponde al estiramiento simétrico NH_2 del monómero de la butilamina.
- ii) En el espectro IR de la mezcla binaria correspondiente a concentraciones mayores a $x_1 = 0,08384$, se puede apreciar un hombro a 3314 cm^{-1} , correspondiente al estiramiento simétrico NH_2 de la banda del dímero abierto de la butilamina.
- iii) En el espectro IR de la mezcla binaria correspondiente a concentraciones mayores a $x_1 = 0,13824$ se observa la presencia de un segundo hombro a 3298 cm^{-1} , indicando de esta manera, la presencia de una tercera banda, la cual se asigna al estiramiento simétrico NH_2 del trímero cíclico de la butilamina.
- iv) En el espectro IR se observa que en la butilamina pura, la banda de 3298 cm^{-1} más importante es la del trímero, indicando de esta manera una fuerte auto-asociación de este tipo de estructuras;
- v) En el espectro IR de la mezcla binaria las líneas verticales de la figura muestran claramente el desplazamiento del máximo de la banda asignado al estiramiento simétrico NH_2 , ($\nu_{\text{S}, \text{NH}_2}$), debido que

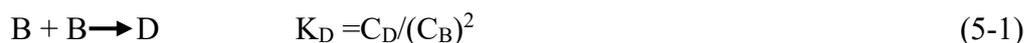
al incrementar la concentración de butilamina en hexano, las bandas correspondientes a dímeros y trímeros se intensifican. Los valores experimentales y calculados están en la Tabla 5.2.

Del análisis de la Figura 5.6 b) se puede elucidar:

i) se observa una banda ancha, aproximadamente a 1600 cm^{-1} , banda correspondiente al modo de deformación “scissoring” NH_2 (Teixeira-Dias et al.), cuyo estudio a distintas concentraciones de butilamina, indica la presencia de hombros y el máximo de la banda se desplaza indicando que es una banda compuesta. Para soluciones en hexano, se observa que: i) su intensidad decrece marcadamente a bajas concentraciones de butilamina; ii) el máximo de la banda se desplaza a frecuencias mayores cuando aumenta la dilución. De estos resultados se puede concluir que en el proceso de mezcla con n-hexano, las estructuras asociadas de la butilamina se rompen.

5.1.2.- Parámetros termoquímicos

Los espectros de IR y Raman y los cálculos de DFT mostraron que existe evidencia concluyente de la formación de dímeros y trímeros cíclicos entre las moléculas de butilamina, de allí que, el modelo de equilibrio propuesto es el siguiente:



Donde (B) representa los monómeros, (D) dímeros y (Tr) trímeros cíclicos, C_B , C_D , C_{Tr} , son las concentraciones molares de equilibrio del monómero, dímero y trímero respectivamente, y K_D y K_{Tr} son las correspondientes constantes de equilibrio. La concentración molar macroscópica de butilamina (C°) está relacionada con la concentración de butilamina monomérica, dimérica y trimérica por la expresión:

$$C^\circ = C_B + 2C_D + 3C_{\text{Tr}} = C_B + 2K_D(C_B)^2 + 3K_{\text{Tr}}K_D(C_B)^3 \quad (5-3)$$

Para determinar las diferentes concentraciones molares, se utilizó la Ley de Lambert-Beer.

$$A = \varepsilon l C \quad (5-4)$$

Donde A es la absorbancia de la banda, ε es el coeficiente de extinción de la banda en estudio, y l es la trayectoria óptica de $6\text{ }\mu\text{m}$. Cabe destacar que el valor de ε es característico de cada modo vibracional, siempre que se trabaje en un mismo rango de temperatura.

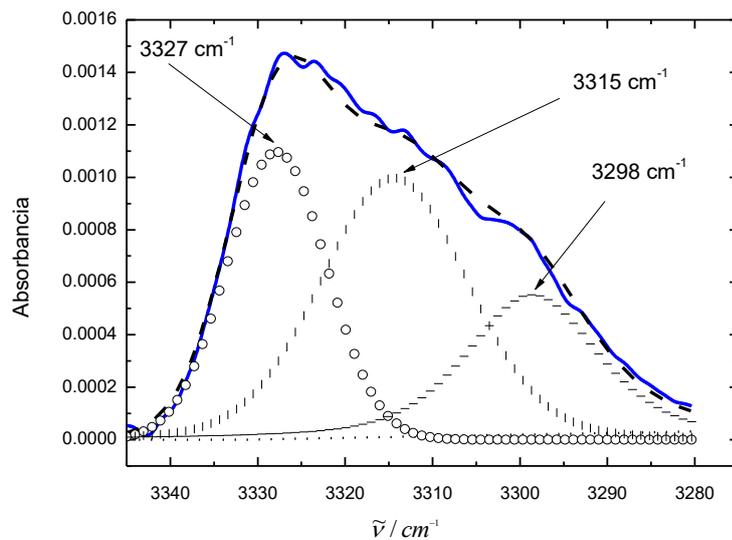


Figura 5.7. Ajuste del espectro FTIR en la región del estiramiento simétrico NH_2 . (—) Curva experimental ($x_1=0, 13824$); (línea de trazos) Banda total de ajuste; (línea de puntos) línea de base; (O, |, —) bandas obtenidas por el proceso de ajuste: 3327, 3315 y 3298 cm^{-1} correspondiente al monómero, dímero y trímero del modo de estiramiento simétrico NH_2 , respectivamente.

Se obtuvieron los coeficientes de extinción, ε_B , ε_D y ε_{Tr} correspondientes al modo vibracional de estiramiento simétrico NH_2 para monómeros, dímeros y trímeros cíclicos, respectivamente. Para ello se hizo uso del programa “Grams”: se trabajó con el espectro FT-IR de la muestra más diluida, (en la Figura 5.5, ó 5.6a) correspondiente a la fracción molar, $x_1= 0,02298$ de butilamina en hexano, donde sólo se observa una banda (en 3327 cm^{-1}). Se asume que para esta composición la butilamina, se encuentra sólo como monómeros. Se determinó el área bajo la curva, que corresponde a la absorbancia, A , de la banda mencionada y con la concentración macroscópica C° , que para este caso es la misma que la concentración monomérica, C_B , usando la ley de Lambert- Beer (ecuación 5.4) se obtuvo el coeficiente de extinción, ε_B .

$$\varepsilon_B = \frac{A}{l C_B} \quad (5-5)$$

Una vez obtenido el coeficiente de extinción, ε_B , de la banda asignada a los monómeros presentes en butilamina, se analiza el espectro IR de una solución menos diluida (en la Figura 5.5, ó 5.6a), correspondiente a la fracción molar, $x_1= 0,08384$ de butilamina en hexano, donde aparece un hombro (alrededor de 3315 cm^{-1}). Se supuso que esta nueva banda corresponde a la formación de dímeros abiertos en la butilamina. Como en esta mezcla no se conoce la cantidad de monómeros presentes, pero sí el valor de ε_B , se realizó el ajuste de la banda correspondiente al estiramiento NH , se leyó el área bajo la curva de cada banda. Con esta área de la banda monomérica que es igual a la

absorbancia (A), y conociendo ϵ_B de la banda monomérica, es posible obtener la C_B correspondiente a ésta nueva muestra.

$$C_B = \frac{A}{l \epsilon_B} \quad (5-6)$$

Con estos datos, asumiendo que (5-1) se cumple:

$$C^\circ = C_B + 2C_D = C_B + 2 K_D (C_B)^2 \quad (5-7)$$

se pudo determinar C_D , y por lo tanto determinar ϵ_D y K_D .

De la misma manera, para la mezcla de concentración $x_1 = 0,13824$ (en la Figura 5.5, ó 5.6a) se observa un segundo hombro en zona de la banda del estiramiento simétrico NH, el cual es asignado a los trímeros cíclicos (alrededor de 3298 cm^{-1}), se realizó el fiteo de curva (ver Figura 5.7), se determinaron las áreas bajo la curva de las bandas que corresponderían a los monómeros y dímeros abiertos presentes para esa concentración macroscópica, al tener los valores correspondientes de ϵ_B y ϵ_D y asumiendo que el modelo de equilibrio (5-2) es válido, a partir de (5-3) es posible determinar, C_{Tr} , ϵ_{Tr} y así la constante de asociación K_{Tr} .

De esta manera, los valores de los coeficientes de extinción que se obtuvieron son:

$$\epsilon_B = (39,8 \pm 0,4)[l/mol \text{ cm}]$$

$$\epsilon_D = (178 \pm 2)[l/mol \text{ cm}]$$

$$\epsilon_{Tr} = (21 \pm 6) \times 10^2[l/mol \text{ cm}]$$

De lo que se puede observar, los coeficientes de extinción son de órdenes de magnitud diferentes, que indica que el momento dipolar de transición del trímero es mas importante que del dímero y trímero. Además, los valores de K_D y K_{Tr} evaluados a partir de las ecuaciones (5-1) y (5-2) en términos de concentración molar ($\text{l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) están relacionados con K_{xD} y K_{xTr} expresados en términos de fracciones molares por la expresión:

$$K_{xi} = K_i \left(\frac{RT}{P} \right)^{\Delta n} \quad (5-8)$$

donde i representa el dímero (D) o el trímero (Tr), P es la presión normal (1 atm), R es la constante de gas universal ($0,08206 [1.\text{atm}.\text{mol}^{-1}.\text{K}^{-1}]$) y T la temperatura absoluta [K], mientras que $\Delta n = -1$ ($\Delta n = n_p - n_r$; n_r es el número de reactivos presentes en el proceso de mezcla y n_p es el número de productos obtenidos en el mismo proceso).

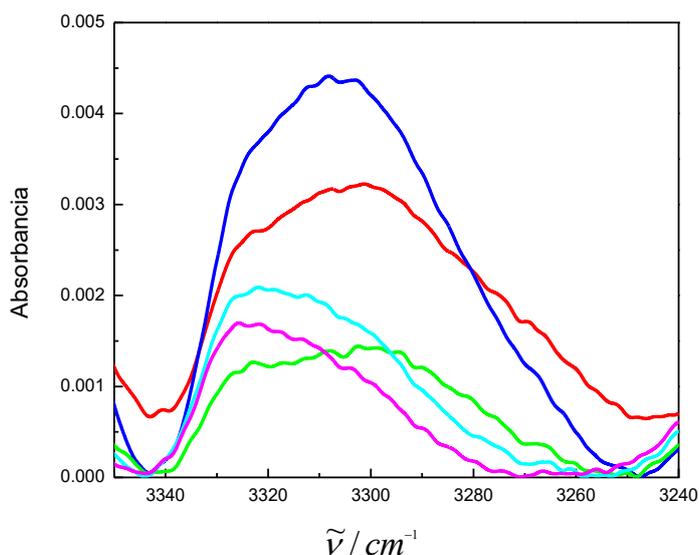


Figura 5.8. FT-IR, zona de la banda del estiramiento simétrico NH_2 de la butilamina a distintas temperaturas para $x_1=0,24346$: (—) 283K, (—) 290K, (—) 301K, (—) 320K, (—) 327K.

Los espectros de IR se midieron a diferentes temperaturas para las distintas concentraciones, (ver figura 5.8), y así pudo obtenerse los valores de K_D y K_{Tr} como función de T . Los valores de las constantes de asociación a diferentes temperaturas se encuentran en la Tabla 5.3:

Tabla 5.3. Constantes de equilibrio (K_D) and (K_{Tr}) para el dímero y trímero de la butilamina a distintas temperaturas determinadas para una mezcla de concentración $x_1=0,24346$.

T [K]	K_D [l mol^{-1}]	K_{xD}	K_{Tr} [l mol^{-1}]	K_{xTr}
283	1.08 ± 0.03	0.047 ± 0.001	0.20 ± 0.02	0.0087 ± 0.0008
290	0.88 ± 0.03	0.037 ± 0.001	0.15 ± 0.02	0.0063 ± 0.0006
301	0.52 ± 0.02	0.021 ± 0.001	0.07 ± 0.02	0.0026 ± 0.0007
320	0.51 ± 0.02	0.0196 ± 0.0007	0.05 ± 0.01	0.0018 ± 0.0004
327	0.39 ± 0.01	0.0144 ± 0.0007	0.04 ± 0.01	0.0014 ± 0.0004

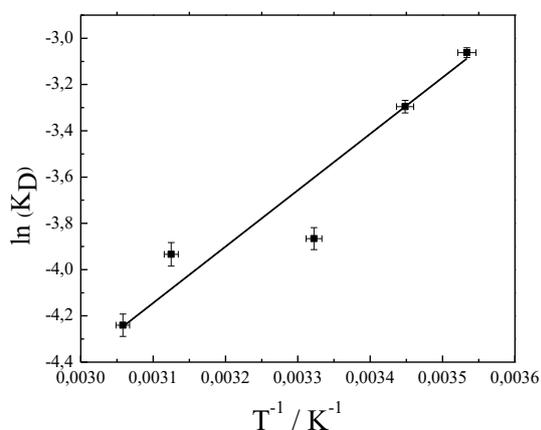
5.1.3.- Correlación de datos espectroscópicos y termodinámicos:

Teniendo presente la relación termodinámica:

$$RT \ln K = -\Delta H + T \Delta S \quad (5-9)$$

se graficó $\ln K_i$ vs $1/T$, Figuras 5.9a y 5.9b, a fin de obtener el calor de formación para los dímeros abiertos y los trímeros cíclicos.

a)



b)

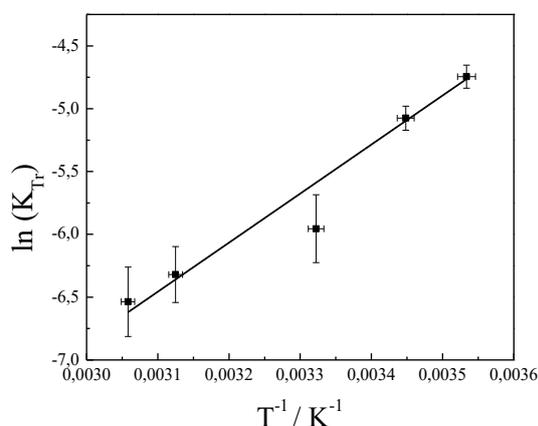


Figura 5.9. a) $\ln K_D$ en función de T^{-1} ; b) $\ln K_{Tr}$ en función de T^{-1}

De la pendiente de las gráficas 5.9 a y b, y utilizando la ecuación (5-9), se obtuvieron las entalpías de formación para los dímeros abiertos y trímeros cíclicos. Dichos valores son del mismo orden de magnitud que los obtenidos por otros autores a partir de mediciones termodinámicas Tabla 5.3.

Tabla 5.4. Calor de formación [kJ/mol] para dímeros abiertos (H_{fD}) y trímeros cíclicos (H_{fTr}) de la butilamina

	Calculado (esta tesis)	Literatura (experimental)
H_{fD}	$-(20 \pm 2)$	-9,3 ^a -8,4 ^b
H_{fTr}	$-(32 \pm 3)$	$-(5,0 \pm 0,8)^c$ (trímero abierto)

^aWolff et al (1995); ^bPradhan et al (1978; 1980); ^cSchug et al (1971)

A fin de correlacionar los datos espectroscópicos con los termodinámicos, se propuso construir la curva de entalpía de exceso.

La entalpía molar de exceso H^E es:

$$H^E = H_{fD} \times x_D + H_{fTr} \times x_{Tr} \quad (5-10)$$

Donde H_{fD} y H_{fTr} son los calores de formación de dímero y trímero, y x_D y x_{Tr} las fracciones molares de dímero y trímero, obtenidas a partir de las ecuaciones (5-1), (5-2) y (5-3):

$$x_D = \frac{K_D \times C_B^2 \times V^\circ}{n^\circ} \quad (5-11)$$

y

$$x_{Tr} = \frac{K_T \times K_D \times C_B^3 \times V^\circ}{n^\circ} \quad (5-12)$$

Donde V° y n° es el volumen total y número total de moles (macroscópico) de la mezcla. Para determinar el volumen V° , se ajustaron los datos de densidad obtenidos por Domínguez (Dominguez et al. 2000). Se calcularon las concentraciones de monómeros (C_B), para las distintas mezclas (Tabla 5.5), y con las ecuaciones (5-10), (5-11) y (5-12) se obtuvo la entalpía molar de exceso experimental, utilizando datos espectroscópicos.

Tabla 5.5. Valores de concentración de monómeros, para las distintas concentraciones macroscópicas medidas, y las respectivas entalpías de exceso.

x_1	C_B [mol l ⁻¹]	H^E (lit) ^a	H^E (exp)
0,02298	0,1756	14,02 x 10	43±4
0,08384	0,389	44,34 x 10	(21±2) x 10
0,13824	0,604	64,23 x 10	(61±6) x 10
0,18645	0,759	77,16 x 10	(82±8) x 10
0,24346	0,795	87,79 x 10	(88±9) x 10
0,52080	0,905	95,29 x 10	(11±1) x 10 ²
0,81489	0,807	59,18 x 10	(68±7) x 10

^aPradhan et al 1978

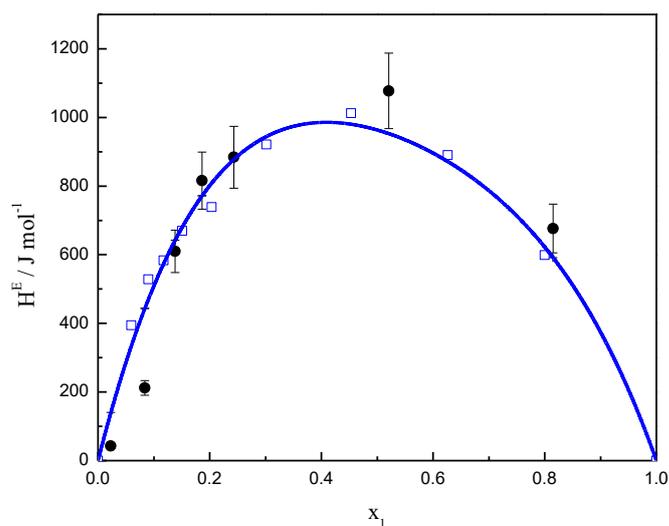


Figura 5.10. Entalpía molar de exceso del sistema butilamina + hexano a 298 K: (—) curva de ajuste de literatura, (□) datos de literatura (Pradhan et al 1978); (●) valores experimentales obtenidos de la ecuación (5-10)

Se observa que los valores obtenidos, están en el mismo orden de magnitud que los de literatura. Por lo tanto, puede concluirse que el modelo de asociación propuesto es apropiado.

5.1.4.- Resumen

1.- Los espectros de IR y Raman de las mezclas de butilamina + n-hexano muestran que cuando la concentración de butilamina en las mezclas disminuye, tanto las bandas de estiramiento del grupo NH_2 como la de deformación “scissoring” NH_2 se desplazan hacia frecuencias mayores además de hacerse más más angostas, lo que indica la ruptura de enlaces NH en la butilamina.

2.- Domínguez (1996 y 2000) obtuvo un volumen molar de exceso positivo y desviaciones de viscosidad negativas, como se esperaba en el caso de ruptura de enlaces el proceso de mezcla.

3.- Wolffs (1995) en estudios de equilibrio líquido-vapor (ELV), obtuvo una desviación positiva de la ley de Raoult sin presencia de azeótropo como se esperaba en el caso de ruptura de enlaces en el proceso de mezcla.

4.- Pradhan (1978 y 1980) obtuvo que la mezcla de ambos componentes es endotérmica, como se esperaba en el caso de rotura de enlaces con el proceso de mezcla.

5.- Hay acuerdo entre las simulaciones computacionales y los espectros IR y Raman tanto en la asignación de las bandas como en la intensidad de estas (como se aclaró en la sección 3.3). **Además, hay acuerdo entre los valores de entalpía de la mezcla medidos y los calculados a partir de las mediciones espectroscópicas y el modelo de asociación propuesto.**

Conclusión

En base al estudio previo y los resultados obtenidos, se concluye que: **Los tipos de n-meros presentes en la butilamina son principalmente dímeros abiertos y trímeros cíclicos.**

CAPÍTULO 6

BUTILAMINA + CETONAS

6.1.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los sistemas estudiados fueron:

Butilamina + Propanona;

Butilamina + Metil Isobutil Cetona (MIK);

Butilamina + Butanona (MEK);

Estos sistemas corresponden a:

Caso 3 Asociadas (tipo 2 o tipo 3) + no asociadas (tipo 1), como fueron ya mencionadas en el capítulo 2.

Puede ocurrir, como ya se vio, que haya tanto formación como ruptura de enlaces de hidrógeno. El efecto macroscópico resultante dependerá de la magnitud y cantidad de las entidades participantes en cada proceso, que depende de la temperatura. Así, para las propiedades macroscópicas, se evaluó:

- a) la densidad y viscosidad de los componentes puros y sus mezclas a distintas temperaturas, a partir de las cuales que se calculó el Volumen de Exceso y la Desviación de la Viscosidad.
- b) el calor de mezcla a 303,15 K
- c) ELV a 303,15 K, con lo que se calcularon los coeficientes de actividad y la Energía libre de Gibbs de Exceso.

6.1.1.- Propiedades macroscópicas de las sustancias puras:

En la tabla 6.1 se muestran los valores experimentales y de literatura de densidad y viscosidad de los componentes puros en el rango de (288,15 a 323,15) K

Tabla 6.1. Densidad y Viscosidad de los componentes puros en el rango de temperaturas de (288,15 a 318,15) K.

Componente	Temp/ K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	
		Exp.	Lit.	Exp	Lit.
Butilamina	283,15	747,7		0,57690	
	288,15	743,0	741,72 ^j	0,53271	
	293,15	738,3	739,2 ^a	0,49628	
		737,0 ^d			
		736,95 ^j			
	298,15	733,5	732,8 ^d	0,46089	0,4689 ^e
		732,15 ^j			0,4700 ^f
	303,15	728,7	728,65 ^k	0,42939	0,4378 ^l
		727,6 ^d			
		727,7 ^c			
	308,15	723,8	722,8 ^d	0,40566	
	313,15	719,0	719,17 ^k	0,37628	0,3831 ^e
					0,3891 ^l
		318,15	714,1		0,35387
	323,15	709,2		0,32916	
Propanona	283,15	800,9		0,32913	
	288,15	795,2		0,31313	0,3371 ^a
	293,15	789,6	789,98 ^a	0,29868	0,3180 ^g
			790,1 ^g		
	298,15	783,9	784,40 ^a	0,28624	0,3029 ^{a,g}
		784,4 ^g			
	303,15	778,1	780,33 ^a	0,27375	0,2954 ^a
	308,15	772,2	773,0 ^g	0,26042	0,2738 ^g
	313,15	766,4		0,24872	

Tabla 6.1. Densidad y Viscosidad de los componentes puros en el rango de temperaturas de (288,15 a 318,15) K.

Componente	Temp/ K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	
		Exp.	Lit.	Exp	Lit.
MIK	288,15	804,4		0,60467	
	293,15	799,9	801,0 ^a	0,56784	0,5848 ^a 0,575 ^b
	298,15	795,4	796,3 ^a	0,53407	0,5463 ^a 0,543 ^b
	303,15	790,8	792,0 ^b	0,50299	0,49751 ^a 0,518 ^b
	308,15	786,2	786,8 ^b	0,47466	0,494 ^b
	313,15	781,6		0,44868	
	318,15	777,0		0,42453	
	323,15	772,3		0,40233	
Butanona	283,15	814,3	815,9 ⁱ	0,41642	0,472 ⁱ
	288,15	809,1	810,01 ^h	0,39429	
	293,15	804,0	805,5 ⁱ	0,37380	0,423 ⁱ 0,399 ^a
	298,15	798,8	799,61 ^h	0,35441	0,378 ^a
	303,15	793,5	794,38 ^h 795,1 ⁱ	0,33604	0,382 ⁱ 0,366 ^a
	308,15	788,3	789,18 ^h	0,32056	
	313,15	783,0	783,75 ^h 784,3 ⁱ	0,30711	0,347 ⁱ
	318,15	777,6	778,37 ^h	0,28894	
	323,15	772,2		0,27756	

^a(Riddick et al 1986); ^b(Riggio et al 1981); ^c(Pradhan et al 1979); ^d(Acevedo et al 1989); ^e(Domínguez et al 2000); ^f(Davolio et al 1990); ^g(Hafez et al 1976); ^h(Martinez et al 2000); ⁱ(Clará et al 2006); ^j(Magalhães et al 2008); ^k(Oswal et al 1999); ^l(Oswal et al 1992).

• Gráficos de Densidad y Viscosidad en función de la Temperatura de las sustancias puras.

En las figuras 6.1a) y 6.1b) se observan las representaciones gráficas de densidad y viscosidad de butilamina pura en función de la temperatura.

Butilamina

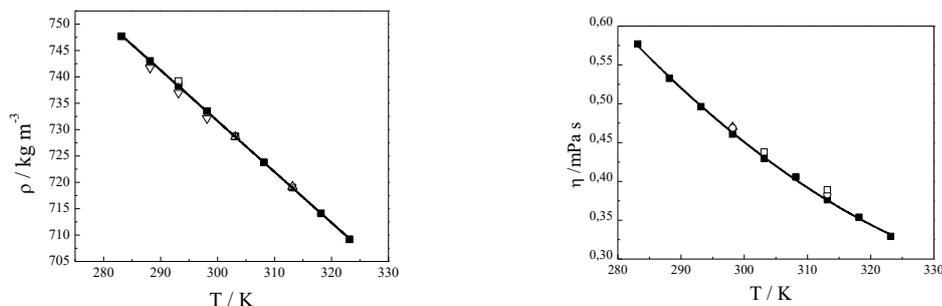


Figura 6.1.a) Densidad de Butilamina en función de la temperatura T/K: (■) valores experimentales, (O) Acevedo et al 1989; (□) Riddick et al 1986; (Δ) Oswal et al 1999; (▽) Magalhães et al 2008; (—) línea de ajuste; b) Viscosidad de Butilamina en función de la temperatura T/K: (■) valores experimentales, (O) Domínguez et al 2000; (□) Oswal et al 1992; (Δ) Davolio et al 1990; (—) línea de ajuste.

Propanona

En las figuras 6.2a) y 6.2b) se observan las representaciones gráficas de densidad y viscosidad de propanona pura en función de la temperatura.

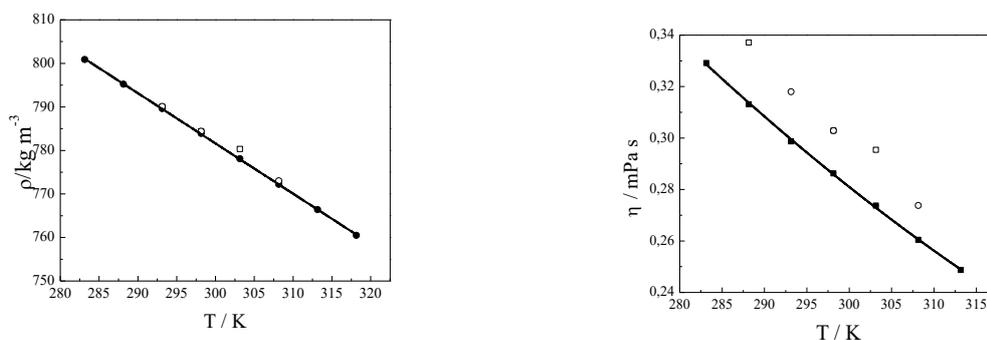


Figura 6.2.a) Densidad de propanona en función de la temperatura T/K: (■) valores experimentales, (O) Hafez et al 1976; (□) Riddick et al 1986; (—) línea de ajuste; b) Viscosidad de propanona en función de la temperatura T/K: (■) valores experimentales, (O) Hafez et al 1976; (□) Riddick et al 1986; (—) línea de ajuste.

En la figura 6.2 b) se observa una discrepancia entre los valores reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo. Esta diferencia aparentemente se debe al método empleado para la determinación de la viscosidad, ya que las referencias disponibles datan de 1976 y 1986, y es probable que los resultados de esos estudios se hayan obtenido utilizando equipos menos sensibles.

Considerando la verificación de la pureza de los distintos componentes de las mezclas utilizadas —realizada mediante diversos métodos, detallados en el Capítulo IV, Sección 4.1 de esta tesis—, así como la calibración previamente mencionada del equipo Anton Paar, se puede afirmar que los resultados obtenidos en este estudio son altamente confiables.

Metil Isobutil Cetona (MIK)

En las figuras 6.3a) y 6.3b) se observan las representaciones gráficas de densidad y viscosidad de MIK puro en función de la temperatura.

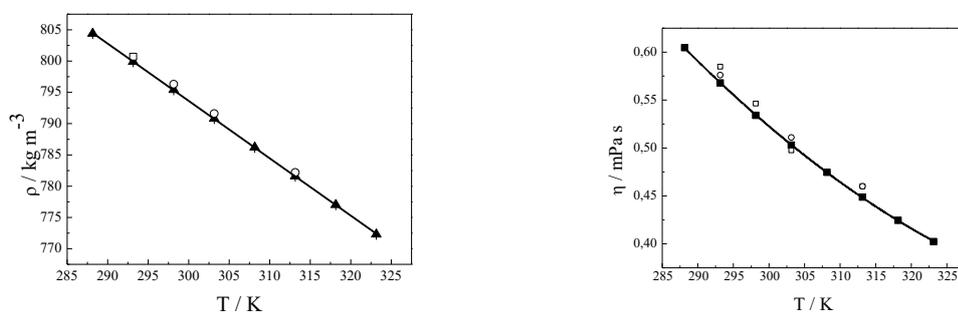


Figura 6.3.a) Densidad del MIK en función de la temperatura T/K : (■) valores experimentales, (○) Clará et al 2007; (□) Riddick et al 1986; (—) línea de ajuste; b) Viscosidad del MIK en función de la temperatura T/K : (■) valores experimentales, (○) Clará et al 2007; (□) Riddick et al 1986; (—) línea de ajuste.

Butanona (MEK)

En las figuras 6.4a) y 6.4b) se observan las representaciones gráficas de densidad y viscosidad de butanona pura en función de la temperatura.

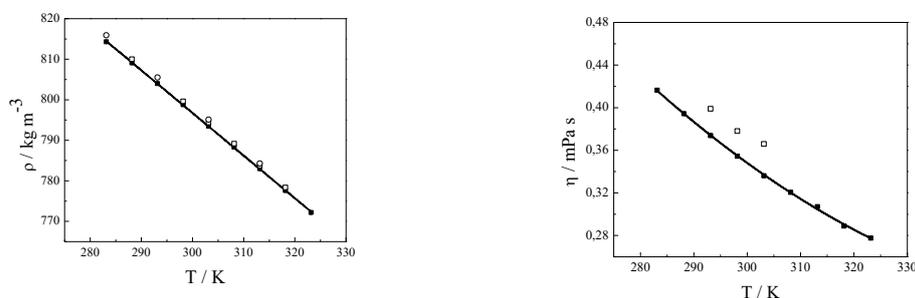


Figura 6.4.a) densidad de 2-butanona en función de la temperatura T/K : (■) valores experimentales, (○) Clará et al 2006; (□) Martínez et al 2000; (—) línea de ajuste; b) Viscosidad de 2-butanona en función de la temperatura T/K : (■) valores experimentales, (□) Riddick et al 1986; (—) línea de ajuste.

En la tabla 6.2 se muestran las ecuaciones de ajuste, con la correspondiente desviación standard (σ), para la densidad y viscosidad de los componentes puros en función de la temperatura (T).

Tabla 6.2. Ecuaciones de densidad y viscosidad en función de la temperatura para los componentes puros

<i>Ecuación</i>	σ
Butilamina	
$\rho / \text{kg m}^{-3} = 1020,67 - 0,96349 \times T$	0,1 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s} = 7,3579 - 0,03962 \times T + 5,53289 \times 10^{-5} \times T^2$	0,002 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Propanona	
$\rho / \text{kg m}^{-3} = 1127,85 - 1,15417 \times T$	0,04 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s} = 2,22335 - 0,01034 \times T + 1,2895 \times 10^{-5} \times T^2$	0,001 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
MIK	
$\rho / \text{kg m}^{-3} = 1068,78 - 0,9171667 \times T$	0,07 $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s} = 6,80338 - 0,03556 \times T + 4,87625 \times 10^{-5} \times T^2$	0,0005 $\text{mPa}\cdot\text{s}$
Butanona	
$\rho / \text{kg m}^{-3} = 1112,13392 - 1,05133 \times T$	0,1 kg m^{-3}
$\eta / \text{mPa}\cdot\text{s} = 3,61108 - 0,01814 \times T + 2,4207 \times 10^{-5} \times T^2$	0,002 $\text{mPa}\cdot\text{s}$

6.1.2.- Propiedades termofísicas de las mezclas

•Densidad, Volumen de Exceso, Viscosidad y Desviación de la Viscosidad

En las tablas 6.3 y 6.4 se muestran los valores experimentales para la densidad y viscosidad de los sistemas binarios estudiados en todo el rango de fracción molar y en el rango de temperaturas de (218,15 – 318,15) [K].

Tabla 6.3. Densidad experimental ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K para los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) + Butanona (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
[Butilamina (1) + Propanona (2)]							
0,00000	795,2	790,4	784,7	778,1	772,4	766,4	760,5
0,05099	792,9	788,2	782,6	776,2	770,6	764,8	759,0
0,15227	788,5	784,0	778,7	772,6	767,3	761,7	756,4
0,19490	786,8	782,4	777,2	771,2	766,0	760,6	755,4
0,23602	785,3	780,9	775,8	770,0	764,9	759,6	754,5
0,29267	783,2	779,0	773,9	768,3	763,4	758,2	753,2
0,40794	779,2	774,9	770,1	764,9	760,2	755,2	750,4
0,43878	778,1	773,8	769,2	764,0	759,3	754,4	749,7
0,51183	775,2	771,0	766,4	761,5	756,9	752,2	747,4
0,60249	771,3	767,2	762,7	758,0	753,4	749,7	744,0
0,68702	767,1	762,9	758,4	753,8	749,4	744,7	740,0
0,80699	759,6	755,4	750,9	746,4	741,9	737,2	732,4
0,83473	757,7	753,3	748,9	744,4	739,8	735,2	730,3
0,90686	751,9	747,5	742,9	738,2	733,6	728,9	724,1
0,93212	749,7	745,2	740,6	735,9	731,2	726,5	721,6
1,00000	743,0	738,3	733,5	728,7	723,8	719,0	714,1

Tabla 6.3. Densidad experimental ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K para los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) + Butanona (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
[Butilamina (1) + MIK (2)]							
0,00000	804,4	799,9	795,4	790,8	786,2	781,6	777,0
0,05566	804,3	799,8	795,3	790,7	786,1	781,5	776,9
0,10576	804	799,8	795,1	790,4	785,9	781,4	776,8
0,20304	801,3	797,2	792,8	788,5	784,0	779,6	775,0
0,24525	799,4	795,3	790,9	786,7	782,2	777,9	773,4
0,29486	796,6	792,6	788,2	784,0	779,7	775,4	771,0
0,36288	792,2	788,1	783,8	779,7	775,4	771,3	767,0
0,40260	789,3	785,2	780,9	776,8	772,5	768,5	764,2
0,46199	784,6	780,5	776,2	772,1	767,9	763,9	759,8
0,49714	781,7	777,5	773,3	769,1	765,0	761,0	756,9
0,55333	776,9	772,6	768,4	764,2	760,1	756,1	752,1
0,60706	772,2	767,9	763,6	759,4	755,3	751,3	747,4
0,65193	768,2	763,9	759,6	755,3	751,2	747,2	743,3
0,69910	764,1	759,7	755,4	751,1	747,0	742,9	739,0
0,75279	759,6	755,1	750,8	746,4	742,2	738,1	734,1
0,80253	755,6	751,1	746,7	742,2	737,9	733,7	729,6
0,83723	753,0	748,4	743,9	739,5	735,1	730,8	726,6

Tabla 6.3. Densidad experimental ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K para los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) + Butanona (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
0,90604	748,3	743,7	739,0	734,4	729,9	725,3	720,8
0,94493	745,9	741,3	736,6	731,9	727,2	722,5	717,8
1,00000	743,0	738,3	733,5	728,7	723,8	719,0	714,1
[Butilamina (1) + Butanona (2)]							
0,00000	809,1	804,0	798,8	793,5	788,3	783,0	777,6
0,05126	809,8	804,7	799,5	794,3	789,1	783,7	778,4
0,08591	811,7	806,6	801,5	796,3	791,0	785,7	780,3
0,11007	812,8	807,7	802,6	797,5	792,2	786,9	781,5
0,17175	814,8	809,8	804,8	799,7	794,5	789,1	783,7
0,33493	815,1	810,3	805,3	800,4	795,2	789,9	784,5
0,49636	808,0	803,3	798,5	793,6	788,5	783,3	777,9
0,57749	801,7	797,1	792,3	787,5	782,4	777,2	771,9
0,67633	791,6	786,9	782,2	777,4	772,4	767,3	762,1
0,80928	773,6	769,0	764,3	759,5	754,6	749,7	744,7
0,88457	761,3	756,6	751,9	747,2	742,3	737,5	732,6
0,91439	756,0	751,3	746,6	741,8	737,0	732,2	727,4
0,94211	750,8	746,1	741,4	736,6	731,8	727,1	722,3
1,00000	743,0	738,3	733,5	728,7	723,8	719,0	714,1

Tabla 6.4. Viscosidad experimental η [mPa.s] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) + Butanona (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
[Butilamina (1) + Propanona (2)]							
0,00000	0,31313	0,29868	0,28624	0,27375	0,26042	0,24872	0,22641
0,05099	0,33109	0,31711	0,30483	0,29206	0,27937	0,26794	0,24673
0,15227	0,36148	0,34483	0,33127	0,31777	0,30515	0,29387	0,27384
0,19490	0,37057	0,35792	0,34289	0,32866	0,31601	0,30275	0,28312
0,23602	0,38502	0,36834	0,35278	0,33736	0,32428	0,31111	0,29107
0,29267	0,40180	0,38448	0,36766	0,35169	0,33837	0,32439	0,30519
0,40794	0,44284	0,42253	0,40309	0,38526	0,37090	0,35548	0,33683
0,43878	0,45511	0,43406	0,41397	0,39569	0,38104	0,36507	0,34657
0,51183	0,48483	0,46257	0,44109	0,42117	0,40644	0,38914	0,37063
0,60249	0,52245	0,49762	0,47453	0,45314	0,43687	0,41867	0,40063
0,68702	0,55283	0,52594	0,50084	0,47834	0,46129	0,44176	0,42371
0,80699	0,57600	0,54638	0,51886	0,49373	0,47553	0,45300	0,43487
0,83473	0,57926	0,54856	0,52004	0,49428	0,47536	0,45237	0,43367
0,90686	0,57059	0,53788	0,50706	0,47911	0,45839	0,43312	0,41324
0,93212	0,56253	0,52909	0,49715	0,46840	0,44721	0,42095	0,40054
1,00000	0,53271	0,49628	0,46089	0,42939	0,40566	0,37628	0,35387

Tabla 6.4. Viscosidad experimental η [mPa.s] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) + Butanona (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
[Butilamina (1) + MIK (2)]							
0,00000	0,60467	0,56784	0,53407	0,50299	0,47466	0,44868	0,42453
0,05566	0,65974	0,61782	0,58103	0,54698	0,51811	0,49020	0,46424
0,10576	0,69654	0,65090	0,61188	0,57578	0,54586	0,51688	0,49016
0,20304	0,73391	0,68418	0,64298	0,60505	0,57417	0,54429	0,51744
0,24525	0,73809	0,68770	0,64631	0,60831	0,57738	0,54751	0,52107
0,29486	0,73520	0,68476	0,64362	0,60600	0,57527	0,54565	0,51997
0,36288	0,71982	0,67036	0,63023	0,59378	0,56366	0,53475	0,51045
0,40260	0,70591	0,65748	0,61822	0,58271	0,55310	0,52473	0,50138
0,46199	0,68008	0,63366	0,59595	0,56210	0,53338	0,50595	0,48408
0,49714	0,66274	0,61770	0,58100	0,54820	0,52007	0,49322	0,47224
0,55333	0,63321	0,59054	0,55550	0,52442	0,49725	0,47134	0,45171
0,60706	0,60442	0,56408	0,53055	0,50104	0,47479	0,44970	0,43121
0,65193	0,58115	0,54268	0,51029	0,48195	0,45641	0,43192	0,41420
0,69910	0,55858	0,52191	0,49051	0,46317	0,43831	0,41430	0,39715
0,75279	0,53664	0,50167	0,47105	0,44448	0,42022	0,39653	0,37967
0,80253	0,52124	0,48741	0,45706	0,43076	0,40687	0,38320	0,36619

Tabla 6.4. Viscosidad experimental η [mPa.s] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) + Butanona (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
0,83723	0,51402	0,48065	0,45020	0,42378	0,40002	0,37618	0,35877
0,90604	0,51020	0,47679	0,44527	0,41773	0,39383	0,36912	0,35016
0,94493	0,51526	0,48116	0,44846	0,41970	0,39546	0,36990	0,34954
1.00000	0,53271	0,49628	0,46089	0,42939	0,40566	0,37628	0,35387
[Butilamina (1) + Butanona (2)].							
0,00000	0,39429	0,37380	0,35441	0,33604	0,32056	0,30711	0,28894
0,05126	0,45160	0,43201	0,40237	0,38436	0,36618	0,34598	0,32534
0,08591	0,47959	0,45711	0,42585	0,40592	0,38570	0,36387	0,3422
0,11007	0,49974	0,47408	0,44238	0,42018	0,39814	0,37536	0,35295
0,17175	0,56901	0,53132	0,49679	0,46542	0,43640	0,40979	0,38394
0,33493	0,90145	0,81655	0,74627	0,67751	0,61629	0,56350	0,51566
0,49636	1,19650	1,07557	0,96528	0,87000	0,78411	0,70661	0,63874
0,57749	1,22027	1,09593	0,98286	0,88693	0,80081	0,72273	0,65422
0,67633	1,11249	1,00003	0,90239	0,81804	0,74327	0,67667	0,61717
0,80928	0,82081	0,74483	0,68316	0,62712	0,57780	0,53611	0,49731
0,88457	0,66148	0,60786	0,56182	0,52082	0,48430	0,45281	0,42377

Tabla 6.4. Viscosidad experimental η [mPa.s] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) + Butanona (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
0,91439	0,61251	0,56609	0,52401	0,48743	0,45487	0,42553	0,39913
0,94211	0,57677	0,53549	0,49608	0,46245	0,43300	0,40460	0,37997
1,00000	0,53271	0,49628	0,46089	0,42939	0,40566	0,37628	0,35387

Butilamina (1) + Propanona (2)

En las figuras 6.5a) y 6.5b) se observan las representaciones gráficas de densidad y volumen de exceso del sistema butilamina(1) + propanona(2) en función de la fracción molar en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

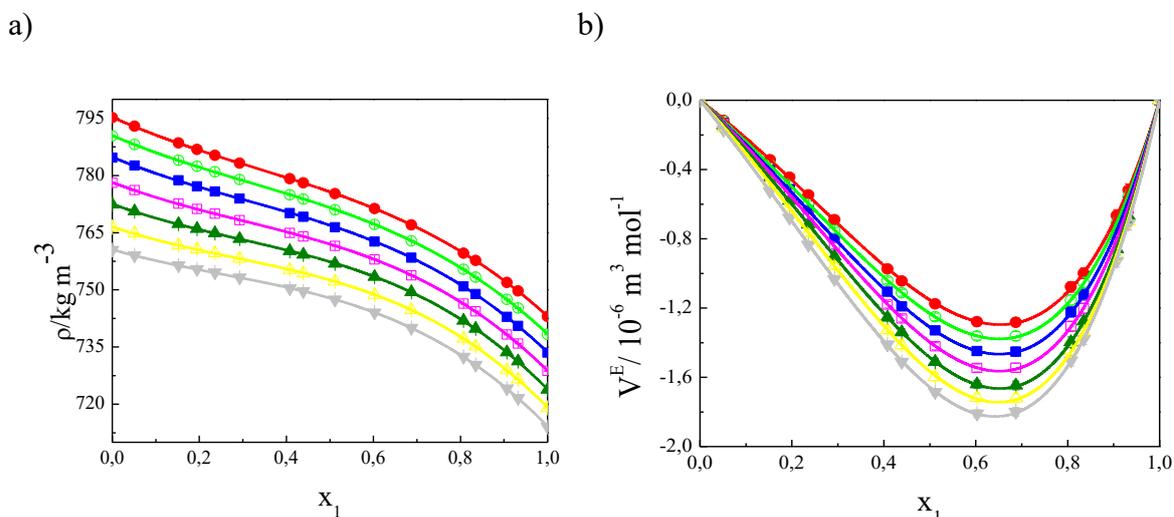


Figura 6.5. Densidad y Volumen de exceso del sistema Butilamina (1) + Propanona (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (◻) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

En las figuras 6.6a) y 6.6b) se observan las representaciones gráficas de viscosidad y desviación de la viscosidad del sistema Butilamina(1) + Propanona(2) en función de la fracción molar en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

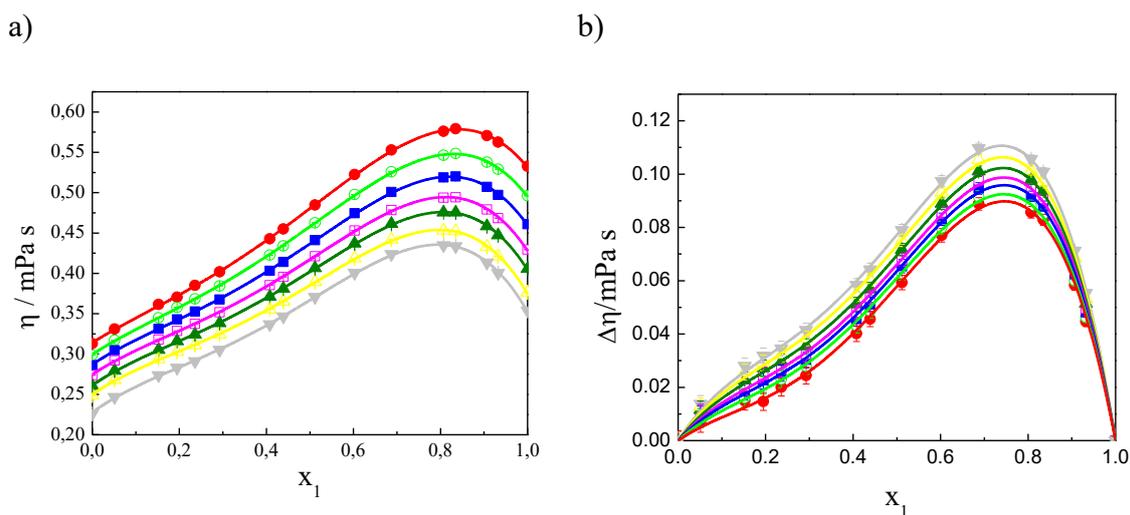


Figura 6.6. Viscosidad y Desviación de la Viscosidad del sistema Butilamina (1) + Propanona (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (◻) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

Butilamina (1) +MIK (2)

En las figuras 6.7a) y 6.7b) se observan las representaciones gráficas de densidad y volumen de exceso del sistema Butilamina(1) + MIK(2) en función de la fracción molar en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

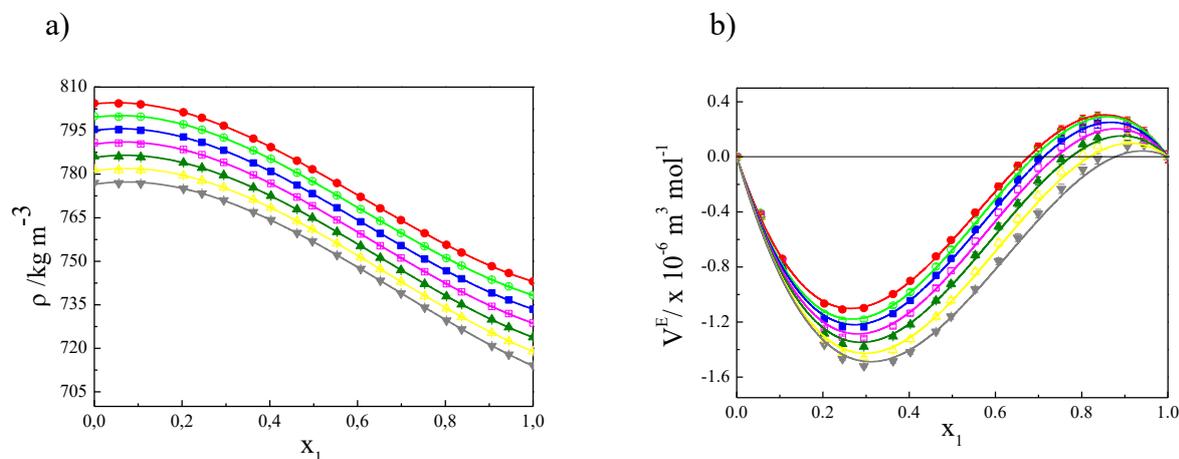


Figura 6.7. Densidad y Volumen de exceso del sistema Butilamina (1) + MIK (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (◻) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

En las figuras 6.8a) y 6.8b) se observan las representaciones gráficas de viscosidad y desviación de la viscosidad del sistema Butilamina(1) + MIK(2) en función de la fracción molar en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

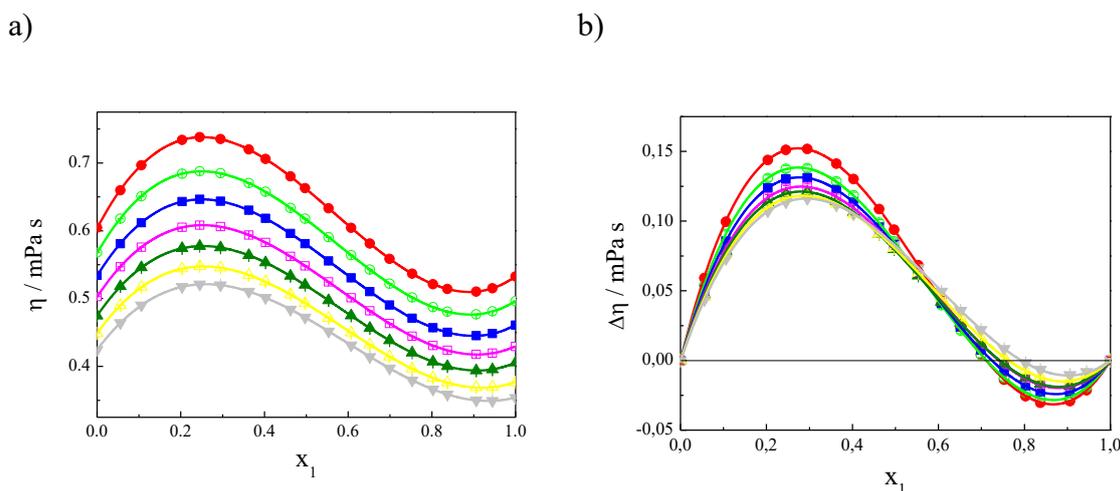


Figura 6.8. Viscosidad y Desviación de la Viscosidad del sistema Butilamina (1) + MIK (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (◻) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

Butilamina (1) + Butanona (2)

En las figuras 6.9a) y 6.9b) se observan las representaciones gráficas de densidad y volumen de exceso del sistema butilamina(1) + butanona(2) en función de la fracción molar en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

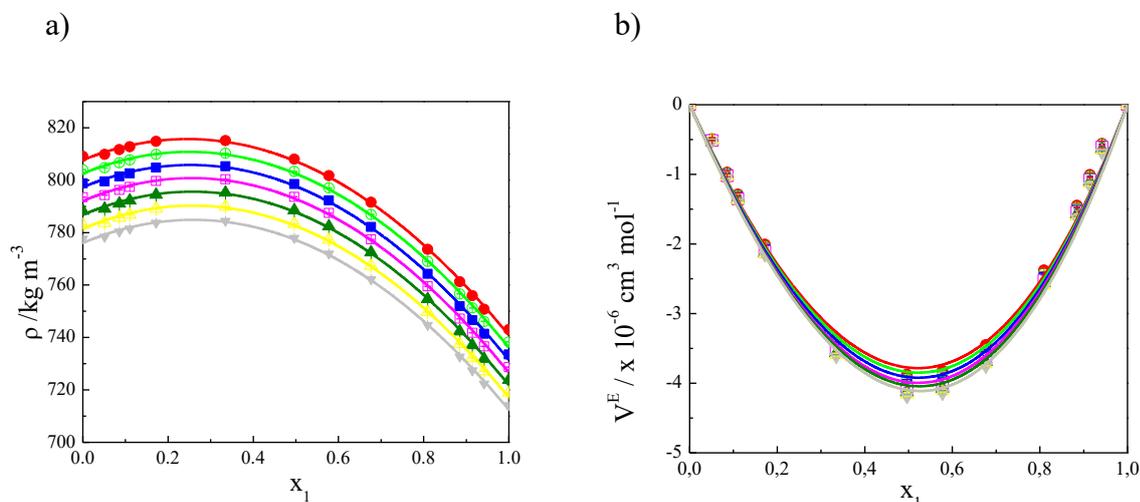


Figura 6.9. Densidad y Volumen de exceso del sistema Butilamina (1) + Butanona (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (□) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

En las figuras 6.10a) y 6.10b) se observan las representaciones gráficas de viscosidad y desviación de la viscosidad del sistema butilamina (1) + butanona (2) en función de la fracción molar en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

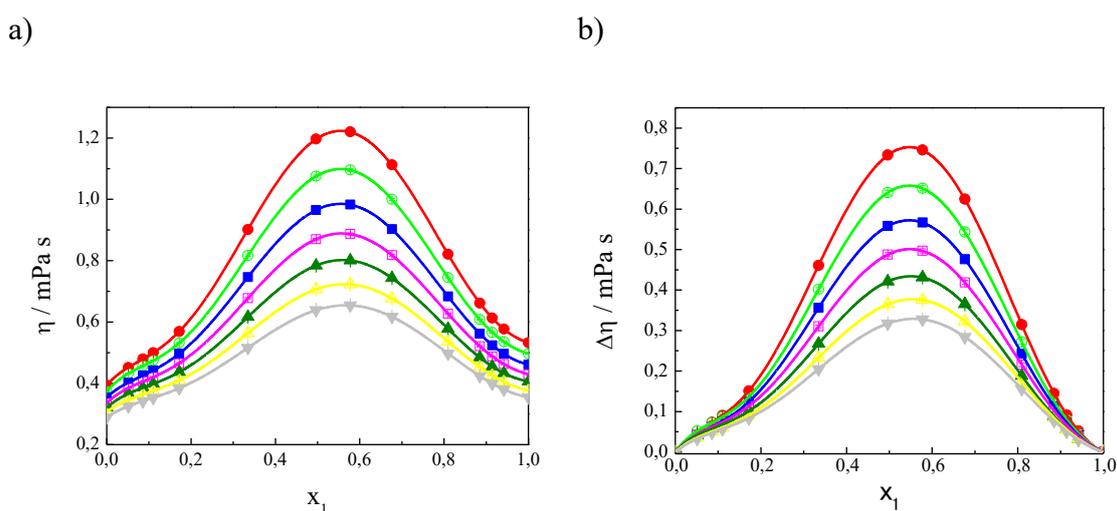


Figura 6.10. Viscosidad y Desviación de la Viscosidad del sistema Butilamina (1) + Butanona (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K; (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (□) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

La tabla 6.5 muestra las correlaciones para la densidad, volumen de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad para los sistemas binarios estudiados en función de la concentración y de la temperatura.

Tabla 6.5. Ecuaciones para Densidad, Viscosidad, Volumen Molar de Exceso y Desviación de la Viscosidad como función de la composición y de la temperatura [en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) +Butanona (2)]

Ecuaciones

[Butilamina (1) + Propanona (2)]

$$\rho / \text{kgm}^{-3} = 1132,94157 - 1,1698 \times T + (-221,72202 + 0,58837 \times T)x_1 + (75,60279 - 0,08769 \times T)x_1^2 + (33,97185 - 0,2942 \times T)x_1^3$$

$$\sigma = 0,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s} = 1,10537 - 0,00274 \times T + (-0,06144 + 0,00138 \times T)x_1 + (3,81654 - 0,01483 \times T)x_1^2 + (-5,03554 - 0,02235 \times T)x_1^3 + (2,38176 - 0,01199 \times T)x_1^4$$

$$\sigma = 0,006 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

$$V^E / 10^{-6} \text{m}^3 \text{mol}^{-1} = (14,86101 - 0,0675 \times T)x_1(1 - x_1) + (-8,36303 + 0,04068 \times T)x_1(1 - x_1)(1 - 2x_1) + (1,30579 - 0,00742 \times T)x_1(1 - x_1)(1 - 2x_1)^2$$

$$\sigma = 1 \times 10^{-8} \text{ m}^3 \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta\eta / \text{mPa} \cdot \text{s} = (-0,49775 + 0,00252 \times T)x_1(1 - x_1) + (-0,11788 - 8,51261 \times 10^{-4} \times T)x_1(1 - x_1)(1 - 2x_1) + (-0,58596 - 0,00292 \times T)x_1(1 - x_1)(1 - 2x_1)^2$$

$$\sigma = 0,002 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

[Butilamina (1) + MIK (2)]

$$\rho / \text{kg} \cdot \text{m}^{-3} = 1070,22 - 0,9232 \times T + (-1143,4657 + 7,47586 \times T - 0,01197 \times T^2) \times x_1 + (3884,01479 - 26,94885 \times T + 0,00447 \times T^2) \times x_1^2 + (-2996,992 + 20,8203 \times T - 0,03505 \times T^2)x_1^3$$

$$\sigma = 0,3 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$$

$$\eta / \text{mPa} \cdot \text{s} = 2,24834 - 0,00575 \times T + (32,49396 - 0,1965 \times T + 3,0477 \times 10^4 \times T^2)x_1 + (-58,8596 + 0,34176 \times T - 5,1278 \times 10^4 \times T^2)x_1^2 + (30,95515 - 0,17545 \times T + 2,5689 \times 10^4 \times T^2)$$

$$\sigma = 0,008 \text{ mPa} \cdot \text{s}$$

Tabla 6.5.(continuación) Ecuaciones para Densidad, Viscosidad, Volumen Molar de Exceso y Desviación de la Viscosidad como función de la composición y de la temperatura [en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + Propanona (2)], [Butilamina (1) + MIK (2)] y [Butilamina (1) +Butanona (2)]

Ecuaciones

$$V^E / 10^{-6} m^3 mol^{-1} = (-63,4765 + 0,47047 \times T - 8,97446 \times 10^{-4} \times T^2) x_1 (1 - x_1) + (173,3128 - 1,21537 \times T + 0,00205 \times T^2) x_1 (1 - x_1) (1 - 2x_1)$$

$$\sigma = 3 \times 10^{-8} m^3 mol^{-1}$$

$$\Delta\eta / mPa \cdot s = (11,04488 - 0,0696 \times T + 1,12876 \times 10^{-4} \times T^2) x_1 (1 - x_1) + (3,74364 - 0,01006 \times T) x_1 (1 - x_1) (1 - 2x_1)$$

$$\sigma = 0,002 mPa \cdot s$$

[Butilamina (1) + butanona (2)]

$$\rho / kg m^{-3} = 1111,832 - 1,0551 \times T + (-732,9497 + 5,1712 \times T - 0,0083 \times T^2) \times x_1 + (704,4913 - 5,5196 \times T + 0,0091 \times T^2) \times x_1^2$$

$$\sigma = 0,5 kg \cdot m^{-3}$$

$$\eta / mPa \cdot s = 1,3633 - 0,0034 \times T + (8,0372 - 0,0221 \times T) \times x_1 + (-81,7860 + 0,2366 \times T) \times x_1^2 + (549,510 - 1,6276 \times T) \times x_1^3$$

$$+ (-1172,3686 + 3,4856 \times T) \times x_1^4 + (1018,0487 - 3,0412 \times T) \times x_1^5 + (-309,5191 + 0,9281 \times T) \times x_1^6$$

$$\sigma = 0,1 mPa \cdot s$$

$$V^E / \times 10^{-6} m^3 mol^{-1} = (67,8276 - 0,5083 \times T + 7,6549 \times 10^{-4} \times T^2) \times x_1 (1 - x_1) + (-3,1121 + 0,0153 \times T) \times x_1 \times (1 - x_1) \times (1 - 2x_1)$$

$$\sigma = 2 \times 10^{-7} m^3 mol^{-1}$$

$$\Delta\eta / mPa \cdot s = (17,3973 - 0,0508 \times T) \times x_1 (1 - x_1) + (-7,777 + 0,0223 \times T) \times x_1 \times (1 - x_1) \times (1 - 2x_1)$$

$$+ (-31,6982 + 0,0949 \times T) \times x_1 \times (1 - x_1) \times (1 - 2x_1)^2 + (19,3269 - 0,0580 \times T) \times x_1 \times (1 - x_1) \times (1 - 2x_1)^3$$

$$\sigma = 0,04 mPa \cdot s$$

•Entalpía molar de Exceso (H^E), Equilibrio líquido vapor (ELV), Energía de Gibbs (G^E) y el término entrópico TS^E

Butilamina (1) + Propanona (2)

La tabla 6.6, muestra los datos entalpía molar de exceso obtenidos para el sistema butilamina + propanona, mientras que la tabla 6.7 muestra los datos obtenidos de ELV junto a los coeficientes de actividad obtenidos por el programa LLECAL, el cual utiliza el modelo de UNIFAC (Gmehling, J et al. 1998).

Tabla 6.6. Datos de entalpía molar de exceso (H^E) en función de la composición a $(298,2\pm 0,2)$ K para el sistema [Butilamina (1) + Propanona (2)]

x_1	$H^E/ \text{kJ.mol}^{-1}$
0,0000	0,00
0,0632	-0,34
0,1150	-0,72
0,1328	-0,87
0,2180	-1,67
0,2485	-1,97
0,2650	-2,13
0,2748	-2,23
0,3087	-2,56
0,4057	-3,41
0,5333	-4,17
0,5957	-4,32
0,6878	-4,20
0,6203	-4,33
0,8080	-3,32
0,9174	-1,73
1,0000	0,00

Tabla 6.7. Datos experimentales de fracción molar de butilamina de las fases en equilibrio, líquido (x_i) y vapor (y_i), presión total (p), coeficientes de actividad γ_i y energía de Gibbs de exceso (G^E) para el sistema [Butilamina (1) +Propanona (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K.

x_1	y_1	p / kPa	γ_1	γ_2	$G^E / \text{kJ.mol}^{-1}$
0,0000	0,0000	29,99	0,0266 ^a	1,0000	0,000
0,0253	0,0180	27,56	0,0319	0,9977	-0,220
0,0627	0,0228	25,71	0,0414	0,9858	-0,530
0,1353	0,0643	22,73	0,0655	0,9358	-1,050
0,2267	0,0923	20,48	0,1440	0,8300	-1,570
0,2699	0,1394	18,01	0,1448	0,7679	-1,770
0,3219	0,1887	14,64	0,1888	0,6868	-1,960
0,4245	0,3219	10,99	0,3010	0,5203	-2,190
0,5318	0,5770	7,97	0,4517	0,3587	-2,245
0,6548	0,6393	8,97	0,6492	0,2113	-2,030
0,7514	0,8779	7,02	0,7993	0,1291	-1,680
0,7849	0,9066	8,48	0,8456	0,1071	-1,520
0,8004	0,9162	8,75	0,8655	0,0980	-1,430
0,9173	0,9449	11,06	0,9755	0,0473	-0,681
1,0000	1,0000	13,00	1,000	0,0266 ^a	0,000

^a Extrapolado a dilución infinita (Ver Apéndice A, sección A.3)

La Figura 6.11, se observa la representación gráfica de la presión total medida en función de la fracción molar de la fase líquida x_1 y de la fase vapor y_1 para el sistema butilamina(1) + propanona(2).

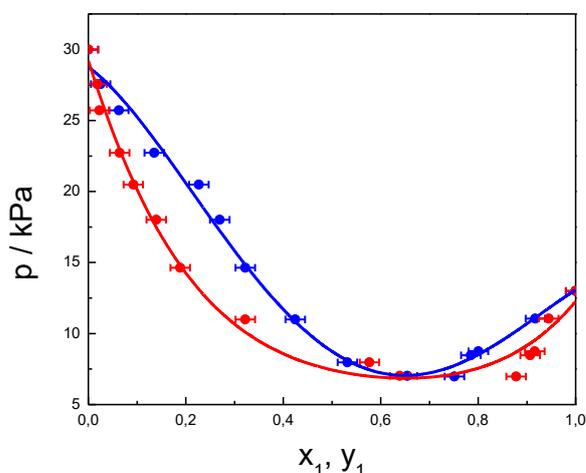


Figura. 6.11. Presión total en función de la fracción molar de la fase líquida x_1 (●) y de la fracción molar en fase vapor y_1 (●) para el sistema binario [Butilamina (1) + Propanona (2)] a $T = (298,2 \pm 0,2)$ K.

En la Figura 6.12, se observa la representación gráfica de: Entalpía molar de exceso, (H^E), energía de Gibbs molar de exceso, (G^E) y la función de exceso calculada (TS^E) en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + Propanona (2)]. (Ver Apéndice A, sección A.4)

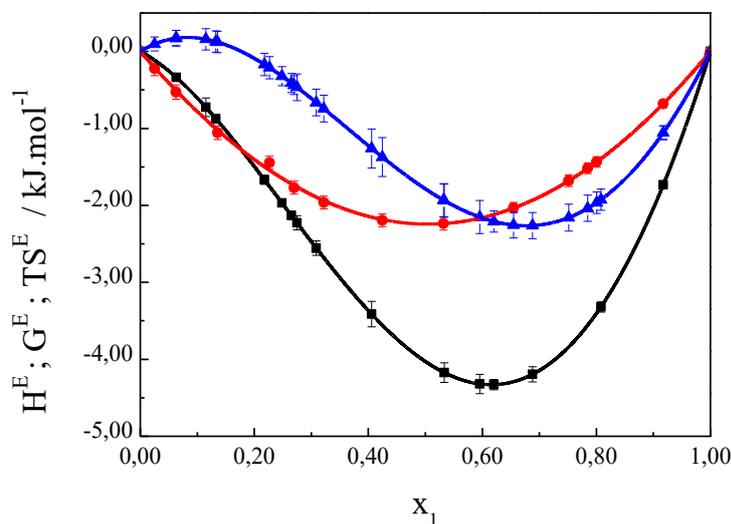


Figura 6.12. Entalpía molar de exceso, H^E (■), energía de Gibbs molar de exceso, G^E (●) y la función de exceso calculada TS^E (▲) en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + Propanona (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

La tabla 6.8 muestra las correlaciones para la entalpía molar de exceso, energía de Gibbs de exceso y la función calculada TS^E de exceso para el sistema binario butilamina(1) + propanona(2) en función de la concentración.

Tabla 6.8. Ecuaciones de entalpía molar de exceso, H^E , energía de Gibbs molar de exceso, G^E , y la función de exceso calculada, TS^E , en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + Propanona (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K.

$$H^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} = x_1 (1 - x_1) [-1,11296 + 9,95948 (1 - 2x_1) + 2,23359 (1 - 2x_1)^2]$$

$$\sigma_H^E = 1 \cdot 10^{-4} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$G^E = x_1 (1 - x_1) [-8,97333 + 0,17769 (1 - 2x_1) + 0,25486 (1 - 2x_1)^2]$$

$$\sigma_G^E = 0,03 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$TS^E = x_1 (1 - x_1) [-7,13963 + 9,78179 (1 - 2x_1) + 1,97873 (1 - 2x_1)^2]$$

$$\sigma_{TS}^E = 3 \cdot 10^{-5} \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Butilamina (1) + MIK (2)

La tabla 6.9, muestra los datos entalpía molar de exceso obtenidos para el sistema butilamina + MIK.

Tabla 6.9. Datos de entalpía molar de exceso (H^E) en función de la composición a $(298,2 \pm 0,2)$ K para el sistema [Butilamina (1) + MIK (2)]

x_1	$H^E / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
0,0000	0,00
0,0568	-0,22
0,1089	-0,49
0,1308	-0,60
0,2145	-0,87
0,2608	-0,90
0,2951	-0,86
0,3940	-0,57
0,5001	-0,13
0,6172	0,20
0,6878	0,26

Tabla 6.9. (continuación) Datos de entalpía molar de exceso (H^E) en función de la composición a $(298,2 \pm 0,2)$ K para el sistema [Butilamina (1) + MIK (2)]

x_1	$H^E / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
0,7964	0,19
0,8863	0,08
1,0000	0,00

En la Figura 6.13, se observa la representación gráfica de la Entalpía molar de exceso, (H^E), en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + MIK (2)]

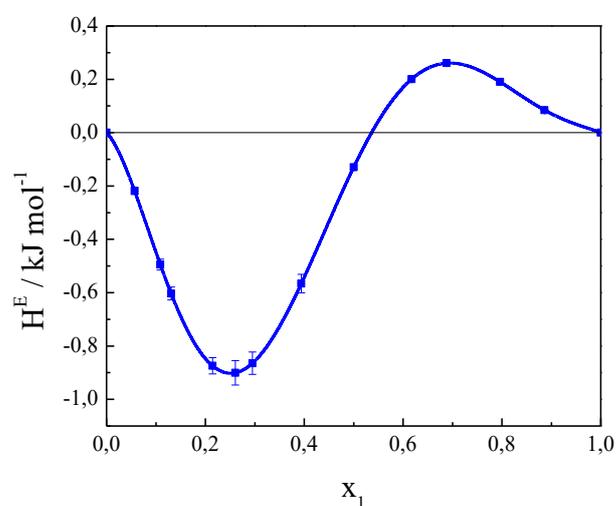


Figura 6.13. Entalpía de exceso, H^E (■) en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + MIK (2)] a 298,15 K; la línea continua corresponde a curva de ajuste.

La tabla 6.10, muestra la correlación obtenida para la entalpía molar de exceso en función de la concentración para el sistema butilamina + MIK.

Tabla 6.10. Ecuación de entalpía molar de exceso, H^E , en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + MIK (2)] a 298,15 K

$$H^E / J \text{ mol}^{-1} = x_1(1 - x_1)[-520,37869 - 7661,43455 (1 - 2x_1) - 6654,51831 (1 - 2x_1)^2 + 6337,88882 (1 - 2x_1)^3 + 6553,4245 (1 - 2x_1)^4]$$

$$\sigma = 6 \times 10^{-5} \text{ J mol}^{-1}$$

El ELV isotérmico no se pudo determinar para este sistema, a 298,15K, ya que se producen dos fases al disminuir la presión, tanto en residuo como en destilado. Al preparar las mezclas a temperatura ambiente y presión normal, no se tuvo inconvenientes, pero se debe recordar que en un dado sistema el número de fases depende de la composición, temperatura y presión. La figura 6.14 a), b) y c) da constancia de ello.

a)



b)



c)



Figura 6.14. Fotos del sistema Butilamina (1) + MIK (2) en las determinaciones de ELV. a) fase vapor; b) equipo ELV; c) fase líquida. En las tres fotos se observa claramente la separación de fases.

Butilamina (1) + Butanona (2)

La tabla 6.11, muestra los datos entalpía molar de exceso obtenidos para el sistema butilamina + butanona, mientras que la tabla 6.12 muestra los datos obtenidos de ELV junto a los coeficientes de actividad obtenidos por el programa LLECAL, el cual utiliza el modelo de UNIFAC (Gmehling, J et al. 1998).

Tabla 6.11. Datos de entalpía molar de exceso (H^E) en función de la composición a $(298,2 \pm 0,2)$ K para el sistema [Butilamina (1) + Butanona (2)]

x_1	$H^E / \text{kJ.mol}^{-1}$
0,0000	0,00
0,0866	-0,75
0,1799	-0,95
0,2872	-1,71
0,3776	-2,82
0,4990	-2,97
0,6247	-3,02
0,7074	-2,28
0,8219	-1,40
0,9074	-0,94
1,0000	0,00

La Figura 6.15, se observa la representación gráfica de la presión total medida en función de la fracción molar de la fase líquida x_1 y de la fase vapor y_1 para el sistema butilamina(1) + butanona(2).

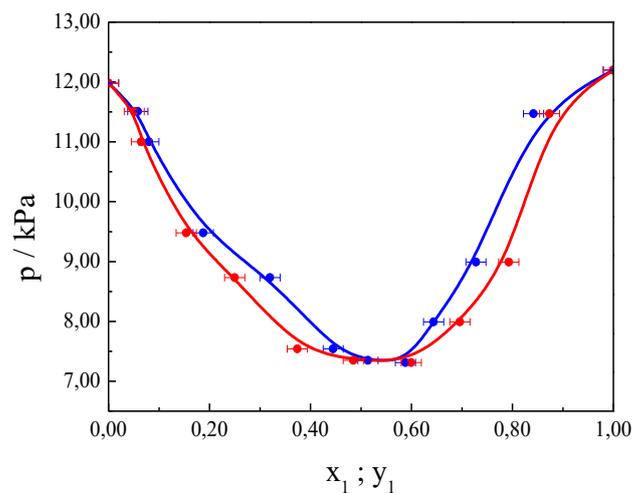


Figura 6.15. Presión total en función de la fracción molar de la fase líquida x_1 (●) y de la fracción molar en fase vapor y_1 (●) para el sistema binario [Butilamina (1) + Butanona (2)] a $T = (298,2 \pm 0,2)$ K.

Tabla 6.12. Datos experimentales de fracción molar de butilamina de las fases en equilibrio, líquido (x_i) y vapor (y_i), presión total (p), coeficientes de actividad γ_i para el sistema [Butilamina (1) + Butanona (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K.

x_1	y_1	p / kPa	γ_1	γ_2	$G^E / \text{kJ mol}^{-1}$
0,000	0,000	12,0	0,173 ^a	1,000 ^a	0
0,058	0,0510	11,5	0,820	0,968	-0,104
0,080	0,0650	11,0	0,724	0,934	-0,220
0,188	0,1540	9,5	0,634	0,826	-0,597
0,320	0,2500	8,7	0,557	0,805	-0,830
0,445	0,3740	7,5	0,519	0,712	-1,191
0,514	0,4847	7,4	0,569	0,652	-1,234
0,588	0,5995	7,3	0,612	0,594	-1,248
0,644	0,6958	8,0	0,709	0,569	-1,047
0,728	0,7927	9,0	0,804	0,569	-0,774
0,842	0,8736	11,5	0,976	0,756	-0,160
1,000	1,000	12,2	1,000 ^a	4,335 ^a	0

^a Extrapolado a dilución infinita.

En la Figura 6.16, se observa la representación gráfica de: Entalpía molar de exceso, (H^E), energía de Gibbs molar de exceso, (G^E) y la función de exceso calculada (TS^E) en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + Butanona (2)]. (Ver Apéndice A, sección A.4)

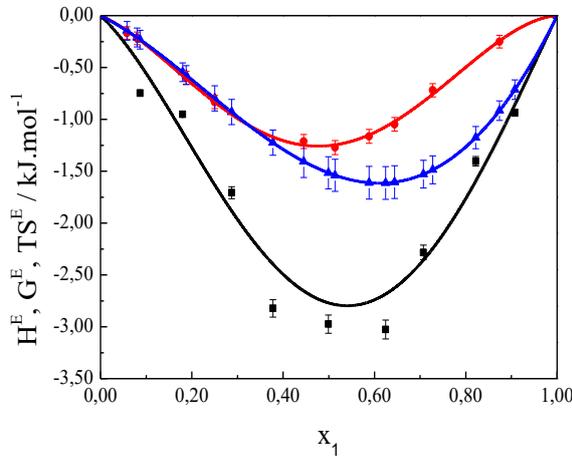


Figura 6.16. Entalpía de exceso, H^E , (\blacksquare), energía de Gibbs molar de exceso, G^E , (\bullet) y la función de exceso calculada TS^E , (\blacktriangle) en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + Butanona (2)] a 298,2 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

La tabla 6.13 muestra las correlaciones para la entalpía molar de exceso, energía de Gibbs de exceso y la función calculada TS^E de exceso para el sistema binario butilamina(1) + butanona(2) en función de la concentración.

Tabla 6.13. Ecuaciones de entalpía molar de exceso, H^E , energía de Gibbs molar de exceso, G^E , y la función de exceso calculada, TS^E , en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + Butanona (2)] a (298,2 \pm 0,2) K.

$$H^E / \text{kJ.mol}^{-1} = x_1 (1 - x_1) [-13,04416 + 3,60425 (1 - 2x_1) + 24,34872 (1 - 2x_1)^2 - 3,228 (1 - 2x_1)^3 - 29,8209 (1 - 2x_1)^4]$$

$$\sigma_{H^E} = 0,2 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

$$G^E / \text{kJ.mol}^{-1} = x_1 (1 - x_1) [-4,9751 - 0,6864 (1 - 2x_1) + 5,0509 (1 - 2x_1)^2]$$

$$\sigma_{G^E} = 0,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

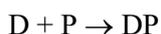
$$TS^E / \text{kJ.mol}^{-1} = x_1 (1 - x_1) [-8,0695 + 4,29067 (1 - 2x_1) + 19,2978 (1 - 2x_1)^2 - 3,2286 (1 - 2x_1)^3 - 29,8209 (1 - 2x_1)^4]$$

$$\sigma_{TS^E} = 4.10^{-4} \text{ kJ.mol}^{-1}$$

6.1.3.-Inferencias termofísicas

Sistema Butilamina + Propanona

i) Como se observa del gráfico de desviación de la viscosidad (Figura 6.6b), este es positivo en todo el rango de temperatura y composición, con un máximo para la zona de fracción molar $x_1 \cong 0,7$, a partir de lo cual puede inferirse que el efecto más importante es la formación de heteroenlaces, con una estequiometría de trímeros (Fialkov 1963), que se asume sería:



Donde D es dímero de la butilamina y P es la molécula de propanona.

Esta inferencia está respaldada por otras propiedades, por ejemplo, al observar el gráfico obtenido de V^E (Figura 6.5b), el cual es negativo en todo el rango de temperatura y concentración con un mínimo en la zona de $x_1 \cong 0,6-0,7$, indicando así la zona de mayor formación de heteroenlaces.

ii) En la Figura 6.11, se observa una desviación negativa de la ley de Raoult. Además, en la zona de $x_1 \cong 0,6-0,7$, se observa un azeótropo, evidenciando la fuerte interacción entre las moléculas distintas, debido a la formación de heteroenlaces.

iii) de los gráficos de: H^E , G^E y TS^E , (Figura 6.12) se puede inferir:

* H^E : es negativa en todo el rango de composición, por lo tanto, es una mezcla exotérmica, si bien puede haber rupturas de autoasociaciones, el proceso que prevalece es la formación de heteroenlaces, con un extremo en la zona de $x_1 \cong 0,6-0,7$ donde posee mínimo. Además es de destacar que alcanza valores elevados en valor absoluto, de aproximadamente 4 [kJ].

* De la gráfica de G^E , se observa que en la zona de muy baja concentración en butilamina $x_1 \leq 0,1$, es positivo, lo cual muestra que el proceso más destacado es la ruptura de autoasociaciones, y para valores de $x_1 > 0,15$ G^E es negativo con un mínimo en la zona $x_1 \cong 0,6-0,7$, que indica que el sistema se estabiliza al formar heteroenlaces.

* Los valores de TS^E son negativos en todo el rango de concentración, indicando así un mayor orden en el sistema.

*De estas inferencias, y con el respaldo del modelado molecular, se obtuvo que las configuraciones de mínima energía corresponden a dos tipos de heterotrímeros (Tabla 6.14).

i) Dímero Butilamina + Propanona

ii) Butilamina + 2 Propanona

A pesar de que ii) es más estable, de los resultados macroscópicos, se puede asumir que i) es la configuración más abundante (Figura 6.17).

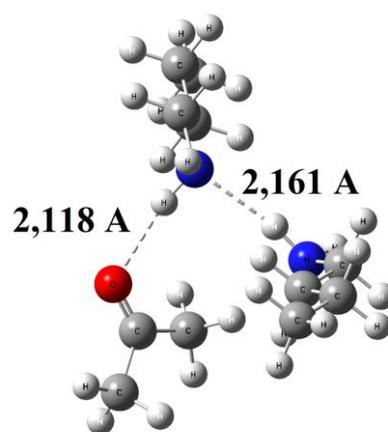


Figura 6.17. Geometría optimizada con B3LYP/6-31G(d,p) del complejo: Dímero de butilamina-Propanona, se explicitan las distancias de enlace NH-N y NH-O

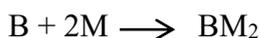
Tabla 6.14. Energías de interacción [Hartree] para algunas de las posibles configuraciones del Sistema Butilamina + Propanona utilizando DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31G (d, p).

monómero		dímero	heterodímero	heterotrímero	
Butilamina	Propanona	Butilamina	Butilamina+Propanona	Dímero Butilamina+Propanona	Butilamina+2Propanona
-213,8163	-193,1557	-427,6407	-406,9893	-620,8166	-600,1601
ΔE_{int}^a			-45,5	-53,0	-85,2

^aDiferencia de energía entre monómeros y n-meros y los complejos en kJ mol^{-1} .

Sistema Butilamina + MIK

i) Se observa que el gráfico de desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$), (Figura 6.8b) es sigmoidea. La desviación de la viscosidad es positiva en el rango $x_1 \leq 0,7 - 0,85$ y el resto del intervalo es negativo. Se puede inferir que a altas concentraciones de butilamina ($x_1 \geq 0,7 - 0,85$) el proceso más importante es la ruptura de los enlaces de hidrógeno de la butilamina. Para concentraciones más bajas, el proceso más significativo es la formación de heteroenlaces. Esta inferencia está respaldada por otras propiedades, como el volumen de exceso (V^E), (Figura 6.7b), y la entalpía molar de exceso (H^E), (Figura 6.13). De aquí, teniendo en cuenta la posible estequiometría que prevalece, sería:



ii) En el caso de V^E , (Figura 6.7b), la gráfica también es sigmoidea, se observa valores negativos para las fracciones molares $x_1 \leq 0,7 - 0,85$ y el resto del intervalo es positivo. Lo cual indica, teniendo presente el gráfico de $\Delta\eta$ que se tiene una contracción del volumen debido a la formación de heteroenlaces que tienen un efecto significativo para $x_1 \leq 0,7 - 0,85$ y una expansión de volumen en el resto del intervalo debido que predomina la ruptura de las autoasociaciones de la butilamina.

iii) Al analizar el gráfico de H^E , (Figura 6.13), también se observa que es sigmoideo, indicando que para $x_1 \leq 0,5$, prevalece la formación de heteroenlaces, (mezcla exotérmica), mientras que para $x_1 > 0,5$ aproximadamente, predomina la ruptura de autoasociaciones de la butilamina.

*De estas inferencias, y con el respaldo del modelado molecular, se obtuvo que la configuración de mínima energía es la correspondiente a la formación de un heterotrímero (Tabla 6.15), formado por el monómero de la butilamina que se asocia por enlace de hidrógeno con dos moléculas de MIK, lo cual es lo que podría inferirse de los resultados de $\Delta\eta$ (Figura 6.18):

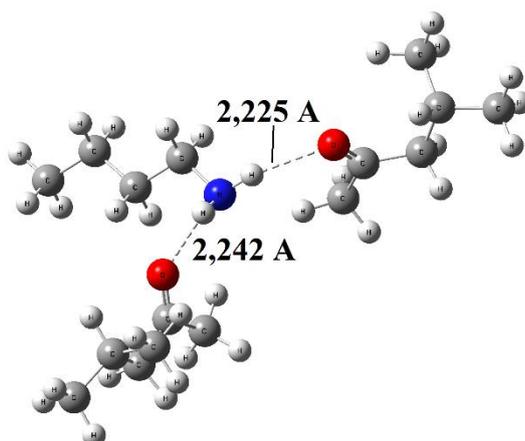


Figura 6.18 Geometría optimizada con B3LYP/6-31G(d,p) del complejo: Monómero de butilamina-2 moléculas de MIK, se explicitan las distancias de enlace NH—O.

Tabla 6.15. Energías de interacción [Hartree] para algunas de las posibles configuraciones del Sistema Butilamina + MIK utilizando DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31G (d, p).

	monómero		dímero	heterodímero	heterotrímero	
	Butilamina	MIK	Butilamina	Butilamina + MIK	Dímero Butilamina + MIK	Butilamina + 2MIK
	-213,8163	-311,1151	-427,6407	-524,9400	-738,7627	-836,0624
ΔE_{int}^a				-22,6	-17,8	-41,6

^aDiferencia de energía entre monómeros y n-meros y los complejos en kJ mol^{-1} .

Sistema Butilamina + Butanona

1) Como se observa del gráfico de desviación de la viscosidad, (Figura 6.10b), que es positivo en todo el rango de temperatura y composición, con un máximo para la zona de fracción molar $x_1 \cong 0,5$, puede inferirse a que el efecto más importante es la formación de heteroenlaces, con una estequiometría de dímeros (Fialkov 1963), que se asume sería:



Donde B es monómero de la butilamina y N es la molécula de Butanona.

Esto está respaldado por otras propiedades, al observar el gráfico obtenido de V^E , (Figura 6.9b), el cual es negativo en todo el rango de temperatura y concentración con un mínimo en la zona de $x_1 \cong 0,5$, indicando así la zona de mayor formación de heteroenlaces.

ii) del gráfico de ELV, (Figura 6.15) de presión total vs. x_1, y_1 , se observa que posee una desviación negativa de la ley de Raoult, lo cual también indica la formación de heteroenlaces. Además, en la zona de $x_1 \cong 0,5$ se observa un azeótropo, evidenciando la fuerte interacción entre las moléculas distintas.

iii) de los gráficos de: H^E , G^E y TS^E , (Figura 6.16), se puede inferir:

* H^E : es negativa en todo el rango de composición, por lo tanto, es una mezcla exotérmica, si bien puede haber rupturas de autoasociaciones, prevalece la formación de heteroenlaces, con un mínimo en la zona de $x_1 \cong 0,5$. Además es de destacar que alcanza valores elevados en valor absoluto, de aproximadamente 3,5 kJ

* De la gráfica de G^E , se observa que es negativo con un mínimo en la zona $x_1 \cong 0,5$, que indica que el sistema se estabiliza al formar heteroenlaces.

* Los valores de TS^E , negativos en todo el rango de concentración, indican así un mayor orden en el sistema.

*De estas inferencias, y con el respaldo del modelado molecular, se obtuvo dos configuraciones de mínima energía (tabla 6.16) correspondiente a la formación de un heterodímero, y de un heterotrímero, pero de los resultados macroscópicos se puede asumir que la configuración más abundante es la del heterodímero (Figura 6.19):

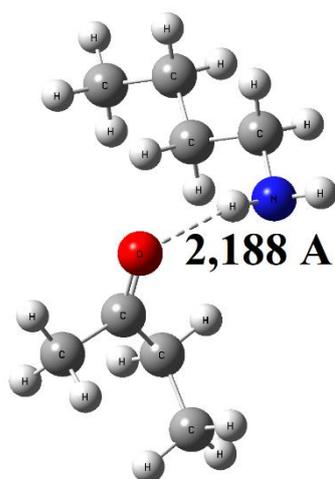


Figura 6.19. Geometría optimizada con B3LYP/6-31G(d,p) del complejo butilamina – Butanona. Se explicita la distancia de enlace NH-O.

Tabla 6.16. Energías de interacción [Hartree] para algunas de las posibles configuraciones del Sistema Butilamina + Butanona (MEK) utilizando DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31G (d, p).

monómero		dímero	heterodímero	heterotrímero	
Butilamina	MEK	Butilamina	Butilamina + MEK	Dímero Butilamina + MEK	Butilamina + 2 MEK
-213,8163	-311,1151	-427,6407	-446,3039	-660,1259	-678,7891
ΔE_{int}^a			-22,4	-16,2	-38,7

^aDiferencia de energía entre monómeros y n-meros y los complejos en kJ mol^{-1} .

Gráficas comparativas:

A fin de comparar las propiedades termofísicas de los sistemas butilamina + cetonas, se analizan las figuras 6.20 y 6.21, correspondientes a desviación de la viscosidad y entalpía de mezcla de los tres sistemas respectivamente.

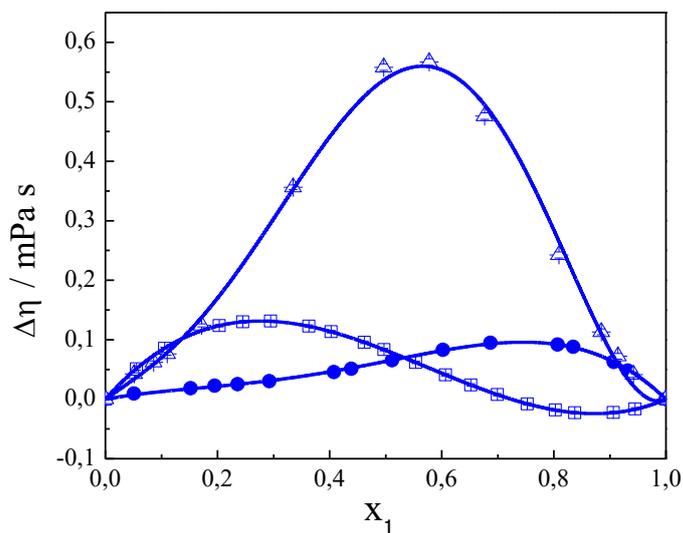


Figura 6.20. Comparación de las desviaciones de la viscosidad ($\Delta\eta$) a 298,15 K, para los sistemas: (●) Butilamina (1) + Propanona (2); (□) Butilamina (1) + MIK (2); (△) Butilamina (1) + Butanona (2); (—) línea de ajuste.

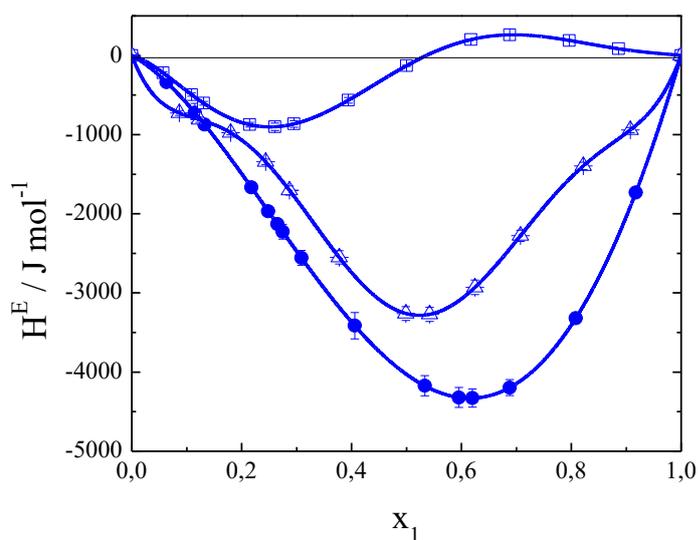


Figura 6.21. Comparación de las entalpías molar de mezcla (H^E) a (298,2±0,2) K, para los sistemas: (●) Butilamina (1) + Acetona (2); (□) Butilamina (1) + MIK (2); (△) Butilamina (1) + Butanona (2); (—) línea de ajuste.

En la figura 6.20, se observa que, la desviación de la viscosidad es mayor para el sistema butilamina + butanona, lo cual podría explicarse, ya que, según el modelado computacional, el volumen de heterodímero formado es de (240 ± 13) Å³, y su forma es semejante a una “V”. Esta disposición podría favorecer un tipo de acomodamiento intersticial que dificulte la fluidez del sistema. En cambio, en el sistema butilamina + propanona, el modelado computacional predice la formación de un heterotrímero con un volumen de (344 ± 18) Å³ y una forma globular, lo que implicaría una mayor facilidad para fluir. Por su parte, el sistema butilamina + MIK presenta un comportamiento notablemente diferente, posiblemente debido a que la ramificación de la cetona introduce un impedimento estérico que afecta negativamente la movilidad molecular. El comportamiento observado en esta figura está en acuerdo a la observada en la figura 6.21 ya que la entalpía de exceso en valor absoluto es mayor para el sistema butilamina + propanona, de donde se puede inferir que prevalece la formación de heteroenlaces.

6.1.4.- Estudio espectroscópico

De acuerdo con las inferencias termofísicas vistas anteriormente, a continuación, se detalla lo que se esperaría observar en el análisis de los espectros Raman y FTIR para los distintos sistemas.

Butilamina + Propanona:

- i) En concentraciones aproximadamente $x_1 \leq 0,1$, habría desaparición y/o disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los estiramientos NH₂ (aproximadamente 3300 cm⁻¹) de dímeros y trímeros de la butilamina.
- ii) para concentraciones $x_1 > 0,1$ se esperaría la aparición de nuevas bandas correspondientes a los heteroenlaces y la disminución en intensidad de las bandas de estiramiento NH₂ (aproximadamente 3300 cm⁻¹) de dímeros y trímeros de la butilamina.

Butilamina + MIK

- i) En concentraciones $x_1 \leq 0,7 - 0,85$, aparición de nuevas bandas correspondientes a heteroenlaces, disminución de intensidad en bandas de autoasociación de la butilamina, y también posible enangostamiento (y cambio de forma) de bandas correspondientes al modo de estiramiento NH₂ simétrico y antisimétrico de la butilamina, ya que sería mucho más probable que el heteroenlace se forme con dímeros abiertos que con los trímeros cíclicos. Disminución en la intensidad de las bandas de butilamina autoasociadas, principalmente la correspondiente a los dímeros ya que seguramente serán los más involucrados en la formación de los heteroenlaces (los trímeros cíclicos son más estables).
- ii) Para fracciones molares mayores $x_1 > 0,7 - 0,85$ se podría esperar observar disminución de intensidad en las bandas autoasociadas de butilamina, ya que en esta zona prevalecería la ruptura de las autoasociaciones.

Butilamina + Butanona

- i) Desaparición y/o disminución de la intensidad de algunas bandas de autoasociación de la butilamina, en particular las correspondientes a los estiramientos NH₂ de dímeros y trímeros de la butilamina.

ii) aparición de nuevas bandas correspondientes a los heteroenlaces, también la disminución en intensidad de las bandas de estiramiento de las configuraciones autoasociadas de la butilamina, principalmente la correspondiente a los dímeros ya que es la que se ve afectada en la formación de los heteroenlaces además de ser la menos estable.

6.1.4.1.-Espectroscopía Raman

En las siguientes Figuras se muestran los espectros Raman para las cetonas puras, para butilamina pura y, para algunas de sus mezclas:

a)

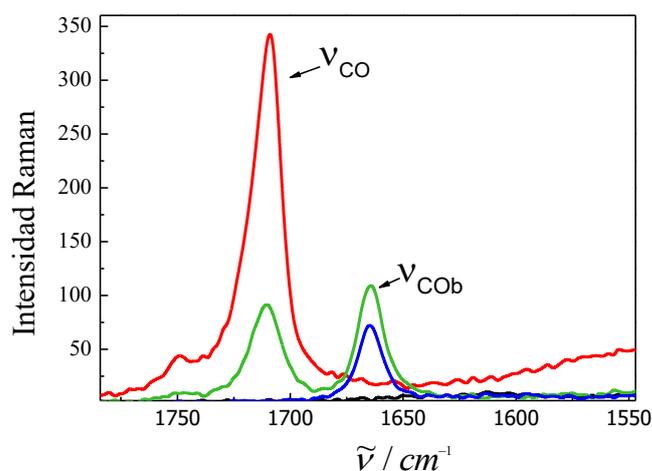


Figura 6.22. Espectros Raman de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + Propanona (2)** región de estiramiento CO: (—) Propanona; (—) Butilamina; (—) $x_1 = 0,76773$; (—) $x_1 = 0,27698$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla y ν_{CO_b} representa el número de onda del estiramiento CO correspondiente al heterotrímico.

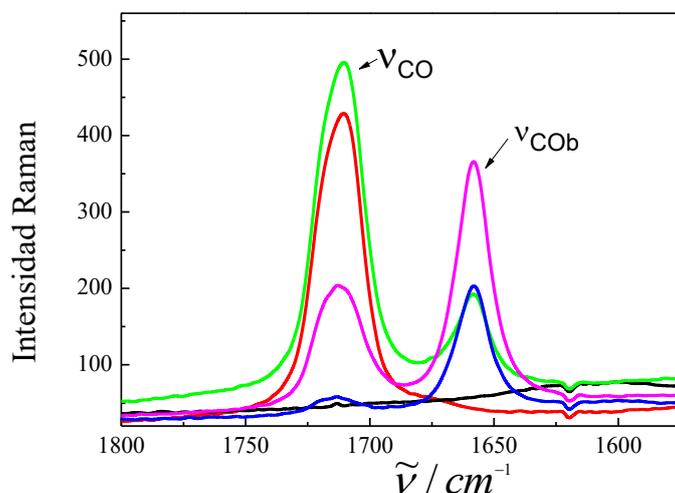


Figura 6.23. Espectros Raman de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + MIK (2)** región de estiramiento CO: (—) MIK; (—) Butilamina; (—) $x_1 =$

0,68909; () $x_1 = 0,37934$; () $x_1 = 0,09493$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla y ν_{CO_b} representa el número de onda del estiramiento CO correspondiente al heterotrímero.

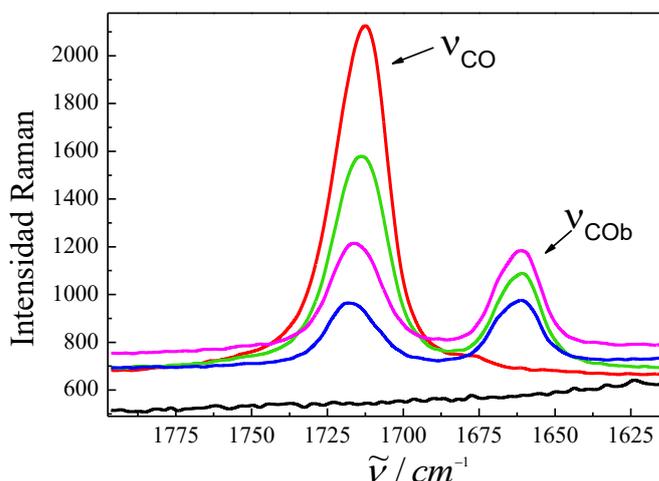


Figura 6.24. Espectros Raman de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + Butanona (2)** zona de estiramiento CO: (→) Butanona; (←) Butilamina; (←) $x_1 = 0,73662$; (←) $x_1 = 0,53975$; (←) $x_1 = 0,24779$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla y ν_{CO_b} representa el número de onda del estiramiento CO correspondiente al heterodímero.

Se observa en el análisis de los espectros Raman de todas las mezclas estudiadas de Butilamina con Cetonas, la aparición de una banda aproximadamente en 1700 cm^{-1} (Figuras 6.22 a 6.24), intensa, la cual corresponde, sin lugar a dudas a una banda debida al modo de estiramiento CO pero vinculado por enlace de hidrógeno (CO_b) con el grupo amino de la butilamina.

6.1.4.2.-Espectroscopía FTIR

En las siguientes Figuras se muestran los espectros IR para las cetonas puras, para butilamina pura y, para algunas de sus mezclas:

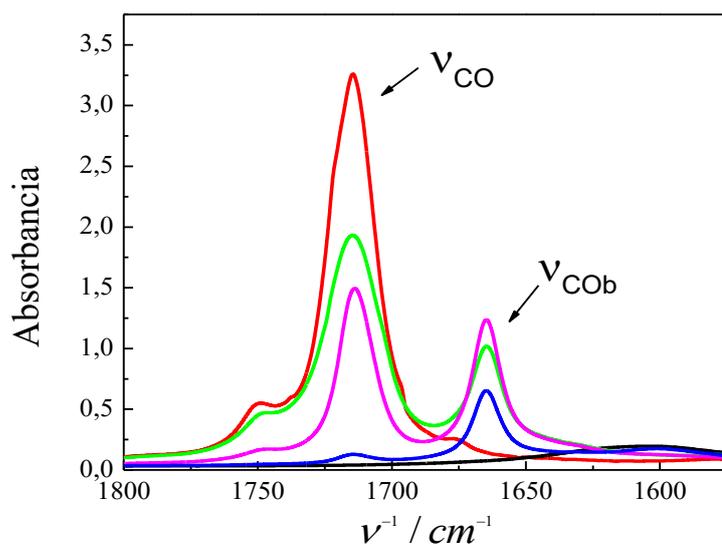


Figura 6.25. Espectros FTIR de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + Propanona (2)**, zona de estiramiento CO: (—) Propanona; (—) Butilamina; (—) $x_1 = 0,7148$; (—) $x_1 = 0,37987$; (—) $x_1 = 0,11987$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla y ν_{CO_b} representa el número de onda del estiramiento CO correspondiente al heterotrímero.

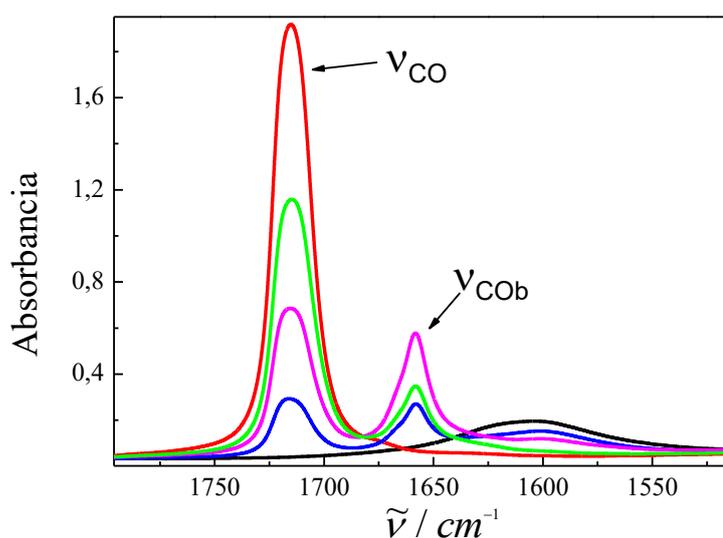


Figura 6.26. Espectros FTIR de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + MIK (2)**, zona de estiramiento CO: (—) MIK; (—) Butilamina; (—) $x_1 = 0,81688$; (—) $x_1 = 0,51352$; (—) $x_1 = 0,27390$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla y ν_{CO_b} representa el número de onda del estiramiento CO correspondiente al heterotrímero.

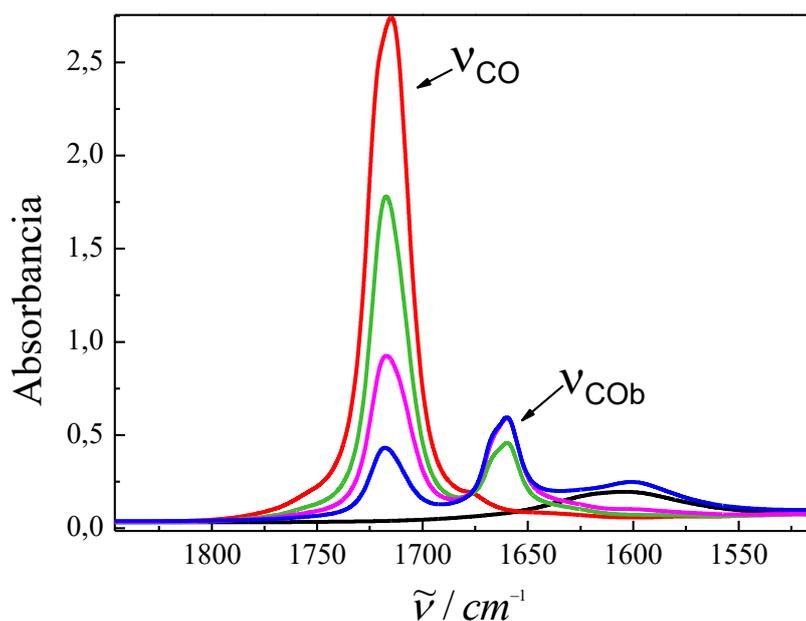


Figura 6.27. Espectros FTIR de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + Butanona (2)**, zona de estiramiento CO: (—)Butanona; (—)Butilamina; (—) $x_1 = 0,74920$; (—) $x_1 = 0,36081$; (—) $x_1 = 0,18167$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla y ν_{CO_b} representa el número de onda del estiramiento CO correspondiente al heterodímero.

En el estudio de los espectros IR de los sistemas Butilamina + Cetonas, se observa claramente la aparición de una banda (Figuras 6.25 a 6.27), correspondiente al estiramiento CO vinculado por enlace de hidrógeno al grupo amino de la butilamina (CO_b), ver Tabla 6.17.

Tabla 6.17. Modos vibracionales y frecuencias del grupo carbonilo de las cetonas. Nuevas frecuencias por enlace de hidrógeno

Sustancia / Sistema	Modo vibracional	Teórico/cm ⁻¹	Raman/ cm ⁻¹	IR/cm ⁻¹
<i>Propanona</i>	v _{CO}	1824	1714	1714
<i>Butilamina+Propanona</i>	v _{CO}	1791	1711	1713
	v _{COb}	1690	1664	1665
<i>MIK</i>	v _{CO}	1810	1713	1715
<i>Butilamina+MIK</i>	v _{CO}	1794	1715/3	1714
	v _{COb}	1790	1658	1658
<i>Butanona</i>	v _{CO}	1813	1714	1716
<i>Butilamina+Butanona</i>	v _{CO}	1793	1714	1716
	v _{COb}	1689	1662	1661

6.1.5.- Parámetros Termoquímicos

Se trabajó de manera similar al capítulo anterior (butilamina + hexano).

Para los sistemas se proponen los siguientes modelos de asociación:

Butilamina + Propanona:



Con D dímero de butilamina y P, la molécula de propanona

Butilamina + MIK:



Con B monómero de butilamina, M molécula de MIK

Butilamina + Butanona:



Con B monómero de butilamina, N molécula de Butanona.

Cabe aclarar que los modelos propuestos, están de acuerdo con los resultados termodinámicos, y con las configuraciones de mínima energía, obtenidos por el método computacional.

• Sistema Butilamina + Propanona

De (6-1)

$$K_{DP} = \frac{[C_{DP}]}{[C_D][C_P]} \quad (6-4)$$

Donde K es la constante de asociación y el subíndice “DP” representa el heterotrímero, C_D concentración de dímeros de butilamina, C_P concentración de moléculas de propanona y C_{DP} concentración de heterotrímeros (todas las concentraciones en $[\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}]$). De acuerdo con el modelo de asociación propuesto:

$$C_P^0 = C_P + K_{DP}C_D C_P \quad (6-5)$$

donde C_P^0 es la concentración macroscópica de propanona en la mezcla.

Para determinar las concentraciones molares, se utilizó la ley de Lambert – Beer (3-14), y de modo similar al sistema butilamina+hexano. Se realizó el fiteo de la curva experimental FTIR en la región del grupo carbonilo, como lo muestra la figura 6.28.

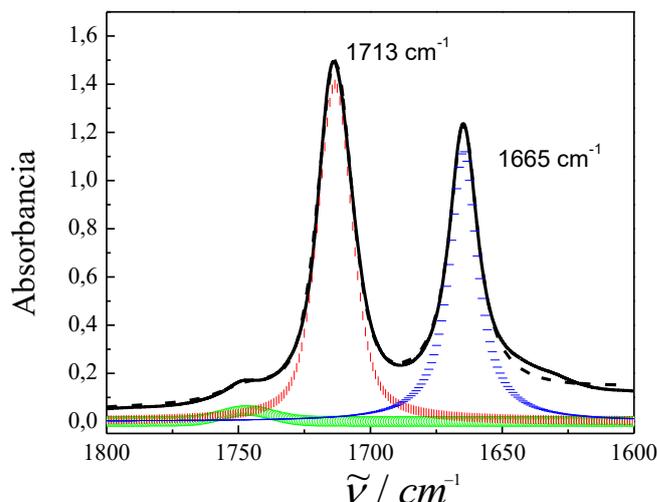


Figura 6.28.-Fiteo de la curva FTIR en la región del estiramiento del grupo carbonilo. (—) Banda experimental ($x_1=0,37987$); (línea de trazos) Banda envolvente; (—, —) bandas de interés obtenidas por el proceso de ajuste: 1713 y 1665 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo libre y enlazado respectivamente.

Se obtuvieron los coeficientes de extinción (ϵ) de las bandas de estiramiento del grupo carbonilo libre y la del grupo carbonilo enlazado por enlace de hidrógeno con el grupo amino de la butilamina. Se determinó en primer lugar el ϵ_P para la banda de estiramiento del grupo carbonilo de la propanona pura, y conociendo éste se pudo determinar ϵ_{DP} para la banda nueva correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo comprometido por enlace de hidrógeno (ver sección 5.1.2). Los coeficientes de extinción obtenidos son:

$$\epsilon_P = (1286 \pm 2) \times 10[l/mol\text{ cm}]$$

$$\epsilon_{DP} = (99 \pm 5) \times 10^2[l/mol\text{ cm}]$$

Los espectros IR del sistema Butilamina + Propanona se midieron a distintas temperaturas (Figura 6.29) para las diferentes concentraciones, así pudo obtenerse el valor de K_{DP} y K_{xDP} (ec. 5-8) para distintas temperaturas, como se observa en la tabla 6.18.

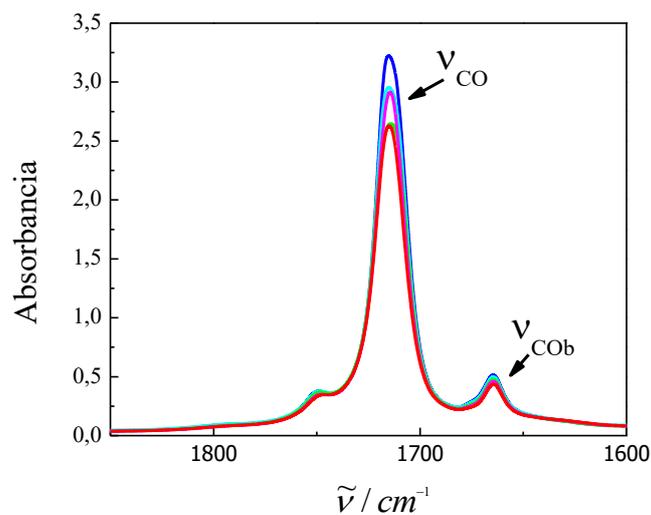


Figura 6.29 - FTIR a distintas temperaturas del sistema Butilamina (1) + Propanona (2) de $x_1=0,09351$: (—) 8,4°C; (—) 17,5°C; (—) 25,7°C; (—) 35,8°C; (—) 46,4°C.

Tabla 6.18. Constante de equilibrio K_{DP} para el sistema Butilamina (1) + Propanona (2) de concentración $x_1=0,09351$ a distintas temperaturas.

T [K]	K_{DP} [l mol^{-1}]	K_{xDP}
281,5	$0,31 \pm 0,05$	$0,013 \pm 0,002$
290,6	$0,39 \pm 0,07$	$0,016 \pm 0,003$
298,8	$0,53 \pm 0,13$	$0,022 \pm 0,005$
308,9	$0,90 \pm 0,37$	$0,036 \pm 0,015$
319,5	$1,08 \pm 0,4$	$0,041 \pm 0,015$

Se graficó $\ln K_{x_{DT}}$ vs. $1/T$ a fin de obtener el calor de formación del heterotrímico:

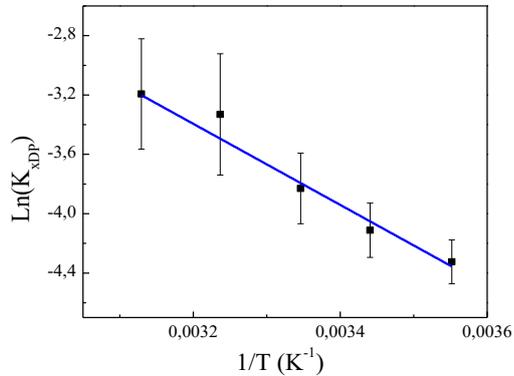


Figura 6.27. $\ln(K_{x_{DP}})$ vs. T^{-1}

Del valor de la pendiente de la gráfica 6.27, y utilizando la ecuación (5-9), se obtuvo el calor de formación del heterotrímico:

$$H_{DP} = (23 \pm 4) [kJ \text{ mol}^{-1}]$$

Es un valor razonable comparado con los obtenidos para los calores de formación de dímeros y trímeros de la butilamina (Ver Tabla 5.4).

A fin de correlacionar los datos espectroscópicos con los termodinámicos se propone construir la curva de entalpía de exceso. De acuerdo con el modelo con que se trabajó, la entalpía molar de exceso H^E es:

$$H^E = H_{DP} \times x_{DP} \quad (6-6)$$

donde x_{DP} es la fracción molar del heterotrímico

$$x_{DP} = \frac{K_{DP} C_D C_P V^0}{n^0} = \frac{C_{DP} V^0}{n^0} \quad (6-7)$$

Donde V^0 y n^0 es el volumen total y el número total de moles (macroscópico) de la mezcla. Para determinar el volumen V^0 , se utilizó la ecuación de densidad en función de la fracción molar para la temperatura de 298,15 [K], (Tabla 6.5). C_{DP} se obtuvo directamente del espectro, pues ya se conoce ϵ_{DP} .

Tabla 6.19. Valores de H^E obtenidos espectroscópicamente

x_1	H^E [$J \text{ mol}^{-1}$]
0,09351	$(-13 \pm 9) \times 10^2$
0,11897	$(-16 \pm 9) \times 10^2$
0,37987	$(-3 \pm 1) \times 10^3$
0,71480	$(-4 \pm 1) \times 10^3$
0,87990	$(-20 \pm 9) \times 10^2$

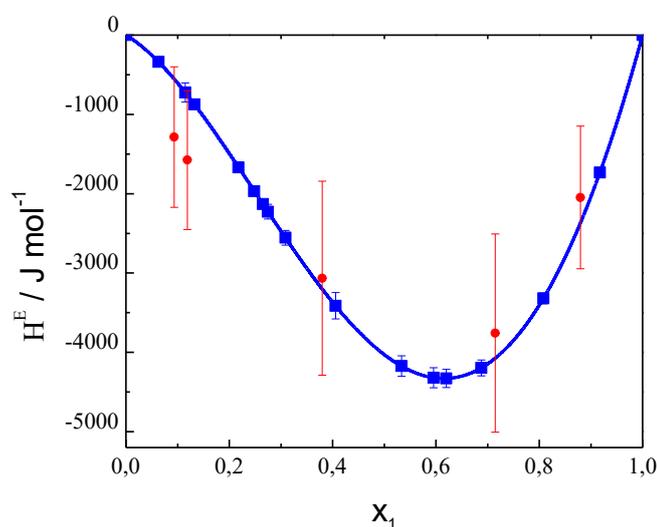


Figura 6.28. Entalpía molar de exceso del sistema Butilamina (1) + Propanona (2) a 298 [K]:
 (■) valores experimentales termodinámicos; (—) Curva de ajuste; (●) Valores espectroscópicos obtenidos de la ecuación (6-6)

• **Sistema Butilamina + MIK**

De la ecuación (6-2), se propone el siguiente modelo de asociación:

$$C_M^0 = C_M + 2C_{BM} \quad (6-8)$$

Con C_M^0 concentración macroscópica de MIK en la mezcla butilamina + MIK; C_M concentración de moléculas de MIK libres y C_{BM} concentración de heterotrimeros.

$$C_M^0 = C_M + 2 K_{BM}[C_B][C_M]^2 \quad (6-9)$$

con K_{BM} la constante de equilibrio del heterotrimeros:

$$K_{BM} = \frac{[C_{BM}]}{[C_B][C_M]^2} \quad (6-10)$$

A continuación, la gráfica 6.29, muestra el fiteo del espectro IR en la región del estiramiento del grupo carbonilo, a fin de determinar el área bajo las curvas y obtener los coeficientes de extinción correspondientes.

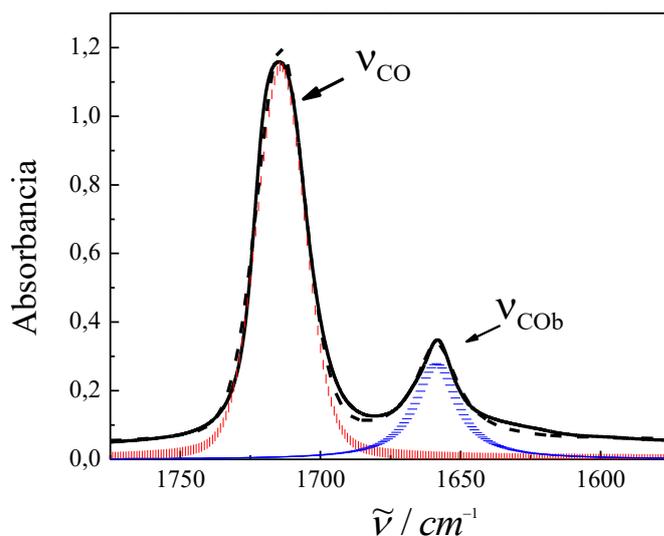


Figura 6.29.-Fiteo de la curva FTIR para sistema Butilamina (1) + MIK (2) en la región del estiramiento del grupo carbonilo. (—) Banda experimental ($x_1=0,2739$); (---) Banda envolvente; (—, —) bandas de interés obtenidas por el proceso de ajuste: 1715 y 1658 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo libre y enlazado respectivamente.

Para determinar las concentraciones molares, se utilizó la ley de Lambert – Beer (3-14), se obtuvieron los coeficientes de extinción (ϵ) de las bandas de estiramiento del grupo carbonilo libre y la del grupo carbonilo enlazado por enlace de hidrógeno con el grupo amino de la butilamina. Se determinó el ϵ_M para la banda de estiramiento del grupo carbonilo del MIK puro, y conociendo éste se pudo determinar ϵ_{BM} para la banda nueva correspondiente al estiramiento del grupo carbonilo comprometido por enlace de hidrógeno. Los coeficientes de extinción obtenidos son:

$$\epsilon_M = (920 \pm 9) \times 10 [l/mol \text{ cm}]$$

$$\epsilon_{BM} = (118 \pm 7) \times 10^2 [l/mol \text{ cm}]$$

Y el valor de K_{BM} obtenido para 298,15 [K] es:

$$K_{BM} = (0,095 \pm 0.005) [l^2 mol^{-2}]$$

• **Sistema Butilamina + Butanona**

De acuerdo con la ecuación (6-3), el modelo de asociación propuesto:

$$C_N^0 = C_N + C_{BN} \quad (6-11)$$

$$C_N^0 = C_N + K_{BN} C_B C_N \quad (6-12)$$

Siendo, C_N^0 la concentración molar macroscópica de butanona en la mezcla butilamina + butanona, C_N concentración de moléculas de butanona libres y C_{BN} concentración de heterodímeros en la mezcla. K_{BN} es la constante de equilibrio del heterodímero:

$$K_{BN} = \frac{[C_{BN}]}{[C_B][C_N]} \quad (6-13)$$

A continuación, la gráfica 6.30, muestra el fiteo del espectro IR en la región del estiramiento del grupo carbonilo, a fin de determinar el área bajo las curvas y obtener los coeficientes de extinción correspondientes.

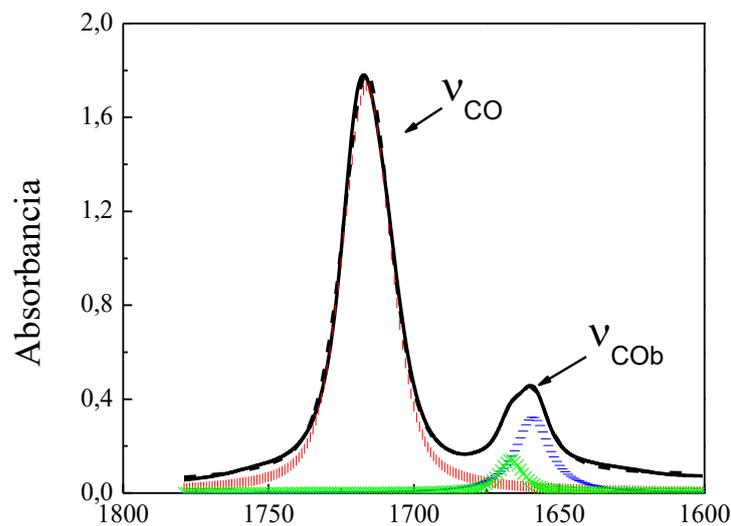


Figura 6.30.-Fiteo de la curva FTIR para sistema Butilamina (1) + Butanona (2) en la región del estiramiento del grupo carbonilo. (—) Banda experimental ($x_1=0,18167$); (línea de trazos) Banda envolvente; (—, —) bandas de interés obtenidas por el proceso de ajuste: 1716 y 1661 cm^{-1} correspondiente al grupo carbonilo libre y enlazado respectivamente.

Los coeficientes de extinción de la banda de estiramiento del grupo funcional carbonilo libre (N) y del enlazado (BN) son:

$$\varepsilon_N = (117 \pm 1) \times 10^2 [l/mol cm]$$

$$\varepsilon_{BN} = (49 \pm 1) \times 10^2 [l/mol cm]$$

Y el valor de K_{BN} obtenido para 298,15 [K] es:

$$K_{BN} = (0,259 \pm 0.009)[l \text{ mol}^{-1}]$$

6.1.6.- Conclusiones

1.- $V^E < 0$ en todo el rango de concentración y en todas las temperaturas de trabajo para los sistemas Butilamina + Propanona y Butilamina+ Butanona, a diferencia del sistema Butilamina + MIK, para el cual el V^E es una función sigmoidea, siendo negativa en el rango $0 < x_1 < 0,6$ y positiva entre los rangos $0,6 < x_1 < 1$.

2.- $\Delta\eta > 0$ en todo el rango de concentración y en todas las temperaturas de trabajo para los sistemas Butilamina + Propanona y Butilamina+ MEK, de donde se puede inferir la posible formación de heteroenlaces en estos dos sistemas (esta inferencia se ve reforzada ya que el V^E es negativo) con estequiometría 2:1 en Butilamina + Propanona y 1:1 para Butilamina +Butanona. En el sistema Butilamina + MIK, para el cual el $\Delta\eta$ es una función sigmoidea, se podría inferir que en el rango $0 < x_1 < 0,7$ prevalece la posible formación de heteroenlaces con estequiometría 1:2 y entre $0,7 < x_1 < 1$ prevalece la ruptura de las autoasociaciones de la butilamina, también en acuerdo con la función V^E ya que también es sigmoidea para este sistema.

3.- $H^E < 0$ en todo el rango de concentración y en todas las temperaturas de trabajo para los sistemas Butilamina + Propanona y Butilamina+ MEK, de donde se puede inferir la posible formación de heteroenlaces en ambos sistemas, a diferencia del sistema Butilamina + MIK, para el cual el H^E es una función sigmoidea, negativa en el rango $0 < x_1 < 0,5$, posible formación de heteroenlaces y positiva entre los rangos $0,5 < x_1 < 1$ prevalece la ruptura de las autoasociaciones de la butilamina.

4.- ELV, desviaciones negativas de la ley de Raoult para los sistemas Butilamina + Propanona y Butilamina + MEK, ambos sistemas presentan azeótropo en la región de fracción molar donde presentan un mínimo de desviación de la viscosidad.

5.- $G^E < 0$ para los sistemas Butilamina + Propanona y Butilamina + MEK,

6.- En el análisis de espectroscopía Raman e IR, para los sistemas estudiados con cetonas hay evidencia de disminución de intensidad y desaparición de bandas de autoasociación, aparición de nuevas bandas de asociación, particularmente las bandas de estiramiento del grupo carbonilo vinculado y el “hombro” que es posible observar en la zona de 300 cm^{-1} .

7.- Hay acuerdo entre los valores de entalpía de la mezcla medidos y los calculados a partir de las mediciones espectroscópicas y el modelo de asociación propuesto para el sistema butilamina + propanona.

8.- Hay una concordancia “notable” entre los resultados espectroscópicos, las simulaciones computacionales y los resultados termodinámicos.

9.- Se pudo obtener la correlación entre los resultados espectroscópicos y los termodinámicos.

CAPÍTULO 7

BUTILAMINA + ÉTERES

7.1.- RESULTADOS Y DISCUSION

Los sistemas estudiados fueron:

Butilamina + Di-isopropil éter (DIPE);

Butilamina+ Metil tert-butil éter (MTBE)

Estos sistemas corresponden a:

Caso 3 Asociadas (tipo 2 o tipo 3) + no asociadas (tipo 1), como fueron ya mencionadas en el capítulo 2.

Puede ocurrir, como ya se vio, que en este tipo de sistemas haya tanto formación como ruptura de enlaces de hidrógeno. El efecto macroscópico resultante dependerá de la magnitud de la interacción y cantidad de las entidades participantes en cada proceso. Aunque, se esperaría que prevalezca la ruptura de las autoasociaciones de la butilamina, debido al impedimento estérico que presentan los éteres.

Así, para las propiedades macroscópicas, se evaluó:

- a) la densidad y viscosidad de los componentes puros y sus mezclas a distintas temperaturas, a partir de las que se determinó el Volumen de Exceso y la Desviación de la Viscosidad.
- b) el calor de mezcla a 298,15 K
- c) ELV a 298,15 K, con lo que se calculó los coeficientes de actividad y la Energía libre de Gibbs de Exceso.

7.1.1.- Propiedades macroscópicas de las sustancias puras

En la tabla 7.1 se muestran los valores experimentales y de literatura de densidad y viscosidad de los componentes puros en el rango de (288,15 a 318,15) K.

Tabla 7.1. Densidad y Viscosidad de los componentes puros en el rango de temperaturas de (288,15 a 318,15) K

Componente	Temp/ K	$\rho/\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$		$\eta/\text{mPa}\cdot\text{s}$	
		Exp.	Lit.	Exp	Lit.
DIPE					
	288,15	728,6	728,6 ^a	0,3922	
	293,15	723,5	723,4 ^a 723,9 ^b	0,37099	0,3347 ^b
	298,15	718,3	718,2 ^a 718,54 ^b	0,35030	0,379 ^b
	303,15	713,1	712,9 ^a 713,5 ^b	0,32819	0,3010 ^b
	308,15	707,7		0,30675	0,2738 ^c
	313,15	702,4		0,28539	
	318,15	697,2		0,26399	
MTBE					
	288,15	745,8	747,273 ^e	0,3922	
	293,15	740,7	742,072 ^e 740,65 ^f 739,9 ^d	0,3721	0,3711 ^j
	298,15	735,4	736,826 ^e 734,4 ^d	0,3503	0,34 ^g 0,373 ^h 0,356 ⁱ
	303,15	730,2	731,532 ^e 730,10 ^f 729,2 ^d	0,3287	0,3359 ^j
	308,15	724,8	726,185 ^e	0,3068	
	313,15	719,4	719,42 ^f 718,5 ^d	0,2868	
	318,15	714,2		0,2665	

^a(Medina Naessens et al 2015), ^b(Riddick et al 1986); ^c(I.L.Finar 1975), ^d(Clará et al 2010), ^e(Amalendu Pal et al 2010), ^f(Landaverde-Cortes et al 2008), ^g(Amalendu Pal et al 1999), ^h(Dan Li et al 2013), ⁱ(Dumitrescu 2009)

En las figuras 7.1 y 7.2 se muestran las representaciones gráficas de los valores experimentales y de literatura de densidad ρ y viscosidad η de los componentes puros en el rango de temperaturas (288,15 – 318,15) K.

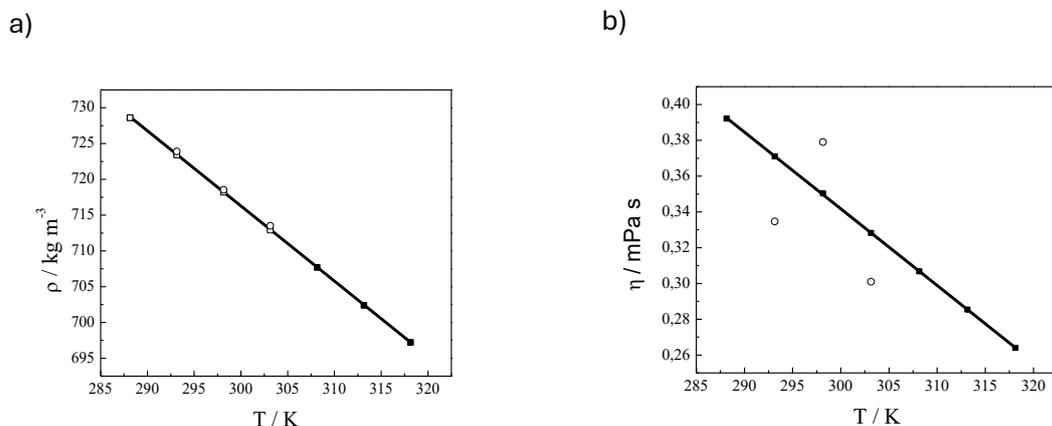


Figura 7.1 DIPE: a) Densidad en función de la temperatura T [K]: (■) datos experimentales; (□) Medina Naessens et al 2015; (○) Riddick et al 1986; (—) línea de ajuste; b) Viscosidad en función de la temperatura T [K]: (■) datos experimentales; (○) Riddick et al 1986; (—) línea de ajuste.

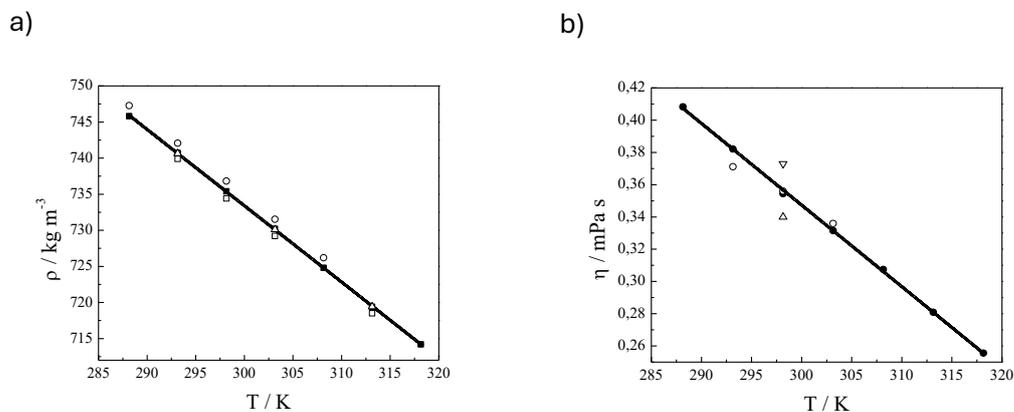


Figura 7.2 MTBE: a) Densidad en función de la temperatura T [K]: (■) datos experimentales; (□) Clará et al 2010; (○) Amalendu Pal et al 2010; (□) Landaverde et al 2008; (—) línea de ajuste b) Viscosidad en función de la temperatura T [K]: (■) datos experimentales; (○) Dumitrescu et al 2009; (□) Amalendu Pal et al 1999; (□) Dan Li et al 2013; (—) línea de ajuste.

En la figura 7.1 b) se observa una discrepancia entre los valores reportados en la literatura y los obtenidos en este trabajo. Esta diferencia aparentemente se debe al método

empleado para la determinación de la viscosidad, ya que las referencias disponibles datan de 1986, y es probable que los resultados de esos estudios se hayan obtenido utilizando equipos menos sensibles.

Considerando la verificación de la pureza de los distintos componentes de las mezclas utilizadas —realizada mediante diversos métodos, detallados en el Capítulo IV, Sección 4.1 de esta tesis—, así como la calibración previamente mencionada del equipo Anton Paar, se puede afirmar que los resultados obtenidos en este estudio son altamente confiables.

En la tabla 7.2 se muestran las ecuaciones de ajuste de densidad ρ y viscosidad η de los componentes puros en el rango de temperaturas (288,15 – 318,15) K.

Tabla 7.2. Ecuaciones para la densidad y viscosidad en función de la temperatura para los componentes puros

DIPE		
$\rho [kg\ m^{-3}] = 1031,27893 - 1,05 \times T$		$\sigma = 0,04\ kg\ m^{-3}$
$\eta [mPa\ s] = 1,62567 - 0,00428 \times T$		$\sigma = 0,0001\ mPa\ s$
MTBE		
$\rho [kg\ m^{-3}] = 1050,37487 - 1,05657 \times T$		$\sigma = 0,1\ kg\ m^{-3}$
$\eta [mPa\ s] = 1,86539 - 0,00506 \times T$		$\sigma = 0,0001\ mPa\ s$

7.1.2.- Propiedades termofísicas de las mezclas

• Densidad, Volumen de Exceso, Viscosidad y Desviación de la Viscosidad

En las tablas 7.3 y 7.4 se muestran los valores experimentales para la densidad y viscosidad de los sistemas binarios estudiados en todo el rango de fracción molar y en el rango de temperaturas de (218,15 – 318,15) [K].

Tabla 7.3. Densidad experimental ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K para los sistemas binarios [Butilamina (1) + DIPE (2)] y [Butilamina (1) + MTBE (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
[Butilamina (1) + DIPE (2)]							
0,00000	728,6	723,5	718,3	713,1	707,7	702,4	697,2
0,13899	730,6	725,5	720,3	715,2	709,8	704,6	699,5
0,20934	731,6	726,6	721,4	716,3	711,0	705,7	700,6
0,30889	733,0	727,9	722,9	717,8	712,5	707,3	702,3
0,39782	734,4	729,4	724,3	719,2	713,9	708,8	703,7
0,45576	735,1	730,0	725,0	720,0	714,8	709,7	704,6
0,50230	735,9	730,9	725,9	720,8	715,6	710,5	705,4
0,59975	737,1	732,1	727,2	722,2	717,0	712,0	707,1
0,65936	738,2	733,3	728,3	723,3	718,2	713,1	708,1
0,75325	739,2	734,3	729,4	724,5	719,4	714,5	709,7
0,83451	740,7	735,9	731,0	726,1	721,0	716,1	711,1
0,89668	741,2	736,4	731,5	726,7	721,7	716,9	712,0

Tabla 7.3.(continuación) Densidad experimental ρ [$\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K para los sistemas binarios [Butilamina (1) + DIPE (2)] y [Butilamina (1) + MTBE (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
1,0000	743,0	738,3	733,5	728,7	723,8	719,0	714,1
[Butilamina (1) + MTBE (2)]							
0,00000	745,8	740,7	735,4	730,2	724,8	719,4	714,2
0,14532	745,5	740,5	735,2	730,1	724,8	719,5	714,4
0,22145	745,3	740,3	735,2	730,1	724,8	719,5	714,5
0,29344	745,2	740,2	735,1	730,0	724,7	719,5	714,5
0,39851	744,8	739,9	734,8	729,8	724,6	719,4	714,5
0,46242	744,6	739,7	734,6	729,7	724,5	719,3	714,5
0,51235	744,4	739,5	734,5	729,5	724,4	719,3	714,4
0,61194	744,0	739,1	734,2	729,3	724,2	719,1	714,4
0,67498	743,8	738,9	734,0	729,1	724,0	719,0	714,3
0,75423	743,4	738,6	733,8	728,9	723,9	718,8	714,2
0,80345	743,2	738,4	733,6	728,7	723,7	718,7	714,2
0,88908	742,9	738,1	733,3	728,5	723,6	718,6	714,1
1,00000	742,6	737,8	733,1	728,3	723,4	718,5	714,1

Tabla 7.4. Viscosidad experimental η [mPa.s] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) +DIPE (2)] y [Butilamina (1) + MTBE (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
[Butilamina (1) + DIPE (2)]							
0,00000	0,39220	0,37099	0,35030	0,32819	0,30675	0,28539	0,26399
0,13899	0,39844	0,37685	0,35369	0,33203	0,30918	0,28565	0,26173
0,20934	0,40301	0,38112	0,35877	0,33504	0,31238	0,28752	0,26301
0,30889	0,41149	0,38909	0,36463	0,34121	0,31741	0,29139	0,26543
0,39782	0,42117	0,39753	0,37305	0,34770	0,32428	0,29710	0,27110
0,45576	0,42807	0,40415	0,37826	0,35312	0,32885	0,30116	0,27437
0,50230	0,43468	0,40960	0,38368	0,35737	0,33367	0,30553	0,27924
0,59975	0,44910	0,42297	0,39538	0,36838	0,34397	0,31508	0,28830
0,65936	0,45960	0,43175	0,40330	0,37546	0,35151	0,32240	0,29639
0,75325	0,47672	0,44743	0,41771	0,38854	0,36435	0,33463	0,30878
0,83451	0,49393	0,46211	0,43034	0,40068	0,37671	0,34714	0,32248
0,89668	0,50739	0,47439	0,44240	0,41102	0,38735	0,35731	0,33316

Tabla 7.4. (continuación). Viscosidad experimental η [mPa.s] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) +DIPE (2)] y [Butilamina (1) + MTBE (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
1,00000	0,53271	0,49628	0,46089	0,42939	0,40566	0,37628	0,35387
[Butilamina (1) + MTBE (2)]							
0,00000	0,40825	0,38205	0,35441	0,33145	0,30700	0,28085	0,25555
0,14532	0,41672	0,38965	0,36149	0,33790	0,31417	0,28816	0,26389
0,22145	0,42205	0,39433	0,36571	0,34160	0,31805	0,29192	0,26800
0,29344	0,42856	0,40011	0,37095	0,34624	0,32275	0,29641	0,27271
0,39851	0,44067	0,41103	0,38094	0,35521	0,33168	0,30488	0,28137
0,46242	0,44921	0,41881	0,38811	0,36172	0,33813	0,31101	0,28757
0,51235	0,45625	0,42525	0,39407	0,36718	0,34353	0,31616	0,29278
0,61194	0,46982	0,43756	0,40552	0,37760	0,35389	0,32619	0,30306
0,67498	0,47859	0,44576	0,41327	0,38468	0,36106	0,33310	0,31004
0,75423	0,49034	0,45666	0,42343	0,39411	0,37052	0,34228	0,31961
0,80345	0,49787	0,46375	0,43005	0,40052	0,37681	0,34832	0,32561

Tabla 7.4. (continuación) Viscosidad experimental η [mPa.s] en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K de los sistemas binarios [Butilamina (1) +DIPE (2)] y [Butilamina (1) + MTBE (2)].

x_1	288,15 K	293,15 K	298,15 K	303,15 K	308,15 K	313,15 K	318,15 K
0,88908	0,51176	0,47694	0,44240	0,41226	0,38858	0,35962	0,33729
1,00000	0,53271	0,49628	0,46089	0,42939	0,40566	0,37628	0,35387

Butilamina (1) + DIPE (2)

En las figuras 7.3a y 7.3b se observan las representaciones gráficas de densidad y volumen de exceso del sistema Butilamina (1) + DIPE (2) en función de la fracción molar, en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

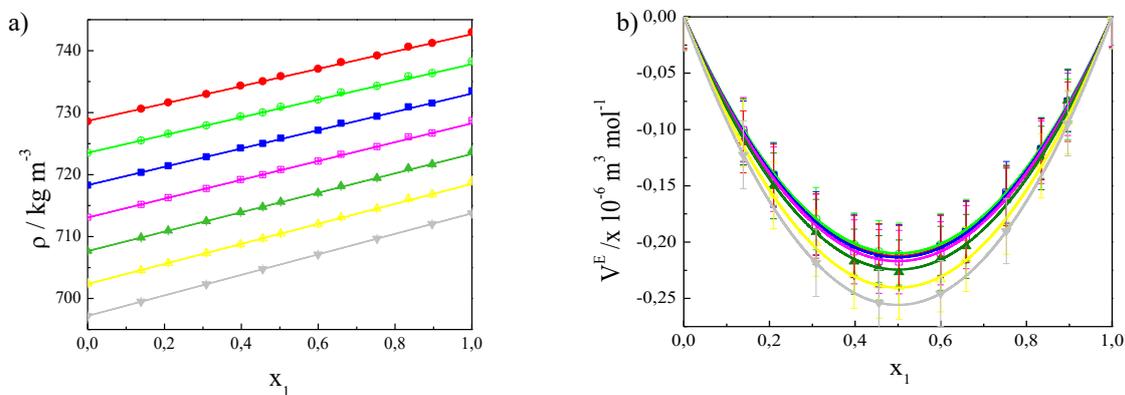


Figura 7.3. Densidad ρ y Volumen de exceso V^E del sistema Butilamina (1) + DIPE (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (△) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

En las figuras 7.4a y 7.4b se observan las representaciones gráficas de viscosidad y desviación de la viscosidad del sistema butilamina (1) + DIPE (2) en función de la fracción molar, en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

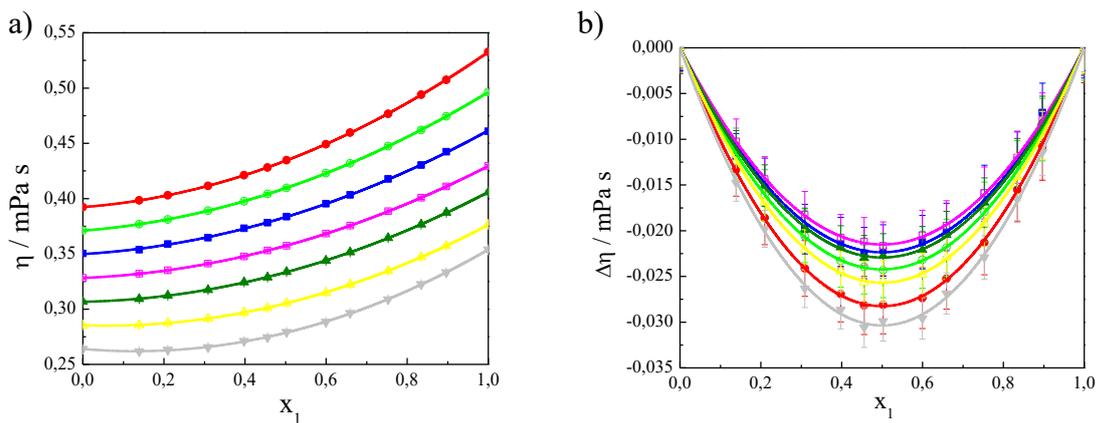


Figura 7.4. Viscosidad η y Desviación de la Viscosidad $\Delta\eta$ del sistema Butilamina (1) + DIPE (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (△) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

Butilamina (1) + MTBE (2)

En las figuras 7.5a y 7.5b se observan las representaciones gráficas de densidad y volumen de exceso del sistema butilamina (1) + MTBE (2) en función de la fracción molar, en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

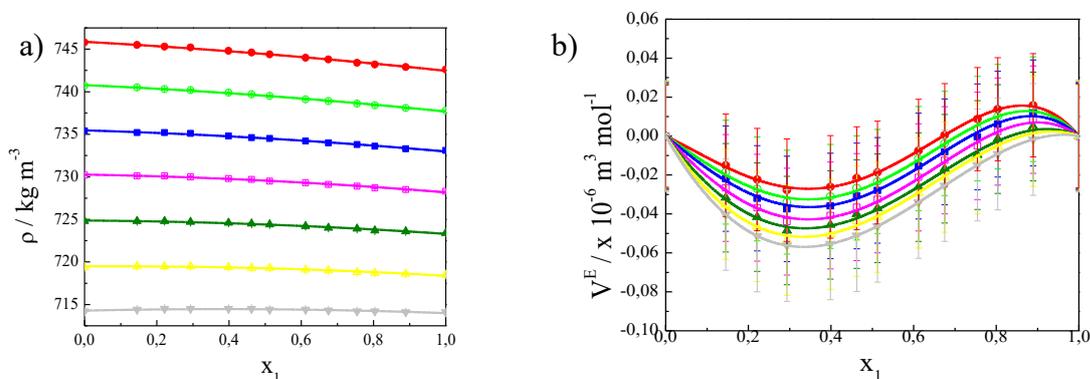


Figura 7.5. Densidad ρ y Volumen de exceso V^E del sistema Butilamina (1) + MTBE (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (△) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

En las figuras 7.6a y 7.6b se observan las representaciones gráficas de viscosidad y desviación de la viscosidad del sistema butilamina (1) + MTBE (2) en función de la fracción molar, en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15) K.

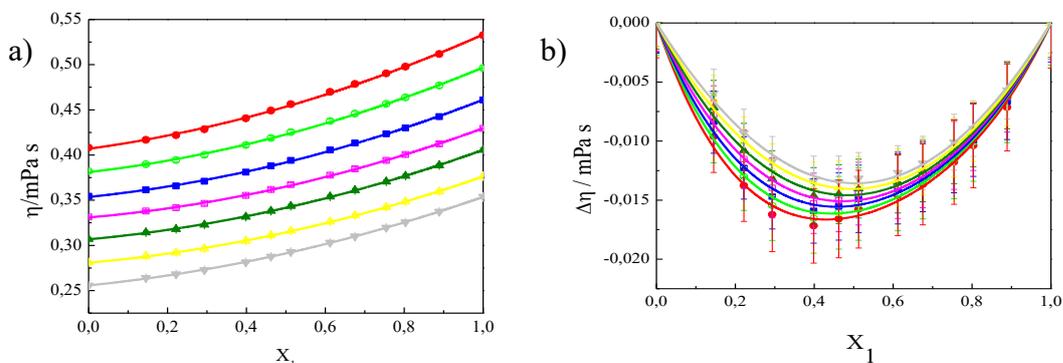


Figura 7.6. Viscosidad η y Desviación de la Viscosidad $\Delta\eta$ del sistema Butilamina (1) + MTBE (2) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) en el rango de (288,15 – 318,15) K: (●) 288,15 K; (○) 293,15 K; (■) 298,15 K; (□) 303,15 K; (▲) 308,15 K; (△) 313,15 K; (▼) 318,15 K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

La tabla 7.5 muestra las correlaciones para la densidad, volumen de exceso, viscosidad y desviación de la viscosidad para los sistemas binarios estudiados en función de la concentración y de la temperatura.

Tabla 7.5. Ecuaciones para Densidad, Viscosidad, Volumen Molar de Exceso y Desviación de la Viscosidad como función de la fracción molar de la butilamina y de la temperatura [en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15)] K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + DIPE (2)] y [Butilamina (1) + MTBE (2)]

Ecuaciones

σ

[Butilamina (1) + DIPE (2)]

$$\rho[kg\ m^{-3}] = (1032,43726 - 1,05374 \times T) + (-11,69508 + 0,08881 \times T) \times x_1$$

$$\sigma = 0,2 [kg\ m^{-3}]$$

$$\eta[mPa\ s] = (1,62608 - 0,00428 \times T) + (-6,85282 + 0,4722 \times T - 8,10181 \times 10^{-5}T^2) \times x_1 + (11,78457 - 0,0774 \times T + 1,28055 \times 10^{-2} \times T^2) \times x_1^2$$

$$\sigma = 0,001 [mPa\ s]$$

$$V^E \times 10^{-6}[m^3mol^{-1}] = (-29,00782 + 0,19103 \times T - 3,23946 \times 10^{-4} \times T^2) \times x_1 \times (1 - x_1)$$

$$\sigma = 0,004 \times 10^{-6}[m^3mol^{-1}]$$

$$\Delta\eta[mPa\ s] = (-12,01716 + 0,07895 \times T - 1,30611 \times 10^{-4} \times T^2) \times x_1 \times (1 - x_1)$$

$$\sigma = 0,0003 [mPa\ s]$$

Tabla 7.5. Ecuaciones para Densidad, Viscosidad, Volumen Molar de Exceso y Desviación de la Viscosidad como función de la fracción molar de la butilamina y de la temperatura [en el rango de temperaturas (288,15 a 318,15)] K de los sistemas binarios [Butilamina (1) + DIPE (2)] y [Butilamina (1) + MTBE (2)]

Ecuaciones

σ

[Butilamina (1) + MTBE (2)]

$$\rho [kg\ m^{-3}] = (1050,622 - 1,05715 \times T) + (-33,50583 + 0,10798 \times T) \times x_1 + (0,39267 - 0,00538 \times T) \times x_1^2 \quad \sigma = 0,1 [kg\ m^{-3}]$$

$$\eta [mPa\ s] = (1,8627 - 0,00505 \times T) + (4,80502 - 0,0307 \times T + 4,93608 \times 10^{-5} \times T^2) \times x_1 + (0,11755 - 1,71118 \times 10^{-4} \times T) \times x_1^2 \quad \sigma = 0,002 [mPa\ s]$$

$$V^E \times 10^{-6} [m^3\ mol^{-1}] = x_1 \times (1 - x_1) \times [(0,98681 - 0,0037 \times T) + (0,0743 - 8,77019 \times 10^{-4} \times T) \times (1 - 2x_1) + (1,46979 - 0,00455 \times T) \times (1 - 2x_1)^2] \quad \sigma = 0,002 \times 10^{-6} [m^3\ mol^{-1}]$$

$$\Delta\eta [mPa\ s] = x_1 \times (1 - x_1) \times [(-0,176 + 3,823 \times 10^{-4} \times T) + (-0,144 + 4,527 \times 10^{-4}) \times (1 - 2x_1) + (-0,1997 + 6,281 \times 10^{-4}) \times (1 - 2x_1)^2] \quad \sigma = 0,0001 [mPa\ s]$$

• *Entalpía molar de exceso (H^E), equilibrio líquido vapor (ELV), energía de Gibbs (G^E) y el término entrópico TS^E*

Butilamina (1) + DIPE (2)

La tabla 7.6, muestra los datos entalpía molar de exceso obtenidos para el sistema butilamina + DIPE, mientras que la tabla 7.7 muestra los datos obtenidos de ELV junto a los coeficientes de actividad obtenidos por el programa LLECAL, el cual utiliza el modelo de UNIFAC (Gmehling, J et al. 1998).

Tabla 7.6. Datos de entalpía molar de exceso (H^E) en función de la composición a (298,2±0,2) K para el sistema [Butilamina (1) + DIPE (2)]

x_1	$H^E / \text{J.mol}^{-1}$
0,0000	0,00
0,0529	63,2
0,0802	94,5
0,1622	172,6
0,2199	216,5
0,2313	224,8
0,3039	267,1
0,4088	303,8
0,5550	308,5
0,67691	271,8
0,7448	235,5
0,8328	171,0
0,8943	116,4
0,9064	104,4
0,9291	79,9
1,000	0,0

Tabla 7.7. Datos experimentales de fracción molar de butilamina en las fases de equilibrio, líquido (x_i) y vapor (y_i), presión total (p), coeficientes de actividad γ_i y energía de Gibbs de exceso (G^E) para el sistema [Butilamina (1) +DIPE (2)] a (298,2±0,2) K.

x_1	y_1	p / kPa	γ_1	γ_2	$G^E / \text{J.mol}^{-1}$
0,000	0,000	20,00	0,877 ^a	1,000 ^a	0,0
0,141	0,115	19,11	0,914	1,036	43,9
0,224	0,190	18,50,	0,948	1,052	50,5
0,310	0,234	18,00	0,837	1,122	60,0
0,405	0,308	17,53	0,843	1,173	64,2
0,481	0,379	16,93	0,866	1,206	69,6
0,542	0,429	16,70	0,868	1,254	67,1
0,633	0,496	16,01	0,848	1,379	64,9
0,715	0,620	15,23	0,925	1,327	62,1
0,787	0,733	14,78	0,983	1,241	51,2
0,840	0,770	14,28	0,955	1,413	41,2
0,900	0,846	13,84	0,966	1,508	24,5
1,000	1,000	13,00	1,000 ^a	1,656 ^a	0,0

^a Extrapolado a dilución infinita.

En la Figura 7.7, se observa la representación gráfica la presión total medida en función de la fracción molar de butilamina de la fase líquida x_1 y de la fase vapor y_1 para el sistema Butilamina(1) + DIPE(2).

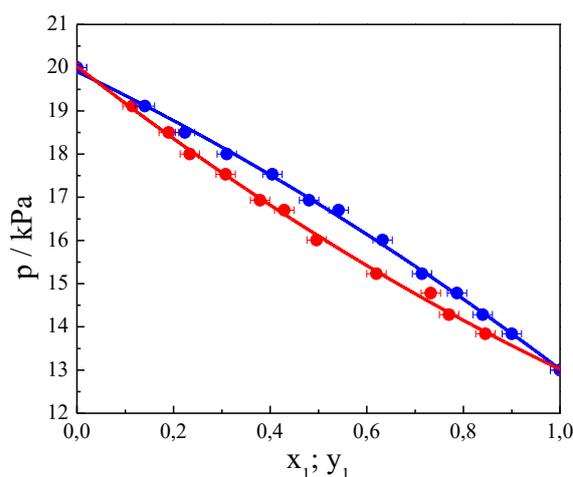


Figura 7.7. Presión total en función de la fracción molar de butilamina de la fase líquida x_1 (●) y de la fracción molar en fase vapor y_1 (●) para el sistema binario [Butilamina (1) + DIPE (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K.

En la Figura 7.8, se observa la representación gráfica de: Entalpía molar de exceso, (H^E), energía de Gibbs molar de exceso, (G^E) y la función de exceso calculada (TS^E) en función de la fracción molar de butilamina para el sistema binario [Butilamina (1) + DIPE (2)]. (Ver Apéndice A, sección A.4).

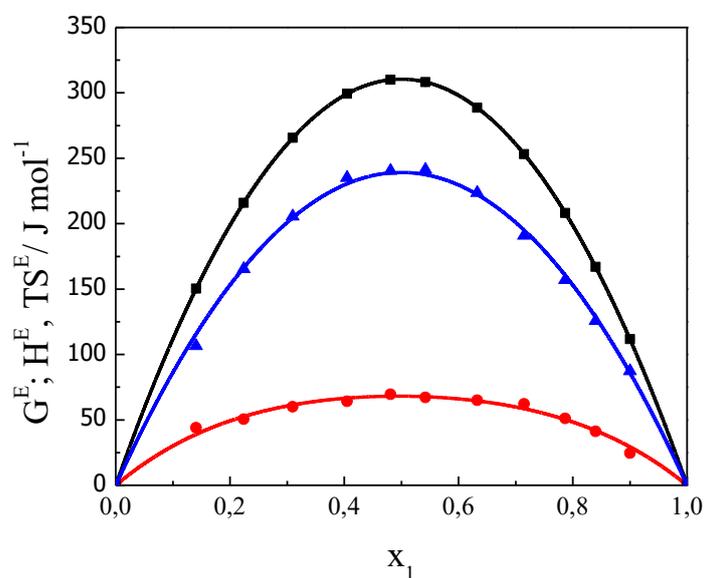


Figura 7.8. Entalpía molar de exceso, H^E , (■), energía de Gibbs molar de exceso, G^E , (●) y la función de exceso calculada TS^E (▲) en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + DIPE (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

La tabla 7.8 muestra las correlaciones para la entalpía molar de exceso, energía de Gibbs de exceso y la función calculada TS^E de exceso para el sistema binario Butilamina(1) + DIPE(2) en función de la concentración.

Tabla 7.8. Ecuaciones de entalpía molar de exceso, H^E , energía de Gibbs molar de exceso, G^E , y la función de exceso calculada, TS^E , en función de la fracción molar de butilamina para el sistema binario [Butilamina (1) + DIPE (2)] a (298,2±0,2) K.

$$H^E / J \text{ mol}^{-1} = 1241,90836 x_1 (1 - x_1) \qquad \sigma_{H^E} = 0,5 J.\text{mol}^{-1}$$

$$G^E = x_1 (1 - x_1) [272,51318 + 4,52137 (1 - 2x_1) + 90,26201 (1 - 2x_1)^2] \qquad \sigma_{G^E} = 3 J.\text{mol}^{-1}$$

$$TS^E = 956,66524 x_1 (1 - x_1) \qquad \sigma_{TS^E} = 3 J.\text{mol}^{-1}$$

Butilamina (1) + MTBE (2)

La tabla 7.9, muestra los datos entalpía molar de exceso obtenidos para el sistema butilamina + MTBE, mientras que la tabla 7.10 muestra los datos obtenidos de ELV junto a los coeficientes de actividad obtenidos por el programa LLECAL, el cual utiliza el modelo de UNIFAC (Gmehling, J et al. 1998).

Tabla 7.9. Datos de entalpía molar de exceso (H^E) en función de la composición de butilamina (x_1) a (298,2±0,2) K para el sistema [Butilamina (1) + MTBE (2)]

x_1	$H^E / J.\text{mol}^{-1}$
0,0000	0,0
0,1105	37,6
0,1947	70,1
0,3048	111,6
0,3949	142,7

Tabla 7.9. (continuacion) Datos de entalpía molar de exceso (H^E) en función de la composición de butilamina (x_1) a $(298,2 \pm 0,2)$ K para el sistema [Butilamina (1) + MTBE (2)]

x_1	$H^E / \text{J.mol}^{-1}$
0,4941	168,1
0,6244	182,8
0,7194	169,1
0,7910	148,3
0,9106	80,4
1,0000	0,0

Tabla 7.10. Datos experimentales de fracción molar de butilamina en las fases de equilibrio, líquido (x_i) y vapor (y_i), presión total (p), coeficientes de actividad γ_i y energía de Gibbs de exceso (G^E) para el sistema [Butilamina (1) + MTBE (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K.

x_1	y_1	p / kPa	γ_1	γ_2	$G^E / \text{J.mol}^{-1}$
0,000	0,000	32,50	0,222 ^a	1,000	0,00
0,062	0,039	29,76	0,522	0,978	-151,1
0,141	0,077	28,35	0,630	0,962	-244,0
0,255	0,139	25,89	0,536	1,002	-391,8
0,335	0,213	23,68	0,546	0,992	-516,5
0,458	0,435	18,98	0,737	0,808	-633,5
0,500	0,592	16,77	0,836	0,719	-630,4
0,559	0,782	15,77	0,975	0,605	-583,9
0,626	0,911	15,17	0,969	0,615	-498,1
0,717	0,927	14,95	0,993	0,607	-361,5
0,798	0,921	14,94	0,997	0,626	-240,2

Tabla 7.10. (continuación) Datos experimentales de fracción molar de butilamina en las fases de equilibrio, líquido (x_i) y vapor (y_i), presión total (p), coeficientes de actividad γ_i y energía de Gibbs de exceso (G^E) para el sistema [Butilamina (1) + MTBE (2)] a $(298,2 \pm 0,2)$ K.

x_1	y_1	p / kPa	γ_1	γ_2	G^E / J.mol ⁻¹
0,829	0,927	14,83	1,012	0,690	-131,8
0,890	0,970	14,33	0,982	0,825	-92,5
0,955	0,999	13,33	0,989	0,729	-60,8
1,0000	1,000	13,00	1,000	0,424 ^a	0,00

^aExtrapolado a dilución infinita

En la Figura 7.9, se observa la representación gráfica la presión total medida en función de la fracción molar de la fase líquida x_1 y de la fase vapor y_1 para el sistema Butilamina(1) + MTBE(2).

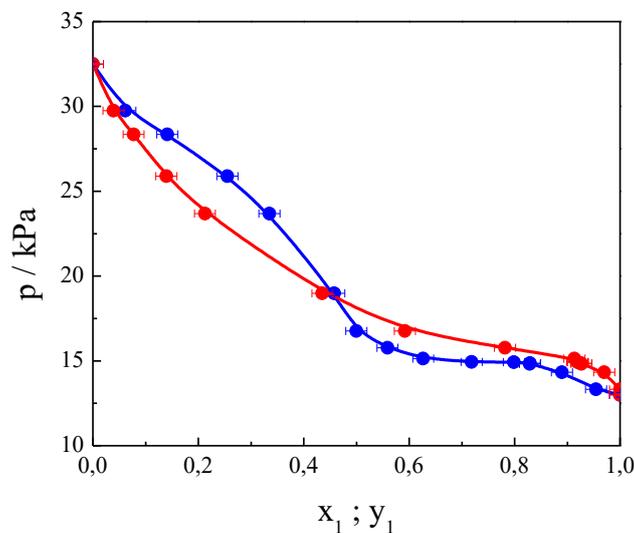


Figura 7.9. Presión total en función de la fracción molar de la fase líquida x_1 (●) y de la fracción molar en fase vapor y_1 (●) para el sistema binario [Butilamina (1) + MTBE (2)] a $T = (298,2 \pm 0,2)$ K.

El comportamiento que observado en la Fig. 7.9 evidentemente no corresponde a un azeótropo para $x_1 > 0,45$ (aprox.) la curva de burbuja (línea azul, líquido saturado) se ubica por debajo de la de rocío (curva roja, vapor saturado) lo cual es imposible. No se

encontró en literatura para este sistema datos de ELV a fin de poder comparar resultados experimentales.

En la Figura 7.10, se observa la representación gráfica de: Entalpía molar de exceso, (H^E), energía de Gibbs molar de exceso, (G^E) y la función de exceso calculada (TS^E) en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + MTBE (2)]. (Ver Apéndice A, sección A.4)

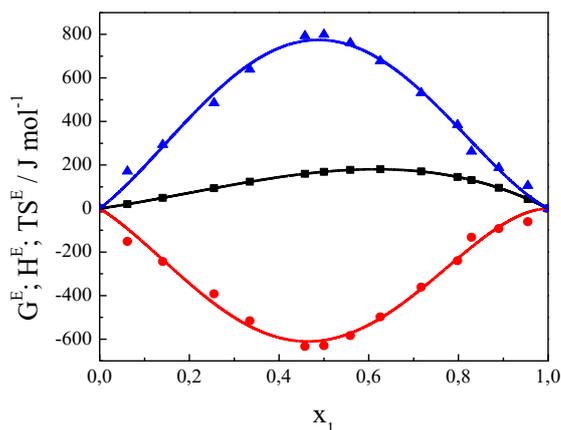


Figura 7.10. Entalpía molar de exceso, H^E , (\blacksquare), energía de Gibbs molar de exceso, G^E , (\bullet) y la función de exceso calculada TS^E (\blacktriangle) en función de la fracción molar de butilamina (x_1) para el sistema binario [Butilamina (1) + MTBE (2)] a $T=(298,2\pm 0,2)$ K; las líneas continuas corresponden a curvas de ajuste.

La tabla 7.11 muestra las correlaciones para la entalpía molar de exceso, energía de Gibbs de exceso y la función calculada TS^E de exceso para el sistema binario Butilamina(1) + MTBE(2) en función de la concentración.

Tabla 7.11. Ecuaciones de entalpía molar de exceso, H^E , energía de Gibbs molar de exceso, G^E , y la función de exceso calculada, TS^E , en función de la fracción molar x_1 para el sistema binario [Butilamina (1) + MTBE (2)] a $(298,2\pm 0,2)$ K

$$H^E = x_1 (1 - x_1) [675,12393 - 376,0196 (1 - 2x_1)]$$

$$\sigma_{H^E} = 0.9 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$G^E = x_1 (1 - x_1) [-2420,59944 - 610,72922 (1 - 2x_1) + 1772,6402 (1 - 2x_1)^2]$$

$$\sigma_{G^E} = 3 \times 10 \text{ J.mol}^{-1}$$

$$TS^E = x_1 (1 - x_1) [3095,72337 + 234,70962 (1 - 2x_1) - 1772,6402 (1 - 2x_1)^2]$$

$$\sigma_{TS^E} = 2 \times 10 \text{ J.mol}^{-1}$$

• Gráficas comparativas de $\Delta\eta$ y H^E entre los sistemas estudiados.

A fin de clarificar lo que sucede con las propiedades termofísicas de los sistemas butilamina +éteres, se realiza la comparación de los dos sistemas en gráficos de $\Delta\eta$ y de H^E .

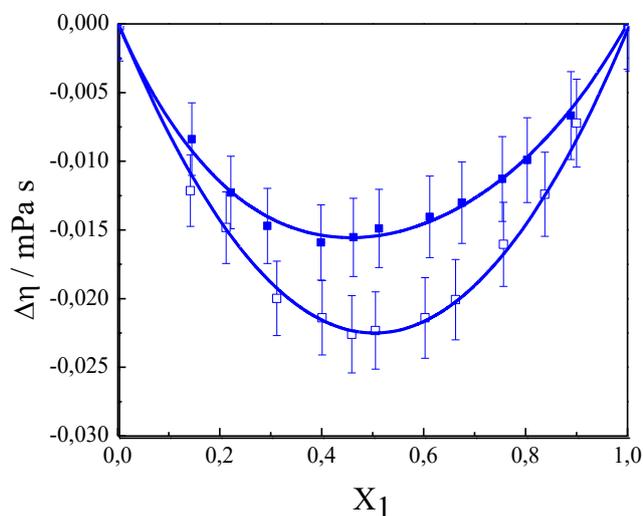


Figura 7.11. Desviaciones de la viscosidad ($\Delta\eta$) a $T = (298,2 \pm 0,2)$ K, para los sistemas: (●) Butilamina (1) + MTBE (2); (□) Butilamina (1) + DIPE (2); (—) línea de ajuste.

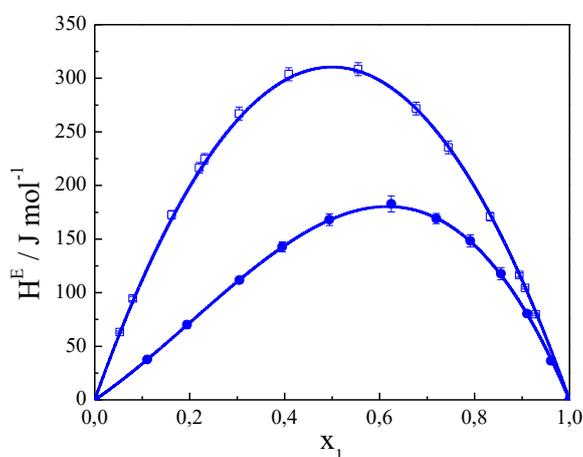


Figura 7.12. Entalpía molar de exceso (H^E) a $(298,2 \pm 0,2)$ K, para los sistemas: (●) Butilamina (1) + MTBE (2); (□) Butilamina (1) + DIPE (2); (—) línea de ajuste.

En la figura 7.11, se observa que, la desviación de la Viscosidad es mayor (en valor absoluto) para el sistema con DIPE, lo cual está de acuerdo con la figura 7.12, siendo el máximo de H^E el doble del máximo del sistema con MTBE. La desviación negativa de ambos sistemas y el comportamiento endotérmico de los mismos indica que el efecto preponderante es la ruptura de autoasociaciones.

7.1.3.- Inferencias termofísicas

Sistema Butilamina + DIPE

i) Como se observa en el gráfico de desviación de la viscosidad (Figura 7.4b), este es negativo en todo el rango de temperatura y composición, con un mínimo para la zona de fracción molar $x_1 \cong 0,5$. A partir de este resultado puede inferirse que el efecto más importante es la ruptura de autoasociaciones de la butilamina, que se asume correspondería principalmente a la disrupción de los dímeros de la butilamina.

ii) A partir del gráfico (Figura 7.7), de presión vs. las fracciones molares en fase líquida y vapor, x_1, y_1 , se observa que posee una desviación positiva de la ley de Raoult, lo cual también indica la ruptura de las autoasociaciones de la butilamina.

iii) De los gráficos de: H^E , G^E y TS^E (Figura 7.8):

* H^E : es positiva en todo el rango de composición con un máximo en la zona $x_1 \cong 0,5$, por lo que es una mezcla endotérmica, por lo tanto, el proceso que prevalece es la ruptura de autoasociaciones.

* La gráfica de G^E , es positiva, lo cual muestra que el proceso más destacado es la ruptura de autoasociaciones.

* Los valores de TS^E son positivos en todo el rango de concentración, indicando así un mayor desorden en el sistema.

***De acuerdo con los resultados macroscópicos se puede inferir que, el proceso predominante en la mezcla es la ruptura de autoasociaciones de la butilamina.**

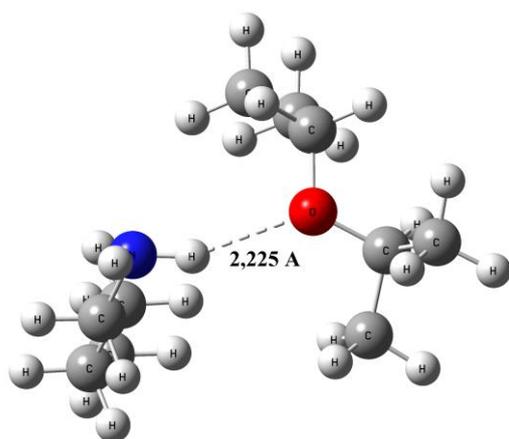
Modelado Molecular de Butilamina + DIPE

Al realizar el estudio teórico con el programa Gaussian para este sistema, se obtuvieron dos configuraciones posibles de heteroasociación de mínima energía (Tabla 7.12):

i) Butilamina + DIPE (Figura 7.13a).

ii) Dímero Butilamina + DIPE (Figura 7.13b)

a)



b)

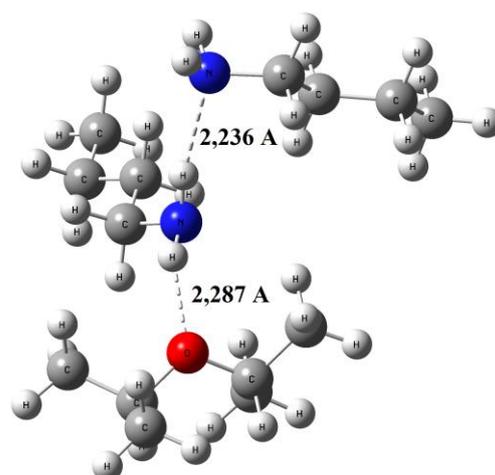


Figura 7.13. Geometría optimizada con B3LYP/6-31G(d,p) de los complejos: a) Butilamina – DIPE; b) Dímero de Butilamina-DIPE, se explicitan las distancias de enlace NH-N y NH-O.

Tabla 7.12. Energías de interacción [Hartree] para algunas de las posibles configuraciones del Sistema Butilamina + DIPE utilizando DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de funciones base 6-31G (d, p).

monómero		dímero	heterodímero	heterotrímero
Butilamina	DIPE	Butilamina	Butilamina+DIPE	DímeroButilamina+DIPE
-213,8163	-313,3162	-427,6407	-526,1395	-739,9633
ΔE_{int}^a			-18,3	-16,6

^aDiferencia de energía entre monómeros y n-meros y los complejos en kJ mol⁻¹.

Aunque el modelado molecular indica la posible formación de especies asociadas, de acuerdo con el estudio macroscópico se esperaría observar:

i) Habría desaparición y/o disminución de la intensidad de las bandas correspondientes a los estiramientos NH_2 de dímeros y trímeros de la butilamina.

ii) No se deberían observar bandas nuevas

Sistema Butilamina + MTBE

i) Se observa de la Fig. 7.6b que la desviación de la viscosidad ($\Delta\eta$) es negativa en todo el rango de concentración, con un mínimo en $x_1 \cong 0,4$. Se puede inferir que prevalece la ruptura de las autoasociaciones de la butilamina.

ii) En el caso de V^E , (Figura 7.5b), la gráfica es sigmoidea, se observa valores negativos (aunque de orden de magnitud menor comparado con el correspondiente al del Butilamina +DIPE) para las fracciones molares $x_1 \leq 0,7 - 0,85$ y el resto del intervalo es positivo.

iii) En la Figura 7.10, se observa que la entalpía de exceso, H^E , es positiva, en todo el rango de concentración, indicando proceso endotérmico de lo cual se puede inferir que prevalece la ruptura de las autoasociaciones de la butilamina. Cabe indicar que posee un máximo aproximadamente en $x_1 \cong 0,6$, con un valor aproximado de 200 [J/mol], que, en valor absoluto, es un orden de magnitud más pequeño que para los sistemas butilamina + cetonas.

iv) De la Figura 7.10, también se observa que la energía de Gibbs de exceso, G^E , es negativa, lo cual indicaría la formación de heteroenlaces.

v) Los valores de TS^E (Figura 7.10) son positivos en todo el rango de concentración, indicando un mayor desorden estructural en la mezcla, posiblemente debido a que el efecto principal es la ruptura de autoasociaciones en la butilamina.

De acuerdo con los resultados macroscópicos se puede inferir que, si bien en la mezcla hay posible formación de heteroenlaces, el proceso predominante es la ruptura de autoasociaciones de la butilamina.

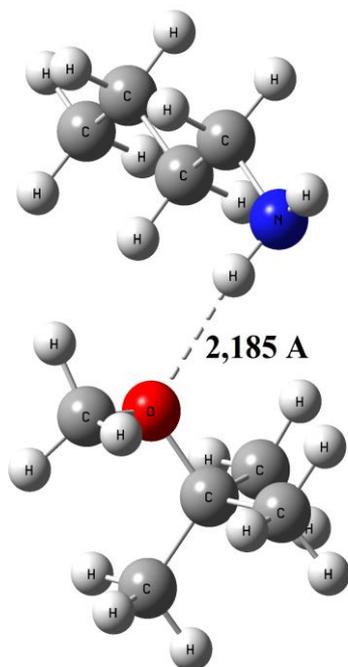
Modelado Molecular de Butilamina + MTBE

Al realizar el estudio teórico con el programa Gaussian para este sistema, se obtuvieron dos configuraciones posibles de heteroasociación de mínima energía (Tabla 7.13):

i) Monómero Butilamina + MTBE (heterodímero) (Figura 7.14a).

ii) Dímero Butilamina + MTBE (heterotrímero) (Figura 7.14b)

a)



b)

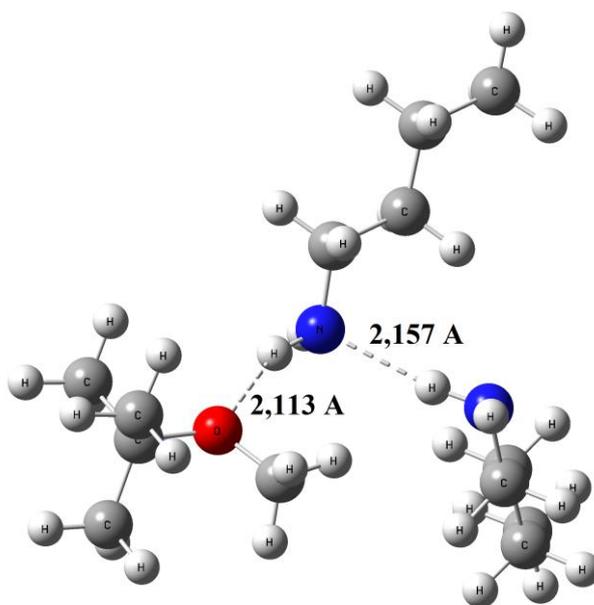


Figura 7.14 Geometría optimizada con B3LYP/6-31G (d, p) de los complejos: a) Butilamina – MTBE; b) Dímero de Butilamina-MTBE. Se explicitan las distancias de enlace NH--N y NH--O.

Tabla 7.13. Energías de interacción [Hartree] de configuraciones del Sistema Butilamina + MTBE utilizando DFT con el funcional B3LYP y el conjunto de bases 6-31G (d, p).

monómero		dímero	heterodímero	heterotrímero
Butilamina	MTBE	Butilamina	Butilamina + MTBE	Dímero Butilamina + MTBE
-213,8163	-272,9915	-427,6407	-486,8146	-700,6395
ΔE_{int}^a			-17,9	-19,2

^aDiferencia de energía entre monómeros, n-meros y los complejos en kJ mol⁻¹.

El modelado molecular indica la posible formación de especies asociadas y de acuerdo con los resultados macroscópicos se esperaría observar:

- i) Disminución de intensidad en bandas de autoasociación de la butilamina.
- ii) Posible aparición de bandas nuevas.

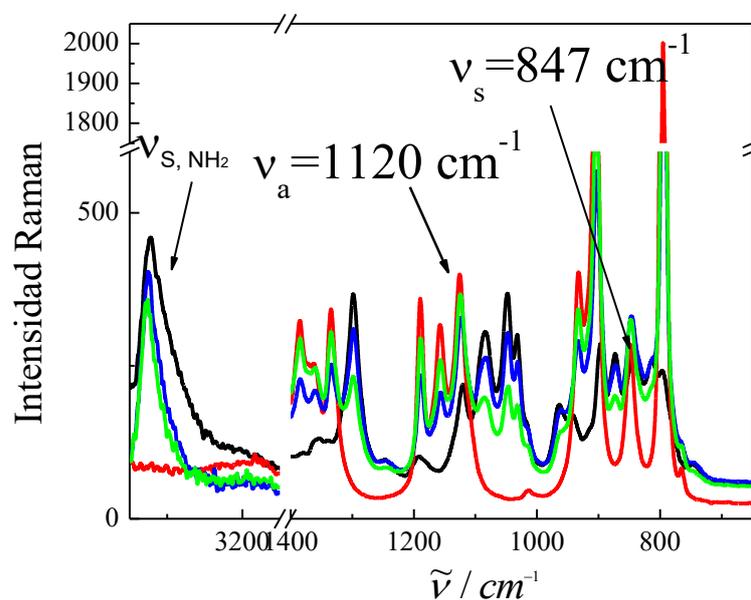
7.1.4.-Estudio espectroscópico

Se realizaron espectros FTIR y Raman de los componentes puros: butilamina, DIPE y MTBE como también de las mezclas Butilamina + DIPE y Butilamina + MTBE en todo el rango de composición.

7.1.4.1.- Espectroscopia Raman

En las Figuras 7.15 y 7.16 se muestran los espectros Raman de los éteres puros, de butilamina pura y de algunas mezclas cuya fracción molar se encuentra en las leyendas respectivas. Se aclara que no se graficaron todos los espectros obtenidos ya que sería muy difícil visualizarlos.

a)



b)

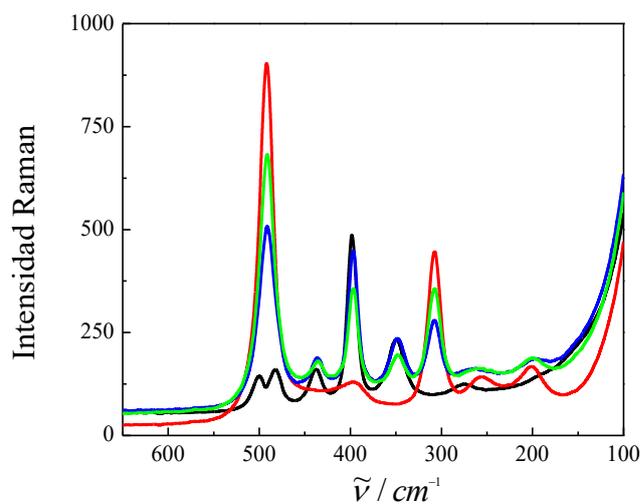
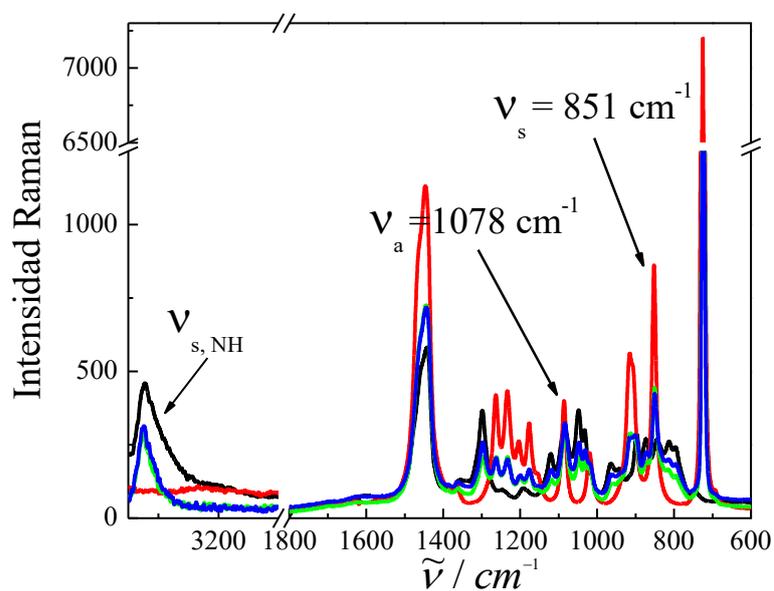


Figura 7.15. Espectros Raman del sistema **Butilamina (1)** + **DIPE (2)**: a) zona de estiramiento simétrico NH y estiramiento COC; b) zona de deformaciones: (—) Butilamina; (—) DIPE; (—) $x_1 = 0,6734$; (—) $x_1 = 0,47208$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla.

a)



b)

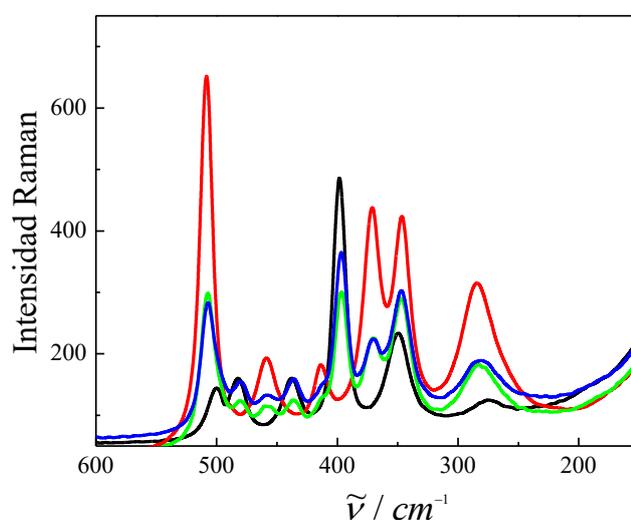


Figura 7.16. Espectros Raman del sistema **Butilamina (1) + MTBE (2)**: a) zona de estiramiento simétrico NH_2 y estiramiento COC ; b) zona de deformaciones: (—) Butilamina; (—) MTBE; (—) $x_1 = 0,6039$; (—) $x_1 = 0,49778$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla.

De los espectros Raman del sistema Butilamina + DIPE:

- 1 - No se observan bandas nuevas (ni “hombros”) que evidencien la presencia de algún modo de heteroasociación. Lo cual no significa que no se produzcan heteroasociaciones,
- 2- Disminución tanto en la intensidad como en el ancho de bandas, indicando de esta manera la ruptura de autoasociaciones de la butilamina. Por ejemplo: las bandas de estiramiento NH_2 de la butilamina, se enangostan y los picos de estas (debido a bandas no resueltas) se desplazan a mayores frecuencias.

En cuanto a los espectros Raman del sistema Butilamina + MTBE:

- 1 - disminución en la intensidad y enangostamiento de bandas correspondientes a autoasociaciones en la butilamina.
- 2.-Disminución tanto en la intensidad como en el ancho de bandas, indicando de esta manera la ruptura de autoasociaciones de la butilamina. Por ejemplo: las bandas de

estiramiento NH_2 de la butilamina, se enangostan y los picos de estas (debido a bandas no resueltas) se desplazan a mayores frecuencias.

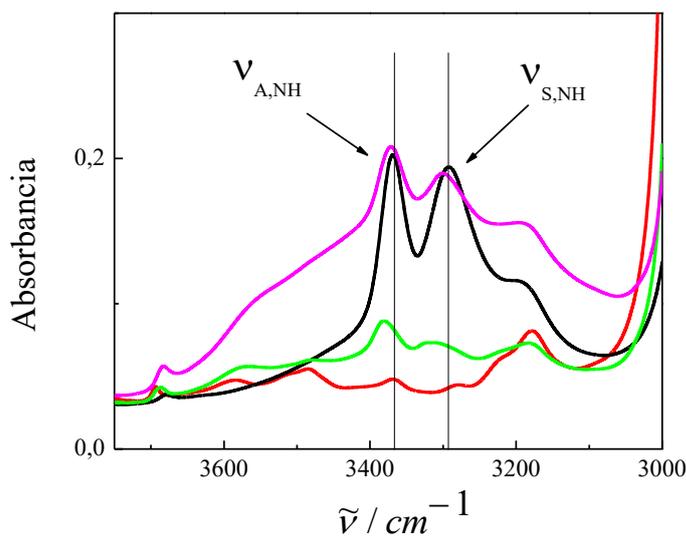
Tabla 5.3-17. Modos vibracionales y frecuencias del grupo COC del *DIPE* y *MTBE*.

Sustancia	Modo vibracional	Teórico/ cm^{-1}	Raman/ cm^{-1}
<i>DIPE</i>	$\nu_{\text{s,COC}}$	803	847
	$\nu_{\text{a,COC}}$	1045	1120
<i>MTBE</i>	$\nu_{\text{s,COC}}$	860	851
	$\nu_{\text{a,COC}}$	1125	1078

Espectroscopía FTIR

En las Figuras 7.17 y 7.18 se muestran los espectros IR de los éteres puros, de butilamina pura y de algunas mezclas:

a)



b)

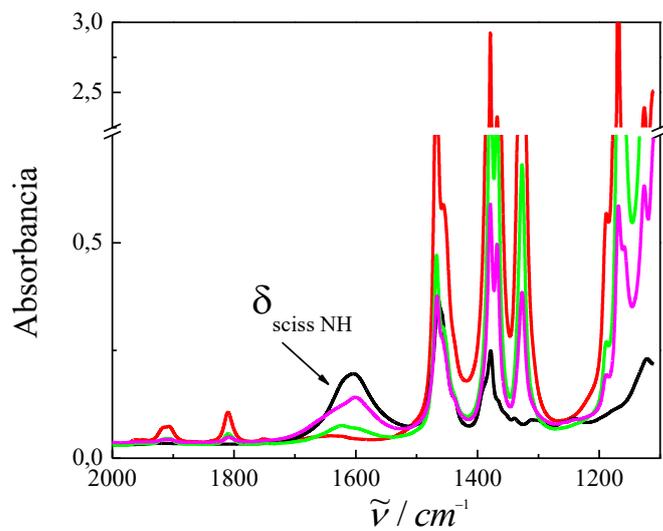
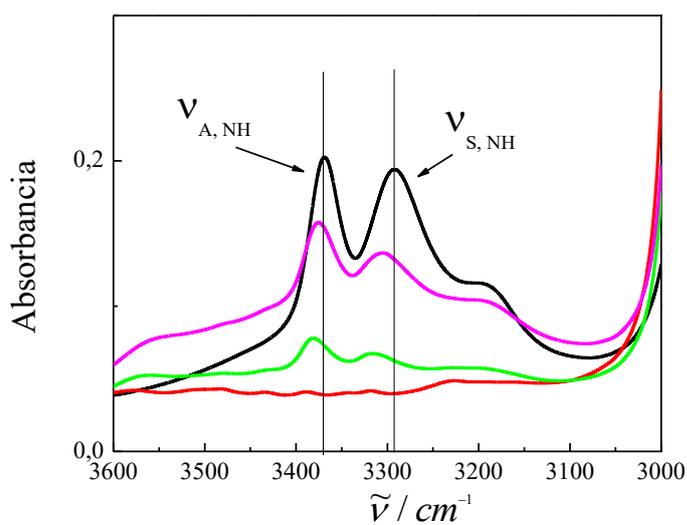


Figura 7.17. Espectros FTIR de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + DIPE (2)**: a) zona de estiramiento NH; b) zona de deformación scissoring NH y bandas de deformación de DIPE: (—) Butilamina; (—) DIPE; (—) $x_1 = 0,45349$; (—) $x_1 = 0,19704$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla.

a)



b)

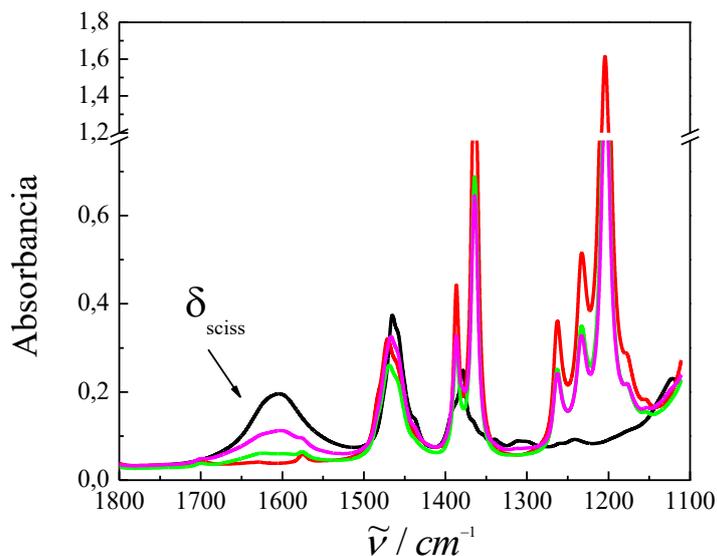


Figura 7.18. Espectros FTIR de los componentes puros y de mezclas de sistema binario **Butilamina (1) + MTBE (2)**: a) zona de estiramiento NH; b) zona de deformación scissoring NH y bandas de deformación de MTBE; (—) Butilamina; (—) MTBE; (—) $x_1 = 0,46782$; (—) $x_1 = 0,24463$. Donde x_1 representa la fracción molar de butilamina en la mezcla.

En los espectros IR de ambos sistemas, se puede observar claramente, la disminución en intensidad, el enangostamiento de bandas y el desplazamiento de los picos de bandas de estiramiento y scissoring NH de la butilamina a mayores frecuencias

Del estudio espectroscópico se puede concluir:

* En el sistema Butilamina + DIPE, prevalece la ruptura de autoasociaciones de la butilamina y no hay evidencia, al menos, dentro de la resolución de los equipos utilizados, de formación de heteroenlaces, lo cual está en todo de acuerdo con las inferencias termodinámicas.

*En el sistema Butilamina + MTBE, se observa la ruptura de autoasociaciones de la butilamina.

7.1.6.- Conclusiones

En las mezclas de butilamina con los éteres estudiados se observa:

1.- $V^E < 0$ para los sistemas Butilamina + DIPE y sigmoidea para Butilamina + MTBE.

2.- $\Delta\eta < 0$ para los sistemas Butilamina + DIPE y Butilamina + MTBE

3.- $H^E > 0$ para los sistemas Butilamina + DIPE y Butilamina + MTBE.

4.- ELV, desviación positiva de la ley de Raoult para el sistema Butilamina + DIPE y desviación negativa para Butilamina + MTBE.

5.- $G^E > 0$ para el sistema Butilamina + DIPE y $G^E < 0$ para Butilamina + MTBE.

6 – De espectroscopía IR y Raman se evidencia principalmente la ruptura de autoasociaciones de la butilamina.

7 - Para los sistemas Butilamina + DIPE y Butilamina + MTBE no se encuentra evidencia experimental de formación de heteroasociaciones, lo cual no significa que no se produzcan, sino que con la metodología utilizada no es posible observarlas.

CAPÍTULO 8

Conclusiones, Consideraciones Finales y Perspectivas Futuras

Se cumplieron satisfactoriamente los objetivos generales planteados en esta tesis. Los resultados obtenidos respaldan ampliamente las expectativas iniciales y confirman las hipótesis formuladas.

Se evaluó el comportamiento de los sistemas binarios [butilamina + cetonas] y [butilamina+ éteres], estos sistemas son del tipo:

Asociados + No asociados

Primariamente se evaluó la butilamina ya que es el componente común de los sistemas estudiados, se encontró que los tipos de autoasociaciones que presenta son principalmente dímeros abiertos y trímeros cíclicos.

Una vez identificado los tipos de autoasociaciones que prevalecen en la butilamina, se procedió a estudiar los sistemas binarios:

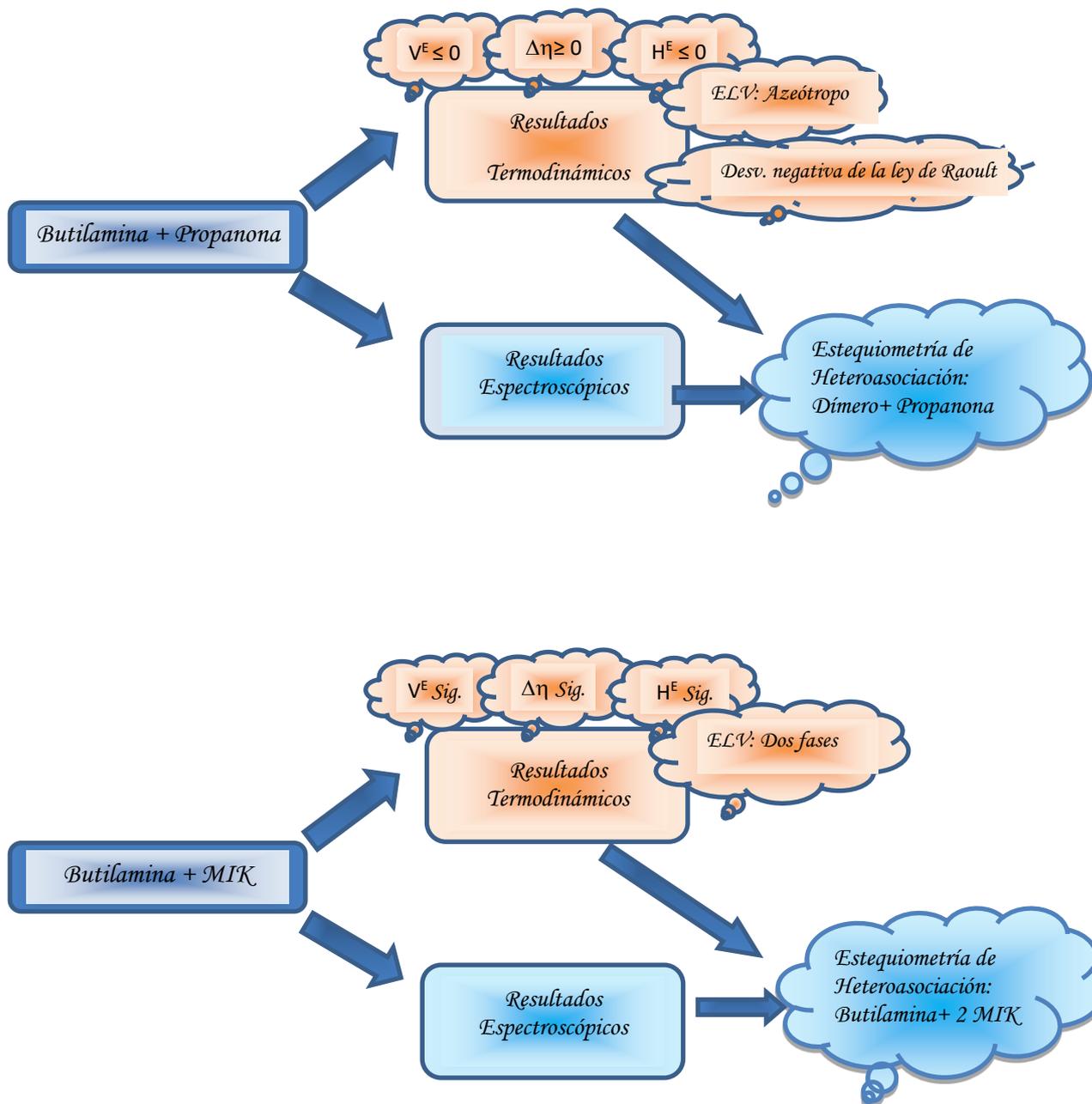
Sistemas: Butilamina + Cetonas

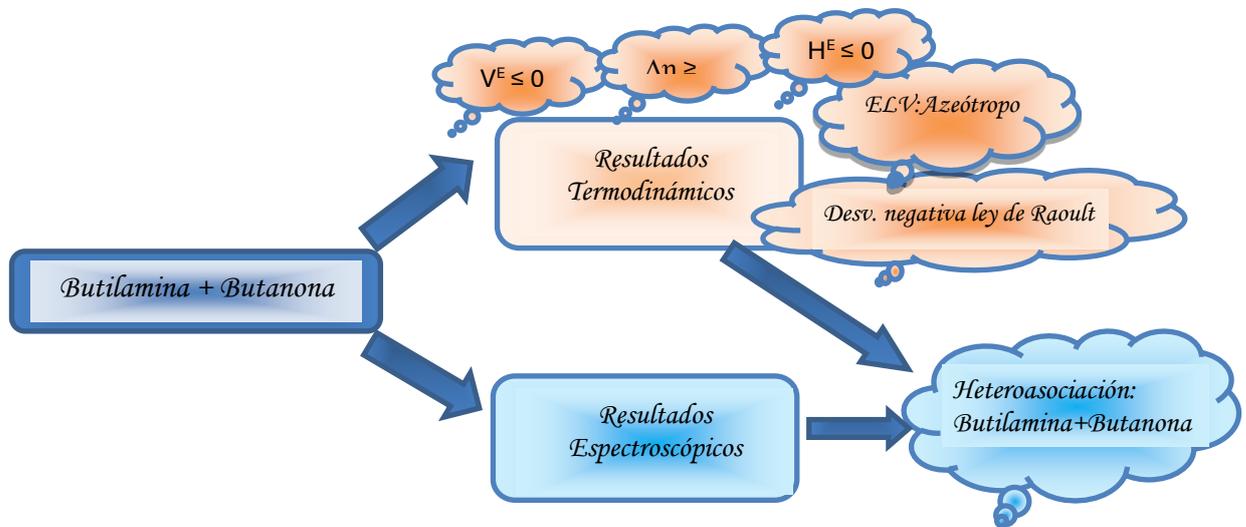
- ✘ Como en las cetonas el grupo carbonilo es fuertemente polar, (con los electrones no enlazados del oxígeno) se esperaría el efecto solvente, es decir roturas de las autoasociaciones de la butilamina y formación de heteroenlaces.

En los tres sistemas con cetonas se encontró:

✘ *Aparición de nueva banda de estiramiento (OH vinculado) aproximadamente en 1670 cm^{-1}*

Analizando cada sistema por separado:





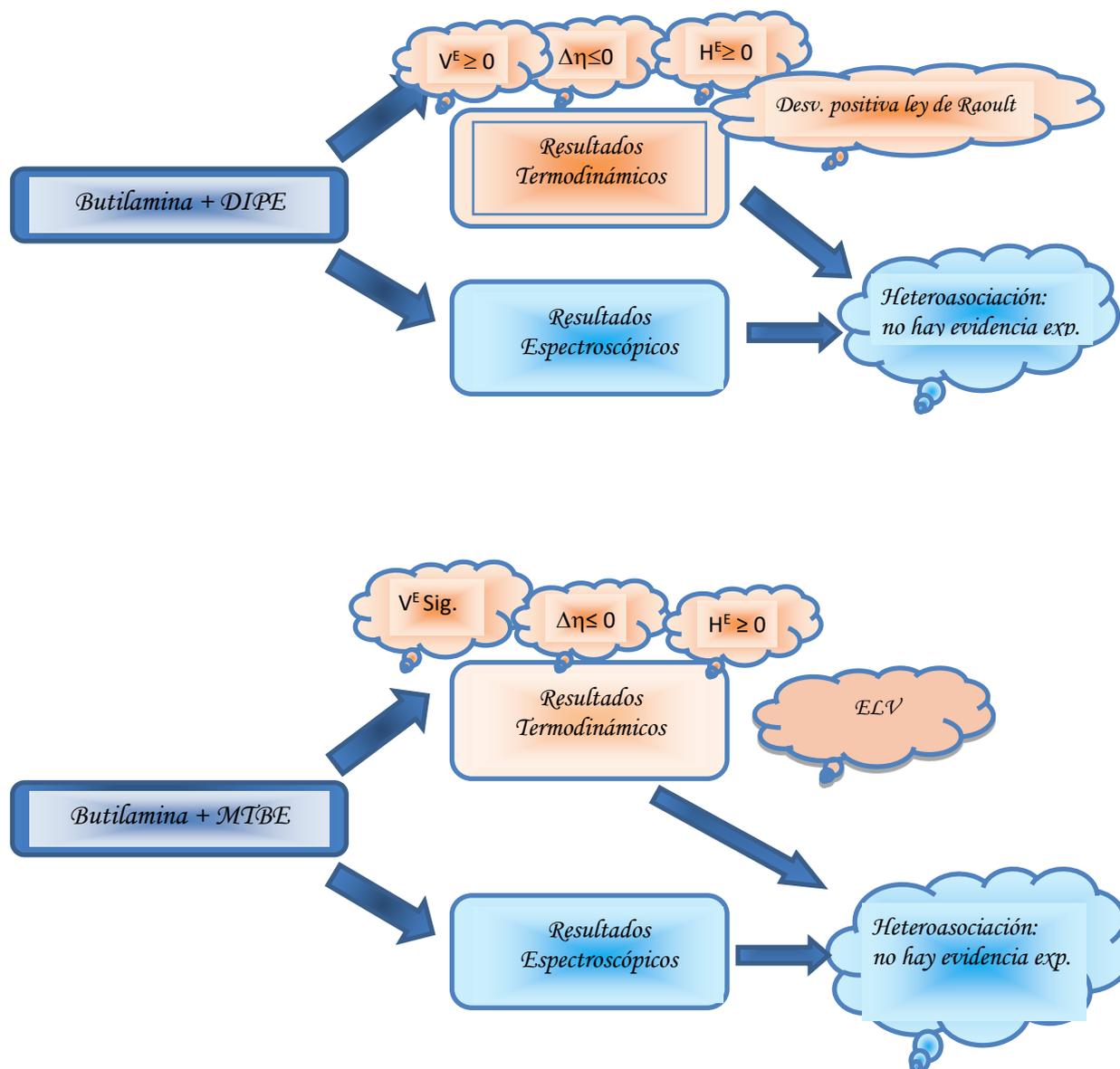
Sistemas: Butilamina + Éteres

- ✘ Los éteres se caracterizan por su falta de reactividad química, por lo que son muy empleados como disolventes. Los momentos dipolares de los éteres causan atracciones dipolo-dipolo, pero la intensidad de estas interacciones es de un orden de magnitud menor que las interacciones por enlace de hidrógeno. Se esperaría el efecto solvente, es decir roturas de las autoasociaciones de la butilamina y posible formación de heteroenlaces.

Se obtuvo en ambos sistemas:

- ✘ *Prevalece el efecto solvente*

Analizando cada sistema por separado:



De acuerdo con los resultados obtenidos en todos los sistemas: **Los resultados termodinámicos y los espectroscópicos concuerdan dentro de los errores experimentales. No se encontró, para los sistemas estudiados, ningún trabajo que correlacione los resultados Termodinámicos y Espectroscópicos.**

Perspectivas al concluir este estudio

Se realizaron estudios espectroscópicos y termodinámicos y resultó la correlación excelente. Pero un estudio minucioso y detallado de otros sistemas diferentes y sus correlaciones excede el alcance de esta Tesis. Queda así una gran tarea por realizar, que permita analizar en profundidad esta correlación. Sin lugar a duda, que este trabajo deja varios caminos abiertos, desde el modelado computacional en un medio distinto del vacío, que tengan permitividades diferentes y correlacionar los resultados termodinámicos experimentales con los que se obtendrían con un modelado mucho más cercano a la realidad.

Estos sistemas han sido muy poco estudiados y la metodología propuesta es exitosa y muy promisoría.

Publicaciones

“Thermodynamic study of Butylamine + Propanone, + Methyl Isobutyl Ketone (MIK) at (288.15 to 318.15) K temperature range”. *Chemical Data Collections* (2017). Autores: Viviana Campos, Ana C. Gómez Marigliano. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cdc.2017.08.006>

“Spectroscopic and thermodynamic evidence of the auto-association of n-butylamine in open dimers and cyclic trimers”. Autores: Viviana del Valle Campos, Ana C. Gómez Marigliano *Journal of Molecular Structure* 1206 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127746>

“Thermophysical Properties, Raman and FTIR Spectroscopy, and their Correlations for the Butylamine (1) + 2-Butanone (2) System”. *J. Chem. Eng. Data* (2023). Viviana del Valle Campos, Rene Amadeo Clara, and Ana Clelia Gomez Marigliano. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.3c00292>

REFERENCIAS

- Battino R. *Volume Changes on Mixing For Binary Mixtures Of Liquids*. *Chem. Rev.*, 71, 5-45, 1971.
- Becke A. D. “*Density Functional Thermochemistry III. The Role of Exact Exchange*”. *J. Chem. Phys.*, 98, 5648-5652, 1993.
- Brunsgaard Hansen S.; Berg R. W.; Stenby E. H. “*Determination of methyl tertiary butyl ether (MTBE) in gasoline by Raman spectroscopy*”. *Asian Chemistry Letters*. 4, 65-74. 2000.
- Bukowska, J. *Pol. J. Chem.*, 55, 879. 1981
- Campos, V. del V., Gómez Marigliano, Ana C. *Thermodynamic study of Butylamine + Propanone, + Methyl Isobutyl Ketone (MIK) at (288.15 to 318.15) K temperature range* *Chemical Data Collections* 11–12 (2017) 96–107. <http://dx.doi.org/10.1016/j.cdc.2017.08.006>
- Campos, V., Gomez Marigliano, A. C. *Spectroscopic and thermodynamic evidence of the auto-association of n-butylamine in open dimers and cyclic trimers*. *Journal of Molecular Structure* 1206 (2020) 127746. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2020.127746>
- Cases, A. M.; Gómez Marigliano, A. C.; Sólamo, H. N. *Excess Molar Volume, Viscosity and Refractive Index Deviations for mixtures of Formamide + Some Carboxylic acids at several Temperatures*. *Phys. Chem. of Liquids* 5, 41, 503– 508 2003.
- Clará, R.A.; Gómez Marigliano, A.C.; Sólamo, H. N. *Density. Viscosity. Vapour-Liquid Equilibrium. Excess Molar Volume. Viscosity Deviation. and Their Correlations for Chloroform + 2-Butanone Binary System*. *J. Chem. Eng. Data*, 51, 1473-1478. 2006.
- Clará, R.A.; Gómez Marigliano, A.C.; Sólamo, H. N. *Density, Viscosity, Refractive Index, Excess Molar Enthalpy, Viscosity And Refractive Index Deviation For The (1-Butanol + 2-Butanone) Binary System At T = 303.15 K. A New Adiabatic Calorimeter For Heat Of Mixing*. *J. Chem. Thermodyn.* 40. 292-297. 2008
- Clará R.A.; Gómez Marigliano A.C.; Morales D; Sólamo, H. *Density, Viscosity, Vapor-Liquid Equilibrium, and Excess Molar Enthalpy of [Chloroform+Methyl tert-Butyl Ether]*. *J Chem Eng Data* 51: 1473-1478. 2010.

- Clará R.A.; Gómez Marigliano A.C.; Morales D; Sólamo, H. *Thermodynamic. Transport. and Equilibrium Properties for [Chloroform + Methyl tert-Butyl Ether] Binary System and for its Pure Constituents. J. Chem. Eng. Data*, 55, 5862-5867. 2010.
- Colthup, N. B., Daly, L. H., & Wiberley, S. E. *Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy* (3rd ed.). Academic Press. (1990).
- Davolio, F.; Schaefer, C. R. de; Ruiz Holgado, M. F.; Katz, M. *Molar excess volumes and viscosities of ternary system n-butylamines+1,4dioxane+acetonitrile at 298.15 K. J. Solution Chem.* 19 (11), 1085-1094. 1990
- Desiraju, G. R. and Steiner, T., *The Weak Hydrogen Bond. In Structural Chemistry and Biology.* Oxford Press-IUCr, New York-E.U.A. Caps. 1, 3 y 5. 1999.
- Dolezalek F. Z. *Phys. Chem.*, 64,727 (1908).
- Domínguez, M., Pardo, J., López, M. C., Royo, F. M. and J. S. Urieta, J. S. *Viscosities of Ternary Mixture (1-butanol + n-hexane + 1-butylamine) at the Temperatures 298.15 and 313.15 K.* Fluid Phase Equilibria 124, 147-159, (1996).
- Domínguez, M., Gascón, I., Valén, A., Royo, F. M. and J. S. Urieta, J. S. *Densities Of (2-Butanol+N-Hexane+1-Butylamine) At T=298.15 And T=313.15 K: Excess And Partial Excess Molar Volumes And Application Of The ERAS Model.* J. Chem. Thermodynamics. 32, 1551-1568, (2000).
- Dumitrescu, V. *Excess Properties of Binary Mixtures of 2-Methoxy-2-Methylpropane with n-Heptane. Rev. Chim. (Bucharest).* 60, (3), 293-296. 2009.
- Finar, I. L. *Organic Chemistry* Vol. 1. Longman: London. **1975**.
- Fialkov, Y. Y. Indication of Chemical Interaction on Viscosity Isotherms in Binary Systems. *Russ. J. Phys. Chem.* 1963, 37, 1051.
- Foresman JB, Frisch A E. *Exploring Chemistry with Electronic Structure Methods.* Second edition, Gaussian, Inc., Pittsburgh. (1996)
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, et al. (2009) *GAUSSIAN 09*, Gaussian Inc Wallingford CT USA.
- García, B.; Alcalde, R.; Leal, J. M. y Matos, J. S. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 92, (18), 3347. 1996.
- Gavezzotti A. *Molecular Aggregation. Structure Analysis and Molecular Simulation of Crystals and Liquids.* International Union Of Crystallography Book Series (2007).
- Gómez Marigliano A. C. y Varetti, E. L. *J. Phis. Chem. A.* 106, 1100. 2002

- Gómez Marigliano, A. C. y Sólamo, H. N.; J. Chem. Eng. Data. 47, 796. 2002
- Hiroyuki I. *Protonation Effect on C-N Bond Length of Alkylamines Studied by Molecular Orbital Calculations*. Z. Naturforsch. 55 a, 769–771 (2000).
- Jensen, F. *Introduction to Computational Chemistry* (3rd ed.). John Wiley & Sons. (2017).
- Landaverde-Cortes, D. C.; Iglesias-Silva, G. A.; Ramos-Estrada, M. and Hall, K. R. *Densities and Viscosities of MTBE + Nonane or Decane at p=mPa from (273.15 to 363.15) K*. J. Chem. Eng. Data **2008**, 53, 288-292.
- Landolt-Börnstein Tables, p. 1379, Ergb. II, P. 1950
- Lazarte, S. M.; Gómez Marigliano, A. C. y Sólamo, H. N. J. Sol. Chem. 33, 12, 1549. 2004.
- Lee C.; Yang W.; Parr R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density Phys. Rev. B37, 785-789, 1988.
- Li, D.; Qin, X.; Fang, W.; Guo, M.; Wang, H.; Feng; Y. *Densities, Viscosities and Refractive Indices of Binary Liquid Mixtures of Methyl tert-Butyl Ether or Ethyl tert-Butyl Ether with a Hydrocarbon Fuel*. Exp. Thermal and Fluid Science. 48, 163-168. 2013.
- Lin-Vien D.; Colthup N. B.; Fateley W. G.; Grasselli J. G. The Handbook of infrared and Raman Characteristic Frequencies. Cap. V.
- Magalhaes, J. G.; Torres, R. B.; Volpe, P. L. O. *Volumetric behaviour of binary mixtures of (trichloromethane + amines) at temperatures between T= (288.15 and 303.15) K at p = 0.1MPa*. J. Chem. Thermodyn, 40, 1402-1417. 2008.
- Maloney A., Wood P. and Parsons S. *Competition between hydrogen bonding and dispersion interactions in the crystal structures of the primary amines*. CrystEngComm, 16, 3867-3882. (2014).
- Massip Alvarez, S.
https://upcommons.upc.edu/bitstream/handle/2117/82726/SERGIO_PFC.pdf?sequence=1&isAllowed=y
- Mecke, R. Z. Electrochem. 52, 107. 1948.
- Medina Naessens, R. N.; Gómez Marigliano, A.C. *Density, Viscosity, Vapor-Liquid Equilibrium, Excess Molar Enthalpy and IR Spectroscopy of [Chloroform + Di-isopropyl Ether (DIPE)]*. J.Phys.Chem. & Bioph., **2015**, 5, 2. doi:10.4172/2161-0398.1000179 ISSN: 2161-0398 JPCB. OMICS Publishing Group.

- Nakamoto, K.: *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds: Part A: Theory and Applications in Inorganic Chemistry* (6th ed.). Wiley. (2009)
- Noller, R. *Structure and Properties of Organic Compounds*. W. B. Saunders: Philadelphia. **1962**.
- Oswal, S. L. and S. G. Patel, S. G. *Viscosity of Binary Mixtures IV. Triethylamine with Alkanes and Monoalkylamines at 303.15 and 313.15 K*. International J. Thermophys., 13, 5, 817-825. 1992.
- Pal, A. and Dass, G. *Excess Molar Volumes and Viscosities for Binary Liquid Mixtures of Methyl tert-Butyl Ether and of tert-Amyl Methyl Ether with Methanol, 1-Propanol, and 1-Pentanol at 298.15 K*. J. Chem. Eng. Data 44, 1325-1329. 1999.
- Pal, A.; Kumar, H.; Sharma, S.; Maan, R. and Sharma, H.K. *Mixing Properties for Binary Liquid Mixtures of Methyl tert-Butyl Ether with Propylamine and Dipropylamine at Temperatures from (288.15 to 308.15) K*. J. Chem. Eng. Data 55, 1424-1429. 2010.
- Pavia, D. L., Lampman, G. M., Kriz, G. S., & Vyvyan, J. R. *Introduction to Spectroscopy* (5th ed.). Cengage Learning. (2014).
- Pérez, J.L.; Murillo, R; Gómez, R.
<http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf> , 2004 y
<https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf> , 2005
- Pradhan S. D., Mathur H. B. *Thermodynamic Study of Binary Mixtures of Isomeric Butylamines With n-Hexane: Enthalpy of Hydrogen Bonding*. Indian Acad. Sci., Vol 87 A, No 1, 23-29, (1978).
- Pradhan S. D. and Pathak G. *A simple calorimeter for the heats of mixing study of associated liquids: Enthalpy of hydrogen bonded ethanol-butylamine complex*. Proc. Indian Acad. Sci. (Chem. Sci.), Vol. 89, N° 4, 341-347. (1980).
- Prausnitz, J. M., Lichtenthaler R. N., y Azevedo E. G. de. *Molecular Thermodynamics of Fluid-Phase Equilibria*. Prentice-Hall Inc., Englewood Cliffs, N. J. 07632. 2nd. Edition (1986).
- Press, W. H., Teukolsky, S. A. Vetterling, W. T. *Numerical Recipes in C*. 2nd ed.; Cambridge University Press. **1992**.
- Prigogine, I.; Mathot y V.; Desmyter, A. Bull. Soc. Chim. 58, 547. 1949.
- Prigogine, I and Defay, R. *Chemical Thermodynamics*. Longmans, Green and Co LTD. London. 1954.

- Prigogine, I. *The Molecular Theory of Solutions*. North Holland. Amsterdam. **1957**.
- Redlich, O.; Kister, A. T. Algebraic Representation of Thermodynamic Properties and the Classification of Solution. *Ind. Eng. Chem.* *40*. 345-348. 1948.
- Riddick, J. A., Bunger, W. B., Sakano, T. K. *Organic Solvents. Physical Properties and Methods of Purification*. 4th ed. John Wiley. New York. **1986**.
- Rowlinson, J. S. *Liquids and Liquid Mixtures*. Butterworths. London. **1969**.
- Scatchard, G, *Chem. Rev.* *28*, 321 (1931)
- Scatchard, G.; Wood; S. E. and Mochel, J. M., *J. Amer. Chem. Soc.* (1946).
- Silverstein, R. M., Webster, F. X., Kiemle, D. J., & Bryce, D. L. *Spectrometric Identification of Organic Compounds* (8th ed.). Wiley. (2014).
- Smith, B. C.. *Infrared Spectral Interpretation: A Systematic Approach*. CRC Press. (2011).
- Sólamo, H. N. y Gómez Marigliano, A. C. *J. Sol. Chem.* *22*, 951. 1993.
- Schug J. C. and Chang W. M. *Self – Association of Butylamines*. *The Journal of Physical Chemistry*, Vol. 75, N° 7, 938-941, (1971).
- Teixeira-Dias J.J.; Batista De Carvalho L. A. E.; Amorin Da COSTA A. M.; Lampreia I. M. S. and Barbosa E. F. G. “Conformational studies by Raman spectroscopy and statistical analysis of gauche interactions in n-butylamine”. *Spectrochimica Acta*, Vol 42A, N° 5, 589-597, (1986).
- Van der Waals, J. H. and Hermans, J. J., *Rec. Trav. Chim.*, *68*, 181. 1949.
- Van der Waals, J. H, *Thesis*. Groningen, 1950.
- Van Ness, H. C.; Van Winkle, J.; Richtol, H. H. y Hollinger, H. B. *J. Phys Chem.* *71*, (5), 1483. 1967.
- Wagner, A. A. y Antunes, O. A. C. *Spectrochim. Acta* (2007), *67A*, 847. 2007.
- Wolff H., Landeck H., Frerichs H.P., Wolff E. *The association of normal and tertiary butylamine according to isothermal vapour pressure measurements*. *Fluid Phase Equilibria* *109*, 245-263, (1995).

Apéndice A

A.1- Expresión para determinar la incertidumbre de la fracción molar:

La fracción molar para un sistema de dos componentes se calcula de la siguiente manera:

$$x_i = \frac{n_i}{n_t} = \frac{\frac{m_i}{M_i}}{\sum_{j=1}^2 \left(\frac{m_j}{M_j} \right)}$$

donde: x_i es la fracción molar del componente i en la mezcla, n_i es el número de moles del componente i y n_t es el número total de moles en la mezcla, mientras que m_i es la masa del componente i y M_i su masa molar.

Por lo tanto, su incertidumbre será:

$$\frac{\Delta x_i}{x_i} = \frac{M_i \times \Delta m_i + m_i \times \Delta M_i}{m_i \times M_i} + \frac{\frac{M_i \times \Delta m_i + m_i \times \Delta M_i}{M_i^2} + \frac{M_j \times \Delta m_j + m_j \times \Delta M_j}{M_j^2}}{\frac{m_i}{M_i} + \frac{m_j}{M_j}}$$

Donde los valores de m_i y m_j fueron medidos 5 veces y los valores de M_i y M_j fueron obtenidos de literatura (Riddick, 1986). La incertidumbre Δx_i en la fracción molar es menor que $\pm 1 \times 10^{-4}$ para las mediciones de densidad y viscosidad.

A.2 Calibración de los distintos equipos de medición utilizados:

Para calibrar el viscosímetro, se empleó el aceite estándar designado como L117, el cual corresponde al fluido de menor viscosidad suministrado por el fabricante. Se midieron sus valores de densidad y viscosidad en el rango de temperatura de 20 a 60 °C. Los resultados obtenidos coincidieron completamente (100 %) con los proporcionados por el fabricante.

En cuanto al calorímetro se determinaron valores de calor de mezcla utilizando el sistema 1-butanol+2-butanona para 3 mezclas de distintas fracciones molares y se obtuvieron valores acordes a la publicación de Clará (Clará, 2008) dentro de las incertidumbres experimentales.

En lo que corresponde al equipo de ELV, de acuerdo con el manual, no necesita calibración, pues ya viene calibrado de fábrica, no obstante, se realizó previamente la determinación de ELV del sistema cloroformo +propanona coincidiendo los resultados dentro de las incertidumbres experimentales con los publicados (Gmehling J.; Onken U.; Arlt W. *Vapor – Liquid Equilibrium Data Collection. Chemistry. Data Series Vol I, Parts 3+4. 1979*)

A.3.- Determinación de los coeficientes de actividad

Aclaración sobre la obtención de los coeficientes de actividad a dilución infinita (Tabla 6.7):

Los valores de los coeficientes de actividad a dilución infinita que se presentan en la Tabla 6.7 fueron obtenidos mediante extrapolación de los coeficientes de actividad calculados con el modelo UNIFAC. Esta extrapolación se realizó ajustando los valores de $\ln \gamma_i$ para el límite de dicha función cuando $x_i \rightarrow 0$.

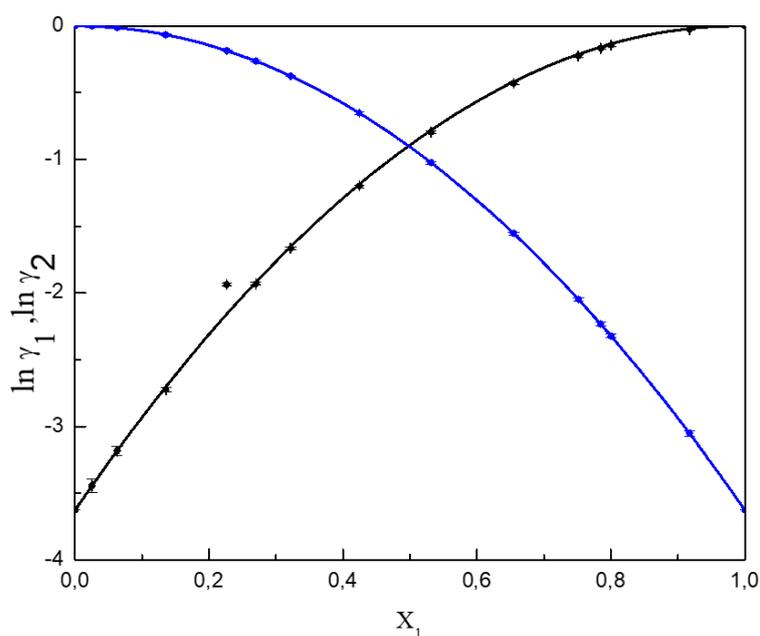


Figura A1. Logaritmo de los coeficientes de actividad γ_1 (●) y γ_2 (●) en función de la fracción molar de la butilamina (x_1) a $T = (298,2 \pm 0,2)$ K. Las líneas continuas corresponden al ajuste por mínimos cuadrados utilizando ecuaciones (1.A) y (1.B).

La Figura A1 presenta el logaritmo de los coeficientes de actividad en función de la fracción molar de butilamina para el sistema [butilamina (1) + propanona (2)] a $T = 298,2$ K. Las líneas mostradas se obtuvieron mediante un ajuste de regresión no lineal, del cual

se derivan las siguientes ecuaciones para los coeficientes de actividad a dilución infinita de ambos componentes.

$$\begin{aligned}\gamma_{1\infty} &= \lim_{x_1 \rightarrow 0} \exp(\ln \gamma_1) \\ &= \lim_{x_1 \rightarrow 0} \exp(-3,627 + 7,37584 x_1 - 3,68884 x_1^2)\end{aligned}\quad (1.A)$$

$$\begin{aligned}\gamma_{2\infty} &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \exp(\ln \gamma_2) \\ &= \lim_{x_1 \rightarrow 1} \exp(0,00102 x_1 - 3,62802 x_1^2)\end{aligned}\quad (2.A)$$

A.4. Aclaración sobre el cálculo de incertidumbres de las figuras: (6.12), (6.16), (7.8) y (7.10).

Las incertidumbres asociadas a las magnitudes termodinámicas derivadas G^E , H^E y TS^E fueron estimadas propagando los errores experimentales de los datos de entrada, conforme al método de propagación de incertidumbres. Para G^E , que depende de los coeficientes de actividad ($G^E=RT \sum x_i \ln \gamma_i$), se propagaron las incertidumbres de las fracciones molares y de los coeficientes de actividad calculados a partir de los datos experimentales.

En el caso de H^E , se utilizaron las incertidumbres de las entalpías de mezcla determinadas experimentalmente, mientras que TS^E se calculó como $TS^E=H^E-G^E$, y su incertidumbre se estimó mediante propagación considerando la correlación entre las magnitudes involucradas. Las barras de error graficadas representan un intervalo de confianza del 95 % para cada una de estas propiedades.